

CHEMICALSERIES

784-5/
1994/95/2

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე



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

ქიმიკის

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1994/95 №1-4

ტომი
TOM
VOL.

20,21

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелос მეцნიერებათა акадеმიის მაცნე)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქ ი მ ი ი ს ს ე რ ი ა
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ТОМИ 20, 21 № 1-4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

თბილისი
ТВИЛИСИ

• „მეცნიერება“ •
„МЕЦНИЕРЕБА“

1994/95



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

© Известия АН Грузии,
Серия химическая, 1994/95

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ავალიანი, ი.ბარათაშვილი,
ფ.ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ.გველესიანი, ვ.ერისთავი, შ.სიღამონიძე,
ე.ქემერტელიძე, გ.ცაგარეიშვილი, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე),
გ.ციციშვილი, ლ.ხანანაშვილი, 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.Кемертелидзе,
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.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, A.Avaliani, I.Baratashvili, F.Brouchek
(Scientific Secretary), G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associative Editor), L.Japaridze,
E.Kemertelidze, Sh.Sidamonidze, L.Khananashvili, G.Tsitsishvili, G.Tsintsadze
(Associative Editor), G.Tsagareishvili, V.Eristavi

Executive Secretary **V.Shubladze**

Сдано в набор 01.05.1996. Подписано в печать 15.12.1996
Формат 70x100 ¹/₁₆. Бумага № 1. Печать офсетная.
Макет подготовлен на компьютере.
12 усл.-печ.л. Тираж 100 экз. Заказ № 59

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება „მეცნიერება“
380060, თბილისი, დ.გამრეკელის ქ. № 19, ტელ. 37-22-97.
Производственно-издательское объединение Академии наук Грузии „Мещниереба“
380060, Тбилиси, ул. Д.Гамрекели № 19, тел. 37-22-97.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არამრგანული და ანალიზური ძიების

20172

- ა.შველაშვილი, ა.კოზმანიშვილი, მ.ცქიტიშვილი, მ.კვიციანი, ნ.ჟორჯოლიანი, ი.ბეშქენაძე, ნ.ოჩიგავა. გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთები ამინომჟავებთან და სულფანილამიდებთან 9
- ა.შველაშვილი, ა.კოზმანიშვილი, ნ.ჟორჯოლიანი, მ.ცქიტიშვილი, ი.ბეშქენაძე, ნ.ოჩიგავა, მ.კვიციანი. Mg(II), Mn(II), Co(II) და Zn(II)-ის ზოგიერთი კოორდინაციული ნაერთი 16
- მ.აელიანი, ვ.გაფრინდაშვილი, მ.გველესიანი, ა.ბეღიაშვილი. სკანდიუმის ოქსიდისა და ტუტე მეტალთა ურთიერთქმედება ფოსფორმჟავას არეში 150^o-დან 500^o-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში 21
- რ.თუშურაშვილი, ე.შილაკაძე, ც.ბასილაძე, ი.თუშურაშვილი, ნ.ნაგლიაშვილი. ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გაუფხებლობა ოზონის გამოყენებით 28

ორგანული ძიების

- ნ.დავითაშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ც.ვარდოსანიძე, ე.მარქარაშვილი, ზ.ლომთათიძე. თიენილის ჯგუფის შემცველი ეტოქსისილანები და ეტოქსისილოქსანები 33
- ლ.ხანანაშვილი, ი.ბოჭორიშვილი, ე.მარქარაშვილი, ნ.ცომაია. ვინილშემცველი მეთილსილოქსანების ეპოქსიდირების რეაქცია 38
- დ.გირგვლიანი, ლ.ხანანაშვილი, ნ.ცომაია, გ.მინდიაშვილი, ზ.ლომთათიძე. ზოგიერთი სილიციუმორგანული ეპოქსიდის სინთეზი 43
- დ.გირგვლიანი, ლ.ხანანაშვილი, ნ.ცომაია, ნ.მეგრელიძე, ე.ხუბულავა. ციკლური ორგანოსილოქსანები, რომლებიც სილიციუმის ატომთან შეიცავენ ფუნქციურ ეპოქსიდურ ჯგუფებს 49
- რ.გახოკიძე, ნ.სიღამონიძე, რ.ვარდიაშვილი, ლ.ბეგიაშვილი, ლ.ტაბატაძე. 1-ქლორ-ჰეპტა-0-ტოზილ- და 1-ქლორ-ჰეპტა-0-მეზილ ლაქტოზის მჟავური გარდაქმნა 53
- გ.პაპავა, ე.გავაშვილიძე, ი.აფხაზავა, ნ.მაისურაძე ნ.დობტურიშვილი, შ.პაპავა. ნორბორნანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი მეორეული დიოლების და მათ ბაზაზე პოლიურეთანების სინთეზი და კვლევა 54
- რ.გიგაური, მ.რუსია, ზ.მაჩაიძე. თ.მაჩალაძე, ქ.გიორგაძე. ვერცხლისწყლის (II) ჰალოგენიდების კომპლექსები ზოგიერთ მესამად არსინთან 68
- ზ.ჭრელაშვილი, მ.მავროვი, ა.დლოძე, ა.ვორონკოვი, ე.სერგებრიაკოვი. 7E,9Z-დოდიეკადიენილ-1-აცეტატის, *Lobesia Botrana Schiff* სასაქესო ფერომონის სინთეზი 74
- ნ.გუმბარიძე, ნ.ტურაბელიძე, მ.ალანია, ე.ყიფიანი. საქართველოს ფლორის *Geranium*-ის გვარის ზოგიერთი სახეობის ფენოლური ნაერთები 78

ფიზიკური ძიების

- ვ.ციციშვილი, ც.ოქროპირიძე, ნ.გოგოძე, დანგ ტუტე ფიონგი. ვეიტნამის ბუნებრივი მინერალური ადსორბენტების სორბციული თვისებები 83
- თ.ანდრონიკაშვილი, ნ.ოსიპოვა, ნ.ბურკიაშვილი. მოძრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა კარბომჟავების შეკავების კანონზომიერებაზე თხევად ქრომატოგრაფიაში 87

საქართველოს
ეროვნული
ბიბლიოთეკა

ნ.გოგოტიძე, თ.კვერნაძე, ნ. ოსიპოვა, ნ.კაკრიაშვილი. დრენაჟული წყლის გაწმენდა არასასურველი მინარევებისაგან კლინობტილოლოგის საშუალებით	
ფ.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი, ო.ორლოვა. კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომოტოგრაფიაში სორბციის იზოთერმების განტოლებების ზოგადი სახე	96
მ.მატუშევსკაია, ქ.მარჩილაშვილი, ნ.ვლასოვა, შ.სიდამონიძე. სილიციუმორგანულ პოლიმერებზე ამიაკის ადსორბციის შესწავლა მიკროკალორიმეტრული მეთოდით	97
ვ.ოუჯავა, მ.რუხაძე, ნ.შაყულაშვილი. მოძრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა კატენოლამინების ქრომატოგრაფიულ მახასიათებლებზე მიკროსვეტებზე ელექტროქიმიური დეტექტირებით	101
ვ.ბრეგაძე, ი.ხუციშვილი. Ni(II) იონები დნმ-თან ურთიერთქმედებისას უპირატესობას ანიჭებენ გც მონაცვლე დიმერებს	109
გ.ბაგრატიშვილი, რ.ჯანელიძე, ი.ნახუცრიშვილი, ვ.ოსიპოვი. გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების მიღება და მათი ზოგეერთი ელექტროფიზიკური თვისება	111
ნ.გასვიანი, მ.ხუციშვილი, ლ.აბაზაძე. კალიუმის ჰექსაფტორსილიციდის და ჰექტაფტორტანტალატის შემცველი ჰალოგენიდური ლობილების პოლაროგრაფიული შესწავლა	118
მ.მამარდაშვილი, ი.ბახტაძე, რ.თუშურაშვილი. დარიშხან(III)შემცველი სულფიდური მადნებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი	119
ო.მდიენიშვილი, ლ.ურიდია, ლ.მახარაძე. დიატომიტის თერმოქიმიური მოდიფიცირება ინერტული სარჩულის მიღების მიზნით	122
ტექნოლოგია	
თ.ანდრონიკაშვილი, ვ.ბელოუსოვი, ვ.მუხინი, ვ.სპირნოვი, თ.კორძახია, ს.შმელიოვი. ნიადაგის დეტოქსიკაციისათვის კომბინირებული სორბენტები კლინობტილოლოგისა და აქტიური ნახშირების საფუძველზე	127
ე.გრძელიშვილი, მ.ჭყელიშვილი, ლ.გვასალია, გ.ცერცვაძე, მ.სტამატელი. აქტიური მანგანუმიანი კატალიზატორის ფორმირების პროცესის შესწავლა და მისი გამოყენება გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესში	129
ბ.მაისურაძე, ნ.ჯიჯეიშვილი, ნ.გამყრელიძე, მ.დგებუაძე. საგზაო შემკვრელების მიღება რუსთავეის კოქსოქიმიური წარმოების ფისებისაგან	135
ბ.მაისურაძე, ნ.ჯიჯეიშვილი, ი.კრაწაშვილი, მ.ავაზაშვილი. მეტალურგიული კოქსის წარმოების ნარჩენებიდან უკვამლო ნაჭროვანი სათბობის მიღება	140
გ.ზვიადაძე, რ.ლაბაძე. ოქსიდური შემადგენლობის ნარჩენებიდან დაბალტემპერატურულ პლაზმაში ფეროსილიკოალუმინის მიღების გამოკვლევა	144
მოკლე წერილები	
ლ.კინწურაშვილი, ვ.ვანაძე. საქართველოში მოზარდი <i>Thalictrum foetidum</i> L. და <i>Th. triternatum</i> Rupr. ალკალოიდები	151
გ.ლეკიშვილი. ალკენების ცის-ტრანს-იზომერული გარდაქმნების ალგებრული გამოკვლევა	152
გ.ჩახტაური, მ.გვერდწითელი. მონოჰალოგენმეთანების ალგებრული განხილვა მრბს-მატრიცების გამოყენებით	154



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А.Е.Швелашвили, А.Г.Козманишвили, М.Г.Цкитишвили, М.Г.Квициани, Н.Б.Жоржوليани, И.А.Бешкенадзе, Н.В.Очигава. Разнолигандные комплексные соединения переходных металлов с аминокислотами и сульфаниламидами	13
А.Е.Швелашвили, А.Г.Козманишвили, Н.Б.Жоржوليани, М.Г.Цкитишвили, И.А.Бешкенадзе, Н.В.Очигава, М.Г.Квициани. Некоторые координационные соединения Mg(II), Mn(II), Co(II) и Zn(II)	19
М.А.Авалиани, В.Н.Гаприндашвили, М.К.Гвелесиани А.Бедашвили. Взаимодействие при 150-500 ⁰ С оксидов скандия и щелочных металлов в присутствии фосфорной кислоты	23
Р.Г.Тушурашвили, Е.М.Шилакадзе, Ц.М.Басиладзе, И.Р.Тушурашвили, Н.И.Наглиашвили. Обеззараживание сточных вод инфекционных больниц с использованием озона	25

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н.Р.Давиташвили, А.М.Хананашвили, Ц.Н.Вардосанидзе, Э.Г.Маркарашвили, З.М.Ломтатидзе. Этоксисиланы и этоксисилоксаны с тиенильными группами у атома кремния	29
А.М.Хананашвили, И.З.Бочоришвили, Э.Г.Маркарашвили, Н.И.Цомая. О реакции эпексидирования винилсодержащих метилсилоксанов	35
Д.А.Гиргвлиани, А.М.Хананашвили, Н.И.Цомая, Г.С.Миндиашвили, З.Ш.Ломтатидзе. Синтез некоторых кремнийорганических эпоксидов	40
Д.А.Гиргвлиани, А.М.Хананашвили, Н.И.Цомая, Н.Д.Мегрелидзе, Э.И.Хубулава. Циклические органосилоксаны, содержащие у атома кремния функциональные эпоксидные группы	45
Р.А.Гахокидзе, Н.Н.Сидамонидзе, Р.О.Вардиашвили, А.А.Бегиашвили, А.В.Табатадзе. Кислотное превращение I-хлор-гепта-0-тозил- и I-хлор-гепта-0-мезил лактозы	50
Г.Ш.Папава, Е.Ш.Гавашелидзе, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, И.И.Абхазава, Ш.Р.Папава. Синтез и исследование вторичных диолов, содержащих карбовые заместители норборнанового типа и полиуретаны на их основе	61
Р.Д.Гигаури, М.Ш.Русия, З.И.Мачаидзе, Т.Э.Мачаладзе, К.П.Гиоргадзе. Комплексы галогенидов ртути (II) с некоторыми третичными арсинами	62
З.Г.Чрелашвили, М.В.Мавров, А.В.Долидзе, А.П.Воронков, Э.П.Серебряков. Синтез 7E, 9Z-додекадиенил-1-ацетата, полового феромона <i>Lobesia botrana Schiff</i>	71
Н.П.Гумбаридзе, Н.М.Турабелидзе, М.Д.Алания, Э.П.Кипиани. Фенольные соединения некоторых видов рода <i>Geranium</i> флоры Грузии	76

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В.Г.Цицишвили, Ц.М.Окропиридзе, Н.И.Гогодзе, Данг Туэт Фьонг. Адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов Вьетнама	80
Т.Г.Андроникашвили, Н.А.Осипова, Н.О.Буркиашвили. Влияние состава подвижной фазы на закономерность удерживания карбоновых кислот в жидкостной хроматографии	84



Н.М.Гогитидзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, Н.Д.Какриашвили. Очистка дренажных вод от нежелательных примесей с помощью клиноптилолита	
Ф.И.Броучек, И.Ф.Броучек, О.В.Орлова. Общий вид уравнений изотерм сорбции в комплексобразовательно-сорбционной хроматографии	92
М.П.Матушевская, К.М.Марчилашвили, Н.Н.Власова, Ш.И.Сидамонидзе. Исследование адсорбции аммиака на кремний-органических полимерах микрокалориметрическим методом	100
В.М.Окуджава, М.Д.Рухадзе, Н.Г.Шакулашвили. Влияние состава подвижной фазы на хроматографические характеристики катехоламинов с применением микроколоночной ВЭЖХ с электрохимическим детектированием	104
В.Брегадзе, И. Хуцишвили. Ионы Ni(II) при взаимодействии с ДНК отдают предпочтение ГЦ-чередующим димерам	110
Г.Д.Багратишвили, Р.Б.Джанелидзе, И.Г.Нахуцишвили, В.Э.Осипов. Получение пленок субоксида германия и их некоторые электрофизические свойства	115
Н.А.Гасвиани, М.Ш.Хуцишвили, Л.М.Абазадзе. Полярографическое изучение галогенидных расплавов, содержащих гексафторсилицид и гептафторанталат калия	116
М.И.Мамардашвили, И.Г.Бахтадзе, Р.Г.Тушурашвили. Радиационно-химический метод получения металлического мышьяка из мышьяк(III)содержащих сульфидных руд	121
О.М.Мдивнишвили, Л.Я.Уридия, Л.В.Махарадзе. Термохимическое модифицирование диатомита для получения инертного носителя	125

ТЕХНОЛОГИЯ

Т.Г.Андроникашвили, В.С.Белоусов, В.М.Мухин, В.Ф.Смирнов, Т.Н.Кордзахия, С.И.Шмелев. Комбинированные сорбенты для детоксикации почв на основе клиноптилолита и активного угля	126
Э.Г.Грдзелишвили, М.И.Мчедlishвили, Л.И.Гвасалия, Г.И.Церцвадзе, М.И.Стаматели. Изучение процесса формирования активного марганец-гумбринового катализатора и его применение в процессах гидрирования сераорганических соединений	133
Б.Г.Майсурадзе, Н.Ш.Джиджейшвили, Н.В.Гамкрелидзе, М.К.Дгебуадзе. Получение дорожных связующих из смол Руставского коксохимического производства	138
Б.М.Майсурадзе, Н.Ш.Джиджейшвили, И.А.Крацашвили, М.М.Авазашвили. Получение бездымного окускованного топлива из мелочи коксового производства	142
Г.Н.Звиададзе, Р.Д.Лабадзе. Исследование получения ферросилико-люминия из отходов оксидного состава в низкотемпературной плазме	149

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А.Г.Кинцурашвили, В.Ю.Вачнадзе. Алкалоиды <i>Thalictrum foetidum</i> L. и <i>Thalictrum triternatum</i> Rupr., произрастающих в Грузии	150
Г.Н.Лекишвили. Алгебраическое исследование цис-транс-изомерного превращения алкенов	153
Г.А.Чахтаури, М.И.Гвердцителли. Алгебраическое рассмотрение моногалогенметанов с использованием МЧДС-матриц	155

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- A.Shvelashvili, A.Kozmanishvili, M.Tskitishvili, M.Kvitsiani, 14
N.Zhorzholiani, I.Beshkenadze, N.Ochigava. Various Ligand
Complex Compounds of Transition Metals Containing Amino
Acids and Sulfanilamides
- A.Shvelashvili, A.Kozmanishvili, N.Zhorzholiani, M.Tskitishvili, 19
I.Beshkenadze, N.Ochigava, M.Kvitsiani. Some Coordination
Compounds of Mg(II), Mn(II), Co(II), and Zn(II)
- M.Avaliani, K.Gapirindashvili, M.Gvelesiani, A.Bediashvili. The Interaction 24
of Scandium Oxides and Alkaline metals at 150-500°C in the
Presence of Phosphoric Acid
- R.Tushurashvili, E.Shilakadze, Ts.Basiladze, E.Tushurashvili, M.Nagliashvili. 28
The Rendering of the Sewage of the Infectious Hospitals by Ozone

ORGANIC CHEMISTRY

- N.Davitashvili, L.Khananashvili, Ts.Vardosanidze, E.Markarashvili, 34
Z.Lomtadidze. The Thienyl Group-Containing Etoxisilanes and
Etozisiloxanes
- L.Khananashvili, I.Bochorishvili, E.Markarashvili, N.Tsomaia. The 39
Epoxidation Reaction of Methylsyloxanes-Containing Group
- D. Girgvliani, L.Khananashvili, N.Tsomaia, G.Mindiashvili, Z.Lomtadidze. 44
The Synthesis of Some Organic Silicon Epoxides
- D.Girgvliani, L.Khananashvili, N.Tsomaia, N.Megralidze, E.Khubulava. 49
Cyclic Organosiloxanes, Containing Functional Epoxy-Groups with
Silicon Atoms
- R.Gakhokidze, N.Sidamonidze, R.Vardiashvili, L.Begiashvili, L.Tabatadze. 53
Acidic Transformation of I-Chloro-Hepta-0-Tosyl- and I-Chloro-
Hepta-0-Mesyl- Lactoses
- G.Papava, E.Gavashelidze, I.Apkhazava, N.Maisuradze, N.Dokhturishvili, 61
Sh.Papava. Synthesis and Investigation of Secondary Diols
Containing Norbornane Type Card Group and Polyurethane on
Their Basis
- R.Gigauri, M.Rusia, Z.Machaidze, T.Machaladze, K.Giorgadze. Complexes 70
of Mercuric Halogenides with Some Tertiary Arsines
- Z.Chrelashvili, M.Mavrov, A.Dolidze, A.Voronkov, E.Serebrjakov. 74
Synthesis of 7E,9Z-Dodecadienyl-Acetate, a Sex Pheromone of
Lobesia Botrana Schiff
- N.Gumbaridze, N.Turabelidze, M.Alania, E.Kipiani. Fenolic Compounds 79
from *Geranium* Growing in Georgia

PHYSICAL CHEMISTRY

- V.Tsitsishvili, TS.Okropiridze, N.Gogodze, Dang Tuet Phiong. The 83
Separation Capacity of Natural Mineral Adsorbents of Vietnam
- T.Andronikashvili, N.Ocipova, N.Burkiashvili. The Influence of Mobile 87
Phase Composition on the Regularities of Carboxylic acids
Retention in Liquid Chromatography
- N.Gogitidze, T.Kvernadze, N.Osipova, N.Kakriashvili. Purification of 91
Drainage Waters from Undesirable Impurities by Clinoptilolite



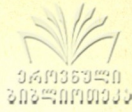
F.Brouchek, J.Brouchek, O.Orlova. Common Aspect of Equations of the Sorption Isotherms in Complexformation-sorption Chromatography	100
M.Matushevskaya, K.Marchilashvili, N.Vlasova, Sh.Sidamonidze. Investigation of Adsorption of Ammonia on Silicon-Organic Polymers	105
V.Okujava, M.Rukhadze, N.Shakulashvili. Influence of Mobile Phase Composition on the Chromatographic Characteristics of Catecholamines	106
V.G.Bregadze, I.G.Khutsishvili. Ni (II) Ions Interacting with DNA Give Preference to GC Alternating Dimers	115
G.Bagrashvili, R.Janelidze, I.Nakhutsrishvili, V.Osipov. Obtaining of Germanium Suboxide Films and Some of Their Electrophysical Properties	118
N. Gasviani, M. Khutsishvili, L. Abazadze. Polarographic Studies on Halogenide Alloys Containing K_2TaF_7 and K_2SiF_6	121
M.Mamardashvili, I.Bakhtadze, R.Tushurashvili. The Radiation-Chemical Method of Obtaining of Metallic Arsenic from Arsenic(III)-Containing Sulfide Ores	125
O.Mdivnishvili, L.Uridia, L.Makharadze. Obtaining of Inert Carrier by Thermal and Chemical Modification of Diatomite	

TECHNOLOGY

T.Andronikashvili, V.Belousov, V.Mukhin, V.Smirnov, T.Kordzakhia, S.Shmelev. Combined Sorbents Based on Clinoptilolite and Activated Carbon for Detoxication of Soils	127
E.Grdzelishvili, M.Mchedlishvili, L.Gvasalia, G.Tsertsvadze, M.Stamateli. Study of Formation Process of Active Manganese-Gumbrine Catalyst and its Use in the Process of Hydrogenation of Sulphur-Organic Compound	133
B.Maisuradze, N.Jijeishvili, N.Gamkrelidze, M.Dgebuadze. Preparation of the Road Binding Materials from the Resins of the Cokechemical Production of Rustavi	139
B.Maisuradze, N.Jijeishvili, I.Kratsashvili, M.Avasashvili. Preparation of Smokeless Agglomerated Fuel from the Coke Production Smalls	143
G.Zviadadze, R.Labadze. The Investigation of Ferrosilicoaluminium Obtaining From Oxide Composition Wastes in Low Temperature Plasma	149

SHORT COMMUNICATIONS

L.Kintsurashvili, V.Vachnadze. Alkaloids from <i>Thalictrum Foetidum</i> L. and <i>Thalictrum Triternatum</i> Rupr., Growing in Georgia	151
G.Lekishvili. Algebraic Approach of Cis-Trans-Isomeric Transformations of Alkenes	153
G.Chakhtauri, M.Gverdsiteli. Algebraic Consideration of Monohalogenmethanes in Terms of MNBL - Matrix Method	155



სინთეზური და ანალიზური ქიმია

№ 541.49:546.7

ა. ზველაშვილი, ა. კოზმანიშვილი, მ. ცხიტიშვილი, მ. კვიციანი, ნ. შორაშოლიანი,
ი. გეგეძენაძე, ნ. ოჩიბაძე

**ბარდაბავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთები
ამინომჟავებთან და სულფანილამიდებთან**

ბიოლოგიური თვალთახედვით თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობით უნდა ხასიათდებოდეს გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი $ML_1L_2 \cdot nH_2O$ (სადაც M - გარდამავალი ლითონია, L_1 და L_2 - სულფანილამიდი და ამინომჟავა) ტიპის ბიოკოორდინაციული ნაერთები, რადგანაც ისინი საშუალებას იძლევა ორგანიზმს აქტიურ ფორმაში ერთდროულად მივაწოდოთ მათი ცხოველმყოფელობისა და ნორმალური ზრდა-განვითარებისათვის აუცილებელი რამოდენიმე კომპონენტი. გამოთქმულ მოსაზრებას გარკვეულწილად ადასტურებს, აგრეთვე, რიგი ლიტერატურული მონაცემებიც [1-5].

[6-12] ნაშრომებში დადგენილია, რომ ამინომჟავები და სულფანილამიდები ხასიათდებიან კარგი კომპლექსწარმოქმნის უნარით. რაც შეეხება ML_1L_2 ტიპის ნაერთების მიღების შესაძლებლობას, იგი შეზღუდული უნდა იყოს სულფანილამიდებისა და ამინომჟავების ბუნების ერთმანეთისაგან განსხვავების გამო [14-16]. ამიტომ, ალბათ, სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების მდგრადობას, უპირატესად, მათი კრისტალოსტრუქტურული ასპექტი განაპირობებს. ამასვე უნდა უწყობდეს ხელს, აგრეთვე, ამინომჟავას მრავალფუძიანობაც, რადგან, როგორც ლიტერატურაშია ნაჩვენები, ამინომჟავების სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების წარმოქმნის უნარი იზრდება ამინომჟავას ფუძიანობის გაზრდასთან ერთად [13].

ზემოთ აღნიშნული მოსაზრების დასადასტურებლად ჩატარებულია კვლევა გარდამავალი ლითონებისათვის სულფანილამიდებთან და ამინომჟავებთან სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების მისაღებად როგორც მყარ მდგომარეობაში, ისე ხსნარებში.

ჩვენი კვლევის მიზანი იყო მიგველო გარდამავალ ლითონთა (Co, Cu, Ni, Mn, Zn, Cd) სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთები სულფანილამიდებთან (AH) (სულფადიმეზინი (SH), სულფადიმეტოქსინი (FH), ნორსულფაზოლი (LH), სულფაპირიდაზინი (RH)) და ერთ და ორფუძიან ამინომჟავებთან (მეთიონინი (MetH), გლუტამინის მჟავა (ΓH_2)). ამ მიზნით ჩავატარეთ შემდეგი რეაქცია: $MX_2 + Am + AH \ 1:1:1$ შეფარდებით წყალხსნარში (pH=8-9).

სინთეზირებული ნაერთების ქიმიური ანალიზის საფუძველზე დადგენილია ამ ნაერთების საერთო ფორმულა $MAmA \cdot nH_2O \ n=0-10$. ისინი წყალში ცუდათ იხსნებიან, არაელექტროლიტებია, არ იხსნებიან სპირტში, ეთერში, აცეტონში, არ ლღვებიან. ხვედრითი წონა 1,57-1,95 გ/სმ³-ის ფარგლებშია, ხოლო დაშლის ტემპერატურა - 170-230⁰-ის ფარგლებში.

პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდით შევისწავლეთ ორვალენტიანი ლითონების კომპლექსწარმოქმნის უნარი ზემოთ აღნიშნულ სულფანილამიდებთან და ამინომჟავებთან და განვსაზღვრეთ წარმოქმნილ ნაერთთა მდგრადობის მუდმივები.



ამისათვის გამოყენებული იყო ლითონთა მარილები, NaCl, NaOH-ის 0,1N ხსნარი. პოტენციომეტრული ტიტრება ჩავატარეთ მინის ელექტროდიან pH-673 ტიპის ხელსაწყოზე, $t=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; იონური ძალა იყო 0,15 მოლი/ლ (NaCl), $C_M=C_{Am}=C_{AH}=0,005$ მოლი/ლ.

მდგრადობის მუდმივების გამოსათვლელად გამოვიყენეთ [17] შრომაში მოტანილი განტოლებები, რომელთა დახმარებით გამოვითვალეთ ჯერ ლითონისა და ლიგანდების წონასწორული კონცენტრაციები: $[M^{2+}]$, $[Am]$ და $[A^-]$ და შემდეგ $lg\beta$. წინასწარ განვსაზღვრეთ მეთიონინისა და გლუტამინის მჟავას და ჩვენ მიერ გამოყენებული სულფანილამიდების დისოციაციის მუდმივები, რომელიც ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [18-20] ($pK_{MetH}=9,31$; $pK_{GH_2}=9,56$; $pK_{LH}=7,12$; $pK_{FH}=7,23$; $pK_{SH}=7,37$; $pK_{RH}=7,85$). ასევე განსაზღვრული იქნა ამინომჟავებთან და სულფანილამიდებთან ლითონთა პირველი კომპლექსის მდგრადობის მუდმივები K_{MLig}^M [24], რომელიც ასევე ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [18, 20-23]. შედეგები მოტანილია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

lgβ₁-ის მნიშვნელობები ლითონ-ლიგანდის პირველი კომპლექსისათვის

ლიგანდი	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Mn
RH	10,88	10,24	9,32	8,28	8,10	5,35
SH	10,68	9,92	9,04	7,76	7,90	5,02
FH	10,52	9,72	8,76	7,84	7,55	4,81
LH	10,40	9,56	8,52	7,60	7,32	4,60
GH ₂	7,95	6,68	5,81	5,20	4,45	3,87
MetH	6,65	5,90	5,06	4,81	3,86	3,30

განსაზღვრის ცდომილება 0,03-0,05.

1 ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩვენ მიერ პირველადაა განსაზღვრული $MA^+(M-Cd, Mn)$ -ის და $M(Met)^+(M-Co, Cu, Ni, Cd)$ -ს მდგრადობის მუდმივები.

ხსნარში არსებული ყველა ნაწილაკისათვის გამოთვლილი წონასწორული კონცენტრაციების გამოყენებით გამოვითვალეთ სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების საერთო მდგრადობის მუდმივა

$$\beta_{MAmA}^M = \frac{[MAmA]}{[M^{2+}][A^-][Am^-]}$$

რომელთა მნიშვნელობები მოტანილია 2 ცხრილში.

ასევე განსაზღვრული იყო MAm^+ კომპლექსთან A^- -ს მიერთების რეაქციის წონასწორობის მუდმივები ($lg\beta_{MAmA}^{MAm^+}$). მათი მნიშვნელობები მოტანილია 3 ცხრილში (ჩვენ ვერ განვსაზღვრეთ წონასწორობის მუდმივები რეაქციისათვის $MA^+ + Am$ ანუ $lg\beta_{MAmA}^{MA^+}$, რადგან სულფანილამიდატები უფრო მდგრადებია, ვიდრე ამავე ლითონთა ნაერთები ამინომჟავებთან).

იმდენად, რამდენადაც საკვლევი კომპლექსები შეიცავენ სხვადასხვა სულფანილამიდისა და ერთ-ერთი ამინომჟავას ანიონებს, ამიტომ შეიძლება დავუშვათ, რომ თითოეული ამინომჟავას ნაერთებისათვის სხვადასხვა AH-ის შემთხვევაში მდგრადობის მუდმივათა მნიშვნელობების კანონზომიერი ცვლილება გამოწვეულია სწორედ სულფანილამიდების დონორულ თვისებათა სხვადასხვაობით, რასაც აპირებებს მათ მოლეკულაში შემავალი ჰეტეროციკლთა ერთმანეთისაგან განსხვავება.



გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები
($\lg \beta_{MAmA}^M$) სულფანილამიდებთან და ამინომჟებებთან ($\mu = 0,15$ მოლი/ლ, (NaCl), $t = 25^0$)

Am	AH	M					
		Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Mn
GH ₂	RH	18,24	16,88	15,19	14,00	12,23	9,04
	SH	18,06	16,45	14,83	13,54	12,00	8,77
	FH	17,67	16,14	14,40	13,15	11,48	8,42
	LH	17,47	15,95	14,17	12,94	11,17	7,97
MetH	RH	14,07	12,82	11,58	10,47	9,91	8,81
	SH	13,74	12,59	11,29	10,33	9,78	8,07
	FH	13,45	12,29	10,93	10,17	9,62	7,80
	LH	13,08	11,77	10,66	10,03	9,23	7,41

გაზომვის ცდომილება 0,07-0,09.

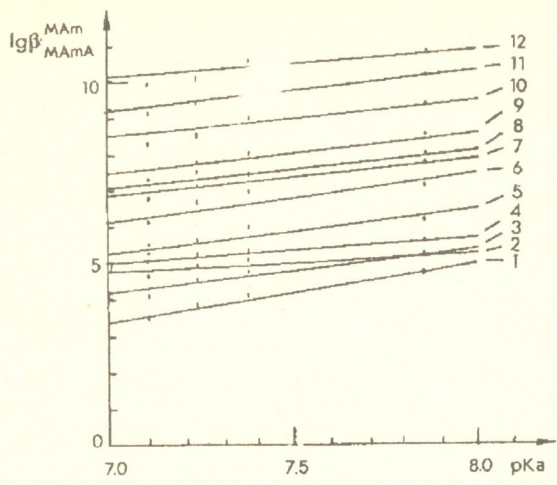
გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების(MAMA) მდგრადობის
მუდმივები ($\lg \beta_{MAmA}^{MAmA}$) ამინომჟებებთან და სულფანილამიდებთან;
 $\mu = 0,15$ მოლი/ლ (NaCl), $t = 25^0$

Am	AH	M					
		Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Mn
GH ₂	RH	8,80	8,20	7,38	6,52	6,40	5,07
	SH	8,62	7,77	7,02	6,04	5,95	4,63
	FH	8,23	7,46	6,59	5,75	5,53	4,35
	LH	8,03	7,27	6,32	5,44	5,02	4,10
MetH	RH	7,80	7,37	6,27	5,65	5,42	4,95
	SH	7,47	7,14	5,98	5,51	5,29	4,21
	FH	7,18	6,84	5,62	5,35	5,13	3,94
	LH	6,81	6,32	5,35	5,21	4,74	3,55

გაზომვის ცდომილება 0,02-0,06.

$\Delta \lg \beta$ -ს მნიშვნელობები

Am	AH	M					
		Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Mn
GH ₂	RH	0,85	1,52	1,57	1,32	1,95	1,20
	SH	0,67	1,09	1,21	0,84	1,50	0,76
	FH	0,28	0,78	0,78	0,55	1,08	0,48
	LH	0,08	0,59	0,51	0,24	0,57	0,23
MetH	RH	1,15	1,47	1,21	0,84	1,56	1,65
	SH	0,82	1,24	0,92	0,70	1,43	0,91
	FH	0,53	0,94	0,56	0,54	0,27	0,64
	LH	0,16	0,42	0,29	0,40	0,88	0,25



ნახ.1. დამოკიდებულება $\lg \beta_{MAM}^{MAM}$ -სა და pKa-ს შორის:

- 1 - Mn; 2 - Cd; 4 - Zn; 5 - Co; 6 - Ni; 7 - Cu(MetH-თან); 3 - Mn; 8 - Cd; 9 - Zn; 10 - Co; 11 - Ni; 12 - Cu(ΓH₂-თან)

თუ ავაგებთ მრუდს კოორდინატაზე $\lg \beta_{MAM}^{MAM} - pKa$ (ნახ.1), რომელიც საშუალებას მოგვცემს კორელაცია დავაყაროთ $M+Am^-$ -ის რეაქციის წონასწორობის მუდმივასა და სულფანილამიდის დისოციაციის მუდმივას შორის, დავინახავთ, რომ სულფანილამიდის დონორულ თვისებათა და MAM^+ -თან AH_- -ის მიერთებას შორის დამოკიდებულება სწორხაზოვანია, ისევე როგორც $\lg \beta_{MAM}^M$ -სა და pKa-ს შორის. სხვადასხვალიგანდიან კომპლექსებში $\Delta \lg \beta$, რომელიც გამოისახება განტოლებით

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_{MAM}^{MAM} - \lg \beta_{MAM}^M$$

გადმოგვცემს ლიგანდთა ურთიერთქმედებას ამ კომპლექსებში [17]. $\Delta \lg \beta$ -ს მნიშვნელობები მოტანილია 4 ცხრილში.

ამ ცხრილიდან ჩანს, რომ $\Delta \lg \beta$ -ს ყველა მნიშვნელობა დადებითია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ სულფანილამიდის ანიონი უფრო მტკიცედ უკავშირდება ამინომჟავას შემცველი ლითონის პირველ კომპლექსს, ვიდრე აქვითონებს.

ცნობილია, რომ ჩვეულებრივ ერთგვაროვანი ლიგანდების თანმიმდევრული მიერთებისას რეაქციის მდგრადობის მეორე საფეხურის მუდმივა ნაკლებია პირველზე, ე.ი. $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{ML_2}^{ML} - \lg \beta_{ML}^M < 0$ (L-ლიგანდია ზოგადად) [25]. ამის მიხედვით ჩვენ შემთხვევაში $\Delta \lg \beta$ დადებითია, რომლის ერთ-ერთი შესაძლო მიზეზი, ალბათ, არის ორი ურთიერთმოქმედი ნაწილაკის MAM^+ და A^- -ს მუხტების ნეიტრალიზაცია სხვადასხვა ლიგანდინი კომპლექსის წარმოქმნისას, მაშინ $\Delta \lg \beta$ -ს მნიშვნელობა ყველა საკვლევი კომპლექსისათვის დაახლოებით ერთმანეთის ტოლი უნდა იყოს. იგი იცვლება 0,23-1,95-ის ფარგლებში და განსაზღვრავს შერეული ტიპის ნაერთების წარმოქმნის

შესაძლებლობას. არსებული განსხვავება გამოწვეულია, ალბათ, ლითონთა ლიგანდთა ჰეტეროციკლის ბუნებით.

ნაერთთა მდგრადობის მუდმივათა მნიშვნელობების თანაზოგადობა თითოეული ლითონისათვის მიუთითებს მათ შესაძლო იზოტრუქტურულობაზე, ხოლო ამ მუდმივათა შედარებით მაღალი მნიშვნელობები შესაძლებელია გაპირობებული იყოს ხელატური ეფექტით.

თუ შევადარებთ ერთმანეთს განსხვავებას $lg \beta_{MAM}^M$ -სა და ერთგვაროვანი ნაერთების $lg \beta$ -ების საშუალო გეომეტრიულს შორის და ასევე განსხვავებას $lg \beta_{MAM}^{MAM^+}$ -სა და იგივე საშუალო გეომეტრიულს შორის, დავინახავთ, რომ პირველ შემთხვევაში ეს განსხვავება საკმაოდ დიდია (5-8 ერთეული მეთიონინისათვის და 3-5 ერთეული გლუტამინის მჟავასათვის), ამიტომ შეიძლება ითქვას, რომ ლითონთან უშუალოდ ორივე ლიგანდის ერთდროულად მიერთება გაძნელებულია. მეორე შემთხვევაში ამას ადასტურებს, რადგან განსხვავება მინიმალურია (0,14-1,61 მეთიონინისათვის და 0,08-1,9 გლუტამინის მჟავასათვის), რაც იმაზე მიუთითებს, რომ აქ ნაერთის წარმოქმნა გაადვილებულია, ე.ი. MAM^+ შედარებით ადვილად იერთებს A^- -ს, ვიდრე უშუალოდ ლითონი ორივე ლიგანდს. მიუხედავად ზემოთქმულისა, MAM^+A^- რეაქცია ძნელად მიმდინარეობს. ნაერთი წარმოიქმნება წყლის აბაზანაზე დიღხანს გაცხელების პირობებში.

როგორც მოსალოდნელი იყო, სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების (რომლებიც შეიცავენ ერთ-ერთ სულფანილამიდს და სხვადასხვა ამინომჟავას) მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები ერთმანეთისაგან განსხვავებულია. კერძოდ, მეთიონინატის შემცველი ნაერთები ხასიათდებიან მდგრადობის მუდმივას უფრო დაბალი მნიშვნელობით, ვიდრე გლუტამინატების შემცველი ნაერთები, რაც კარგ თანხვედრაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან [13,27]. მიკვლეული კანონზომიერება გამოწვეული უნდა იყოს გლუტამინის მჟავას გვერდით ჯაჭვში არსებული დამატებითი - COOH ჯგუფის ინდუქციური ეფექტით.

თუ შევაჩაემებთ ლიტერატურულ და ექსპერიმენტულად მიღებულ შედეგებს, შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნა: რადგან ჩვენ მიერ სინთეზირებული ნაერთების მიღება ხდებოდა ტუტე არეში (pH=8-9), ამ პირობებში ამინომჟავებიც და სულფანილამიდებიც არსებობენ მთლიანად დეპროტონირებულ ფორმაში და შეუძლიათ შეასრულონ ციკლური ბიდენტატური ლიგანდების როლი [6-8, 26].

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

შემოვიღა 18.05.1993

**А.Е.ШВЕЛАШВИЛИ, А.Г.КОЗМАНАШВИЛИ, М.Г.ЦКТИШВИЛИ,
М.Г.КВИЦИАНИ, Н.Б.ЖОРЖОЛИАНИ, И.А.БЕШКЕНАДЗЕ, Н.В.ОЧИГАВА**
**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ**

Резюме

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения переходных металлов с аминокислотами и сульфаниламидами с общей формулой $MAM.nH_2O$, где $M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$; $Am -$ метионин и глутаминовая кислота; $A -$ сульфадимезин, норсульфазол, сульфадиметоксин, сульфапиридазин; $n=0-10$. В соединения лиганды входят в депротонированной форме. Изучены их некоторые физико-химические



свойства. Проведены потенциометрическое и рентгенографическое исследования.

Потенциометрическим методом изучено комплексобразование соединений переходных металлов с аминокислотами и сульфаниламидами в растворах. Вычислены константы устойчивости образующихся соединений.

A. SHVELASHVILI, A. KOZMANISHVILI, M. TSKITISHVILI, M. KVITSIANI,
N. ZHORZHOLIANI, I. BESHKENADZE, N. OCHIGAVA

**VARIOUS LIGAND COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITION METALS
CONTAINING AMINO ACIDS AND SULFANILAMIDES**

Summary

Various ligand complex compounds of transition metals, containing aminoacids and sulfanilamides have been synthesized with the common formula $MAmA.nH_2O$, where M is - Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd; Am - methionine, and glutamic acid; A - sulfadimezine, norsulfazolum, sulfadimetoxine, sulfapyridazine; n = 0-10. The ligands penetrate into compounds in deprotonated form. Some physical and chemical properties of these ligands were studied. Potentiometric and X-ray diffraction studies have been conducted.

The complex-forming compounds of the transition metals with aminoacids and sulfanilamides in solution were studied by potentiometric methods. The stability constants of the formed compounds have been calculated.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Челенджер Ф. Некоторые вопросы химии серусодержащих органических соединений, М.:И.-Л., 1963.
2. Дэньюэл П. Общая химия аминокислот и пептидов. М.:И.-Л., 1956.
3. Рогозина Э.М., Копкина А.Ф. Сб.Радиационная гигиена, 1971, т.4, 170.
4. Азизов М.А., Хакимов Х.Х. Авт. свид. 166312. Бюлл. изобр. 22, 1964.
5. Уметалиева С.К. Автор. канд. дисс., Фрунзе, 1969.
6. Singh M.K., Srivastava M.N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v.34, 567, 2067.
7. Perrin D.D. J. Chem. Soc., 1958, 3120; 1959, 290.
8. Li N.C., Doody E. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v.74, 4184.
9. Исмаилов Д.И., Борисова А.П. Докл. АН СССР, 1972, 207, 651.
10. Вольштейн Л.М., Крылова И.И., Могилевкина М.Ф. ЖНХ, 1967, т.12, 6, 1582.
11. Паршиев Н.А., Кушакбаев А.А., Азизов М.А. Координационные соединения металлов с лекарственными препаратами, Ташкент: Фон, 1982, 108.
12. Li N., Manning R. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v.77, 5225.
13. Фридман Я.Д., Левина М.Г. ЖНХ, 1974, т.19, 9, 2422.
14. Фридман Я.Д., Левина М.Г. ЖНХ, 1968, т.13, 2, 516.
15. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах (под редакцией Фридмана Я.Д.), Фрунзе: Илит, 1971.
16. Jorgensen C.K. Jnorg. Chem., 1964, v.3, 1201.
17. Н.Н.Власова, Н.К.Давиденко. ЖНХ, 1985, т.30, 7, 1738.



საქართველოს
რესპუბლიკის
ქვეყნული
ბიბლიოთეკა

18. Неорганическая биохимия, ред. Г.Эйхгорн, М.: Мир, 1978, 151.

19. *Крисс Е.Е.* Укр. хим. ж., 1964, т.31, 328.

20. *Швелашвили А.Е., Цкитишвили М.Г., Микадзе И.Т., Чрелашвили М.В., Амирханашвили К.Д., Каландаришвили К.Д.* Изв. АН ГССР, серия химическая, 1986, т.12, I, 17.

21. *Березина Л., Самойленко В.Г., Позигун А.М.* ЖНХ, 1973, т.18, 2, 393.

22. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов, 1983, М.: Мир, 82.

23. *Jonealves L., Simões S., Dos Santos M.* РЖХ, 1984, 15Б3228.

24. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, М.: Мир, 1965, гл.4 и 5.

25. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах, М.-Л.: Химия, 1964, 92.

26. *შველაშვილი ა., ცქიტიშვილი მ., მიქაძე ი., ჭრელაშვილი მ.* საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, ტ.17, 3, 167.

27. *Sahy K.N., Bhattacharya A.K.* J. Ind. Chem. Soc., 1969, v.46, 325.



შპა 541.49:546.7

ა. შველაშვილი, ა. კოზმანიშვილი, ნ. ჟორჯოლიანი, მ. ცაიტიშვილი, ი. გუგუშვილი,
 ნ. იჭიკაძე, მ. კვიციანი

Mg(II), Mn(II), Co(II) და Zn(II)-ის ზოგიერთი კოორდინაციული ნაერთი

სადღესოდ, ახალი ანტივირუსული პრეპარატების სინთეზი და მათი სისტემატური ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა აქტიური პრობლემაა [1]. ვფიქრობთ, დიდი პერსპექტიულობით უნდა ხასიათდებოდეს ისეთ ლითონთა სხვადასხვა ლიგანდების შემცველი ბიოკოორდინაციული ნაერთები, როგორც არის Co(II), Zn(II), Mn(II) და Mg(II). ლიგანდებიდან განსაკუთრებულ ინტერესს უნდა იწვევდეს მეთიონინი და გლუტამინის მჟავა, რადგანაც ისინი როგორც ცილათა მოლეკულებში შემავალი მჟავას ნაშთები, აქტიურ მონაწილეობას ლეზულობენ ცოცხალ ორგანიზმში მიკროელემენტების გადატანაში, მათ დაგროვებასა და ნივთიერებათა ცვლის ბიოქიმიურ პროცესებში [2], ხოლო აღნიშნული მჟავებისა და სულფამიდური პრეპარატების ერთდროული შეყვანა ორგანიზმში ბიოკოორდინაციული ნაერთების სახით, უფრო ეფექტურად უნდა უზრუნველყოფდნენ ცოცხალი ორგანიზმების ცხოველყოფილობასა და ნორმალურ ზრდა-განვითარებას.

ზემოთ ნათქვამიდან გამომდინარე, წარმოდგენილი შრომის მიზანია სხვადასხვა ლიგანდიანი ახალი პერსპექტიული ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზი, მათი ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა და სკრინინგი ბიოლოგიურ აქტიულობაზე.

ჩვენთვის ხელმისაწვდომ ლიტერატურაში არ არის ინფორმაცია ზემოთ მოცემულ ლითონთა შესაბამისი ტიპის ბიოკოორდინაციული ნაერთების შესახებ, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ დასახელებულ ამინომჟავებსა და სულფამიდურ პრეპარატებს.

Mg(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II) და Co(II)-ის ორი სხვადასხვა ამინომჟავას შემცველი ნაერთები ძირითადად შესწავლილია ხსნარებში [3-7]. მყარ მდგომარეობაში ნაერთები გამოყოფილია ზოგადი ფორმულით: MLX_n , სადაც X - გლუტამინის ან ასპარაგინის მჟავას, ხოლო L - მეთიონინის, ლიმონის ან ასკორბინის მჟავათა ნაშთებია. აღნიშნულია ამ ტიპის ნაერთთა თერაპიული გამოყენება ბავშვთა მკურნალობაში [8].

სხვადასხვა ლიგანდების შემცველი Mn(II) და Mg(II)-ის კოორდინაციული ნაერთების მიღების მიზნით სინთეზი ჩატარებულია საწყისი კომპონენტების შემდეგი მოლური თანაფარდობით - $MX_2:MetH:GH_2=1:1:1; 1:1:2$ და $1:2:1$ სპირტუალხსნარში (pH = 3). კონცენტრირებული ხსნარებიდან გამოყოფილია თეთრი ფერის ნაერთები. ელემენტური ანალიზის (ცხრილი 1) მიხედვით მიღებული ქიმიური ნაერთების ზოგადი ფორმულებია: $M(MetH)GH_2X_2$ (X -Cl⁻, 1/2 SO₄⁻), $M(MetH)(GH_2)_2SO_4$ და $M(MetH)_2GH_2SO_4$. ნაერთთა ინდივიდუალობა დადგენილია ი.წ. სპექტრებითა და რენტგენოგრაფიული გამოკვლევით. მიღებული ნაერთები ჰაერზე მდგრადებია, ღვთის ტემპერატურა იცვლება 179-250°C-ის ფარგლებში, დაშლა იწყება ~ 205°C-დან.

Co(II) და Zn(II)-ის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი, სადაც ლითონი ერთდროულად კოორდინირებს როგორც ამინომჟავასთან (Am), ისე სულფანილამიდთან (AH) (სულფადიმეზინი (SH), სულფადიმეტოქსინი (FH), ნორსულფაზოლი (LH), ხორციელდებოდა საწყისი კომპონენტების თანაფარდობით - $M:AH:Am = 1:1:1$

წყალხსნარებიდან (pH = 8-9), წყლის აბაზანაზე მისი ნაწილობრივი აორთქლებების
მყარ მდგომარეობაში გამოყოფილი თუთიის ნაერთები, როგორც მოსალოდნელი
იყო, თეთრი, ხოლო კობალტისა - ვარდისფერია. სინთეზირებული ნაერთების ქიმი-
ური ანალიზის შედეგები მოტანილია 1 ცხრილში, რომლის საფუძველზე დადგენი-
ლია მათი საერთო ფორმულა: M(Am)A.nH₂O. ნაერთები წყალში უხსნადები - არა-
ელექტროლიტებია, ხვედრითი წონა 1,57 - 1,95 გ/სმ³-ის, ხოლო დაშლის ტემპერა-
ტურა - 170-230°C-ის ფარგლებშია. არ იხსნებიან სპირტში, ეთერში, აცეტონში, არ
ლღებიან.

ცხრილი 1

ქიმიური ანალიზის შედეგები

20872

ნაერთი	მიღებულია, %				გამოთვლილია, %			
	M	C	H	N	M	C	H	N
MnMetHΓH ₂ SO ₄ H ₂ O	12,28	26,85	4,51	6,26	12,56	23,81	5,09	7,22
MgMetHΓH ₂ SO ₄	5,83	28,82	4,84	6,82	5,42	26,28	4,39	6,50
MnMetH(ΓH ₂) ₂ SO ₄	9,24	30,31	4,92	7,07	9,16	30,02	4,88	8,55
MgMetH(ΓH ₂) ₂ SO ₄	4,31	31,95	5,18	7,45	4,24	30,78	5,16	8,86
Mn(MetH) ₂ ΓH ₂ SO ₄	9,21	30,20	5,24	7,04	9,24	30,35	5,75	6,95
Mg(MetH) ₂ ΓH ₂ SO ₄	4,29	31,83	5,52	7,42	3,66	30,83	6,03	8,86
MnMetHΓH ₂ Cl ₂	13,01	28,45	4,77	6,60	12,82	27,83	4,62	7,07
MgMetHΓH ₂ Cl ₂	6,20	30,67	5,15	7,15	6,18	29,16	5,65	7,49
CoMet-S-1,5H ₂ O	11,40	40,12	4,42	13,77	11,52	39,92	5,12	13,69
ZnMet-S-2H ₂ O	12,73	38,68	5,23	13,06	12,40	38,75	5,17	13,30
CoMet-L-H ₂ O	12,50	34,55	4,01	11,47	12,29	35,07	4,20	11,69
ZnMet-L-2,5H ₂ O	13,07	32,83	4,30	10,37	12,74	32,78	4,52	10,92
CoMet-F	11,66	39,51	4,65	13,59	11,41	39,53	4,49	13,56
ZnMet-F-4H ₂ O	11,20	33,98	5,49	11,81	10,99	34,32	5,25	11,78
CoΓH-S-4H ₂ O	11,17	36,52	4,61	15,41	10,65	36,89	5,46	15,19
ZnΓH-S-8H ₂ O	10,53	32,64	5,67	12,94	10,34	32,31	5,89	13,30
CoΓH-L-7H ₂ O	10,63	28,20	4,73	12,37	10,02	28,72	5,51	11,96
ZnΓH-L-4H ₂ O	12,52	30,99	5,67	13,22	12,18	31,32	4,69	13,05
CoΓH-F-10,5H ₂ O	8,69	28,81	6,84	12,65	8,39	29,06	6,17	11,96
ZnΓH-F-8H ₂ O	9,86	30,94	6,12	13,45	9,85	30,75	5,77	12,66

პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდით გამოკვლეულია სხვადასხვალიგანდანი
კომპლექსების წარმოქმნის შესაძლებლობა, რომლებშიც Mg, Mn, Zn და Co-ის იონ-
ები კოორდინირდებიან ერთდროულად ორ ამინომჟავასთან ან ამინომჟავასთან და
სულფანილამიდთან და განსაზღვრულია წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობის
მუდმივები. ამისათვის გამოყენებული იყო pH-6/73 ტიპის ხელსაწყო მინის
ელექტროდით. t = 25°, იონური ძალა - 0,15 მოლი/ლ (NaCl), C_M = C_{Am} = C_{AH} = 0,005
მოლი/ლ.

მდგრადობის მუდმივების გამოსათვლელად გამოვიყენეთ [9] შრომაში მოტანილი
განტოლებები. მიღებული შედეგები მოტანილია მე-2 ცხრილში.

სულფანილამიდებთან ნაერთების მდგრადობის მუდმივათა მნიშვნელობების
თანაზომადობა შესაძლებელია განპირობებული იყოს მათი აგებულების მსგავსებით,
ხოლო მდგრადობის მუდმივათა შედარებით მაღალი მნიშვნელობები, ალბათ -
ხელატური ეფექტით.

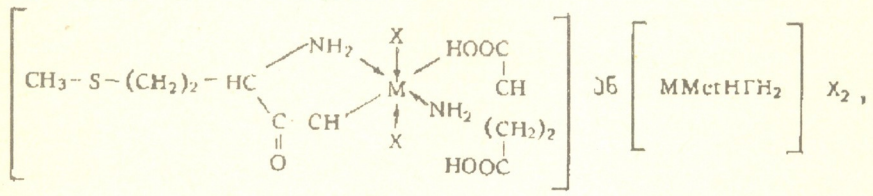
მდგრადობის მულტივალა მნიშვნელობები

Lig	Co		Zn		Mn
	MetH	ГH ₂	MetH	ГH ₂	ГH ₂
SH	14,83	11,29	13,54	10,33	—
FH	14,40	10,93	13,15	10,17	—
LH	14,17	10,66	12,94	10,03	—
MetH	—	—	—	—	9,55

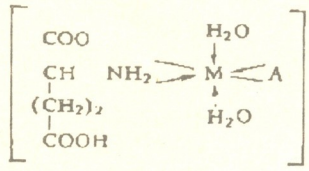
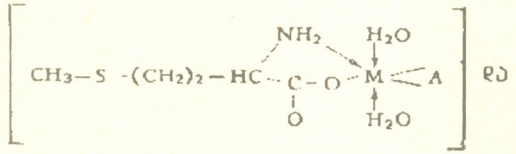
როგორც წესი, სულფანილამიდები ლითონის იონებთან ურთიერთქმედებენ როგორც ბიდენტანტური ლიგანდები, კოორდინირდებიან რა ჰეტეროციკლის აზოტით და SO₂-ის ჟანგბადით ან NH-ჯგუფით [10,11]. რაც შეეხება მეთიონინს და გლუტამინის მჟავას, ორივენი ძირითადად ერთფუძიანი მჟავები არიან და ლიტერატურული და ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე, სინთეზირებულ ნაერთებში ამჟღავნებენ რა ბიდენტანტურობას, ავლენენ ციკლურ ფუნქციას.

როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი, მეთიონინი Co(II), Zn(II), Mn(II), Mg(II)-ს უკავშირდება კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომითა და ამინოჯგუფის აზოტის ატომით [12].

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ჩვენს მიერ სინთეზირებულ ნაერთებს უნდა ჰქონდეთ შემდეგი შესაძლო აგებულება:

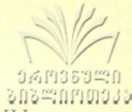


სადაც X=Cl⁻, 1/2SO₄²⁻ (1:1 შეფარდების ნაერთებისათვის)



სინთეზირებული ნაერთები გამოცდილი იყო სიმსივნის, ცოფის, გრიპის, ენცეფალიტის, პოლიომელიტის გამომწვევ ვირუსებზე და ბაქტერიებზე (ჰერპესი, პოქსი, პარა-მიქსო, როტა, პიკორნო, რაბდო, ტოგა, ორთო-მიქსო). აღმოჩნდა, რომ ზოგიერთი მათგანი ხასიათდება ბიოლოგიური აქტივობით. მათ შორის განსაკუთრებით გამოირჩევიან მანგანუმისა და კობალტის ნაერთები.

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



А.Е.ШВЕЛАШВИЛИ, А.Г.КОЗМАНИШВИЛИ, Н.Б.ЖОРЖОЛИАНИ, М.Г.ЦКИТИШВИЛИ, И.А.БЕШКЕНАДЗЕ, Н.В.ОЧИГАВА, М.Г.КВИЦИАНИ

НЕКОТОРЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Mg(II), Mn(II), Co(II) И Zn(II)

Резюме

Разработана методика синтеза новых комплексных соединений типов: $M(\text{MetH})\text{GH}_2\text{X}_2$ (I), $M(\text{MetH})(\text{GH}_2)_2\text{SO}_4$ (II), $M(\text{MetH})_2\text{GH}_2\text{SO}_4$ (III) (где M - Mg, Mn; X - $\text{Cl}, 1/2\text{SO}_4^{2-}$) и $\text{MAmA}.n\text{H}_2\text{O}$ (IV) (где M - Zn, Co; Am - метионин (MetH) и глутаминовая кислота (GH_2); A - сульфадимезин, норсульфазол, сульфадиметоксин).

Соединения (I), (II) и (III) получены в водно-спиртовых растворах при pH=3; в них MetH и GH_2 входят в виде нейтральных молекул, а соединения (IV) получены в водных растворах при pH=8-9 и в них лиганды (Am и A) входят в депротонированной форме.

Изучены некоторые физико-химические свойства полученных соединений.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование выше отмеченных соединений в растворах и вычислены их константы устойчивости.

Изучена также биологическая активность против разных вирусов (опухолей, гриппа, полиомелита и др.). Более активными оказались соединения $\text{MnMetHGH}_2\text{SO}_4$ и $\text{CoGHF}\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$.

A.SHVELASHVILI, A.KOZMANISHVILI, N.ZHORZHOLIANI, M.TSKITISHVILI, I.BESHKENADZE, N.OCHIGAVA, M.KVITSIANI

SOME COORDINATION COMPOUNDS OF Mg(II), Mn(II), Co(II), AND Zn(II)

Summary

The methods of synthesis of new complex compounds of the following type: $M(\text{MetH})\text{GH}_2\text{X}_2$ (I), $M(\text{MetH})(\text{GH}_2)_2\text{SO}_4$ (II), $M(\text{MetH})_2\text{GH}_2\text{SO}_4$ (III) (where M is Mg, Mn; X - $\text{Cl}, 1/2\text{SO}_4^{2-}$) and $\text{MAmA}.n\text{H}_2\text{O}$ (IV) (where M is Zn, Co; Am - methionine (MetH) and glutaminic acid (GH_2); A - sulfadimezine, norsulfazol, sulfadimethoxine) have been developed.

The compounds (I), (II) and (III) are obtained in aqueous-alcohol solutions at pH=3; MetH and GH_2 penetrate these compounds in the form of neutral molecules, the compounds (IV) are obtained in aqueous solution at pH=8-9, and the ligands (Am and A) get into them in deprotonated forms.

Some physical and chemical properties of the obtained compounds have been studied.

The complex formation of the above-mentioned compounds in the solution were studied by potentiometric methods, and their constants of stability were calculated.

The biological activity against various viruses (tumours, influenza, poliomyelitis) was also studied. $\text{MnMetHGH}_2\text{SO}_4$ and $\text{CoGHF}\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ proved to be the most active compounds.

1. *В.Д.Тимаков, В.С.Левашов, Л.Б.Борисов.* Микробиология, М.: Медицина, 1983, 388.
2. *Э.М.Рогозина, А.Ф.Копкина.* Сб. Радиационная гигиена, т.4, 1971, 170.
3. *В.П.Тихонов.* Журн. Координационная химия, т.17, 8, 1991, 1094.
В.П.Тихонов, М.А.Костромина. Теоретическая и экспериментальная химия, 1981, т.17, N 3, 427.
4. *Shou J., Shi L., Jang J.* G.west China Univ. Med. Sci, v.19, 4, 1988, 422.
5. *R.P.Martin,* Paris R.A.C.R. Acad. Sci, v. 258, 1964, 3038.
6. *პ.მელიქიშვილის* სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის კომპლექსური ქიმიის ლაბორატორიის 1986 და 1987 წლების ანგარიშები.
7. *I.Grecu, M.Heamtu, R.Sanduleson.* РЖХ, 1982, 8В, 40.
8. *Н.Н.Власова, Н.К.Давиденко.* ЖНХ, т.39, 7, 1985, 1738.
9. *А.Т.Пилипенко, Л.Л.Шевченко, Н.К.Кушниренко, В.К.Пархомовский.* Укр. хим. журнал, т.48, 4, 1982, 339.
10. *ა.შველაშვილი, მ.კეტიშვილი, ი.მიქაძე, მ.ჭრელაშვილი.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, ტ.17, 13, 167.
11. *Неорганическая биохимия (под редакцией Г.Эйхгорна)* М.: Мир, 1978, 121, 151.

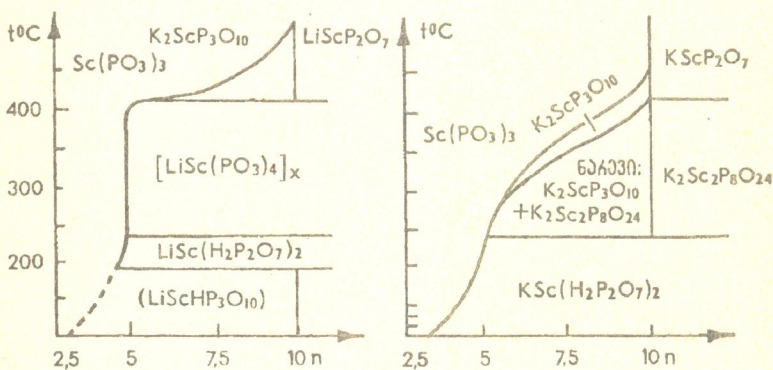
შპს 541.143

მ.ავალიანი, მ.გაფრინაშვილი, მ.გველსიანი, ა.გულიაშვილი

**სკანდიუმის ოქსიდისა და ტუტამ მეთალთა ურთიერთქმედება
ფოსფორმზავას არეში 150-დან 500°-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში**

კონდენსირებულ ფოსფატთა აგებულებისა და თვისებათა მრავალფეროვნება განაპირობებს მათი გამოყენების ფართო დიაპაზონს. ორმაგი ფოსფატების ქიმიის შემდგომი განვითარება მოითხოვს ახალ ნაერთთა სინთეზსა და მათი ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლების დადგენას. სწორედ აქეთ არის მიმართული ჩვენი კვლევები, რომლებიც მიზნად ისახავენ ორმაგი ოლიგო- და პოლიფოსფატების სინთეზს და კრისტალიზაციის ზღვრების დადგენას. კვლევის საგანია სისტემები $M_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ 150-დან 500°-მდე (ტემპერატურა ყველგან მოტანილია ცელსიუსის გრადუსებში) ტემპერატურულ ინტერვალში, სადაც M-Li, Na, K, Rb, Cs.

საწყისი მოლური თანაფარდობებია $M_2O:P_2O_5:Sc_2O_3 = 15:5:1; 15:7,5:1; 15:10:1$.



ნახ. 1. საკრისტალიზაციო ველების სქემატური გამოსახვა სისტემებში
ა) $Li_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$
ბ) $K_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$

მყარ ფაზათა შედგენილობა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, ერთვალენტიანი მეთალის იონურ რადიუსზე, საწყისი კომპონენტების მოლურ თანაფარდობაზე, გამოკვლევათა შედეგები მოტანილია ნახ.1-ზე, სადაც აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია ტემპერატურა, ხოლო ორდინატთა ღერძზე $n = M_2O/Sc_2O_3$ მოლური თანაფარდობა.

თითოეული სისტემის კვლევისას გამოიკვეთა შემდეგი კანონზომიერება - შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მიიღება ორმაგი მყავა დიფოსფატი $MSc(H_2P_2O_7)_2$ ან ორმაგი მყავა ტრიფოსფატი $MScHP_3O_{10}$ (ნახ.1 ა,ბ).

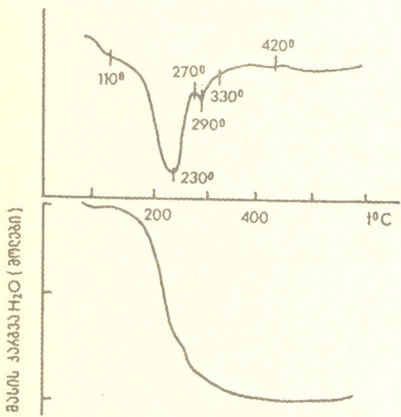
განსაკუთრებით აღსანიშნავია ნატრიუმის შემცველი სისტემა $Na_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ შედარებით დაბალ ტემპერატურულ მონაკვეთში (150-210°) ყველა შესწავლილი თანაფარდობისას მიღებულია ორმაგი მყავა დიფოსფატი, რომელიც ორ მოლ საკრისტალიზაციო წყალს შეიცავს $NaSc(H_2P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$. 250°-დან 315°-მდე კრისტალდება ორმაგი ტრიფოსფატი, ამასთანავე, თუ $n=5$, გამოიყოფა $NaScHP_3O_{10} \cdot 0,5H_2O$, თუ $n=10$, კრისტალდება $Na_2ScP_3O_{10}$. ტემპერატურულ ინტერ-

ვალში 355-410° (n=10) პირველად მიღებულია ორმაგი ულტრაფოსფატი $\text{Na}_3\text{ScP}_2\text{O}_{11}$ ეს ძლიერ იშვიათი ტიპია ნაკლებად დამახასიათებელი ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების კლასისათვის (დღემდე მსოფლიო ლიტერატურაში ცნობილია მხოლოდ ერთი ანალოგიური ნაერთი $\text{Na}_3\text{FeP}_8\text{O}_{23}$) [1].

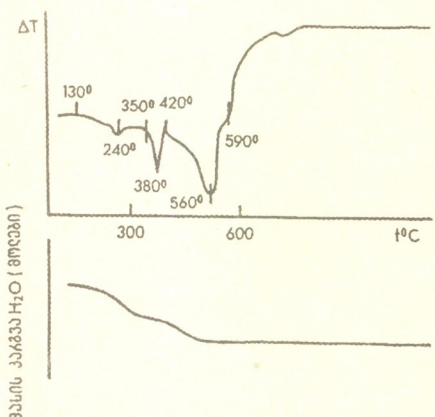
აღნიშნულ სისტემაში 400°-ს ზევით კრისტალდება ორმაგი დიფოსფატი NaScP_2O_7 . ფრიად საინტერესოა კალიუმისა და რუბიდიუმის შემცველ სისტემებში ორმაგი ციკლოქტაფოსფატის წარმოქმნა ($\text{M}_2\text{Sc}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ კრისტალდება თანაფარდობისას n=5 და n=7,5, სინთეზის ტემპერატურა 300-350° და 400-480° შესაბამისად) ნახ.1(ბ). ციკლური არაორგანული პოლიმერული ნაერთის წარმოქმნაც საკმაოდ იშვიათია და ასეთი ნაერთები დღემდე მხოლოდ რამდენიმეა ცნობილი [1,2]. საერთოდ უნდა აღინიშნოს, რომ კალიუმის და რუბიდიუმის შემცველ სისტემებში ანალოგია შეიმჩნევა.

სხვა ვითარებას ვხვდებით $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ სისტემის შესწავლისას. აქ ყველაზე მდგრადი ფაზაა ორმაგი მჟავა ტრიფოსფატი $\text{CsScHP}_3\text{O}_{10}$, რომლის საკრისტალიზაციო არე 150-380° ფარგლებშია. 390-450° ტემპერატურულ ინტერვალში კი კრისტალდება ორმაგი ტრიფოსფატი $\text{Cs}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$. 450°-ს ზევით მხოლოდ პოლიფოსფატი გამოიყოფა $[\text{Sc}(\text{PO}_3)_3-\text{C}]_n$ და $[\text{Sc}(\text{PO}_3)_3-\text{A}]$.

ყველა ნაერთი შესწავლილია, გარდა ქიმიურისა, თერმოგრაფიული ანალიზის მეშვეობით; ფოსფატები იდენტიფიცირებულია რენტგენოფაზური ანალიზით. სინთეზირებულ ნაერთებში ანიონის ფორმა დადგენილია ქაღალდის ქრომატოგრაფიის მეთოდით (ნახ. 4).



ნახ. 2. $\text{RbSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ თერმოგრაფიკრამა

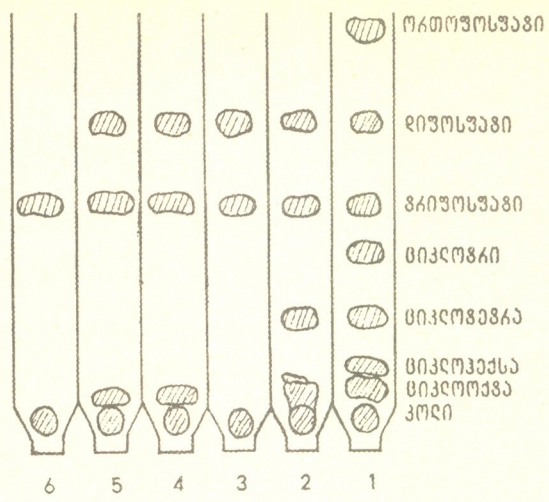


ნახ. 3. $\text{KScHP}_3\text{O}_{10}$ თერმოგრაფიკრამა

მე-2 და მე-3 ნახაზებზე მოტანილია $\text{RbSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ და $\text{KScHP}_3\text{O}_{10}$ -ის თერმოგრაფიკრამები.

სინთეზირებულ ნაერთებში ანიონის ფორმა დადგენილია ქაღალდის ქრომატოგრაფიის მეთოდით (ნახ. 4).

ყოველივე ზემოთქმულიდან და ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით [1-3] შეიძლება დავასკვნათ, რომ სკანდიუმისათვის უფრო დამახასიათებელია ტუტე მეტალებთან ფოსფორმჟავას არეში წარმოქმნას ორმაგი მჟავა დი- ან ტრიფოსფატი, მათი მდგრადობა დამტკიცებულია უტყუარად 150-დან 250° ტემპერატურულ ინტერვალში, ხოლო ორმაგი ფოსფატების $\text{MSc}(\text{PO}_3)_4$ საკრისტალიზაციო არე საკ-



ნახ. 4. ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების ქრომატოგრაფია
 ა) ეტალონი
 ბ) ლითიუმის
 გ) ნატრიუმის
 დ) კალიუმის
 ე) რუბიდიუმის
 ვ) ცეზიუმის } შემცველი სისტემა

მაოდ ვიწროა, მით უმეტეს, თუ გავატარებთ ანალოგიას Ga და In-ის მსგავს ფოსფატებთან [3], სადაც მათი საკრისტალიზაციო არე 50-80°-ს შეედგენდა საშუალოდ.

რ.აგლაძის სახ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
 არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის
 ინსტიტუტი

შემოსულია 23.10.1992

М.А.АВАЛИАНИ, В.Н.ГАПРИНДАШВИЛИ, М.К.ГВЕЛЕСИАНИ
 А.БЕДИАШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ 150-500°С ОКСИДОВ СКАНДИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Исследовано взаимодействие во многокомпонентных системах $M_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ при повышенных температурах.

Получено более пятнадцати новых неизвестных ранее конденсированных фосфатов скандия со щелочными металлами. Анионный состав установлен кроме химического анализа также методом бумажной хроматографии. Все соединения идентифицированы рентгенофазовым анализом и исследованы термогравиметрически.



THE INTERACTION OF SCANDIUM OXIDES AND ALKALINE METALS AT 150-500°C IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

Summary

The interaction of M₂O-Sc₂O₃-P₂O₅-H₂O - in multicomponent systems at high temperatures has been investigated.

More than fifteen new formerly unknown condensed phosphates of scandium with alkaline metals have been obtained.

Anionic composition has been established by method of chemical analysis and paper chromatography.

All compounds were identified by roentgenophase analysis and investigated thermogravimetrically.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Avaliani M., Tananaev J., Gvelesiani M., Gaprindashvili V. XI Intern. Conf. on Phosphorus chemistry, abst, 5, 39, (II) Tallinn, 1989.
2. Авалиани М.А. Изв. АН СССР, неорг. материалы, 26, 12, 1990, 2647.
3. Тананаев И.В., Авалиани М.А. Изв. АН СССР, сер. химическая, 15, 2, 1989, 91.



УДК 541.15

Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ, Е.М.ШИЛАКАДЗЕ, Ц.М.БАСИЛАДЗЕ,
И.Р.ТУШУРАШВИЛИ, Н.И.НАГЛИАШВИЛИ

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ИНФЕКЦИОННЫХ БОЛЬНИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

Одним из наиболее эффективных методов воздействия на большое число различных загрязнений искусственного и естественного происхождения с одновременным обеззараживанием вод является озонирование. В настоящее время озонирование является наиболее перспективным методом обработки воды.

Первые опыты по дезинфекции воды озонем были осуществлены более ста лет назад во Франции (1886 г.) в лаборатории Мериатана, а затем в Германии и Голландии.

Интерес к озону несколько снизился в годы, предшествовавшие первой мировой войне, и в последующее десятилетие. Это объяснялось использованием менее дорогого и более доступного хлора, производство которого ввиду военной ситуации находилось на достаточно высоком уровне. Однако с начала 30-х годов снова начинает уделяться большое внимание озону, благодаря универсальности его воздействия на загрязнения (т.е. как окислителя и дезинфектанта). Так, уже в 1936 году только во Франции насчитывалось более 100 озонаторных станций, в других странах – около 40.

Известно, что вода является транспортирующей средой для микроорганизмов: сапрофитных и патогенных бактерий, различных вирусов, грибов и т.д. Несмотря на то, что сильные бактерицидные и вирулицидные свойства озона установлены уже более ста лет назад, на сегодняшний день механизм инактивации отдельных групп микроорганизмов еще точно не определен. По последним представлениям о бактерицидном воздействии озона дезинфектант оказывает непосредственное влияние на цитоплазму и ядерную структуру клетки бактерии, вызывая прекращение активности сложных органических веществ белковой породы – энзимов. Вирусы уничтожаются при полном окислении материи, состоящей из белков, и одной из нуклеиновых кислот. Следует отметить, что инактивация бактерий и вирусов вызвана не только как следствие прямого воздействия озона, но и как действие ряда других окислителей, образующихся при диффузии дезинфектанта в воду, в частности свободных радикалов [1].

Следует отметить, что в отличие от хлора, который пассивен по отношению к некоторым типам бактерий, озону отводится роль универсального окислителя, осуществляющего почти мгновенную инактивацию. Необходимо также отметить, что некоторые бактерии и вирусы проявляют высокую устойчивость по отношению к озону. До настоящего времени, нет единого мнения о том, почему те или иные типы групп микроорганизмов очень быстро уничтожаются озонем (бактерии

Coli, poliovirus -1) [2], чего нельзя сказать о спороносных формах бактерий [3], которые оказывают значительное сопротивление.

Учитывая высокие окисляющие и дезинфицирующие свойства озона, легко себе представить широкие возможности его использования в технике водоподготовки и очистки сточных вод.

Одной из актуальных проблем в настоящее время является очистка и обеззараживание сточных вод тубдиспансеров и инфекционных больниц. Применяемый в настоящее время в качестве дезинфектанта хлор, зачастую приводит к образованию канцерогенных веществ, что, несомненно, если не исключает, резко ограничивает его использование.

В конце XIX века на основе практических исследований Охмюллер показал, что озоном можно уничтожить бактерии тифа и холеры. Механизм действия окислителя состоит в разрушении бактерий путем инактивации бактериальных протеинов диффузией через мембрану клетки в цитоплазму с поражением жизненных центров. Эффективная инактивация микроорганизмов наблюдается чаще именно в момент появления остаточного озона при концентрациях его, близких к 0,1-0,4 мг/л. Необходимо учесть, что некоторые продукты превращения могут быть в свою очередь сильными бактерицидными агентами, способными вторично воздействовать на микроорганизмы водной среды [4].

Для очистки и обеззараживания бассейнов приняты фильтрация на песчаной загрузке, озонирование, фильтрация на акрированном угле, обеззараживание хлораминами. Озонирование указанных вод указывает на полное отсутствие бактерий Coli, стафилококков и пиоциановых бацилл, тогда как после фильтрации их количество снижалось лишь на 18-26%.

В настоящей работе проведено исследование воздействия озона на дезинтерийные, туберкулезные и кишечные палочки, палочки сальмонеллы, бактерии тифа и протеуса, золотистые стафилококки и сине-зеленые бактерии.

Вышеуказанные бактерии приготавливались путем выращивания на обогащенных почвах. Затем образцы помещались на 18-20 час. в термостат при температуре 37°C. После этого развившиеся колонии чистой культуры переносились в ампулы с соответствующей питательной почвой и вновь помещались в термостат. После выдерживания определенного времени чистые культуры обрабатывались озono-кислородной смесью (ОКС) разными экспозициями путем барботирования ОКС.

Источником озона служила портативная установка, изготовленная в Институте неорганической химии и электрохимии АН Грузии. Производительность озонатора составляет 2 г/час.

Обработанные таким образом образцы вновь помещались в термостат, создавая благоприятные условия для развития бактерий.

В таблице приведены экспериментальные данные, указывающие на высокую эффективность воздействия на исследуемые культуры.

Из таблицы видно, что уже пятиминутное барботирование образцов приводит к полной инактивации всех видов бактерий, за исключением туберкулезных палочек, для которых оптимальное время соответствует 15 мин.



Данные по воздействию озона на различные бактерии

Название микробов	Время экспозиции, мин	Рост микробов по дням						
		1	2	3	4	5	6	7
Золотистые стафилококки	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Кишечные палочки	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Туберкулезные палочки	5	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Дизентерийные палочки	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Палочки сальмонеллы	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Бактерии тифа	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Бактерии протеуса	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-
Сине-зеленые бактерии	5	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-

Условные обозначения:

- - развитие колоний не наблюдается
- /+ - слабые признаки развития колоний

Проведенные исследования указывают на широкие возможности и целесообразность этого метода для обеззараживания сточных вод инфекционных больниц. Возможности метода достаточно велики, но обладая рядом положительных свойств, озонирование не лишено недостатков (высокая стоимость озона, токсичность и т.д.). Однако указанные недостатки метода озонирования могут быть устранены в результате дальнейшего совершенствования техники озонирования, использования недорогих портативных озонаторов с целью локальной очистки и обеззараживания сточных вод.

Институт неорганической химии
и электрохимии
им. Р.И.Агладзе АН Грузии

Поступило 23.12.1993



**ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გაუვნებლოება
ოზონის გამოყენებით**

ხ ი უ მ ე

დადგენილია ოზონის გამოყენების შესაძლებლობა ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გასასუფთავებლად.

შესწავლილია ოზონის ზემოქმედება რვა სახის ბაქტერიების სითხეთა კულტურებზე. კვლევები ჩატარებულია პორტატიული ოზონატორის გამოყენებით, რომელიც დამზადებულია არაოფანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს ოზონის ძლიერ ბაქტერიოციდულ ეფექტს შესწავლის ყველა კულტურაზე. რა ეს საწინდარია მისი ფართოდ გამოყენების ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გაუვნებლობისათვის.

R.TUSHURASHVILI, E.SHILAKADZE, TS.BASILADZE, E.TUSHURASHVILI,
M.NAGLIASHVILI,

**THE RENDERING OF THE SEWAGE OF THE INFECTIOUS HOSPITALS BY
OZONE**

Summary

The possibility of ozone use for purification of the sewage of the infectious hospitals has been established.

The ozone influence on the eight species of the bacterium pure cultures was studied. The investigation was carried out by a portable ozonator manufactured in the Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry.

The obtained data show the high bacteriological effect of ozone. This is a precondition of the wide use of ozone for the rendering of the sewage of the infectious hospitals.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Shuval H., Katzenelson E.* Detection and Inactivation of Enteric Viruses in Wasterwater - Environmental Protect. Techn., Ser. 600/2 - 77.095, 1977. 243p.
2. *Katzenelson E. J.* Amer. Water Wask Assóc. 66, 1974.
3. *Cartny A.* Proceeding of 2 International Symposium on Ozone Technology, Monthreal, 1975, 545p.
4. *Stumm W.* Ozone as a Disinfectant for Water and Sewage. - Boston Soc. Eng. J., N54, 1968, p.68-73.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

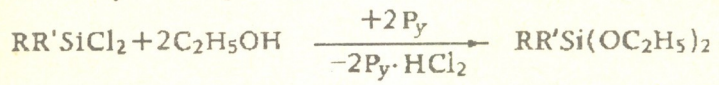
УДК 547.245'8


Н.Р.ДАВИТАШВИЛИ, А.М.ХАНАНАШВИЛИ, Ц.Н.ВАРДОСАНИДЗЕ,
 Э.Г.МАРКАРАШВИЛИ, З.М.ЛОМТАТИДЗЕ



ЭТОКСИСИЛАНЫ И ЭТОКСИСИЛОКСАНЫ С ТИЕНИЛЬНЫМИ
 ГРУППАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ


В литературе отсутствуют сведения о фенэтил- и фенэтенди-этоксисиланах и триэтоксисиланах с тиенильными группами у атома кремния. Между тем, подобные соединения могут оказаться перспективными исходными веществами для получения олигомеров, способн придать веществам и материалам на их основе масло- и бензостоекость [1], или они могут применяться как биологически активные вещества [2].

Синтез тиенилфенэтил- и тиенилфенэтендиэтоксисиланов был нами осуществлен этерификацией соответствующих дихлорсиланов с избытком абсолютного этанола в присутствии акцептора HCl-пиридина в среде абс. толуола по реакции:



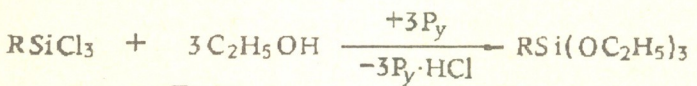
где R = -CH₂CH₂C₆H₅, R' =  (I); R = -CH₂CH₂C₆H₅,



R' = -Cl (II); R' = -CH=CHC₆H₅, R' =  (III);

R = -CH=CHC₆H₅, R' = -Cl (IV),

Выход диэтоксисиланов составляет 65-70%, а кубовый остаток представляет собой смесь олигомерных этоксисиланов. Оптимальный выход достигается при проведении реакции в вакууме (остаточное давление - 15 мм) при температуре 60° и постоянном пропускании инертного газа для удаления выделявшегося HCl.

В присутствии пиридина реакцией этерификации тиенил- и хлор-тиенилтрихлорсиланов были синтезированы соответствующие триэтоксисиланы с выходом 87-90%:

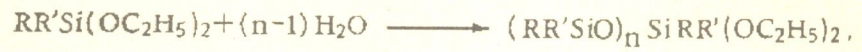


где R =  (V); R = -Cl (VI),

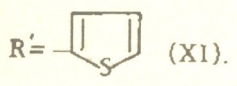
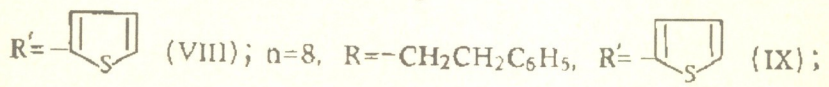


Синтезированные соединения - легкоподвижные прозрачные вещества со слегка характерным запахом, хорошо растворимые в органических растворителях.

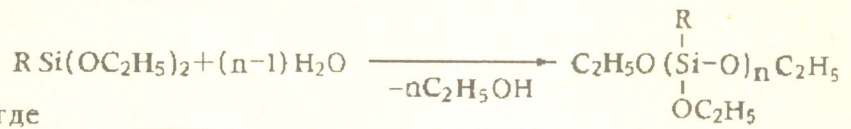
Частичной гидролитической конденсацией тиенилсодержащих диэтоксисиланов различным количеством воды были выделены α, ω -диэтокситиенилсилоксаны:



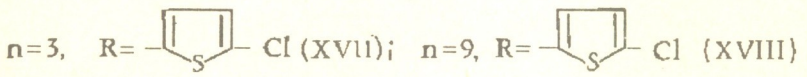
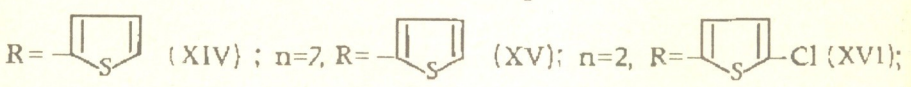
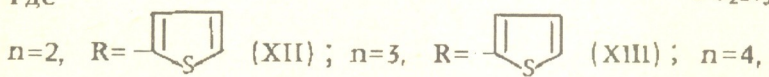
где



а из тиенил- и хлортиенилтриэтоксисиланов-олигоэтокситиенил- и хлортиенилсилоксаны:



где



Некоторые физико-химические константы, элементный анализ и выход синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Гидролитической конденсацией тиенил- и хлортиенилтриэтоксисиланов при комнатной температуре, в среде эфира и в избытке воды образуются белые аморфные соединения XIX и XX кубического строения $(C_4H_3SSiO_{1,5})_8$ (XIX), $(ClC_4H_3SSiO_{1,5})_8$ (XX).

Синтезированные вещества растворимы в эфире, ацетоне и метилэтилкетоне, но трудно растворимы в бензоле.

В ИК спектрах синтезированных соединений XIX и XX наблюдаются полосы поглощения при 720 и 1220 см^{-1} (C-S), $1040-1150 \text{ см}^{-1}$ ν_{as} (Si-O-Si), а полосы поглощения, характеризующие гидроксильные группы, отсутствуют.

В ИК спектрах синтезированных соединений (I-XVIII) наблюдаются сильные полосы поглощения при 705 и 1220 см^{-1} , средние при 1500 , 1520 и 1800 см^{-1} и слабые при 3035 см^{-1} , характеризующие C-S связи, в области $1075-1100 \text{ см}^{-1}$ и $945-990 \text{ см}^{-1}$, характерные для Si-OC₂H₅ групп,



а полосы поглощения в области 1020-1100 см⁻¹ принадлежат связям.

Соединения I, II, V и X были испытаны на бактерицидные свойства. Исследования показали (табл. 2), что они проявляют бактерицидные свойства и подавляют рост фитопатогенных бактерий. Как видно из табл.2, вещество I является активным как по отношению к фитопатогенным бактериям, так и к актиномицидам.

Таблица 1

Физико-химические константы, элементный анализ и выход синтезированных соединений

№ соед.	Выход, %	Т кип.° С (мм рт.ст.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		- OC ₂ H ₅ %	
					Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
I	70	149-150 1мм	1,5273	1,0649	88	88,75	29,81	29,41
II	68	160-163 1мм	1,5349	1,1218	94	95,30	25,92	26,43
III	68	148-150 1мм	1,5327	1,0772	87	88,31	28,78	29,60
IV	65	165 1мм	1,5232	1,0948	94	93,59	27,49	26,58
V	90	124-125 2мм	1,512	1,161	63	63,80	54,89	54,87
VI	87	94-94 1мм	1,472	1,1369	69	68,70	48,15	48,12
VII	60	168-170 0,5мм	1,5132	1,0412	155	156,08	17,36	16,73
VIII	60	-	-	-	-	-	9,45	8,98
IX	63	-	-	-	-	-	4,97	4,17
X	70	170-171 0,5мм	1,5322	1,0472	153	154,14	16,05	16,85
XI	56	-	-	-	-	-	6,91	6,13
XII	67	149-154 2мм	1,534	1,239	101	101,01	43,12	43,06
XIII	63	180-182 2мм	1,556	1,317	134	134,69	38,17	38,13
XIV	63	196-202 2мм	1,578	1,5235	168	168,36	35,39	35,43
XV	70	-	-	-	-	-	30,99	31,69
XVI	61	118-122 2мм	1,494	1,241	110	110,81	36,93	36,96
XVII	60	140-146 2мм	1,4512	1,332	148	149,29	32,41	32,44
XVIII	65	-	-	-	-	-	25,63	25,61
XIX	30	250°C Т.пл.	-	-	-	-	-	-
XX	32	275 Т.пл.	-	-	-	-	-	-



Э л е м е н т н ы й с о с т а в , %										
Найдено					Формула	Вычислено				
C	H	S	Si	Cl		C	H	S	Si	Cl
61,72	7,81	11,38	8,48	-	$C_{16}H_{22}O_2SSi_2$	62,74	7,19	10,45	9,15	-
56,84	6,78	10,20	8,76	9,66	$C_{16}H_{21}O_2SSiCl$	56,38	6,16	9,39	8,22	10,42
63,87	6,99	9,82	8,35	-	$C_{16}H_{20}O_2SSi$	63,16	6,58	10,52	9,21	-
56,02	5,82	9,88	8,67	9,66	$C_{16}H_{19}O_2SSiCl$	56,72	5,61	9,45	8,27	10,48
48,80	7,29	13,04	11,41	-	$C_{10}H_{18}O_3SSi$	48,78	7,31	13,00	11,38	-
42,80	6,08	11,42	9,96	12,87	$C_{10}H_{17}O_3SSiCl$	42,78	6,06	11,40	9,98	12,67
63,25	6,85	12,40	10,99	-	$C_{28}H_{34}O_3S_2Si_2$	62,45	6,32	11,89	10,40	-
62,98	6,32	13,14	11,92	-	$C_{52}H_{58}O_5S_4Si_4$	62,27	5,78	12,77	11,17	-
63,32	6,09	14,18	11,08	-	$C_{112}H_{112}O_{10}S_9Si_9$	62,33	5,19	13,35	11,68	-
62,48	5,16	12,64	10,98	-	$C_{28}H_{30}O_3S_2Si_2$	62,92	5,617	11,98	10,48	-
62,81	6,70	13,77	12,24	-	$C_{76}H_{84}O_7S_6Si_6$	62,12	5,72	13,07	11,44	-
45,98	6,20	15,34	13,29	-	$C_{16}H_{26}O_5S_2Si_2$	45,93	6,22	15,31	13,39	-
44,12	5,48	16,72	14,64	-	$C_{28}H_{42}O_9S_4Si_4$	44,09	5,51	16,79	14,69	-
44,71	5,80	16,30	14,20	-	$C_{22}H_{34}O_7S_3Si_3$	44,74	5,76	16,27	14,23	-
43,21	5,14	17,49	15,31	-	$C_{46}H_{66}O_{15}S_7Si_7$	43,19	5,16	17,52	15,33	-
39,41	4,93	13,13	11,47	14,77	$C_{16}H_{24}O_2S_2Si_2Cl_2$	39,42	4,92	13,14	11,49	14,57
38,08	4,46	13,83	12,10	15,37	$C_{22}H_{31}O_7S_3Si_3Cl_3$	38,06	4,47	13,84	12,11	15,35
36,02	3,68	14,07	13,05	16,85	$C_{58}H_{71}O_{19}S_9Si_9Cl_9$	36	3,67	14,30	13,04	16,53
36,65	2,66	22,32	21,37	-	$C_{32}H_{24}O_{12}S_8Si_8$	35,55	2,06	23,70	20,74	-
28,82	0,98	14,99	18,17	20,23	$C_{32}H_{16}O_{12}S_8Si_8Cl_8$	28,32	1,18	14,16	18,88	20,94

Экспериментальная часть

ИК спектры были сняты на приборе UR-10. Бактериоцидность и актиномицидность веществ определяли луночным методом.

I. Синтез ди- и триэтоксисиланов.

В четырехгорлую колбу помещали 100 мл сухого толуоса, 1 моль абс. этанола и 1 моль пиридина. Из капельной воронки в течение 3 ч добавляли каплями смесь 0,5 моля дихлорсилана в 50 мл абс. толуола. После полного прибавления дихлорсилана смесь перемешивали 10 ч при 70-80°, затем охлаждали и фильтровали. Из жидкой массы отгоняли легколетучие продукты. После разгонки под вакуумом выделены соединения I и II.

Аналогично из 3 моля абс. этанола, 3 моля пиридина и 1 моля тиенил(или хлортиенил)трихлорсилана получены тиенил(или хлортиенил)триэтоксисиланы (III, IV).

2. Частичный гидролиз ди- и триэтоксисиланов.

В круглую колбу с обратным холодильником помещали 0,1 моля ди- или триэтоксисилана и различные количества 90%-го этанола.

Содержимое колбы нагревали при 80-90°. Продолжительность реакции 2 ч. Затем отгоняли спирт, в случаях I-IV перегоняли под вакуумом, а в случае олигомеров их вакуумировали, отгоняя легколетучие соединения.

Таблица 2

Влияние тиенилэтоксисиланов (I-IV) и силксана (X) на рост некоторых микроорганизмов

№ п/п	Название тест-объектов	Контроль	Соединения							
			I		II		V		X	
			0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л
Величина зон угнетения тест-объектов в мм										
I	<i>Bacterium tumefaciens</i>	0	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
II	<i>Xanthomonas campestris</i>	0	1,5	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
III	<i>Pectobacterium aroideae</i>	0	1,5	1	1	0	0,5	0,5	0	0
IV	<i>Streptomyces spp</i>	0	1,5	0,5	1	0,5	0	0	0	0
V	<i>Nocardiothapsis spp</i>	0	1	0,5	0,5	0	0	0	0	0

3. Гидролиз тиенил- и хлортиенилтриэтоксисилана.

В трехгорлую колбу помещали 0,6 моля дистиллированной воды, 200 мл эфира. Из капельной воронки при комнатной температуре приливали эфирный раствор 0,3 моля триэтоксисилана. После прибавления триэтоксисилана смесь перемешивали в течение двух часов, а затем отделяли эфирный слой, высушивали над Na₂SO₄, отгоняли под вакуумом легколетучие. Оставшийся белый порошок экстрагировали несколько раз абс. бензолом. Получены соединения XIX и XX.

Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

Поступило 18.02.1993

ნ.დავითაშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ვ.პარღოსანიძე, ე.მარტარაშვილი, ჯ.ლომთათიძე

თიენილის ჯგუფის შემცველი ეტოქსისილანები და ეტოქსისილოქსანები

რეზიუმე

თიენილის ჯგუფის შემცველი დი- და ტრიეტოქსისილოქსანები მიღებულია თიენილფენეთილ, თიენილფენეთილდიქლორ და თიენილ(ან ქლორთიენილ)ტრი-ქლოსილანების ეთერიფიკაციით აბს. ეთანოლით, პირიდინის თანაობისას, აბს. ტოლუოლში 70-80° ტემპერატურაზე დი- და ტრიეტოქსისილოქსანების ნაწილობრივი ჰიდროლიზით გამოყოფილია ხაზობრივი აგებულების ეტოქსისილოქსანები სხვადასხვა პოლიმერიზაციის ხარისხით, ხოლო თიენილტრიეტოქსისილანის სრული ჰიდროლიზით კუბური აღნაგობის ოლიგომერი.

3. მანე, ქიმიის სერია, ტ.20/21, №1-4, 1994/95



ქართული
ბუნების
მეცნიერებათა
აკადემია

აღნიშნული დიეტოქსისილანები და სილოქსანები ხასიათდებიან მათი ციდიული თვისებებით და ისინი თრგუნავენ ფიტოპათოგენურ ბაქტერიებს.

N.DAVITASHVILI, L.KHANANASHVILI, TS.VARDOSANIDZE, E.MARKARASHVILI,
Z.LOMTATIDZE

THE THIENYL GROUP-CONTAINING ETOXISILANES AND ETOZISILOXANES

Summary

Thienylphenetil and thienylphenetesdietoxisilanes alongside with thienyl and chlortieniltriethoxisilanes are obtained by esterification of corresponding chlorosilanes with absolute ethanol. The reaction is carried out in pyridin at 70-80°C or at 60°C under a pressure of 15 mm.

Partial hydrolysis of the obtained etoxisilanes favours the formation of oligomeric siloxanes with different degrees of polymerization. Oligomers with cubic are obtained by a complete hydrolysis of thieniltriethoxisilanes.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Соболевский М.В., Музовская О.Л., Попелева Г.С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975, 269.
2. *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Табенко Б.М., Савушкина В.И., Чернышев Е.А.* ХГС, 1976, 6, 772-775.

УДК 698.842-9

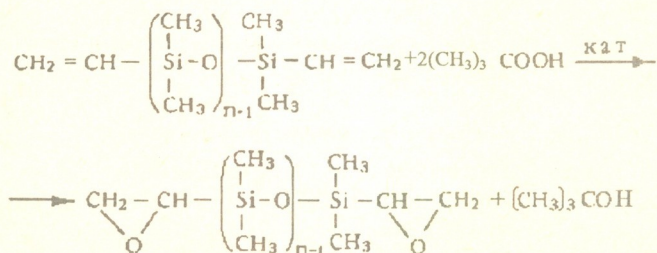
Л.М.ХАНАНАШВИЛИ, И.З.БОЧОРИШВИЛИ, Э.Г.МАРКАРАШВИЛИ,
 Н.И.ЦОМАЯ

О РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Низкомолекулярные эпоксидсодержащие кремнийорганические соединения представляют большой интерес как базисные соединения для получения на их основе кремнийорганических полимеров, которые характеризуются не только высокой теплостойкостью, гидрофобностью, низкими температурами застывания и т.д. [1], но и высокими физико-механическими показателями, а также хорошими адгезионными свойствами к различным субстратам.

Из литературы известно [2,3], что эпоксидные группы можно вводить в состав кремнийорганических олигомеров и полимеров, содержащих у атомов кремния функциональные группы. Однако при этом в большинстве случаев образуются эпоксидсодержащие олиго- и полиорганосилоксаны, в которых эпоксидные группы связаны с атомами кремния через кислород. Подобные вещества отличаются относительной гидролитической нестабильностью, что ограничивает область их практического применения. Поэтому представляет интерес синтез таких кремнийорганических эпоксидов, в которых эпоксидные группы связаны непосредственно с атомами кремния. Для осуществления синтеза подобных соединений были использованы реакции гидросилилирования аллилглицидилового эфира [4], соолигомеризации органоциclosилоксанов с 1,3-бис(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксаном [5], а также окислительное эпоксидирование винилорганосилоксанов надуксусной и надбензойной кислотами [6,7]. В последнем случае выход эпоксиорганосилоксанов не превышает 60-65%.

С целью получения низкомолекулярных диэпоксидсилоксанов нами изучена реакция окислительного эпоксидирования 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана /ДВТМДС/ и 1,5-дивинилгексаметилтрисилоксана /ДВГМТС/ гидропероксидом трет.-бутила /ГПТБ/ или пероксидом водорода /ПВ/ при мольном соотношении исходных компонентов 1:2,5 в присутствии катализатора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ или гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и в среде различных растворителей. Реакция в случае применения ГПТБ протекает по схеме:



где $n=2$ /I/ и 3/II/.

Реакцию проводили в температурном интервале 60-120⁰ С в среде бензола, толуола, хлорбензола или тетрахлорида углерода, так как известно, что окислительное эпексидирование алкенов можно проводить как в полярных, так и в неполярных растворителях [8].

Было исследовано влияние природы растворителя, катализатора, температуры реакции и сравнительная окислительная способность ПТБ и ПВ на выход диэпоксидов I и II (таблица 1).

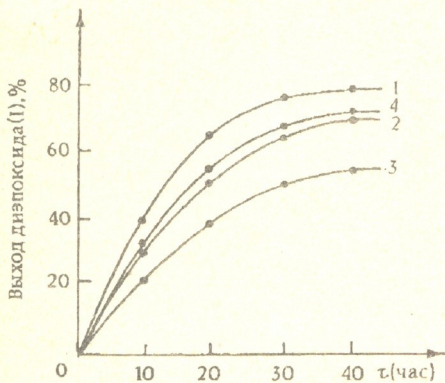


Рис.1. Зависимость выхода 1,3-бис (эпоксизил)тетраметилдисилоксана от продолжительности реакции окислительного эпексидирования в тетрахлорметане (1), толуоле (2), бензоле (3) и хлорбензоле (4) при температуре 90⁰С.

Как видно из данных табл. и рис.1 при проведении реакции в одинаковых условиях наиболее высокий выход диэпоксидов I и II достигается в случае проведения реакции в тетрахлориде углерода, а наименьший выход в бензоле. Аналогичные результаты получены в случае окисления ДВГМТС.

Вид применяемого катализатора при проведении окислительного эпексидирования ДВТМДС и ДВГМТС также оказывает влияние на выход соединений I и II соответственно. Так, в случае окисления исходных дивинилсилосанов ГПТБ в среде толуола и в присутствии катализатора $(NH_4)_2MoO_4$ выход соединений I и II составляет 78

и 75% соответственно, а в присутствии катализатора $Mo(CO)_6$ – 86 и 83%.

При сравнении окислительной эпексидирующей способности ГПТБ и ПВ (в присутствии одного и того же катализатора) оказалось, что окислительная способность ГПТБ выше, чем ПВ, так как при применении ГПТБ выход I и II составляет 86 и 83 %, а в случае ПВ - 65 и 64 %.

В ИК спектрах синтезированных соединений I и II отсутствуют полосы поглощения в области 1610-1620 cm^{-1} , характерные для винильных групп у атомов кремния. Вместе с тем, появляются полосы поглощения около 920 и 4550 cm^{-1} , характеризующие наличие эпексидных колец [9], что свидетельствует о протекании только реакции окислительного эпексидирования. Это подтверждается и тем, что в ИК спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для вторичных гидроксильных групп.

Экспериментальная часть

Исходные кремнийорганические соединения ДВТМДС и ДВГМТС синтезированы Т.А.Кошкиной (ГНИИХТЭОС) и своими физико-химическими показателями соответствовали литературным данным [10]. ГПТБ очищали. Использовали H_2O_2 с содержанием основного веще-

Влияние различных факторов на реакцию окислительного эпексидирования ДВТМДС и ДВГМТС

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход диэпоксида, %	Молекулярная масса диэпоксида (найд.)	Содержание эпексидных групп, %	Катализатор	Растворитель	Окислитель
1,3-дивинилтетраметилдисилоксан							
90	36	78	217,5	39,2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	толуол	ГПТБ
90	36	86	217	39,3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	толуол	ГПТБ
90	36	65	219	39,1	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	толуол	H_2O_2
60-70	34	52	217	39,0	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	бензол	H_2O_2
120	72	72	219	39,2	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	хлорбензол	H_2O_2
70	34	85	217	39,3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	CCl_4	H_2O_2
1,5-дивинилгексаметилтрисилоксан							
90	38	75	293	29,1	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	толуол	ГПТБ
90	38	83	292,5	29,2	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	толуол	ГПТБ
90	38	64	292	28,9	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	толуол	H_2O_2
60-70	36	59	293	29,2	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	бензол	H_2O_2
120	36	69	292,5	29,1	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	хлорбензол	H_2O_2
70	36	84	292	29,3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	CCl_4	H_2O_2

Расчетная молекулярная масса диэпоксида на основе ДВТМДС 218, содержание эпексидной группы (расч.) 39,49%.

Расчетная молекулярная масса диэпоксида на основе ДВГМТС 292, содержание эпексидной группы (расч.) 29,45%.



ства 32 % масс. Растворители – бензол, толуол, хлорбензол, трихлорид углерода очищали и сушили по известным методикам. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ – марки ч.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 9,3 г /0,05 моля/ ДВТМДС, добавляли растворитель /реакцию проводили при концентрации основного вещества в пределах 30-50%/, перемешивали до получения однородной массы, после чего добавляли толуольный раствор катализатора. После гомогенизации смеси в реакционную среду вносили 13,5 г /0,15 моля/ очищенного ГПТБ или 5,1 г /0,15 моля/ H_2O_2 . После окончания реакции отгоняли легколетучие компоненты, затем перегонкой под вакуумом выделяли диэпоксид. $T_{\text{кип.}}$ соединения I 64-65⁰С/ост.давление 2мм рт.ст., а для соединения II $T_{\text{кип.}}$ 86-87⁰С/ост.давление 2мм рт.ст., что соответствует литературным данным [10, с. 209 и 387].

В продуктах реакции определяли содержание эпоксидных групп * (см. табл.), которые соответствовали рассчитанным количествам. Условия проведения и продолжительности реакций, выход диэпоксида и другие показатели приведены в табл. Молекулярная масса продуктов реакции определяли эбулиоскопическим методом в толуоле. ИК спектры сняты на UR-20 (Карл Цейс, Йена).

Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

Поступило 14.05.1993

ლ. ხანანაშვილი, ი. ბოჭორიშვილი, ე. მარტარაშვილი, ნ. ცომაია
ვინილჰემაცველი მეთილსილოქსანების ეპოქსიდირების რეაქცია

რეზიუმე

შესწავლილია მესამეული ბუტილის ჰიდროპეროქსიდით ან წყალბადის პეროქსიდით, კატალიზატორების – ამონიუმის მოლიბდატის ან მოლიბდენის ჰექსაკარბონილის თანაობისას 1,3-დივინილტეტრამეთილდისილოქსანისა და 1,5-დივინილჰექსამეთილტრისილოქსანის ჟანგვითი ეპოქსიდირების რეაქციაზე დამჟანგველის, კატალიზატორისა და გამხსნელის გავლენა.

ჟანგვითი ეპოქსიდირების შედეგად მიღებულია 1,3-ბის (ეპოქსიეთილ) ტეტრამეთილდისილოქსანი და 1,5-ბის (ეპოქსიმეთილ) ჰექსამეთილტრისილოქსანი. მიღებული ნაერთების შედგენილობა კვლევის ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებითაა დადგენილი.

*Количественное определение содержания эпоксидных групп проводили по методике, разработанной Т.В.Кирилловой /ГНИИХТЭСС, г.Москва/ для эпоксикремнийорганических соединений. за что приносим ей свою благодарность.



THE EPOXIDATION REACTION OF METHYLSILOXANES-CONTAINING GROUP

Summary

The oxidative epoxidation reaction of 1,3-divinyltetramethyldisiloxane and 1,5-divinylhexamethyltrisiloxane with the tertiary butyl hydroperoxide in the presence of catalysts, such as $(NH_4)_2MoO_4$ and $Mo(CO)_6$ has been studied. The influence of the oxidizing agent, the catalyst and the solvent has been shown. 1,3-bis(epoxyethyl)tetramethyldisiloxane and 1,5-bis(epoxyethyl)hexamethyltrisiloxane have been obtained due to the oxidative epoxidation. The structure of obtained compounds has been established by the physical and chemical methods of investigation.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Наука, 1962.
2. Ноздрина Л.В., Миндлин Я.И., Андрианов К.А. Усп. химии, 1973, т.42, с.1151.
3. Wende A., Joel D. Plaste und Kautschuk, 1962, Bd. 9, 7, s.343.
4. Sheier J., Webster L., Barnes G. J. Amer. Chem. Soc. 1957, v.79, p.
5. Мурачашвили Д.У., Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник М.И., Цомая Н.И. Высокомолекулярные соединения. Б, 1990, т.31, 3, с.168.
6. Pludemann E., Fanger J. J. Am. Chem. Soc. 1959, v.81, 11, p.2632.
7. Greber G., Metzinger L. Makromolek. Chem. 1960, bd.39, a.167.
8. Organic Peroxides. Ed. D. Swern, Wiley Intersci. N. I. 1971, v.2, p.369.
9. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений, Под ред. С.Сиггиа. М.: Мир, 1974, с.180.
10. Bazant V., Chvalovsky V., Rathousky J. Organosilicon Compounds Publ. House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965, v.2, p.208, 387.

УДК 541.245 8

Д.А.ГИРГვლიანი, Л.М.ХАНАИაშვილი, Н.И.ЦОМАЯ, Г.С.МИНДИАШВИლი,
З.Ш.ЛОМТАТИДЗЕ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭПОКСИДОВ

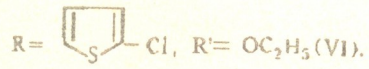
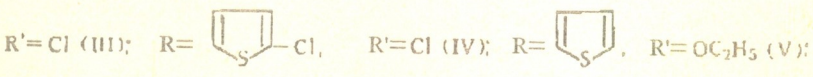
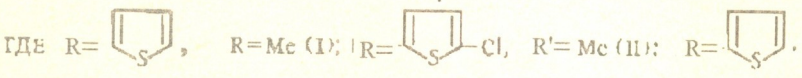
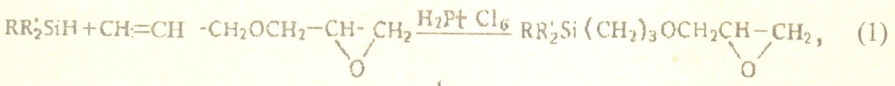
Одним из способов синтеза кремнийорганических соединений, содержащих в своем составе реакционноспособные карбофункциональные группировки, является реакция гидридного присоединения соединений со связью Si-H к различным непредельным соединениям. Подобные реакции проводят в присутствии различных катализаторов, среди которых следует отметить платинахлористоводородную кислоту – катализатор Спайера [1].

Ранее было установлено, что при взаимодействии оксидов дивинила, изопрена и хлоропрена с гидридсиланами реакции протекают с раскрытием оксидного цикла с образованием вторичных гидроксильных групп [2-4], а при использовании аллилглицидилового эфира в условиях синтеза реакция протекает только по двойной связи, и оксидный цикл при этом не затрагивается [5].

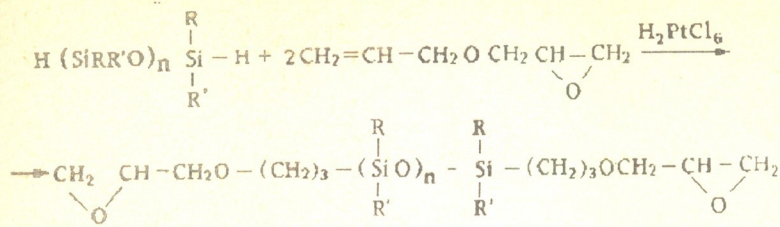
В данной работе нами впервые были синтезированы и охарактеризованы эпоксидные соединения, содержащие в своем составе один или несколько атомов кремния, у которых содержатся обрамляющие метильные, фенильные, винильные, хлортиенильные и тиенильные группы.

Исследованиями показано, что оптимальный выход кремнийорганических эпоксидов достигается при проведении реакции в инертной среде при 30-60°C в присутствии 0,1% от массы катализатора Спайера.

Соединения, содержащие одну эпоксидную группу в молекуле были синтезированы гидросилированием аллилглицидилового эфира моногидридтиенил (или хлортиенил), диметил-, диэтокси- или дихлорсиланами по схеме:





а кремнийорганические соединения с двумя эпоксидными группами, – по следующей схеме:

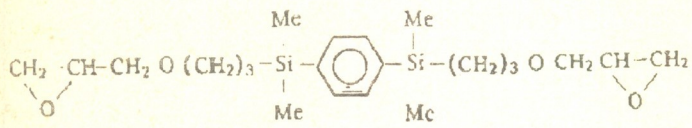


ГДЕ $n=2$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ (VII); $n=1$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Vin}$ (VIII); $n=2$, $\text{R}=\text{Me}$,

$\text{R}'=\text{Vin}$ (IX); $n=1$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ (X); $n=2$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ (XI);

$n=1$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=$  (XII); $n=2$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=$  (XIII);

Кроме того, реакцией гидросилилирования аллилглицидилового эфира с 1,4-бис(гидриддиметилсил)бензолом нами впервые синтезировано и описано соединение со строением



Полученные соединения представляют собой прозрачные жидкости, перегоняющиеся при пониженном давлении. Их физико-химические показатели приведены в табл. 1. Методом ГЖХ подтверждена индивидуальность синтезированных кремнийорганических моно- и диэпоксидов. Для ГЖХ был использован носитель – хромосорб-W, на который нанесено 5% кремнийорганического каучука марки SE-30, газ-носитель – гелий.

Определено влияние объемного тиенильного заместителя у атома кремния на направленность реакции. С этой целью были сняты ИК-спектры синтезированных соединений I-II. В них найдены полосы поглощения в области 918 см^{-1} , характерные для эпоксидного цикла. При этом отсутствуют полосы поглощения в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$, характерные для ассоциированных и неассоциированных вторичных гидроксильных групп [6], что подтверждает протекание реакции (1) и (2) по приведенным выше схемам, т.е. реакция протекает с участием двойной $\text{C}=\text{C}$ связи аллилглицидилового эфира. В ИК-спектре отсутствуют также полосы поглощения в области 2120 см^{-1} , характерные для $\text{Si}-\text{H}$ [6] и $3040-3010 \text{ см}^{-1}$ и для $\text{C}=\text{C}$ связи аллильной группы.

Были изучены бактериоцидные и актиномицетные свойства тиенилэпоксисиланов (I, II, IV, VI). Тест – бактериями были взяты фитопатогенные бактерии *Xanthomonas campestris*, *Pectobacterium atroideae*, *Bacterium tumefaciens*, вызывающие раковое заболевание лозы, а также актиномицеты *streptomysus spp*, *Nocardiothisis spp*.



Некоторые физико-химические показатели и элементный состав синтезированных кремнийорганических эпоксидных соединений

№ соедин.	T _{кип} , °C (P, мм рт.ст.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR		ФОРМУЛА	Элементный состав, %							
				най- дено	вычис- лено		Найдено				Вычислено			
							Si	S	Cl		Si	S	Cl	
I	131-133 2 мм	1.4590	0.9337	73	73.51	Si ₁ C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S	10.20	12.17	-	16.20	10.93	12.50	-	16.80
II	140-142 2 мм	1.4927	1.0671	78	78.35	Si ₁ C ₁₂ H ₁₉ O ₂ ClS	10.14	11.43	11.36	15.08	9.63	11.02	12.22	14.80
III	148-149 2 мм	1.4994	1.2036	72	72.77	Si ₁ C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Cl ₂ S	9.61	11.08	24.56	14.33	9.42	10.77	24.14	14.48
IV	149-151 1.5 мм	1.4990	1.2428	78	77.61	Si ₁ C ₁₀ H ₁₃ O ₂ Cl ₃ S	8.64	10.24	31.86	12.32	8.44	9.65	32.13	12.97
V	155-156 2 мм	1.5040	1.1205	83	84.29	Si ₁ C ₁₄ H ₂₄ O ₄ S	8.26	11.12	-	13.93	8.86	10.13	-	13.61
VI	170-172 2 мм	1.4992	1.1642	88	88.20	Si ₁ C ₁₄ H ₂₃ O ₄ ClS	8.24	10.02	9.25	12.86	7.99	9.13	10.12	12.27
VII	182-183 1 мм	1.4410	0.9942	115	116.68	Si ₃ C ₁₈ H ₄₀ O ₆	19.64	-	-	20.08	19.27	-	-	19.72
VIII	178-180 1 мм	1.4521	0.9844	106	106.36	Si ₂ C ₁₈ H ₃₄ O ₅	14.97	-	-	23.25	14.50	-	-	22.28
IX	211-212 1 мм	1.4576	0.9945	129	129.16	Si ₃ C ₂₁ H ₄₀ O ₆	17.21	-	-	18.80	17.80	-	-	18.22
X	210-212 1 мм	1.4510	0.9599	137	137.56	Si ₂ C ₂₆ H ₃₈ O ₅	11.70	-	-	16.72	11.52	-	-	17.69
XI	240 1 мм	1.4572	0.9681	175	175.96	Si ₃ C ₃₃ H ₄₆ O ₆	13.90	-	-	13.26	13.50	-	-	13.83
XII	194-196 1 мм	1.4584	1.0111	135	135.38	Si ₂ C ₂₂ H ₃₄ O ₅ S ₂	12.31	12.2	-	17.00	11.24	12.85	-	17.27
XIII	240-242 1 мм	1.5010	1.0873	172	172.69	Si ₃ C ₂₇ H ₄₀ O ₆ S ₃	14.10	14.2	-	14.06	13.12	15.00	-	13.44
XIV	148-150 1 мм	1.4370	0.9176	119	119.68	Si ₂ C ₂₂ H ₃₈ O ₄	14.18	-	-	20.98	13.27	-	-	20.38



Влияние тиенилэпоксидных соединений на рост некоторых бактерий

Тест-бактерии	Контроль	Соединение							
		I		II		V		VI	
		0,1г/л	0,01г/л	0,1г/л	0,01г/л	0,1г/л	0,01г/л	0,1г/л	0,01г/л
Зона действий тест-бактерий, мм									
Bacterium tumefaciens	0	1,5	1	1	1	1,5	1	1,5	1
Xantonomas campestris	0	1,5	1	1	0,5	1	0,5	1	0,5
Pectobacterium aroideae	0	1,5	0,5	1	0	0,5	0,5	0,5	0,5
Streptomyus spp	0	1	0,5	1	0	0	0	0	0
Nacardiopsis spp	0	1	0,5	1	0	1	0	0,5	0

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, все испытанные соединения характеризуются бактериоцидными свойствами. Они подавляют фитопатогенные бактерии, а по отношению к актиномицетам более активны соединения V и VI.

Экспериментальная часть

В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещали 0,1 моль гидридсилана и 0,1 % от массы гидридсилана катализатор Спайера. Из капельной воронки при комнатной температуре в течение 1-2 ч (для исключения разогревания реакционной массы выше 50-60°) добавляли 0,1 моль (в случае получения моноэпоксисиланов) или 0,2 моль (в случае получения диэпоксисилоксанов) свежеперегнанного чистого аллилглицидилового эфира. Температура реакционной массы не превышала, как правило, 35°. После 2 ч перемешивания температуру реакционной массы доводили до 50-60°, и при этой температуре реакционную смесь выдерживали 2ч. Продукт реакции перегоняли в вакууме.

Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

Поступило 15.05.1993

ღ.ბიბგვლიანი, ლ.ხანანაშვილი, ნ.ცოგია, ბ.მინდიაშვილი, ზ.ლომთათიძე

ზოგიერთი სილიციუმორგანული ეპოქსიდის სინთეზი

რეზიუმე

ალილგლიციდილის ეთერისა და ჰიდრიდსილანებისა ან ჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთმოქმედებით სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას გამოყოფილი და შესწავლილია ერთი და ორი ეპოქსიდური ჯგუფის შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები. მათი შედგენილობა და აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. სინთეზირებული თიენილის ჯგუფის შემცველი სილიციუმორგანული ეპოქსიდები ხასიათდებიან ბაქტერიოციდული თვისებებით, თრგუნავენ ფიტოპათოგენურ ბაქტერიებს.

THE SYNTHESIS OF SOME ORGANIC SILICON EPOXIDES

Summary

By the interaction of allyl glycidyl ether with organohydridesilanes and siloxanes in the presence of H_2PtCl_6 - catalyst the organic silicon mono and diepoxides are obtained and characterized. The structure and content of the synthesized substances were analyzed by the physical and chemical methods.

It is shown, that thienylepoxisilanes have the bactericidal action, suppressing the growth of phytopathogenic bacteria.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Ireier J.Z., Webster J.A., Barnes I.H.* J.Amer. Chem.Soc.1957, v. 79, 974.
2. *Шарикова И.Е., Альбицкая В.М., Петров А.А.* ЖОХ, 1964, т.34, с.2262.
3. *Альбицкая В.М., Шарикова И.Е., Петров А.А.* ЖОХ, 1963, т.33, с.3770.
4. *Садых-Заде С.И., Султанова М.Ш., Мамедова Л.Г.* ЖОХ, 1973, т.43, с.1856.
5. *Садых-заде С.И., Султанова М.Ш.* ЖОХ, 1974, т.44, с.1784.
6. *Беллами Л.* Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.Мир, 1971, с.125.

УДК 546.287:547.1'128:547.717.6

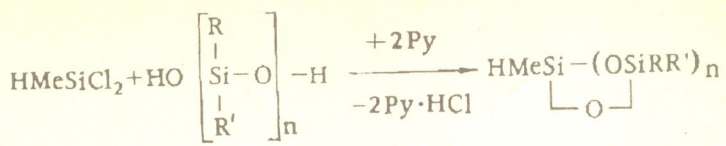
Д.А.ГИРГვლიანი, А.М.ХАНАНАШВИЛИ, Н.И.ЦОМАЯ, Н.Д.МЕГРЕЛИДЗЕ,
Э.И.ХУБУЛАВА

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНОСИЛОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ У АТОМА КРЕМНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ

Кремнийорганические полимеры характеризуются комплексом ценных свойств, однако, при этом обладают недостаточной механической прочностью, адгезией, что во многих случаях лимитирует область их практического применения. Поэтому, весьма интересным представляется получение кремнийорганических блок-сополимеров путем сополимеризации органоциклоксиланов с органоциклоксиланами, содержащими у атомов кремния функциональные эпоксидные группы. Подобные полимеры безусловно будут обладать более высокими физико-механическими показателями и адгезией, чем обычные полиорганосилоксаны. Исходя из вышесказанного, интересным представляется синтез кремнийорганических циклических соединений, содержащих у атома кремния эпоксидные группировки, как исходных соединений для получения линейных кремнийорганических полимеров.

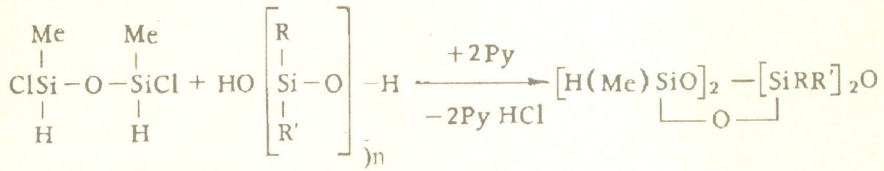
Одним из методов синтеза кремнийорганических эпоксидных соединений является реакция гидросилирования аллилглицидилового эфира гидридсиланами и силоксанами в присутствии катализатора — платинахлористоводородной кислоты [1]. Этой реакцией синтезируются эпоксидсодержащие органосилоксаны, в молекулах которых у атомов кремния содержатся обрамляющие метильные и фенильные группы [2]. Однако, работы, в которых рассмотрены вопросы синтеза органоциклоксиланов, содержащих у атома кремния эпоксидные группы, практически отсутствуют. Поэтому, в данной работе рассмотрен синтез органоциклоксиланов, содержащих в молекуле одну или две эпоксидные группы. На первой стадии синтеза указанных соединений необходимо получение органоциклоксиланов, содержащих у атомов кремния один или два реакционноспособных атома водорода.

Частичным гидролизом диметилдихлорсилана при температуре $-40 - 30^{\circ}\text{C}$ выделены 1,3-дихлортетраметилдисилоксан и 1,5-дихлоргексаметилтрисилоксан, а частичным гидролизом метилфенилдихлорсилана при комнатной температуре были получены 1,3-дихлор-1,3-дифенил-дисилоксан и 1,5-дихлор-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилтрисилоксан. Полным гидролизом указанных дихлорорганосилоксанов получены соответствующие дигидроксиорганосилоксаны. Взаимодействием указанных дигидроксиорганосилоксанов с метилдихлорсиланом в присутствии пиридина выделены шести- и восьмичленные органоциклоксиланы, в молекуле которых у одного атома кремния содержится один атом реакционноспособного водорода. Реакция протекает по уравнению:



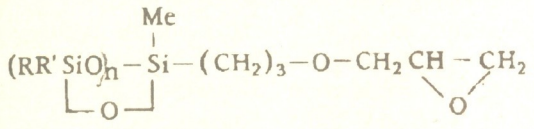
где $n=3$, $R=R'=Me$ (I); $n=2$, $R=Me$, $R'=Ph$ (II); $n=3$, $R=Me$, $R'=Ph$ (III);

Для получения органоциclosилоксанов, содержащих в молекуле две Si-H группировки, проводили частичный гидролиз метилдихлорсилана при температуре 40°C, а продукт реакции - 1,3-дихлор-1,3-диметилдисиоксан вводили в реакцию гетерофункциональной конденсации с вышеуказанными дигидроксидиорганосилоксанами. В результате реакции были синтезированы органоциclosилоксаны с двумя Si-H группировками в молекуле:



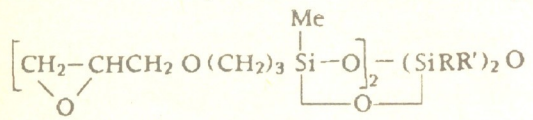
где $R=R'=Me$ (IV); $R=Me$, $R'=Ph$ (V);

Взаимодействием аллилглицидилового эфира с органоциclosилоксанами, содержащих в молекуле одну Si-H группировку, в присутствии раствора платинахлористоводородной кислоты в пропанол, в инертной среде, при температуре 60-80°C получены органоциclosилоксаны, содержащие в молекуле одну эпоксидную группу:



где $n=3$, $R=R'=Me$ (VI); $n=2$, $R=Me$, $R'=Ph$ (VII); $n=3$, $R=Me$, $R'=Ph$ (VIII);

А при взаимодействии аллилглицидилового эфира с циклосилоксанами IV и V получены диэпоксиды следующего строения:



где $R=R'=Me$ (IX); $R=Me$, $R'=Ph$ (X).

Характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Для изучения реакции гидросилирования аллилглицидилового эфира гидридоорганосилоксанами использовали метод газовой хроматографии. С этой целью была изучена реакция аллилглицидилового эфира с гептаметилциклотетрасилоксаном.

Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе марки ЛХМ-8 (хроматографическая колонка длиной 3 м, диаметром 4 мм, детектор активно-ионизационный, температура испарителя и детектора 250°C). Хроматографической фазой был использован OV-17. Реакцию проводили при температуре 60°C в среде растворителя (абсолютный бензол).



Некоторые физико-химические показатели синтезированных эпоксиорганосилоксанов

№	Т.кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено		Вычислено		Формула
				MR		MR		
VI	268–270 2 мм	1,4432	1,0343	100,8	11,05	101,79	10,85	Si ₄ C ₁₃ H ₃₂ O ₆
VII	240–245 1 мм	1,4553	1,0097	120,0	9,95	119,88	9,64	Si ₃ C ₂₁ H ₃₀ O ₅
VIII	100–104 10 ⁻² мм	1,4558	1,1208	158,2	7,82	158,99	7,39	Si ₄ C ₂₈ H ₃₈ O ₆
IX	127–129 10 ⁻² мм	1,4530	1,0809	123,0	17,91	123,68	17,34	Si ₄ C ₁₈ H ₄₀ O ₈
X	167–169 10 ⁻² мм	1,4472	1,0102	163,2	14,46	163,98	13,87	Si ₄ C ₂₈ H ₄₄ O ₈

По ходу реакции отбирали пробы, в которых определяли количество вошедших в реакцию исходных веществ. Расчеты проводили методом внутренней стандартизации. Внутренним стандартом был использован нонан.

Были сняты ИК спектры отобранных проб. По ходу реакции было замечено, что интенсивность полосы поглощения в области 2125 – 2130 см⁻¹, характерная для Si–H связи, уменьшается. Кроме того, наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1600–1680 см⁻¹, что характерно для С=C связи аллильной группировки. В продуктах реакции вышеуказанные полосы поглощения отсутствуют. Кроме того, отсутствуют полосы поглощения в области 3400–3600 см⁻¹, характерной для вторичных гидроксильных групп. Это подтверждает протекание только лишь реакции гидридного присоединения.

Можно сделать заключение, что в процессе гидросилилирования аллилглицидилового эфира гидридоорганосилоксанами реакция в основном протекает по механизму гидридного присоединения и при этом не наблюдается раскрытие эпоксидного кольца.

Экспериментальная часть

Соединения: 1,3-дихлотетраметилдисилоксан Т.кип. 138°С, %Cl–34, 60, n_D^{20} = 1,4050 [3], 1,5-дихлоргексаметилтрисилоксан Т. кип. 80°С 20 мм рт.ст., %Cl–25,60, n_D^{20} = 1,4070 [3], 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан Т.кип. 154–155°С/мм рт.ст., %Cl–21,64, n_D^{20} = 1,5719 [4], 1,3-дихлор-1,3,5-триметил 1,3,5-трифенилтрисилоксан Т.кип. 189°С/1мм, рт.ст., %Cl–15,40, n_D^{20} = 1,5370 [4], 1,3-дихлор-1,3-диметилдисилоксан Т.кип. 103°С, %Cl–40,48, %H(Si–H)=1,15 [5] были получены частичным гидролизом соответствующих органохлорсиланов по известным методикам.

Гептаметилциклотетрасилоксан получали в снабженной двумя капельными воронками, обратным холодильником и мешалкой четырех-

969359
34.01.05

горлой колбе, в которую помещали 120 мл абсолютного эфира (0,4 моля) пиридина. Из капельной воронки добавляли 48 г (0,2 моля) 1,5-дигидроксигексаметилтрисилоксана, а из другой - 23 г (0,2 моля) метилдихлорсилана, растворенные в 120 мл абсолютного эфира. После введения в реакционную среду всей массы взаимодействующих веществ, при постоянном перемешивании, реакцию при температуре 30°C продолжали в течение 5 часов. После охлаждения осадок отфильтровывали. Эфирный раствор промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили над безводным сульфатом натрия. Легколетучие продукты отгоняли под вакуумом (водоструйного насоса), остаток перегоняли. Т.кип. 165°C %H(Si-H)-0,36, n_D^{20} -1,3965, что соответствует литературным данным [5, V.6(3), P.556].

2,4,6-триметил-2,4-дифенилциклотрисилоксан получали аналогично. Т.кип. 160-162°C/1 мм рт.ст., %H(Si-H)-0,28, что соответствует литературным данным [5, V.8(3), P.511].

2,4,6,8-тетраметил-2,4,6-трифенилциклотетрасилоксан получали аналогично. Т.кип. 190-191°C/1 мм рт.ст., %H(Si-H)-0,20, n_D^{20} -1,5330, что соответствует литературным данным [5, V.8(3), P.664].

2,2,4,4,6,8-гексаметилциклотетрасилоксан получали аналогично. Т.кип. 154°C, %H(Si-H)-0,72, n_D^{20} -1,3920, что соответствует литературным данным [5, V.6(3b), P.1090].

2,4,6-тетраметил-2,4-дифенилциклотетрасилоксан получали аналогично. Т.кип. 139-153°C/1 мм рт.ст., %H(Si-H)-0,51, n_D^{20} -1,4905.

Глицидоксипропилгептаметилциклотетрасилоксан получали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой. В колбу помещали 27 г (0,1 моля) гептаметилциклотетрасилоксана и 0,05 мл 0,1 N раствора платинахлористоводородной кислоты в пропаноле. Из капельной воронки добавляли 12,5 г (0,11 моля) аллилглицидилового эфира. После прибавления капельную воронку заменяли на обратный холодильник и реакционную смесь нагревали при температуре 70-80°C в течение 3 часов, после чего отгоняли легколетучие соединения. Перегонкой получали глицидоксипропилгептаметилциклотетрасилоксан. Т.кип. 268-270°C/2 мм рт.ст., n_D^{20} -1,4432, содержание эпоксидных групп 10,56% (вычислено - 10,85%).

6-(глицидоксипропил)-2,4,6-триметил-2,4-дифенилциклотрисилоксан получали аналогично. Т.кип. 240-245°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} -1,4453, содержание эпоксидных групп 9,95% (вычислено - 9,64%).

8-(глицидоксипропил)-2,4,6,8-тетраметил-2,4,6-трифенилциклотетрасилоксан получали аналогично. Т.кип. 100-104°C/10⁻² мм рт.ст., n_D^{20} -1,4558, содержание эпоксидных групп 7,82% (вычислено - 7,39%).

6,8-бис(глицидоксипропил)-2,2,4,4,6,8-гексаметилциклотетрасилоксан получали аналогично. Т.кип. 127-129°C/10⁻² мм рт.ст., n_D^{20} -1,4530, содержание эпоксидных групп 17,91% (вычислено - 17,34%).

УДК 547.45

Р.А.ГАХОКИДZE, Н.Н.СИДАМОНИДZE, Р.О.ВАРДИАШВИЛИ,
 А.А.БЕГИАШВИЛИ, А.В.ТАБАТАДZE

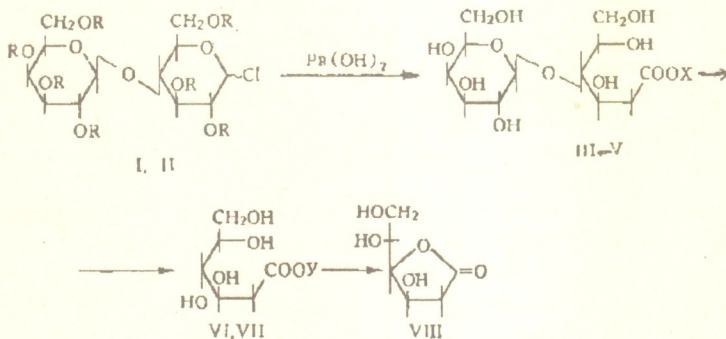
**КИСЛОТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ I-ХЛОР-ГЕПТА-О-ТОЗИЛ-
 И I-ХЛОР-ГЕПТА-О-МЕЗИЛ ЛАКТОЗЫ**

Как известно, дисахариды составляют промежуточную между моносахаридами и полисахаридами группу углеводов, которые сохраняют многие свойства мономерных сахаров и в то же время обладают рядом особенностей, характерных для полисахаридов.

В продолжение по исследованию окислительно-восстановительной перегруппировки углеводов и их производных, а также для выявления общих закономерностей влияния заместителей на направление реакции [1-5] представляло интерес изучить кислотное превращение эфиров олигосахаридов и сульфоновых кислот.

Целью данной работы явилось изучение превращения I-хлор-гепта-0-тозил- и I-хлор-гепта-0-мезил-лактозы. Исходные соединения синтезировали прямым тозилрованием [6] и мезилированием [7] лактозы. Получали хроматографически чистые продукты.

I-хлор-гепта-0-тозил-лактоза (I) и I-хлор-гепта-0-мезил-лактоза (II) под действием гидроксида свинца превращаются в свинцовую соль 4-0-(β-D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовой кислоты (III). Далее осаждением свинца сероводородом получена 4-0-(β-D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовая кислота (IV), которая была переведена в Са-соль 4-0-(β-D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовой кислоты (V). Гидролизом кислоты была получена 2-дезоксид-глюконовая кислота (VI), ее Са-соль (VII) и 1,4-лактон (VIII).



R = n - $CH_3C_6H_4SO_2$ (I), CH_3SO_2 (II), X = $Pb_{1/2}$ (III), H (IV), $Ca_{1/2}$ (V), Y = H (VI), $Ca_{1/2}$ (VII).

В ИК-спектре лактона наблюдается широкая полоса поглощения в области $3200-3500\text{ см}^{-1}$, характерное для гидроксильной группы.

Интенсивное поглощение в области 1715 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (VII) присутствует резонансный сигнал в области 38,1 м.д., характерный для 2-дезоксигрупп, а область 172,1 м.д. принадлежит карбонильной группе (рис.1).

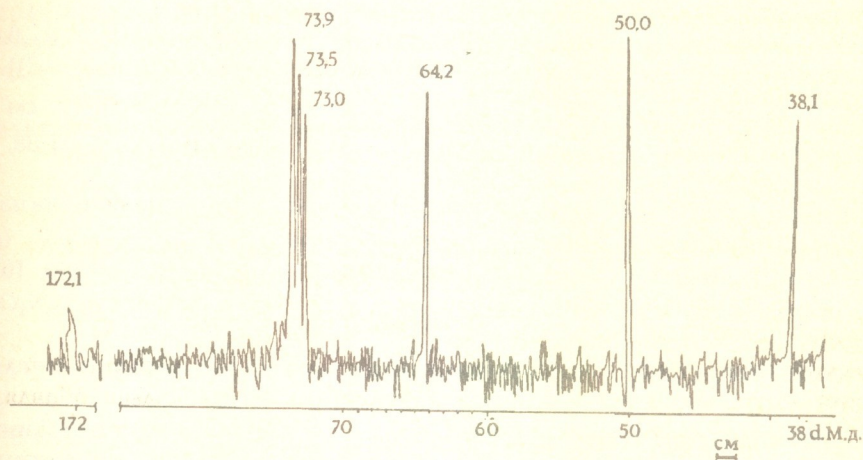


Рис.1. ЯМР ^{13}C спектр соединения (VII)

I-хлор-гепта-0-гозил-лактоза. Выход 43,7%. Т.пл. $90-91^\circ\text{C}$. R_f 0,62 (Бензол-этилацетат 10:5), $[\alpha]_D^{20} +68,0^\circ$ (с 0,56 хлороформ). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1370 ($-\text{O}-\text{SO}_2-$), 770, 1475, 1590 ($\text{C}-\text{H}$ аром), 1180, 1290, 980 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 635 ($\text{C}-\text{Cl}$). Найдено, %: С 51,42, Н 5,49, S 16,2, Cl 3,02. $\text{C}_{61}\text{H}_{63}\text{O}_{24}\text{S}_7\text{Cl}$. Вычислено, %: С 50,9, Н 4,38, S 15,5, Cl 3,46.

I-хлор-гепта-0-мезил-лактоза. Выход 62%. Т.пл. $110-112^\circ\text{C}$. R_f 0,49 (Бензол-этилацетат 10:5), $[\alpha]_D^{20} +108^\circ$ (с 0,63 хлороформ). (ν , см^{-1}): 1460 ($-\text{O}-\text{SO}_2-$), 970 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 635 ($\text{C}-\text{Cl}$). Найдено, %: С 25,19, Н 4,35, S 23,81, Cl 4,09. $\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{O}_{24}\text{S}_7\text{Cl}$. Вычислено, %: С 25,14, Н 3,86, S 24,71, Cl 3,92.

4-0-(β -D-галактопиранозил)-2-дезоксид-D-глюконовая кислота. К раствору 0,002 моля сульфонильного эфира (I) или (II) в 20 мл хлороформа прибавляли 100 мл воды и 0,003 моля свежесажженного гидроксида свинца. Реакцию проводили в атмосфере азота при сильном двухчасовом перемешивании при 25°C , 3 ч – при 60°C , 4 ч – при 80°C и 3 ч – на кипящей водяной бане [в случае соединения (I)] или 1 ч при 25°C , 3 ч при 60°C , 6 ч при 80°C и 3 ч при 95°C [в случае соединения (II)]. Раствор отделяли от осадка. Осадок промывали водой, эфиром; фильтрат упаривали до сиропообразного состояния, и нейтральные продукты реакции экстрагировали органическими растворителями (ацетоном, хлороформом). Оставшуюся массу растворяли в минимальном количестве воды, свинец осаждали сероводородом и полученную смесь после фильтрования упаривали в вакууме при возможно низкой температуре до удаления запаха сероводорода. После

добавления 25 мл воды и предварительного обесцвечивания активированным углем раствор пропускали через колонку с анионитом АВ-17 (ОН-форма), и кислоту вытесняли пропусканием 3%-ного раствора гидроксида натрия через колонку с отмытой смолой.

Для получения свободной кислоты фильтрат нагревали 2 ч с катионитом КУ-2 (Н-форма) при температуре 50°C и после фильтрования упаривали в вакууме. Получали хроматографически чистую 4- β -D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовую кислоту (IV) с выходом 54,9% [из соединения (I)] и 63% [из вещества (II)]. R_f 0,65 (этилэтилкетон-уксусная кислота-метанол 3:1:1) [из соединения (I)], и 0,68 [для соединения (II)]. $[\alpha]_D^{18} +16,3^\circ$ (с 0,36, вода). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3300–3500 (ОН), 1715 (C=O), 1160, 1020 (C–O–C). Найдено, %: С 41,88. Н 5,94. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Вычислено, %: С 42,11. Н 6,43.

При нагревании кислоты спиртовым раствором свежеперегнанного фенилгидразина получали фенилгидразид. Т.пл. 190–191°C (из этил-ацетата). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3500–3700 (ОН), 3330 (NH), 1590, 1610 (C=C аром), 590, 620 (C–H аром). Найдено, %: N 6,12. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Вычислено, %: N 6,46.

Кальциевая соль 4- β -D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовой кислоты. 0,2 г кислоты растворяли в 15 мл воды, добавляли 0,035 г углекислого кальция и нагревали 6 ч на кипящей водяной бане с обратным холодильником. После отделения избытка углекислого кальция раствор обесцвечивали активированным углем, выпаривали в вакууме (50°C) до сиропа и соль осаждали 96%-ным этанолом. Выделившиеся белые кристаллы промывали холодным этанолом и перекристаллизовывали из воды. Высушивали в вакуум-термостате (80°C). Выход 0,12 г (58%). $[\alpha]_D^{20} +88,5^\circ$ (с 0,51, вода). Найдено, %: Са 6,04 (комплексометрия). $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Ca}_{1/2}$. Вычислено, %: Са 5,54. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2800–3000 (ОН), 1010, 1050, 1140, 1650 (C–O–C), 1685 (C=O), 635 (O–Me).

Гидролиз кислоты. 0,3 г 4- β -D-галактопиранозил)-2-дезоксид-глюконовой кислоты добавляли к 18,5 мл 5%-ной серной кислоты и кипятили в течение 1 часа с обратным холодильником. Затем нейтрализовали углекислым кальцием. После отделения избытка углекислого кальция раствор обесцвечивали активированным углем, выпаривали в вакууме и соль осаждали 96%-ным этанолом. Перекристаллизовывали из воды, высушивали в вакуум-термостате. $[\alpha]_D^{20} 5,42^\circ$ (с 0,4 вода). Найдено, %: Са 10,16 (комплексометрия). $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Ca}_{1/2}$. Вычислено, %: Са 10,05. ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) 172,1 (C-1), 38,1 (C-2), 73,9 (C-3), 73,5 (C-4), 73,0 (C-5), 64,2 (C-6).

Для получения 2-дезоксид-глюконовой кислоты Са-соль нагревали 2 ч с катионитом КУ-2 (Н-форма) при температуре 50°C и после фильтрования упаривали в вакууме. Т.пл. 141–142°C. $[\alpha]_D^{20} +4,02^\circ$ (с 0,32, вода). По литературным данным [4]: Т.пл. 144–145°C. $[\alpha]_D^{20} +4,82^\circ$ (с 0,12, вода). Нагреванием 0,45 г кислоты в вакуум-термостате при 80–90°C в течение 2 часов получали 2-дезоксид-глюконо-1,4-лактон. Выход 0,362 г



(82,3%). Т.пл. 91-92°C. $[\alpha]_D^{20} +67,8^\circ$ (с 0,54, вода). По литературным данным [4]: Т.пл. 92-94°C. $[\alpha]_D^{20} 66,6^\circ$ (с 0,28, вода). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3200-3500 (ОН), 1715 (C=O), 1080, 1190, (C-O-C). Найдено, %: С 44,62. Н 6,20. С₆H₁₀O₅. Вычислено, %: С 44,44, Н 6,17.

Оптическое вращение определено на универсальном сахариметре СУ-3. ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Чистоту полученных соединений определяли методом ТСХ. Хроматографию на бумаге Ватман I проводили нисходящим методом. Кислоты обнаруживали, используя щелочной раствор нитрата серебра. ЯМР ¹³С спектр снят на приборе "Bruker WM-250".

Тбилисский государственный университет
им. И.Джавахишвили

Поступило 12.04.1993

რ.ბახოკიძე, ნ.სიდამონიძე, რ.ვარდიანიშვილი, ლ.ბეგიაშვილი, ლ.ტაბატაძე

1-ქლორ-ჰეპტა-0-ტოზილ- და 1-ქლორ-ჰეპტა-0-მეზილ ლაქტოზის მუავური გარდაქმნა

რეზიუმე

1-ქლორ-ჰეპტა-0-ტოზილ- და 1-ქლორ-ჰეპტა-0-მეზილ ლაქტოზა ტყვიის ჰიდროქსიდის მოქმედებით განიცდის მჟავურ იზომერიზაციას, რის შედეგად წარმოიქმნება 4-0-(β-D-გალაქტოპირანოზილ)-2-დეზოქსი-D-გლუკონის მჟავა. მიღებულია ამ მჟავას შესაბამისი წარმოებულები.

R.GAKHOKIDZE, N.SIDAMONIDZE, R.VARDIASHVILI, L.BEGIASHVILI,
L.TABATADZE

ACIDIC TRANSFORMATION OF I-CHLORO-HEPTA-0-TOSYL- AND I-CHLORO-HEPTA-0-MESYL- LACTOSES

Summary

Heating in the presence of lead hydroxide leads to the transformation of I-chloro-hepta-O-tosyl- and I-chloro-hepta-O-mesyl-lactoses into 4-0-(β-D-galactopyrano-syl)-2-deoxy-D-gluconic acid. The corresponding derivatives of this acid have also been obtained.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Гахокидзе Р.А.* Доклады АН СССР, 1989, т.304, N 2, 360-363.
2. *Гахокидзе Р.А.* Успехи химии, 1980, т.49, вып. 3, 420-448.
3. *Гахокидзе Р.А.* Доклады АН СССР, 1982, т.26, 625-627.
4. *Гахокидзе Р.А., Сидамонидзе Н.Н.* ЖОХ, 1986, т.22, вып.4, 876-877.
5. *Гахокидзе Р.А., Сидамонидзе Н.Н.* ЖОХ, 1986, т.46, вып.2, 487-488.
6. *Sharma N.K., Norulat I.H.* Bull. Soc.Chim.Belg. 96,N5,1987,391-398.
7. *Helferich B., Gnuchtel A.* Ber, 1938, v.71, 712-718.

შპს 547.623547. 424

ბ.პაპავა, ე.გაგაუშვილი, ი.აფხაზავა, ნ.მაისურაძე ნ.დოხოტურიშვილი, შ.პაპავა

ნოვოგორანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი მემორული დიოლების და მათ ბაზაზე კოლიშრეთანების სინთეზი და კვლევა

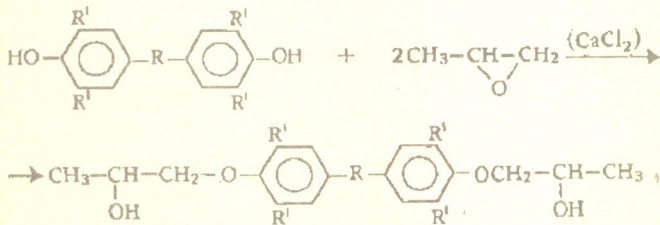
ხაზოვანი პოლიურეთანები, რომელთა მისაღებად ჩვეულებრივ გამოიყენებიან ალიფატური დიოლები, ხასიათდებიან ორგანულ გამხსნელებში ცუდი ხსნადობით და დაბალი თბომედეგობით [1].

აღნიშნული ნაკლოვანებების აღმოფხვრის მიზნით მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ პოლიურეთანების მისაღებად გამოყენებული ყოფილიყო ნორბორანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი დიოლები. აღნიშნული დიოლები მიიღებიან შესაბამისი ბისფენოლებისა და მათი ფენილჩანაცვლებულების ოქსიპროპილირების გზით.

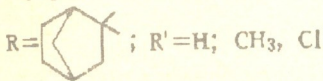
პროპილენის ოქსიდის ასიმეტრიული აგებულების გამო ოქსიპროპილირების რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს ორი სხვადასხვა მიმართულებით. საბოლოო პროდუქტის სტრუქტურას განსაზღვრავს ის, თუ უპირატესად რომელი ნახშირბადატომი განიცდის ნუკლეოფილის იერიშს. თავის მხრივ ნუკლეოფილის იერიშის მიმართულება დამოკიდებულია რეაქციაში მონაწილე კატალიზატორის ბუნებაზე.

როცა ავტორების მიერ დადგენილია, რომ როგორც ალიფატური სპირტების, ასევე ფენოლების პროპილენის ოქსიდთან ურთიერთქმედების ძირითად პროდუქტს, ტუტე კატალიზატორის თანაობისას, წარმოადგენენ მეორეული სპირტები [2,3].

ბისფენოლებთან რეაქცია შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის მიხედვით:



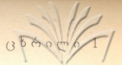
სადაც



შესწავლილია რეაქციის მიმდინარეობაზე ტემპერატურის, რეაქციის ხანგრძლივობის, პროპილენის ოქსიდისა და ბისფენოლის მოლური თანაფარდობის გავლენა. დადგენილია მეორეული დიოლების მიღების ოპტიმალური პირობები: რეაქციის ტემპერატურა 120°, ხანგრძლივობა 6 საათი, ბისფენოლისა და პროპილენის ოქსიდის მოლური თანაფარდობა 1:2,5. კატალიზატორად გამოიყენება CaCl₂.

შესწავლილია მიღებული დიოლების აღნაგობა ინფრაწითელი სპექტრალური ანალიზის მეთოდის გამოყენებით. დადგენილია დიოლებში მარტივი ეთერული ბმების (1230-1270 სმ⁻¹) და ჰიდროქსილის ჯგუფების არსებობა (3500-3600 სმ⁻¹).

1-ლ ცხრილში მოცემულია დიოლების თვისებები. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, დიოლების ელემენტური შედგენილობა, მოლეკულური მასა და ჰიდ-



საქართველოს
 მეცნიერებათა
 აკადემია

ნორბორნანის ტიპის ჯგუფების შემცველი მეორეული დიოლების თვისებები

დიოლის სტრუქტურული და ბრეტოფორმულა	ლოლის ტემპერატურა კაპილარში, °C	OH, %		მოლეკულური მასა		ელემენტური შედგენილობა						გამოსავლი, %
		გამოთვლილი	მიღებული ვერლების მეთ.	გამოთვლილი	მიღებული ებულიოსკოპური მეთოდ.	გამოთვლილი			მიღებული			
						C	H	Cl/N	C	H	Cl/N	
 $C_{25}H_{32}O_4$	68-69	8,58	8,40	396	400	75-75	8,08	—	75,90	8,10	—	90
 $C_{27}H_{36}O_4$	65-66	8,01	8,40	424	436	76,41	8,49	—	76,70	8,00	—	85
 $C_{25}H_{30}O_4Cl_2$	66-67	7,31	8,00	465	470	64,51	6,45	15,26	64,60	6,00	16,00	70
 $C_{25}H_{28}O_4Cl_4$	59-60	6,36	6,10	534	490	56,17	5,24	26,59	56-40	5,30	27,00	60



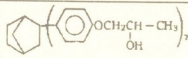
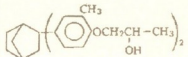
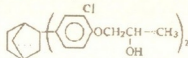
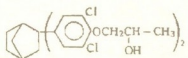
ნორბორნანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი მეორეული დიოლების და სხვადასხვა დიიზოციანატების მიღებული პოლიურეთანების ელემენტური შედგენილება

საწყისი მონომერები		პოლიურეთანის ელემენტური შემადგენლობა, %							
დიოლი	დიიზოციანატი	გამოთვლილი				მიღებული			
		C	H	N/O	Cl	C	H	N/O	Cl
		70,21	7,80	4,96/1702	—	70,00	7,36	4,40/18,24	—
"		71,57	6,66	4,91/16,84	—	71,60	6,40	4,44/17,56	—
"		74,30	6,50	4,33/1486	—	74,60	6,20	4,00/15,2	—
		70,94	8,10	4,72/1621	—	70,40	7,90	4,60/17,10	—
"		72,24	7,02	4,68/16,05	—	72,40	6,60	4,50/16,50	—
"		74,77	6,82	4,15/14,24	—	74,60	6,70	4,00/14,70	—



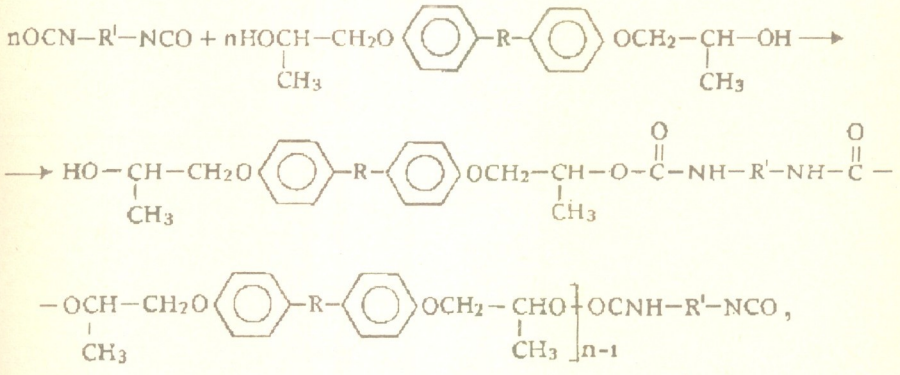
	OCN (CH ₂) ₆ NCO	62,55	6,63	4,42/16,16	11,21	62,60	7,00	4,00/15,60	10,80
"		63,84	5,63	4,38/15,02	11,11	63,70	6,00	3,70/14,90	11,70
"	CH ₂ () ₂	63,13	5,59	3,91/13,42	9,93	67,20	5,80	3,30/12,90	10,80
	OCN (CH ₂) ₆ NCO	56,41	5,69	3,98/13,67	20,22	56,00	5,30	3,70/14,20	20,80
"		57,62	4,80	3,95/13,55	20,05	57,20	4,50	3,60/13,70	21,00
"	CH ₂ () ₂	61,22	4,84	3,57/12,24	18,11	61,60	4,44	3,10/11,86	19,00

ნორბორნანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი მეორეული დიოლების ბაზაზე მიღებული პოლიურეთანების თვისებები

დიოლების სტრუქტურა	პოლიურეთანების თვისებები								
	1,6-ჰექსამეთილენდიოციანატი			2,4-ტოლუილენდიოციანატი			4,4-დიფენილმეთანდიოციანატი		
	η დაცვ., დლ/გ, ქლორო- ფორმში, 20 ⁰	გარბი- ლების ტემპერა- ტურა, °C	პოლიმე- რის გა- მოსავა- ლი, %	η დაცვ., დლ/გ, ქლორო- ფორმში, 20 ⁰	გარბი- ლების ტემპერა- ტურა, °C	პოლიმერის გამოსავა- ლი, %	η დაცვ., დლ/გ, ქლორო- ფორმში, 20 ⁰	გარბი- ლების ტემპერა- ტურა, °C	პოლიმერის გამოსავა- ლი, %
	0,30	85-105	60	0,65	155-200	95	0,75	165-218	90
	0,35	80-90	65	0,60	135-180	95	0,45	140-190	90
	0,30	70-83	55	0,45	140-170	80	0,55	150-195	65
	0,50	71-85	60	0,35	155-175	55	0,40	155-185	60

როქსილის რიცხვი კარგ დამთხვევაშია თეორიულად გამოთვლილ მაჩვენებლებთან მიღებული დიოლებისა და სხვადასხვა დიიზოციანატების საფუძველზე სინთეზირებული და შესწავლილია პოლიურეთანები.

პოლიურეთანების სინთეზი მიმდინარეობს მიგრაციული პოლიმერიზაციით შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც R¹ - არის იზოციანატის მოლეკულის ნარჩენი, R - კარდული ჯგუფი.

მე-2 ცხრილში მოცემულია პოლიმერების ელემენტური შედგენილობა. როგორც ცხრილიდან ჩანს, ანალიზის შედეგები კარგ დამთხვევაშია თეორიულად გამოთვლილ მნიშვნელობებთან.

მე-3 ცხრილში მოცემულია მიღებული პოლიმერების თვისებები. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ისინი ხასიათდებიან მაღალი თერმული მაჩვენებლებით. დიოლის მოლეკულაში მეთილის ჯგუფის არსებობა რამდენადმე დაბლა წევს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურას, თუმცა იგი მაინც ინარჩუნებს მაღალ მაჩვენებელს. დიოლის მოლეკულაში ქლორის არსებობა ზრდის პოლიმერის ცეცხლმდეგობას, თუმცა თბომედეგობა რამდენადმე მცირდება.

დიიზოციანატის სტრუქტურა ასევე ახდენს გავლენას პოლიმერის თბომედეგობაზე. ასე მაგალითად, თუ ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებლის შემცველი დიოლის და 1,6-ჰექსამეტილენდიიზოციანატის ბაზაზე მიღებული პოლიურეთანის გარბილების ტემპერატურა 85-105°-ის ინტერვალშია, არომატული დიიზოციანატის, მაგალითად 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის, ან 4,4'-დიფენილმეთანდიიზოციანატისა და ამავე დიოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერის გარბილების ტემპერატურა შესაბამისად 155-200° და 165-218°-ის ინტერვალშია.

ნორბორნანის ტიპის კარდული ჩამნაცვლებლების მახასიათებელ თვისებებს წარმოადგენს მათი არაკოპლანარული მოცულობითი სტრუქტურა, რის გამოც მათ საფუძველზე მიღებული პოლიმერები ხასიათდებიან ამორფული სტრუქტურით და შესაბამისად კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში.

პოლიმერების ქლოროფორმში კონცენტრირებული ხსნარიდან მიღებულია მტკიცე გამჭვირვალე აფსკები. მე-4 ცხრილში მოცემულია 2,2-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორანილიდენის და 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის და 4,4'-დიფენილმეთანდიიზოციანატის საფუძველზე მიღებული პოლიმერული აფსკის მექანიკური და დიელექტრული მაჩვენებლები.

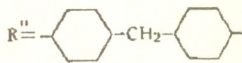
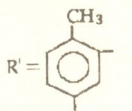
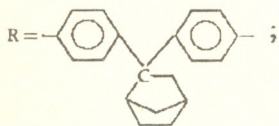


ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ისინი ხასიათდებიან მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრული მაჩვენებლებით.

ცხრილი 4

2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის, 1,4'-დიფენილმეთანდიიზოციანატის საფუძველზე მიღებული პოლიურეთანის ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრული მაჩვენებლები

პოლიურეთანის ელემენტური რგოლი	სიმტკიცის ზღვარი გაქიშვისას, კგძ/სმ ²	ρ_v , ომი/სმ	ტგბ, 10 ⁶ ჰერცი	დიელექტრული განვლადობა, 10 ⁶ ჰერცი	განტარებლობითი დაძაბულობა, კგ/მმ
$\cdots - O - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{HN} - \text{R}' - \text{NH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] - \text{OCH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R} -$ $- \text{OCH}_2 - \text{CHO} - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] - \cdots$ $\text{CH}_3 \quad n-1$	750	$6,2 \cdot 10^{15}$	0,003	3,2	35
$\cdots - O - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{HN} - \text{R}'' - \text{NH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] - \text{OCH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R} -$ $- \text{OCH}_2 - \text{CHO} - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] - \cdots$ $\text{CH}_3 \quad n-1$	700	$6,5 \cdot 10^{15}$	0,025	2,9	37



ამგვარად 2,2¹-(2-ნორბორნილიდენ)დიფენოლის და მისი ფენილწარმოებულების ოქსიპროპილირების გზით ტუტე კატალიზატორის თანაობისას განხორციელებულია მეორეული დიოლების სინთეზი. დადგენილია დიოლების მიღების ოპტიმალური პირობები და შესწავლილია მათი აგებულება და თვისებები.

მიღებული დიოლებისა და სხვადასხვა აგებულების დიიზოციანატების საფუძველზე სინთეზირებულია პოლიურეთანები. შესწავლილია მათი თვისებები და დადგენილია, რომ აღნიშნული პოლიურეთანები ხასიათდებიან გაზრდილი სითბომდევლობით და კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში. ქლოროფორმის ხსნარიდან მიღებული აპკები ხასიათდებიან მაღალი მექანიკური და დიელექტრული თვისებებით.

ექსპერიმენტული ნაწილი

2,2-ბის-(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენის სინთეზი

ჰერმეტიულად დახურულ ჭურჭელში ვათავსებთ 1 მოლ 2,2¹-(4-ნორბორნილიდენ)დიფენოლს, ვამატებთ 2,5 მოლ პროპილენის ოქსიდს და ბისფენოლის მიმართ 1% ტუტე კატალიზატორს (CaCl₂). რეაქციას ვატარებთ 6 საათის განმავლობაში ზეთის აბაზანაზე 120°-ის პირობებში, მუდმივი მორევით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ გამოყოფილ მოყვითალო-მოთეთრო ფერის ნალექს ვრეცხავთ გამოხდილი წყლით უარყოფით ტუტე რეაქტიამდე. ნალექს რამდენჯერმე ვაკრისტალეზთ აცეტონის ხსნარიდან. მიღებულ პროდუქტს ვაშრობთ ვაკუუმ-საშრობ კარადაში 60-70°-ზე 5-6 საათის განმავლობაში.



პოლიურეთანის სინთეზი 2,2-ბის-(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ნორბორნილიდენის $(C_{25}H_{32}O_4)$ და 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის ბაზაზე

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარეველა, ქლორ-კალციუმის მილი და თერმომეტრი, ვათავსებთ დიოლისა და დიიზოციანატის ექვი-მოლეკულურ რაოდენობას. რეაქციას ვატარებთ ქლორბენზოლის არეში; ხსნარის კონცენტრაცია დიიზოციანატის მიმართ 1 მოლ/ლ რეაქციის ტემპერატურა - 60-80° - 3 საათი, 130° - 4 საათი.

წარმოქმნილ პოლიმერს ვხსნით ქლოროფორმში და ვლექავთ ეთილის ეთერში. გამოყოფილ პოლიმერს ვფილტრავთ, ვრეცხავთ გამობდილი წყლით, აცეტონით და ეთილის ეთერით. პოლიმერს ვაშრობთ ვაკუუმ-საშრობ კარადაში 70°-ზე 5 საათის განმავლობაში.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური
და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 09.06.1992

Ш.ПАПАВА, Е.Ш.ГАВАШЕЛИДЗЕ, Н.А.МАЙСУРАДЗЕ,
Н.С.ДОХТУРИШВИЛИ, И.И.АБХАЗАВА, Ш.Р.ПАПАВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ДИОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ
КАРДОВЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА И
ПОЛИУРЕТАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Резюме

С целью расширения круга исходных диоловых компонентов для получения полиуретанов, осуществлен синтез вторичных диолов, содержащих заместители ноборнаноного типа, путем оксипропилирования соответствующих бисфенолов. Показано, что в присутствии щелочного катализатора продуктами реакции являются диолы со вторичными гидроксильными группами. Установлены оптимальные условия синтеза и охарактеризованы полученные диолы. На основе полученных диолов и различных диизоцианатов осуществлен синтез полиуретанов и исследованы их свойства.

G.PAPAVA, E.GAVASHELIDZE, I.APKHAZAVA, N.MAISURADZE,
N.DOKHTURISHVILI, SH.PAPAVA

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SECONDARY DIOLS CONTAINING
NORBORNANE TYPE CARD GROUP AND POLYURETHANE ON THEIR
BASIS**

Summary

The synthesis of secondary diols, containing norbornane type card group by oxypropylation of corresponding bisphenols has been carried out.

The optimum conditions for the synthesis are established and the obtained diols characterized.

The synthesis of polyurethanes was carried out on the basis of these diols and different diisocyanates.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

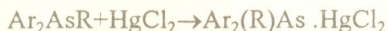
1. Саундерс К.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
2. Sexton A.Y., Britton B.M. J Americ.Chem.Society, 1948, 70, 11, 3606.
3. პაპავა გ., აფხაზავა ი., გავაშელიძე ე., მაისურაძე ნ., დობტურიშვილი ნ. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, 17, 27.

УДК 546.19:547.42

Р.Д.ГИГАУРИ, М.Ш.РУСИЯ, З.И.МАЧАИДЗЕ, Т.Э.МАЧАЛАДЗЕ,
К.П.ГИОРГАДЗЕ**КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ (II) С НЕКОТОРЫМИ
ТРЕТИЧНЫМИ АРСИНАМИ**

Реакционная способность триалкил(арил)арсинов обусловлена, в основном, наличием $4S^2$ -неподеленных пар электронов атома мышьяка, придающих им донорные свойства. При взаимодействии с электрофильными реагентами, например, с алкилгалогенидами третичные арсины подвергаются четвертизации по механизму S_N2 , образуя соли арсония [1]. Образование четвертой связи можно рассматривать как координацию несвязывающей электронной пары мышьяка (III)-нуклеофильного центра с кислотой Льюиса, в результате чего центральный атом приобретает формальный положительный заряд [2]. В сущности такой же процесс протекает и при взаимодействии триалкил(арил)арсинов с солями, где они выходят в качестве лигандов. Так, из-за наличия неподеленной пары электронов центрального атома у третичных арсинов обнаруживается ярко выраженная тенденция к образованию комплексных кристаллических соединений с галогенидами металлов, в особенности с солями переходных элементов. В литературе [3,4] неоднократно было высказано мнение, что эти комплексные соли можно использовать для идентификации или косвенного анализа самих лигандов.

Ранее [5] нами было показано, что несимметричные третичные арсины типа Ar_2AsR , где $Ar = \alpha-C_{10}H_7$, $o-CH_3C_6H_4$ или $n-C_2H_5C_6H_4$, а $R = \text{алкил}$ и меняется в широких пределах, с хлоридом ртути (II) образуют продукты присоединения:



С целью расширения данных о химическом поведении третичных арсинов разного состава, как лигандов, в настоящей работе было исследовано взаимодействие триалкил(арил)арсинов с галогенидами ртути (II). В результате получена важная информация о составе-свойствах исследуемых объектов.

Как оказалось, симметричные триалкиларсины не образуют с хлоридом ртути (II) кристаллических продуктов присоединения:

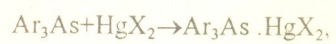


где $R = n-C_3H_7$, изо- C_5H_{11} или C_7H_{15} .

Реакция проводилась в эфирном растворе при комнатной температуре. После длительного отстаивания (20-30 дней) из реакционной массы на дне реактора выделяются бесцветные

маслообразные вещества, которые не переосаждаются в органических растворителях (бензол, этиловый спирт, толуол, н-октан и их смеси с разными соотношениями) и не перекристаллизуются. Была предпринята попытка — установить химический состав полученных маслообразных продуктов без выделения их в химически чистом виде, однако и это не оказалось лёгким: при обработке продуктов взаимодействия с целью их очистки резко меняется соотношение между лигандом и комплексообразователем.

Кристаллические продукты присоединения получают взаимодействием галогенидов ртути (II) и симметричными триариларсинами:



где $Ar = C_6H_5$ или $M-CH_2C_6H_4$, а $X = Cl$ или Br .

Реакция присоединения протекает и при взаимодействии хлорида и бромидов ртути (II) с диарилалкиларсинами в эфирном растворе:

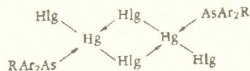


Исследование проводилось при различных концентрациях и соотношениях: исходных реагентов, при нагревании или на холоду в разных органических растворителях (третичные арсины в воде не растворяются). Выяснилось, что изменение количественного соотношения между реагирующими веществами в довольно широких пределах (до 1:4 и наоборот), как правило, не влияет на химический состав полученных продуктов: во всех случаях имеет место образование аддукта состава 1:1. Об идентичности синтезированных соединений можно судить и потому, что смешение проб, полученных при различных количественных соотношениях, не изменяет температуры плавления. Наилучшие результаты достигаются при применении абсолютного диэтилового эфира в качестве растворителя. Что касается концентрации исходных соединений, оказалось, что при применении разбавленных эфирных растворов реакция иногда протекает довольно медленно (1-2 месяца). Поэтому на основе многочисленных экспериментальных данных была разработана следующая методика получения целевых продуктов: комплексные соединения осаждаются взаимодействием насыщенных эфирных растворов галогенидов ртути(II) с соответствующими третичными арсинами в молярном соотношении 1:1 при комнатной температуре.

Все синтезированные соединения, некоторые физико-химические константы которых приведены в табл.1, представляют собой кристаллические вещества белого цвета, устойчивые на воздухе и при хранении. Как видно из данных таблицы, выходы комплексов галогенидов ртути (II) с триариларсинами значительно меньше, чем с соответствующими алкилпроизводными, причём скорость образования аддукта трифениларсина с хлоридом и бромидом ртути (II) превышает скорость образования продуктов присоединения три-м-толиларсина. Этот факт объясняется, по-видимому, стерическим фактором и электроотрицательностью заместителя (метилового радикала) в м-положении у бензольного кольца. Следует, однако, отметить, что $(M-CH_2C_6H_4)_3As \cdot HgX_2$ является более крупно-кристаллическим, чем все остальные синтезированные соединения (влияние скорости реакции).



Комплексы галогенидов ртути (II) с третичными арсинами



Ar	R	Hlg	Т.пл., °С	Молярная электропроводн. в диметилформамиде, 25°С ($\nu=1000$ $\Lambda/\text{МОЛЬ} \cdot \text{СМ}^{-1} \cdot \text{СМ}^2$ МОЛЬ ⁻¹)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					As	Hlg		As	Hlg
M-CH ₃ C ₆ H ₄	M-CH ₃ C ₆ H ₄	Cl	173-174	24,6	11,70	11,85	C ₂₁ H ₂₁ AsCl ₂ Hg	12,09	11,46
M-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	Cl	137-139	25,7	13,15	13,84	C ₁₆ H ₁₉ AsCl ₂ Hg	13,44	12,72
M-CH ₃ C ₆ H ₄	изо-C ₄ H ₉	Cl	143-144	25,4	12,45	12,12	C ₁₈ H ₂₃ AsCl ₂ Hg	12,79	12,00
C ₆ H ₅	Н.-C ₄ H ₉	Cl	122-123	23,1	13,40	12,72	C ₁₆ H ₁₉ AsCl ₂ Hg	13,44	12,72
C ₆ H ₅	изо-C ₃ H ₇	Cl	150-152	28,4	13,28	13,40	C ₁₅ H ₁₇ AsCl ₂ Hg	13,79	13,05
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	209-210	22,6	11,17	23,99	C ₁₈ H ₁₅ AsCl ₂ Hg	11,24	23,98
M-CH ₃ C ₆ H ₄	M-CH ₃ C ₆ H ₅	Br	164-165	25,4	10,20	22,33	C ₂₁ H ₂₁ AsCl ₂ Hg	10,57	22,57
M-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	Br	131-139	27,7	11,49	24,72	C ₁₆ H ₁₉ AsCl ₂ Hg	11,59	24,73
C ₆ H ₅	Н.-C ₄ H ₉	Br	147-148	22,4	11,23	24,31	C ₁₆ H ₁₉ AsCl ₂ Hg	11,59	24,73
M-CH ₃ C ₆ H ₄	изо-C ₄ H ₉	Br	145-147	26,9	10,82	24,66	C ₁₈ H ₂₃ AsCl ₂ Hg	11,11	24,70
C ₆ H ₅	изо-C ₃ H ₇	Br	158-159	29,5	11,39	25,42	C ₁₅ H ₁₇ AsCl ₂ Hg	11,84	25,27



Как известно [6], в водном растворе (и тем более в органических растворителях) галогениды ртути (II) крайне слабо ионизированы: концентрация ионов Hg^{2+} в насыщенном растворе, например, сулемы, не превышает 10^{-8} М/л. Это означает, что последний не принадлежит к электролитам ($\alpha_{HgCl_2} < \alpha_{H_2O}$), и если $HgCl_2$ подвергается электролитической диссоциации, то она должна заканчиваться, в основном, на первой стадии:



Основываясь на этом факте, присоединение триарил- и диарилалкиларсинов к галогенидам ртути (II) можно было рассматривать как четвертизацию арсина по нуклеофильному механизму:

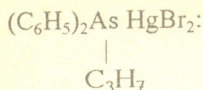


в результате чего образовались бы катионные комплексы. Однако такому выводу противоречат данные их физико-химического анализа.

Из существующего ряда методов установления координационных формул синтезированных комплексных соединений, как известно [7], наиболее простым и широко применяемым является определение ионности по молярной электрической проводимости (μ) разбавленных растворов. Для соединений, содержащих комплексный ион и однозарядные катионы или анионы, имеет место вполне определенное соотношение между числом ионов и электропроводимостью. Поскольку синтезированные комплексы не растворяются в воде, их электропроводность была определена в растворе диметилформамида. На основании найденных молярных электрических проводимостей (см. табл.1) можно заключить, что исследуемые соединения не являются электролитами. Так, μ двуионных комплексных соединений в диметилформамиде колеблется в пределах $60-90 \text{ см}^2 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мол}^{-1}$ [8], тогда как в нашем случае она не превышает 30. Это, со своей стороны, даёт основание заключить, что синтезированные соединения нельзя рассматривать как соли арсония.

С целью более глубокого исследования и, следовательно, установления строения синтезированных соединений были сняты их ИК-спектры поглощения. Волновые числа максимумов полос поглощения даются ниже:

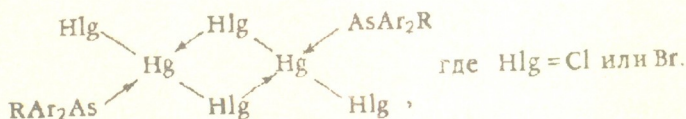
$(m-CH_3C_6H_4)_2As \cdot HgCl_2$	415; 440; 530; 620; 725; 785;
	840; 875; 895; 950; 980; 1005;
изо- C_4H_9	1020; 1040; 1110; 1140; 1180;
	1230; 1270; 1320; 1380; 1475;
	1605
$(C_6H_5)_2As \cdot HgCl_2$	410; 425; 465; 470; 655; 695;
	720; 740; 755; 770; 825; 870; 990;
н.- C_4H_9	915; 945; 1005; 1020; 1025; 1100;
	1200; 1320; 1380; 1470-80.
$(CH_3C_6H_4)_2As \cdot HgBr_2$	410; 440; 535; 695; 720-730;
	775; 840-15; 1000; 1060; 1110;
изо- C_4H_9	1130; 1180; 1230; 1320; 1390;
	1475; 1605.



410-20; 460; 485; 575; 695; 745; 825; 875; 1005; 1015; 1095; 1130; 1160; 1190; 1230; 1310; 1390; 1480

Анализ ИК-спектров синтезированных соединений показал, что в них исчезают полосы поглощения в области 560-580 см^{-1} (кроме изопропилпроизводных), соответствующие связям As-C_{алиф.} в исходных арсинах, и взамен появляются полосы поглощения при $\sim 620 \text{ см}^{-1}$, характерные для As-C_{алиф.} связей при sp^3 -гибридизации атома мышьяка.

Ссылаясь на результаты исследования молярной электрической проводимости и ИК-спектроскопии, можно полагать, что исследуемые соединения являются димерными мостиковыми комплексами типа:



К такому же выводу приходят и авторы исследования [9,10].

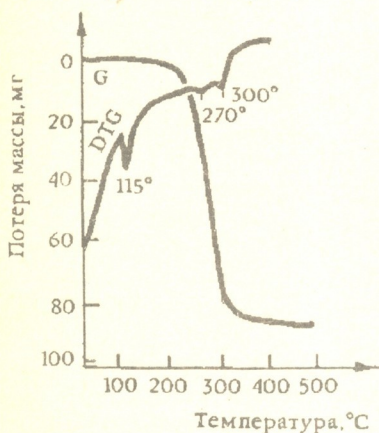


Рис. 1. Дериwатограмма комплекса бромида ртути (II) с дифенил-*n*-бутиларсином

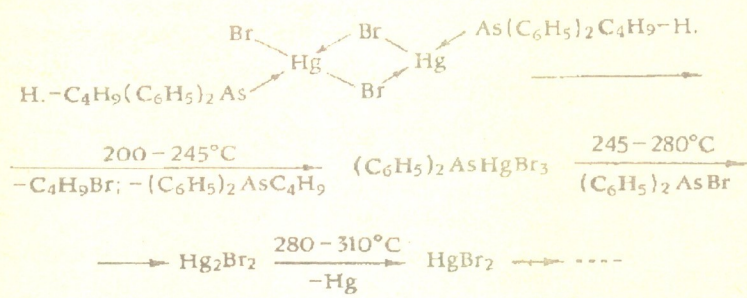
С целью получения данных о термостабильности синтезированных комплексов было проведено их термогравиметрическое исследование. Заранее следует подчеркнуть, что термолитиз всех исследуемых комплексов протекает почти однотипно. Это не удивительно, так как состав и строение синтезированных соединений похожи друг на друга. Дело осложняло то, что температуры возгонки лигандов не очень отличаются от температур разложения галогенидов ртути (II). И тем не менее, удалось установить общие закономерности в их поведении при термолитизе. В качестве примера на рис. 1 приведена дериватограмма комплекса бромида ртути (II) с дифенил-*n*-бутиларсином.

Как видно из приведенной дериватограммы, термическое разложение исследуемых веществ носит многоступенчатый характер и включает три эндо- и один экзоэффект. Первый эндоэффект замечается при температуре 110-115°C, что не сопровождается потерей массы. Поскольку эта температура не совпадает с температурой плавления комплекса (147-148°C), можно полагать, что при этом протекает внутримолекулярная перегруппировка составных радикалов или других фрагментов "молекулы". Потеря массы начинается с 200°C и продолжается до 400-450°C. Убыль массы с 200° до 245° составляет 31,0%. Этому соответствует отделение молекул бутилбромида C_4HgBr и дифенилбутиларсина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_4\text{H}_9$ (32,6%), хотя

эндоэффект не замечается. Второй эндоэффект в температурном интервале 245-280°C, с максимумом при 270°C, интерпретируется как результат потери одной молекулы дифенилбромарсина (потеря массы-36,0%, теоретически-35,5%). Последующий экзоэффект, по-видимому, вызван перестройкой структуры "молекулы" остатка вследствие удаления дифенилбромарсина. И, наконец, третий эндоэффект в температурном интервале 290-310°C с максимумом на 300°C соответствует потере одного моля ртути Hg₂Br₂ (практическая потеря массы 31,7%, теоретическая-35,6%).

Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ позволяет заключить, что в интервале 200-310°C происходит процесс отщепления всех органических соединений, а также части комплексообразователя. Процесс должен быть эндотермическим.

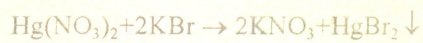
Принимая во внимание вышеизложенное, термическое разложение исследуемого комплекса можно представить по следующей схеме:



Таким образом, показано, что взаимодействием триарил-и диарилалкиларсинов с галогенидами ртути (II) в эфирном растворе получают димерные мостиковые комплексы.

Исследования в этом направлении продолжаются.

Лиганды—триарил—и диарилалкиларсины были синтезированы по методике [11]. Для синтеза комплексных соединений хлорид ртути был использован марки "хч", а бромид ртути (II) был получен и очищен реакцией обмена [12]:



Удельную электропроводность диметилформаидных растворов измеряли при 25°C на кондуктометре марки "Импульс" с классом точности ±1,5%. Постоянство температуры поддерживали с точностью ±0,5°C на водяном термостате. Электропроводность каждого раствора измеряли несколько раз до получения совпадающих результатов. Полученные данные по молярной электропроводности изученных комплексов представлены в табл.1.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в области 400-3000 см⁻¹ для исследуемых образцов в виде эмульсии в вазелиновом масле между пластинками из KBr.

Термографические исследования проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей, обеспечивающем одновременное



получение четырёх термических кривых, описывающих связанные с нагреванием изучаемых образцов. Запись дериватограмм проводилась в течение 1-2 часа при чувствительности ДТГ-1/5, ДТА-1/10. Эталонном служил оксид алюминия, а скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Комплекс хлорида ртути (II) с три-м-толилларсина. К насыщенному раствору 2,0 г хлорида ртути (II) добавляют эфирный раствор 2,56 г три-м-толилларсина и оставляют при комнатной температуре. На другой день высушенное белое кристаллическое вещество отфильтровывают, несколько раз промывают на фильтре сухим эфиром и сушат до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора и парафином. Получают 3,6 г (79,4%) продукта присоединения с т.пл. 173-174°C.

Таким же путём были синтезированы и другие комплексы галогенидов ртути (II) с третичными арсинами (см. табл. 1 и 2).

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 04.11.1993

რ.გიბაშვილი, მ.რუსია, ზ.მაჩაიძე, თ.მაჩალაძე, ჰ.გიორგაძე

ვერცხლისწყლის (II) ჰალოგენიდების კოორდინაციული ნივთიერების მისაღებად არსინთან

რეზიუმე

შესწავლილია დიეთილის ეთერის არეში ვერცხლისწყლის (II) ჰალოგენიდების ურთიერთქმედება ზოგიერთ, როგორც სიმეტრიულ ისე არასიმეტრიულ, მესამად არსინთან. ნაჩვენებია, რომ ამ დროს კრისტალური ნივთიერებების სახით დაილექება დიმერული ბოგირული კომპლექსები შედგენილობით



სადაც R=C₆H₅, მ-CH₃C₆H₄, C₂H₅, იზო-C₃H₇, ნ.-C₄H₉ ან იზო-C₄H₉; Ar=C₆H₅ ან მ-CH₃C₆H₄; Hlg=Cl ან Br. სინთეზირებულ ნივთიერებათა შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა, დადგენილია ი.წ. სპექტრებისა და მოლური ელექტროგამტარობის შესწავლით. დერივატოგრაფიული მეთოდით გამოკვლეულია საკვლე ნაერთთა ქცევა მაღალ ტემპერატურებზე. მოწოდებულია მათი თერმოდინამიკის სააღბათო სქემა.

Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов

Для реакции взяты							Получены		
Ar ₂ AsR				HgHlg ₂			Ar ₂ AsR·HgHlg ₂		
Ar	R	г	моль	Hlg	г	моль	г	%	моль
M-CH ₃ C ₆ H ₄	M-CH ₃ C ₆ H ₄	2,56	0,0074	Cl	2,0	0,0074	3,62	79,4	0,0058
M-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	2,60	0,0091	Cl	2,47	0,0091	4,50	82,8	0,0081
M-CH ₃ C ₆ H ₄	изо-C ₄ H ₉	3,54	0,0112	Cl	3,07	0,0113	5,79	87,6	0,0099
C ₆ H ₅	н.-C ₄ H ₉	3,47	0,0121	Cl	3,30	0,0121	6,21	91,7	0,0113
C ₆ H ₅	изо-C ₃ H ₇	2,0	0,0074	Cl	2,0	0,0074	3,71	92,8	0,0068
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,69	0,0055	Br	2,0	0,0055	2,56	69,4	0,0038
M-CH ₃ C ₆ H ₄	M-CH ₃ C ₆ H ₄	1,93	0,0055	Br	2,0	0,0055	2,09	53,2	0,0029
M-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	3,0	0,0109	Br	3,79	0,0109	6,06	89,2	0,0094
C ₆ H ₅	н.-C ₄ H ₉	2,4	0,0084	Br	3,03	0,0084	4,47	82,3	0,0069
M-CH ₃ C ₆ H ₄	изо-C ₄ H ₉	3,0	0,0096	Br	3,45	0,0096	5,07	78,6	0,0075
C ₆ H ₅	изо-C ₃ H ₇	3,0	0,0110	Br	3,98	0,0110	5,80	83,1	0,0092

COMPLEXES OF MERCURIC HALOGENIDES WITH SOME TERTIARY ARSINES

Summary

In the medium of diethyl ether the interaction of mercuric halogenides with some symmetric as well as some assymmetric tertiary arsines was studied. It was shown, that in this case dimeric bridging complexes are precipitated as crystalline compounds.

The content and structure of the synthesized compounds were established by studying IR-spectra and molar conductivity. The behaviour of these compounds at high temperature was investigated by derivatographic method. The most probable scheme of their thermolysis was proposed.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Гигаури Р.Д., Чачава Г.Н., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, 1976, т. 46, вып.8, 1830-1832.
2. Салем Л. Электроны в химических реакциях, М.: Мир, 1985. 348 с.
3. Абалонин Б.Е., Гатлов Ю.Ф., Василенко Г.И. ЖОХ, 1976, т.46, 813.
4. Гигаури Р.Д., Тицишвили З.А., Инджия М.А., Гургенидзе Н.И., Чернокальский Б.Д. ЖОХ, 1980, т.50, 2514.
5. Инджия М.А., Гигаури Р.Д., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М., Гвилава Д.Е. Сообщ. АН ГССР, 1976, т.82, №1, 81-84.
6. Неницеску К. Общая химия, М.: Мир, 1968, 704.
7. Глинка Н.Л. Общая химия, Л.: Химия, 1983, 565-566.
8. Peyronel J., Malavasi W., Pignedoli A. Spectrochim. Acta, 1982, A38, 10, p.1069.
9. Olson D.C., Bjerrum Acta I. Chem. Scand., 1966, 20, 143. С.А. 64, 16712.
10. Школьников Л.М., Парай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М., Заводник В.Е., Бельский В.К., Подлога Я. Коорд. химия, 1980, 6, 1281.
11. Гигаури Р.Д., Инджия М.А., Чернокальский Б.Д., Чачава Г.Н. ЖОХ, 1978, т.86, вып.4, 809.
12. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, т.4, 1985, 1144.

УДК 632.936.2

З.Г.ЧРЕЛАШВИЛИ, М.В.МАВРОВ, А.В.ДОЛИДЗЕ, А.П.ВОРОНКОВ,
Э.П.СЕРЕБРЯКОВ

СИНТЕЗ 7E, 9Z-ДОДЕКАДИЕНИЛ-1-АЦЕТАТА, ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА *LOBESIA BOTRANA SCHIFF*

Половой феромон европейской листовертки *Lobesia botrana Schiff* (Lepidoptera Tortricidae) - 7E, 9Z-додекадиенил-1-ацетат (ДДАс, 1) - экологически безвредное средство защиты виноградной лозы. Более 20 способов синтеза этого феромона, опубликованных с момента его выделения и идентификации [1,2], говорят об устойчивом интересе к нему в нашей стране и за рубежом (см.обзоры [3-5]).

Синтетические подходы к E, Z -диенорвым феромонам, основанные на применении фосфорорганических соединений [5-12], органоборанов [13-15] или комплексов переходных металлов [16-21], разработаны достаточно хорошо. Использование ацетиленовых интермедиатов в синтезе стереохимически чистых сопряженных диенов в последние 3-5 лет особенно возросло, что привело к появлению нескольких новых способов их получения [22-26].

Несмотря на обилие методов синтеза диена (1), последний остается малодоступным соединением, имеющим относительно высокую стоимость его производства. Известные методы синтеза достаточно трудоемки в технологическом отношении они включают либо препаративно малодоступные реагенты, либо невоспроизводимые в увеличенном масштабе методики.

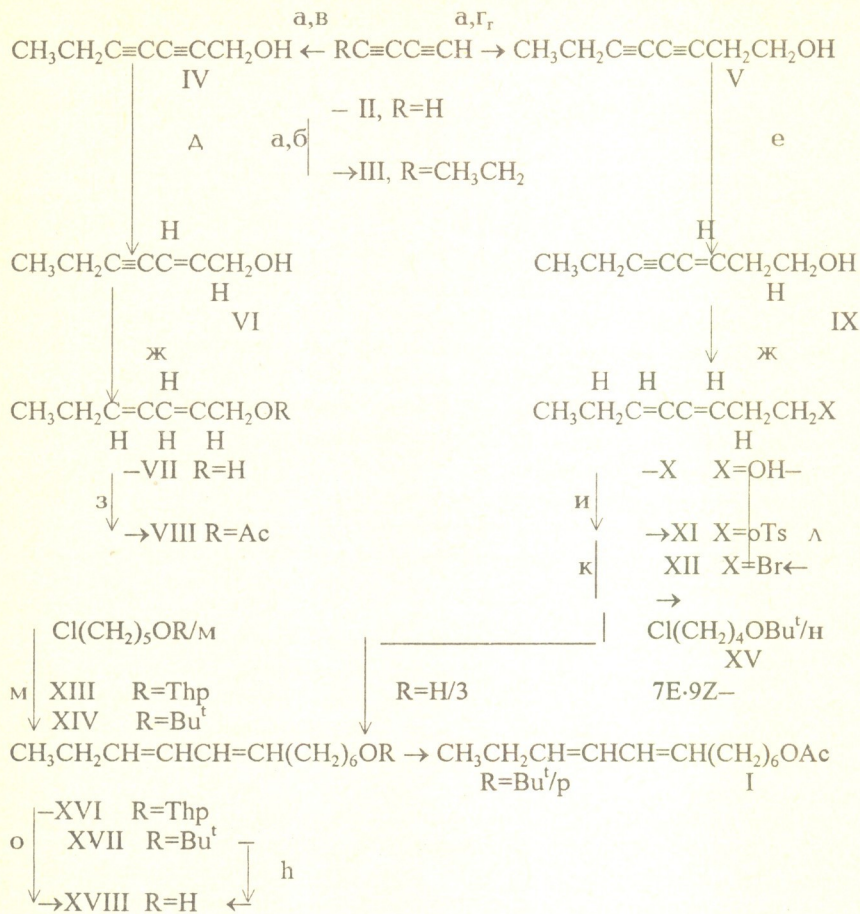
Имея своей задачей получение значительных количеств ДДАс, мы предприняли оптимизацию химических схем синтеза ключевых интермедиатов для получения феромона (см.схему). Исходным соединением для этого был избран 1,3-бутадиин (II) -кубовый остаток от очистки пирролизного ацетилена (10-12% диацетилена в водно-аммиачной среде), подвергаемый сжиганию. Синтезы E,Z-диенов, типа (1) из диена (II) не нашли широкого применения и описаны лишь в общих чертах [27].

Синтез диацетиленовых производных (IV) и (V) осуществляли из диена (II) последовательным алкилированием йодистым этилом и гидроксид-алкилированием действием параформа или этиленоксида [28]. Очень неудобны в технологическом плане 1,3 - диины. Диацетилен и промежуточный 1,3-гексадиин (III) оказалось возможным использовать без их очистки перегонкой, сопровождающейся потерями вследствие их высокой лабильности.

Для оптимизации условий проведения этих стадий мы изучили несколько вариантов алкилирования: с помощью амидов натрия и лития в жидком аммиаке, в присутствии сильноосновного анионита АВ-17-8П в ОН-форме или через реактив Иоцича. При этом в синтез спиртов (IV) и (V) внесен ряд изменений методического характера, позволивших устойчиво получать эти продукты из 1,3-бутадиина с выходом в пределах



12-18% (на две стадии) (на схеме указаны наиболее оптимальные реагенты).



Реагенты

a: Li/ж. NH₃; б: EtI/DMCO; в: CH₂O/DMCO; г: CH₂CH₂/DMCO;

д: LiAlH₄/Et₂O; е: LiAlH₄/ТГФ; ж: Zn (Cu)/i – PrOH;

з: Ac₂O–DMAP/Et₂O; и: TsCl, Py; к: NaBr/Me₂CO;

л: CBr₄–Ph₃P/CH₂Cl₂; м: Mg/ТГФ_{затем} CuI; н: Mg/Et₂O_{затем} CuCN·LiCl

о: MeOH/TsOH; п: EtOH/H₂SO₄; р: Ac₂O–FeCl₃.

Ключевой этап синтеза состоит в построении углеводородной цепи феромона. Наиболее часто для этой цели используют метод кросс-сочетания электрофилов с органокупратами [29]. В качестве углеводородных фрагментов ДДАс нами были использованы E,Z- диеновые алильный ацетат (VIII) и гомоалильный бромид (XII). Указанные соединения были легко получены стандартными путями, включающими (а) региоселективное транс-восстановление ближайшей к гидроксилу тройной связи посредством LiAlH₄ [30]; (б) цис-восстановление тройной

связи в сопряженных единицах (VI) и (IX), где наилучшие результаты получены с избытком активированного Zn, приготовленного по [31], в изопропиловом спирте при температуре 60-80°; (в) последующая функционализация образующихся (VII), (X) и (XI). Полученные производные после очистки хроматографией на SiO₂ оказались стереохимически чистыми (не менее 96% соответствующего E,Z - изомера по данным капиллярной ГЖХ и ПМР-спектра).

Для получения ДДАс на основе магнийорганических соединений в реакцию вводили о-замещенные ω-хлоргидрины в виде тетрагидропиранильных (XIII) или трет-бутиловых эфиров (XIV) и (XV). Сочетание ацетата (VIII) с реактивом Гриньяра из (XIII) (в соотношении 1:3), активированным CuI, позволило получить целевой продукт (XVI) с выходом 35-60%. Однако этот способ не обеспечивал стабильно воспроизводимых результатов, по-видимому, за счет трудно контролируемой при образовании гриньяровского реагента реакции Вюрца*.

Более эффективно происходит взаимодействие ацетата (VIII) с трет-бутоксизамещенным магнийхлоридом (XIVa). В этом случае вследствие стабильности реагента (XIVa) выходы целевого продукта (XVII) в зависимости от влияния растворителя, температуры, времени реакции и природы катализатора колеблются от 50 до 80%.

Поскольку существенного различия в результатах реакции для смеси тетрагидрофуран-эфир и для чистого тетрагидрофурана не наблюдалось, то для простоты проведения кросс-сочетания использовали эфирный раствор реактива Гриньяра (XIVa) и тетрагидрофуран в качестве растворителя для ацетата (VIII).

Взаимодействие аллильного ацетата (VIII) в обоих случаях под действием CuI как катализатора протекает нестереоспецифично, приводя к образованию (7E,9Z) - и 7E,9E-изомеров эфиров (XVI) и (XVII) (данные ГЖХ и ПМР - спектроскопии) в соотношении ~3:1.

Другой, более селективный путь синтеза этого эфира (XVII) (>92% 7E,9Z-изомера) также основан на использовании органокупратного метода. В этом случае гомоаллильный бромид (XII) в присутствии солей CuCN-LiCl как катализатора сочетается с полученным из (XV) реактивом Гриньяра (с выходом до 70%). Это более удобный и определенный подход к E,Z - ненасыщенным диолефинам с контролируемой и, прежде всего, однозначной конфигурацией.

Превращение эфиров (XVI) и (XVII) в целевой диен (I) гладко протекает стандартными путями через соответствующий спирт (XVIII) или в случае трет-бутилового эфира (XVII) - одностадийно, в мягких условиях катализа FeCl₃ при действии уксусного ангидрида.

В результате проведенной работы предложен препаративно более целесообразный метод синтеза ДДАс, исходя из доступного сырья - ди-ацетилена. Это позволяет осуществить широкие испытания, направленные на практическое применение этого феромона.

* В литературе также отмечаются разноречивые сведения об его образовании, вплоть до неудовлетворительных (см., напр., [31]).



7E,9Z-დოდეკადიენილ-1-აცეტატის, *LOBESIA BOTRANA SCHIFF* სასქესო ფერომონის სინთეზი

რეზიუმე

ვერობული ყურძნის ქიის - *Lobesia Botrana Schiff* (*Lepidoptera, Tortricidae*) სასქესო ფერომონის 7E,9Z დოდეკადიენილ-1-აცეტატი წარმოადგენს ვენახის დაცვის ეკოლოგიურად უსაფრთხო საშუალებას. ამ ფერომონის გამოყოფისა და იდენტიფიკაციის შემდეგ შემუშავებულია მისი სინთეზის ოცზე მეტი მეთოდი, რაც ამ საკითხისადმი მდგრადი ინტერესის მაჩვენებელია. მიუხედავად ამ დიენის სინთეზის მეთოდების სიმრავლისა, ის მაინც რჩება ძნელადხელმისაწვდომ ნაერთად, რომელსაც აქვს შედარებით ძვირადღირებული წარმოება. სინთეზის ცნობილი მეთოდები საკმაოდ შრომატევადია ტექნოლოგიურად, შეიცავენ ან ძნელადხელმისაწვდომ რეაგენტებს ანდა ისეთ მეთოდიკებს, რომელთა გადიდებულ მასშტაბში გამოყენება შეუძლებელია.

ვინაიდან დავისახეთ ამოცანად ფერომონის მნიშვნელოვანი რაოდენობების მიღება, პირველყოვლისა ჩატარდა მისი სინთეზის ძირითადი ინტერმედიატების მიღების ქიმიური სქემების ოპტიმიზაცია. ჩატარებული სამუშაოების შედეგად დამუშავებულია ფერომონის სინთეზის უფრო მეტად მიზანშეწონილი მეთოდი, ადვილად ხელმისაწვდომი ნედლეულის-დაცეტოილენის საფუძველზე.

7E,9Z -დოდეკადიენილ-1-აცეტატი მიღებულია ორ ვარიანტად 1,3 -ბუტადიინიდან ძირითადი შუალედური 2E, 4Z-ჰეპტადიენ-1-ილ- აცეტატისა და 3E, 5Z -ოქტადიენ-1-ილ-ბრომიდის გამოყენებით, რომლებიც დამუშავდა მესამეული-ბუტოქსიანაცვლებული ω -ქლორჰიდრინებისა შესაბამისი გრინიარის რეაქტივებით.

Z.CHRELASHVILI, M.MAVROV, A.DOLIDZE, A.VORONKOV, E.SEREBRJAkov
SYNTHESIS OF 7E,9Z-DODECADIENYL-ACETATE, A SEX PHEROMONE OF *LOBESIA BOTRANA SCHIFF*

Summary

7E,9Z-dodecadienyl-1 acetate was synthesized from 1,3-butadiene in 2 variants through the key inter mediate 2E,4Z-heptadien-1-yl-acetate and 3E,5Z - octadien-1-yl-bromide, coupling with the corresponding Grignard reagents of tert butoxisubstituted ω-chlorhydrins by organocuprate method. The suggested scheme of synthesis for the sex pheromone of *Lobesia Botrana* differs from that, of known methods mainly by optimization of obtaning of the key intermediates, easily obtained initial compounds and by the ability for a wide scale production.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Roelofs W., Kochansky T., Cardé R., Arn H., Ranscher S., Schweiz. Entomol. Ger., 1973, 46, 71-73.
2. Roelofs W., Kochansky T., Gardé R. Пат.США 3845108 (1974). РЖХ, 1975, 17, 0344П.
3. Henrick C.A., Tetrahedron, 1977, 35, 1845-1889.
4. Bestmann H.J., Vostrovsky O., Chem. Phys. Lipids, 1979, 24, 335-389.
5. Bestmann H.J., Vostrovsky O., Topics Curr. Chem., 1983, 109, 85.



6. *Ideses R., Klug T.G., Shani A., Gothilf S., Gurevitz E.* J.Chem.Ecol., 1982, 8, 195-200.
7. *Kulkarni S.M., Mamdapuz V.R., Chadna M.S.*, Ind. J.Chem., 1984, 23, 12, 1208-1210.
8. *Ando I., Kurotsu V., Kaija M., Ochiyama M.* Agric. Biol. Chem., 1985, 49, 1, 141-148.
9. *Ideses R., Shani A.* Tetrahedron, 1985, 45, 11, 3523-3534.
10. *Daradics L., Oprean I., Hodosar F.*, J.pract.Chem., 1987 B.329, 2, 277-282.
11. *Daradics L., Oprean I., Hodosar F., Serban N.* J.pract.Chem., 1987, B 329, 3, 457-461.
12. *Ковалев Б.Г.* Хеморецепция насекомых, Вильнюс: 1978, 3, 33-34.
13. *Negishi E., Abramovitch A.*, Tetrahedron Letters, 1977, 411-414.
14. *Rossi R., Carpita A., Quirici G.*, Tetrahedron, 1981, 37, 15, 2617-2623.
15. *Cassani G., Massardo P., Piccardi P.*, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 24, 2513-2516.
16. *Labovitz J.N., Henrick C.A., Corbin V.L.* Tetrahedron Letters, 1975, 48, 4209-42.
17. *Ratovelomanana V., Linstrumelle G.* Tetrahedron Letters, 1981, 22, 4, 315-318.
18. *Michelot D.*, Synthesis, 1983, 2, 130-134.
19. *Cardette M., Jarbi N., Alexakis A., Normant J.F.* Tetrahedron 1984, 40, 1, 4, 2741-2750.
20. *Descoins C., Lettere M., Linstrumelle J., Michelot D., Ratovelomanana V.* Syn. commun., 1984, 14, 8, 761-773.
21. *Cuvigny T., Hervedrpenhoat C., Julia M.*, Tetrahedron, 1987, 43, 5, 859-872.
22. *Kuroda S., Katsuki T., Yamaguchi M.* Tetrahedron Letters, 1987, 28, 7, 803-804.
23. *Alexakis A., Jachiet D.*, Tetrahedron Letters, 1988, 29, 2, 217-218.
24. *Alexakis A., Duffault J.M.* Tetrahedron Letters, 1988, 29, 48, 6243-6246.
25. *Fiandanese V., Marchese G., Naso F., Ronzini L., Rottumo D.*, Tetrahedron Letters, 1989, 30, 2, 243-246.
26. *Alexakis A., Jachiet D.*, Tetrahedron, 1989, 45, 2, 381-389.
27. *Хачатрян А.Х., Конькова С.Г., Джрагацян М.А.* Тез. докладов Всесоюзной конференции по химии природных низкомолекулярных биорегуляторов. Ереван, 1990, 51.
28. *Brandsma L.*, Preparative Acetylenic Chemistry, Amsterdam, 2 Ed., Elgvier, 1988, 51, 66.
29. *Posner J.H.*, An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents, N.Y.: John Wiley, 1980, 77, 91.
30. *Doolittle R.E.*, Synthesis, 1984, 9, p. 730-732.
31. *Маеорг У.Д.* Сб. Ученые записки ТГУ, Тарту, 1982, вып. 616, 50-54.
32. *Kindall A.A., Slessor K.N.* Can.J.Chem., 1983, 61, 6, 116-1168.

УДК 547.972

Н.П.ГУМБАРИДZE, Н.М.ТУРАБЕЛИДZE, М.Д.АЛАНИЯ, Э.П.КИПИАНИ

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА GERANIUM ФЛОРЫ ГРУЗИИ

Насчитывается около 55 видов растения рода *Geranium* L. (сем. Geraniaceae Y. St. Hill [1]). Некоторые его виды издавна применялись в разных отраслях народного хозяйства [2]. Так, например, отвары употребляются как ранозаживляющие средства при гнойных ранах, при переломе костей, для полоскания, при икоте, внутрь при кровяной моче и кровяном поносе у домашних животных [2]. Корни некоторых видов рода применяются для дубления, клубенки двух видов - *G. sanguineum* L, *G. rectum* Trautv. обладают тоническими свойствами [2,3]. Физиологическая активность их определяется присутствием в растениях дубильных веществ - производных эллаговой кислоты, витаминов С и Р, усиливающих окислительно-восстановительные процессы в организме. Кроме того, растения герани являются носителем красящих веществ. Цветки содержат краситель синего цвета, а корни и листья - черного [4].

В химическом отношении представители рода *Geranium* флоры Грузии недостаточно изучены.

Мы попытались исследовать флавоноидный состав пяти видов рода *Geranium* (таблица 1). Сырье для исследования было собрано во время цветения растения (май-июнь) в окрестностях г.Тбилиси.

На примере *G. psilostemon* ниже приводим описание исследования фенольных соединений.

500 г воздушно-сухого измельченного растения *G. psilostemon* экстрагировали 80%-ным этанолом (5 л). Из полученного экстракта спирт отгоняли, а водную жидкость (0.5 л) очищали хлороформом (0.4 л) для удаления липофильных и смолистых веществ. Из очищенной жидкости фенольные соединения извлекали этилацетатом, а затем - н-бутанолом. Сумму веществ выделяли из концентрированных этилацетатной и бутанольной вытяжек добавлением хлороформа и петролейного эфира соответственно. Выход суммы из бутанольной фракции составил в среднем 8-10% от воздушно-сухого веса сырья, а из этилацетатной фракции - 3-5%.

С помощью двумерной хроматографии на бумаге в системах н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2) (I) и 2%-ная уксусная кислота (II) в суммах экстрактивных веществ обнаружили не менее 15 веществ. Они отнесены к флавонолам, фенолокислотам и дубильным веществам гидролизуемого ряда. При этом этилацетатная фракция по своей доброкачественности (88%) превосходила бутанольную фракцию (86.4%).

Флавоноиды некоторых растений рода *Geranium* флоры Грузии

NN п/п	Название вещества	Суммарная формула	т.пл., °С	$[\alpha]_D$ в °-х	УФ- спектральн ые данные, Δ , нм	ИК-спектр. (вазелин) ν_{\max} , см^{-1}	Растение- источник
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Гиперин (кверцетин-3-0- β -D-галактопиранозид)	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	231-234	-71.5 с 0.05 пиразил-этанол (1:1)	362, 257	3300, 1650 1665, 1515	<i>G.psilostemon</i> Sdb. <i>G.ruprechtii</i> Woron.
2.	Рутин (кверцетин-3-0- β -рутинозид)	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	187-189	-11.5 с 0.07 метанол	360, 258	3450, 1650 1610, 1520	<i>G.psilostemon</i> Ldb. <i>G.robertianum</i> L.
3.	Кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаокси флавои)	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	303-306	-	370, 300 269	3385, 1665 1565, 1516	<i>G.sanguineum</i> L. <i>G.robertianum</i> L. <i>G.psilostemon</i> Ldb.
4.	Кверцетин-3-0- β -L-рамнофуранозид	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$	209-212	-	360, 265	3380, 1665 1560, 1520	<i>G.sanguineum</i> L. <i>G.psilostemon</i> Ldb.
5.	Кверцетин-3-0- α -L-арабофуранозид	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$	215-217	-	360, 260	3385, 1650 1560	<i>G.sanguineum</i> L. <i>G.psilostemon</i> Ldb.
6.	Кверцетин-3-0- β -D-глюкопиранозид	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	221-225	-80 с 0.1	370, 270	3380, 1670 1600, 1580 1520	<i>G.sanguineum</i> L.
7.	Никотифлорин (кемпферол-3-рутинозид)	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	204-207	-142.5 с 0.1	352, 266	3200, 1650 1580	<i>G.ibericum</i> L.
8.	Кемпферол (3,5,7,4'-тетраокси флавои)	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	274-278	-	367, 321 270, 250	3410, 3300 1650, 1540	<i>G.ibericum</i> L.



Для предварительного фракционирования фенолов испол-
 колоночную хроматографию на гелевом порошке. Колонку
 последовательно промывали эфиром, водой, чистым ацетоном и 60%-
 ным водным ацетоном. Получали эфирные, водные, ацетоновые и водно-
 ацетоновые фракции. Эфирная фракция содержит галовую кислоту,
 кристаллизирующуюся в виде белых игольчатых кристаллов. Водная
 фракция состояла, в основном, из 3-х веществ флавоноловой природы.
 Выход ее составил около 7%; ацетоновая фракция (порошок светло-
 кремового цвета) состояла из 3-х основных и 2-х минорных веществ. Из
 них два с раствором треххлористого железа давали синий цвет. Его
 таннидность составляла 79-81%, при выходе 47% от общей суммы
 полифенолов. Вещества, дающие синий цвет с раствором
 треххлористого железа, в основном, элюировались в водно-ацетоновой
 фракции и соответственно таннидность этой фракции достигала 90%, а
 доброкачественность - 95,2%; выход от общей суммы полифенолов
 составил ~40%.

Из этилацетатной фракции путем хроматографии на полиамидном
 сорбенте с использованием системы растворителей хлороформ-метанол
 (9:1, 8:2) были выделены 5 флавоноидов. Аналогичным образом были
 выделены флавоноиды из других видов. Физико-химические свойства
 изолированных веществ представлены в таблице 1.

Из исследованных видов всего выделено 8 различных флавоноидов (2
 агликона, 6 гликозидов), производные кверцетина и кемпферола [5].
 Углеводная часть гликозидов представлена D-галактозой, D-галактозой, L-
 арабинозой и L-рамнозой. Установление структуры проводилось на
 основании изучения физико-химических свойств исходных веществ и
 продуктов их химического превращения. Общий выход флавоноидов
 составлял около 5% в пересчете на в/с сырье.

Таким образом, установлено, что все изученные виды содержат
 дубильные вещества (10-11%) и флавоноиды (до 5%). Особенно
 обращают на себя внимание *G.psilostemon* и *G.ruprechtii* как по
 содержанию дубильных веществ, так и флавоноидов.

При наличии сырьевой базы они могут быть рекомендованы для
 получения этих двух групп природных соединений.

Кутаисский политехнический университет

Поступило 17.06.1993

ბ.ბუშბარიძე, ნ.ტუზაბელიძე, მ.ალანია, ე.ჟიჟინაძე

**საქართველოს ფლორის GERANIUM-ის გვარის ზოგიერთი სახეობის
 ფანოლური ნაერთები**

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოში მოზარდი *Geranium*-ის გვარის 5 სახეობა.
 დადგენილია, რომ ისინი მდიდარია მთრიმლავი (10-11%) და ფლავონოიდური (5%)
 ნაერთებით. გამოყოფილია 8 ფლავონოიდი, რომელიც იდენტიფიცირებულია
 როგორც ჰიპერინი, რუტინი, კვერცეტინი, კვერცეტინ-3-β-L რემონოფურანოზიდი,
 კვერცეტინ-3-α-L-არაბოფურანოზიდი, კვერცეტინ-3-β-D გლუკოპირანოზიდი,
 ნიკოტიფლორინი და კემპფეროლი.

FENOLIC COMPOUNDS FROM *GERANIUM* GROWING IN GEORGIA

Summary

5 species of *Geranium* genus growing in Georgia have been studied. They have proved to be rich in tannic (10-13%) and flavanoid compounds (5%). 8 flavanoids have been isolated and identified as hyperin, rutin, quercetin, quercetin-3- α -L arabofuranoside, quercetin-3- β -L glycopyranoside, nicotiflorin, cempferole and quercetin-3- β -D ramnofuranoside.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Флора СССР, М.-Л., изд. АН СССР, т.XIV, 1949, 3.
2. Мавлянов С.М., Исламбеков Ш.Ю., Каримджанов А.К., Исмаилов А.И., Гнатченко Е.В., Чеврениди С.Х. IV Всесоюзный симпозиум по фенольным соединениям. Секция II. Тез.докл., Ташкент, ФАИ, 1982, 49-50.
3. Мавлянов С.М., Исламбеков Ш.Ю., Каримджанов А.К. Химия природных соединений, 1984, 4, 534-535.
4. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Л., Наука, 1988, 37-47.
5. Гумбаридзе Н.П., Турабелидзе Н.М., Алания М.Д., Сопромадзе А.Н. Сообщения АН ГССР, 1990, т.139, 2, 305-307.
6. Гумбаридзе Н.П., Турабелидзе Н.М., Чохонелидзе В.А., Алания М.Д. Тезисы докл. III республиканской научно-технической конференции. Кутаиси, 1987, 11.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.5

В.Г.ЦИЦИШВИЛИ, Ц.М.ОКРОПИРИДZE, Н.И.ГОГОДZE, ДАНГ ТУЭТ ФЫОНГ

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ВЬЕТНАМА

Среди природных сорбентов различного минерального состава наибольший интерес представляют аморфные дисперсные кремнеземы и слоистые силикаты, представленные соответственно диатомитами и бентонитами. Основным породообразующим минералом в диатомитах является опал, в бентонитах – монтмориллонит.

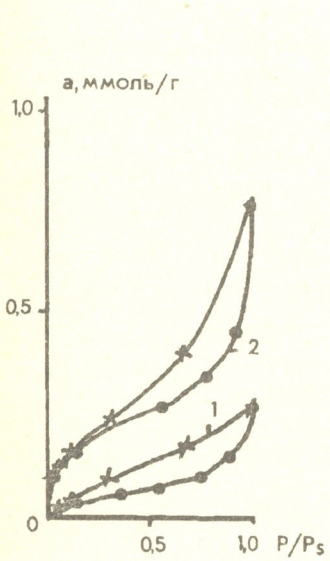


Рис.1. Изотермы адсорбции (.) и десорбции (x) паров бензола (20°) на образцах бентонитовой глины из Вьетнама: 1- природный, 2- промытый

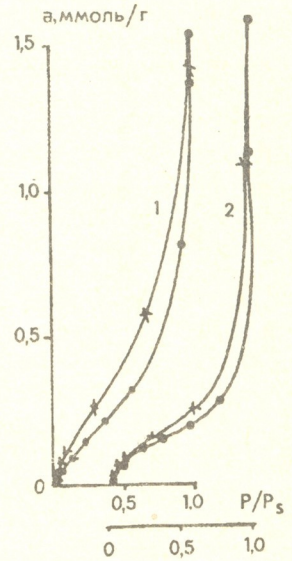


Рис. 2. Изотермы адсорбции (.) и десорбции (x) паров бензола (20°) на природных диатомитах из: 1- Вьетнама, 2- Республики Грузия

Основной структурный пакет монтмориллонита образован сочленением двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической, находящейся между ними [1].

Специфические свойства бентонитов: высокая набухаемость в воде, ионообменные и поглотительные свойства, каталитическая активность, моющая, эмульгирующая, клеящая, загущающая способность, чем и

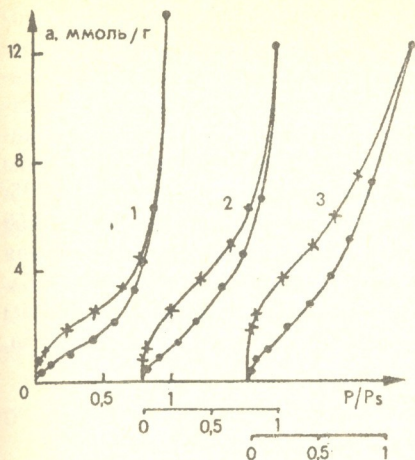


Рис.3. Изотермы адсорбции (•) и десорбции (x) паров воды (20°) на образцах бентонитовой глины: 1 - природный, 2 - промытый и на диатомите 3 - природный - из Вьетнама.

предопределяется их использование в качестве сорбентов, катализаторов, наполнителей и др.

Первичные частицы диатомита представляют собой ископаемые остатки кремниевых панцирей одноклеточных микроскопических водорослей диатомей, имеющих разнообразную форму. Высокое содержание активного аморфного кремнезема с одной стороны и малой объемной массы с другой, обуславливают возможность использования диатомитов в качестве адсорбентов, фильтровальных материалов, носителей катализаторов и ядохимикатов, наполнителей полимеров и др. [2].

С позиций технологии, экономики и экологии весьма актуально установление практической ценности природных минералов, в том числе глинистых сорбентов, пригодных для очистки воды, стоков и отходов с

одновременным извлечением загрязняющих компонентов с целью их дальнейшей утилизации.

Для характеристики физико-химических свойств бентонита и диатомита из Вьетнама, а также диатомита из Республики Грузия (для сравнения) было необходимо установить сорбционную способность этих природных минералов по парам бензола и воды.

Для эксперимента применялись бензол - криоскопический с показателем преломления $n_D^{20^0} = 1,5011$ и вода - дважды перегнанная.

Адсорбционные свойства изучались на кварцевых микровесах типа Мак-Бена в варианте, предложенном К.В.Чмутовым [3,4], при 20° в интервале относительных равновесных давлений 10^{-3} - 1. Образцы эвакуировались при 200° до достижения постоянной массы и остаточного давления 10^{-6} торр. Для опытов образцы измельчались и отсеивались фракции зерен 2 - 1 мм.

Результаты изучения адсорбции и десорбции паров бензола и воды исследуемых образцов приводятся в табл. 1 и на рис. 1 - 3.

Изотермы адсорбции паров бензола и воды первичного природного бентонита из Вьетнама и его модификации, полученной путем промывки, а также диатомитов (рис. 1 - 3) имеют S-образную форму с петлей гистерезиса, распространяющейся на всю область относительных давлений, характерной для сорбентов со смешанной структурой пор по классификации М.М.Дубинина [5]. Промывание несколько увеличивает адсорбционную способность природного бентонита.

При рассмотрении адсорбционных свойств монтмориллонитовых глин необходимо учитывать различия в механизмах адсорбции для ад-



сорбатов различной химической природы. Так углеводороды адсорбируются главным образом во внешнем адсорбционном пространстве, а молекулы воды и ряда других полярных веществ располагаются как во внешнем, так и во внутреннем адсорбционном пространстве. Принимая во внимание влияние обменных катионов на характер адсорбции паров воды и на ее структуру в межпакетном пространстве и то, что критический диаметр молекул воды мал (0,275-0,315 нм) по сравнению с критическим диаметром молекул бензола (0,58 нм), вполне объяснима и закономерна высокая адсорбционная способность бентонита и диатомита по парам воды (табл.1). Из табл. следует также, что разница между адсорбционными объемами по парам воды и парам бензола определяет объем адсорбционного пространства, связанный с набуханием глин.

Т а б л и ц а 1
 Величины адсорбции (V , $\text{см}^3/\text{г}$) паров бензола и воды (20°) при характерных давлениях на бентонитах и диатомитах

Адсорбент	Бензол	Вода
	V , $\text{см}^3/\text{г}$ при P/P_s	
	0,17	0,40
Бентонит природный, Вьетнам	0,003	0,027
Бентонит промытый, Вьетнам	0,017	0,040
Бентонит природный, Аскана	0,029	0,089
Бентонит природный, Арали	0,034	0,085
Бентонит природный, Гумбрин	0,032	-
Бентонит природный, Насакирали	0,041	0,110
Бентонит природный, Земо-Макванети	0,026	0,115
Диатомит природный, Вьетнам	0,014	0,050
Диатомит природный, Грузия	0,011	-

В табл. 1, наряду с данными величин сорбции образцов из Вьетнама при характерных относительных давлениях исследуемых паров, приведены для сравнения данные по адсорбции на диатомите и изученных нами ранее монтмориллонитовых глинах Республики Грузия [6-9]. Сопоставление этих величин показывает, что по сорбционной способности бентонит из Вьетнама как в естественном, так и в промытом виде уступает образцам бентонитов из Грузии. Адсорбция паров бензола при характерном равновесном относительном давлении ($P/P_s=0,17$) на диатомитах из Вьетнама и Грузии практически идентична.

3.ციციშვილი, ც.ოკროპირიძე, ნ.გოგოდზე, ღანბ ტუეტ ფიონგი
ვიეტნამის ბუნებრივი მინერალური ადსორბენტების სორბციული
თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია ვიეტნამის ბენტონიტური თიხისა და დიატომიტის სორბციული უნარი ბენზოლისა და წყლის ორთქლების მიმართ (20°) და შედარებულია საქართველოს რესპუბლიკის შესაბამის ნიმუშებთან.

დადგენილია, რომ გარეცხვით უმჯობესდება ვიეტნამის ბენტონიტური თიხის ადსორბციული უნარი, როგორც წყლის, ასევე ბენზოლის ორთქლის მიმართ, მაგრამ ის რამდენადმე ნაკლებია საქართველოს ბენტონიტური თიხების ადსორბციის უნართან შედარებით.

ვიეტნამისა და საქართველოს დიატომიტები ამჟღავნებენ პრაქტიკულად იდენტურ თვისებებს ბენზოლის ორთქლის მიმართ.

V. TSITSISHVILI, TS. OKROPIRIDZE, N. GOGODZE, DANG TUET PHIONG

THE SEPARATION CAPACITY OF NATURAL MINERAL ADSORBENTS OF VIETNAM

Summary

Sorption capacity of bentonite clays and diatomites of Vietnam towards benzene and water vapours (20°C) has been studied and the comparative analysis of the corresponding samples of Georgia has been carried out.

Adsorption capacity of the samples of bentonite clay from Vietnam yield to montmorillonite clays from Georgia, but it was established, that it can be improved by washing.

Diatomites of Georgia and those of Vietnam are practically identical towards benzene vapours.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Гримм Р.Е.* Минералогия глин, М.: ИЛ, 1959, 452 с.
2. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов, Тбилиси: Мецниереба, 1983, 266 с.
3. *Дубинин М.М., Чмутов К.В.* Физико-химические основы противогазового дела, Известия АН хим. защиты, 1939.
4. *Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н.* ДАН СССР, 92, 3, 1953.
5. *Цицишвили Г.В., Шуакришвили М.С., Барнабишвили Д.Н.* Природные сорбенты, М.: Наука, 1967, 45-55.
6. *Дубинин М.М.* Юбилейный сборник АН СССР, 1, 1947, 562.
7. *Барнабишвили Д.Н.* Труды Института химии им. П.Г. Меликишвили, 1962, 16, 99-109.
8. *Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н., Окropиридзе Ц.М.* Сообщ. АН ГССР, сер. хим., 1984, 115, 2, 301-304.
9. *ციციშვილი გ., ბარნაბიშვილი დ., ოქროპირიძე ც., საბელაშვილი შ. გოგოდენ., წიბაბაშვილი გ., ჩხაიძე ე.* საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, 1, 35-41.

УДК 543. 544

Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, Н.А.ОСИПОВА, Н.О.БУРКИАШВИЛИ
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ЗАКОНОМЕРНОСТЬ
УДЕРЖИВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография обладает широкими возможностями направленного изменения селективности разделения путём предварительного подбора состава подвижных фаз [1].

Ранее нами было исследовано [2,3] разделение низших насыщенных карбоновых кислот C_2-C_7 с использованием жидкостной хроматографии с разным составом подвижной фазы.

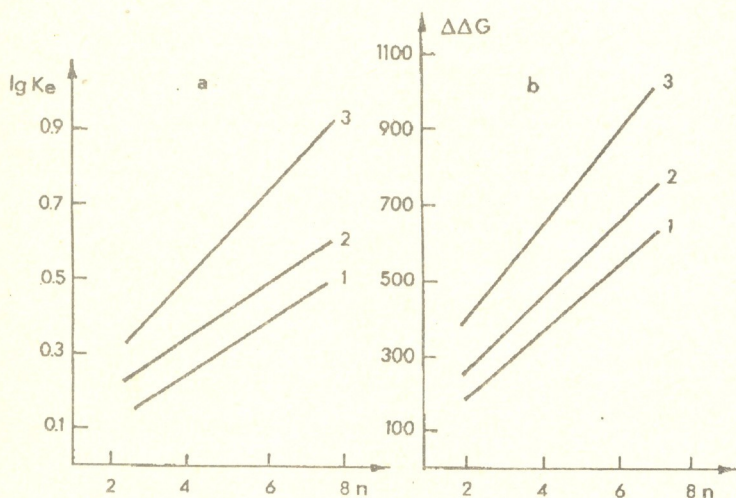


Рис.1. Зависимости логарифма коэффициента емкости $\lg K_e$ (а) и изменения свободной энергии $\Delta\Delta G$ (б) от общего количества атомов углерода в молекуле адсорбата (n) при различном содержании ацетонитрила в воде: 1 – 75, 2 – 65, 3 – 60.

Измерения выполнены на жидкостном хроматографе "Милихром 555" с УФ детектором (220 нм). Колонка длиной 64 мм и внутренним диаметром 2 мм была заполнена сорбентом Silosorb - C_{18} , с размером зёрен 4,8 мкм. Скорость потока - 50 мкл/мин. В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрил-вода и метанол-вода при разном процентном соотношении (75:25, 65:35, 60:40), т.е. постепенно увеличивалась полярность подвижной фазы. Время выхода несорбируемого компонента (t_0) определяли по времени выхода K_u , который не поглощается в УФ области.

Из литературных источников [1,4] известно, что удерживание веществ при разделении на неполярных адсорбентах с полярным элюентом определяется: во-первых, неспецифическим взаимодействием адсорбат-адсорбент и, во-вторых, специфическим взаимодействием адсорбат-элюент, что вызвано возникновением водородных связей между полярными функциональными группами молекул разделяемых веществ с полярными группами элюента.

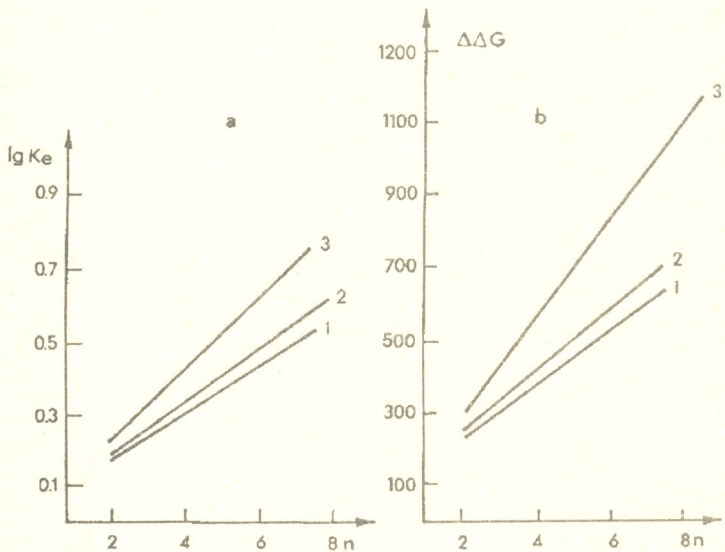


Рис.2. Зависимости логарифма коэффициента емкости $\lg K_e$ (а) и изменения свободной энергии $\Delta\Delta G$ (б) от общего количества атомов углерода в молекуле адсорбата (n) при различном содержании метанола в воде: 1 - 75, 2 - 65, 3 - 60.

В настоящей работе нами были рассчитаны величины коэффициентов ёмкости и изменение свободной энергии адсорбции [5,6] исследуемых компонентов.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости $\lg K_e$ и изменение свободной энергии адсорбции $\Delta\Delta G$ от числа атомов (n) углерода в молекуле. Зависимость $\lg K_e$ от числа атомов углерода носит прямолинейный характер, и удерживание возрастает с увеличением длины углеродной цепи.

В таблицах 1 и 2 приведены коэффициенты ёмкости и изменение свободной энергии адсорбции карбоновых кислот на колонке Silosorb - C_{18} при различном соотношении ацетонитрил - вода (табл. 1) и спирт - вода (табл. 2), а в табл.3 приведены полярности используемых подвижных фаз, рассчитанные по формуле $P'_{CM} = V_a P'_b + V_b P'_a$ [7].

Как видно из таблицы 3, полярность увеличивается с увеличением содержания воды в составе подвижной фазы.



Коэффициент ёмкости K_e и изменение свободной энергии $\Delta\Delta G$ карбоновых кислот на колонке 6,4x0,2 см с сорбентом Silosorb - C₁₈ при разном содержании ацетонитрила в смесях ацетонитрил - вода

Кислоты	K_e			$\Delta\Delta G$		
	75%	65%	60%	75%	65%	60%
Уксусная	1,31	1,89	2,08	158,28	307,6	429,3
Пропионовая	1,85	1,85	2,31	360,6	360,6	490,8
Масляная	1,85	2,23	3,07	360,6	470,1	657,5
Валериановая	2,32	2,54	4,07	488,2	546,4	822,8
Капроновая	2,38	3,09	5,69	508,3	661,3	1019,2
Энантовая	2,93	3,77	8,92	630,1	777,9	1282,7

Т а б л и ц а 2

Коэффициент ёмкости K_e и изменение свободной энергии $\Delta\Delta G$ карбоновых кислот на колонке 6,4x0,2 см с сорбентом Silosorb - C₁₈ при разном содержании метанола в смесях метанол - вода

Кислоты	K_e			$\Delta\Delta G$		
	75%	65%	60%	75%	65%	60%
Уксусная	1,22	1,54	1,69	245,4	253,1	307,6
Пропионовая	1,69	1,75	2,08	307,6	328,03	429,3
Масляная	1,83	1,94	2,23	360,9	388,4	470,1
Валериановая	2,17	2,26	3,08	454,1	477,9	659,4
Капроновая	2,28	2,72	4,23	470,4	586,5	845,4
Энантовая	2,45	3,32	7,2	601,6	801,4	1157,14

Т а б л и ц а 3

Полярность подвижной фазы

Элюэнты	75:25	65:35	60:40
Ацетонитрил-вода	7,0	7,4	7,6
Метанол-вода	6,4	6,9	7,1

Из литературных источников [7] известно, что в обращенно - фазовой хроматографии элюирующая сила подвижной фазы находится в обратной зависимости от величины полярности растворителя, т.е. с увеличением полярности элюирующая сила растворителя снижается и чем меньше элюирующая сила подвижной фазы, тем больше коэффициент ёмкости для данного вещества на данном сорбенте.

Расчёты, приведенные в таблицах 1 и 2, показывают, что даже с незначительным повышением полярности растворителей ацетонитрил - вода, по сравнению с полярностью метанол - вода (при разном соотношении) соответственно наблюдается определённо выраженное увеличение величин коэффициентов ёмкости и изменение свободной энергии адсорбции карбоновых кислот в среднем от 5 до 25%.



მოძრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა კარბომჟავების შეკავების
კანონზომიერებაზე თხევად ქრომატოგრაფიაში

რეზიუმე

შესწავლილ იქნა მოძრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა დაბალი რიგის $C_2 - C_7$ ნაჯერი კარბომჟავების შეკავების კანონზომიერებაზე თხევად ქრომატოგრაფიაში. ნაჩვენებ იქნა, რომ შებრუნებულ-ფაზურ ქრომატოგრაფიაში კარბომჟავების შეკავება იზრდება მოლეკულაში ნახშირბადის ატომების რიცხვის ზრდასთან ერთად. დადგენილ იქნა სწორხაზობრივი დამოკიდებულება კარბომჟავების მოცულობითი კოეფიციენტის ლოგარითმსა $\lg K_c$ და ადსორბციის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებისა ΔG დასაყოფ ნივთიერებებში ნახშირბადის ატომის რიცხვთან (n).

T.ANDRONIKASHVILI, N.OSIPOVA, N.BURKIASHVILI

THE INFLUENCE OF MOBILE PHASE COMPOSITION ON THE
REGULARITIES OF CARBOXYLIC ACIDS RETENTION IN LIQUID
CHROMATOGRAPHY

Summary

Some regularities in retention of saturated carboxylic acids of $C_2 - C_7$ in reversed phase liquid chromatography have been studied. The retention of carboxylic acids increases with the increase of the number of carbon atoms in the molecule. The linear dependence between the logarithm of the capacity coefficient $\lg K_c$ and the change of the adsorption free energy ΔG on the number of carbon atoms in the investigated substances has been found.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Киселёв А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986, 296 с.
2. Андроикашвили Т.Г., Осипова Н.А., Буркиашвили Н.О., Сакодынский К.И. Изв. АН Грузии, серия химич., 1992, 2,18, стр.153
3. Осипова Н.А., Буркиашвили Н.О., Сакодынский К.И. Изв. АН Грузии, серия химич., 1991, 3, 17, стр.192
4. Киселёв А.В. Молекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986, 359 с.
5. Агеев А.Н., Киселёв А.В., Яшин Я.И. Доклады АН СССР, 1979, т.249, 2
6. Агеев А.Н., Яшин Я.И. Журнал физической химии, 1991, т.65, вып.10
7. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокомолекулярная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986

УДК 02700.03

Н.М.ГОГИТИДЗЕ, Т.К.КВЕРЦИДЗЕ, Н.А.ОСИПОВА, Н.Д.КАКРИАШВИЛИ
ОЧИСТКА ДРЕНАЖНЫХ ВОД ОТ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ С
ПОМОЩЬЮ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Интенсивное развитие промышленности и химизация сельского хозяйства усугубляют возможность загрязнения источников водоснабжения вредными веществами, такими как катионы тяжелых металлов, радиоактивные изотопы, поверхностно-активные вещества, пестициды и т.д.

Важным этапом в разработке эффективных методов очистки сточных вод является изыскание новых зернистых фильтрующих материалов.

Известны способы очистки питьевой воды, сточных и дренажных вод с применением в качестве сорбентов активированного угля, кварцевого песка, синтетических и природных цеолитов [1,2].

Целью данной работы является изучение возможности применения природного клиноптилолита для снижения минерализации дренажных вод и извлечения нежелательных токсичных примесей путем повышения адсорбционной активности сорбента. В качестве адсорбента применялась водородная форма клиноптилолита месторождения Хекордула, характеризующаяся наибольшей адсорбционной активностью (табл.1) [3].

Т а б л и ц а 1
Химический состав карьерных вод (сорбент-клиноптилолит)

Карьерная вода	Концентрация, мг/л			
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
До обработки	735,7	511,0	39,52	41,0
После обработки	407,7	446,6	34,00	39,1

В табл.1 приведены результаты анализа карьерных вод (сорбент-натриевая форма клиноптилолита) до и после обработки. Как видно из таблицы в случае применения Na-формы клиноптилолита концентрация катионов Ca²⁺ в фильтрате уменьшается всего на 13%, что связано с катионообменными свойствами клиноптилолита и обменом указанных катионов на катионы Na, K и т.д. Почти неизменным остается содержание ионов SO₄²⁻ и Cl⁻ (примерно 14 и 5% соответственно).

Использование водородной формы клиноптилолита значительно улучшает катионный состав фильтрата. В таблицах 2 и 3 приведен полный химический анализ дренажных вод до и после обработки. Сравнение данных данной таблицы дает следующие результаты: содержание катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ уменьшается на 40 и 30%, а ионов SO₄²⁻ и Cl⁻ – на 30 и 25% соответственно. Существенно уменьшается также содержание таких

нежелательных ионов, как Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , (примерно -10 раз).

Уменьшение количества ионов Cl^- , возможно, связано с извлечением остатков пестицидов и других нежелательных хлорорганических веществ.

Для определения способности клиноптилолита удерживать остатки органических веществ, в пробу образца искусственно были добавлены хлорпроизводные фенола (в количестве $0,001 \text{ мг/дм}^3$). Обработка сорбентом полностью удалила нежелательные примеси.

Т а б л и ц а 2

Химический состав карьерных вод до обработки сорбентом

Катионы	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
Ca^{2+}	315,0000	15,7500
Mg^{2+}	285,0000	23,5537
Na^+	850,0000	36,9565
K^+	9,4000	0,2404
Co^{2+}	0,0500	0,0017
Ni^{2+}	0,0600	0,0020
Sr^{2+}	4,4000	0,1005
Cs^+	0,0000	0,0000
Li^+	0,1000	0,0145
Fe (сум.)	2,2300	0,1193
Cu^{2+}	0,0330	0,0010
Pb^{2+}	0,0700	0,0011
Mn^{2+}	0,3100	0,0114
Zn^{2+}	0,0800	0,0024
Суммарн.	1466,7700	76,7546
Анионы		
Cl^-	1311,3700	36,9400
Br^-	0,8512	0,0106
I^-	1,1816	0,0073
HCO_3^-	262,3000	4,3000
CO_3^{2-}	0,0000	0,0000
HSO_4^-	0,0000	0,0000
SO_4^{2-}	384,1150	8,0024
HS^-	0,0000	0,0000
NO_2^-	0,0329	0,0007
NO_3^-	0,1500	0,0024
$H_2PO_4^-$	0,0042	0,0000
HPO_4^{2-}	0,0478	0,0010
PO_4^{3-}	0,0000	0,0000
Суммарн.	1959,0325	49,1544



36935320
 36935320
 36935320

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом: глиноптилолита, например Хекордзула (месторождение Грузии), содержащие кристаллическую фазу около 90%, помещались в круглодонную колбу, заливались 1н. раствором соляной кислоты, в расчете 1 объем сорбента на 10 объемов раствора. Колбу с обратным холодильником помещали в песочную баню и кипятили содержимое в течение 4-х часов. Таким образом было обработано 150 см³ сорбента зернением 0,5-1,0 мм и 1-2 мм.

Т а б л и ц а 3

Химический состав карьерных вод после обработки водородной формой глиноптилолита

Катионы	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
Ca ²⁺	230,0000	11,5000
Mg ²⁺	186,0000	15,3719
Na ⁺	450,0000	19,5652
K ⁺	6,0000	0,1535
Co ²⁺	0,0200	0,0007
Ni ²⁺	0,0400	0,0014
Sr ²⁺	2,5000	0,0571
Cs ⁺	0,0000	0,0000
Li ⁺	0,0500	0,0072
Fe (сум.)	0,2800	0,0150
Cu ²⁺	0,0300	0,0009
Pb ²⁺	0,0000	0,0000
Mn ²⁺	0,0700	0,0026
Zn ²⁺	0,0300	0,0009
Суммарн.	875,0200	46,6764
Анионы		
Cl ⁻	1065,0000	30,0000
Br ⁻	0,2660	0,0033
I ⁻	0,8440	0,0066
HCO ₃ ⁻	0,0000	0,0000
CO ₃ ²⁻	0,0000	0,0000
HSO ₄ ⁻	0,0000	0,0000
SO ₄ ²⁻	302,0720	6,2932
HS ⁻	0,0000	0,0000
NO ₂ ⁻	0,3290	0,0007
NO ₃ ⁻	0,1100	0,0018
H ₂ PO ₄ ⁻	0,0032	0,0025
HPO ₄ ²⁻	0,0000	0,0000
PO ₄ ³⁻	0,0000	0,0000
Суммарн.	1368,6242	36,3074



Готовый сорбент загружался в две стеклянные колонки с внутренним диаметром 30 мм. Проба воды дренажного стока в количестве 3-х литров последовательно пропускалась через колонку, заполненную сорбентом зернением 0,5-1,0 мм, со скоростью 5 мл/мин, а затем с той же скоростью – через колонку с клиноптилолитом зернением 1-2 мм.

Результаты проведенной работы показывают перспективность использования клиноптилолита (в частности, H⁺-формы) в качестве фильтрующего материала дренажных вод для понижения минерализации и очистки от нежелательных органических примесей.

Полученные данные могут быть использованы в области охраны окружающей среды.

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

Поступило 20.10.1993

ბ.გოგითიძე, თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.კაკრიაშვილი

დრენაჟული წყლის გაფხენდა არასასურველი მინარევეებისაგან კლინოპტილოლიტის საშუალებით

რეზიუმე

შესწავლილია კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმის გამოყენების შესაძლებლობა დრენაჟული წყლების გასაწმენდად. ნაჩვენებია გამოყენებული ადსორბენტის ეფექტურობა წყლის მინერალიზაციის შესამცირებლად და არასასურველი ორგანული მინარევეების მოსაცილებლად.

N.GOGITIDZE, T.KVERNADZE, N.OSIPOVA, N.KAKRIASHVILI

PURIFICATION OF DRAINAGE WATERS FROM UNDESIRABLE IMPURITIES BY CLINOPTILOLITE

Summary

A possible application of H-form of clinoptilolite for purification of drainage waters has been studied. The efficiency of the applied sorbent in decreasing water mineralization and for the removal of undesirable organic impurities is noted.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *ციციშვილი გ.ვ., ანდრონიკაშვილი თ.გ., კიროვ გ.რ., ფილიზოვა ლ.დ.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, с.206.
2. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. Думка, 1981, с.207.
3. *Шувалова Н.К., Суханова В.Г., Татарский А.Е.* Сб.: Добыча, переработка и применение природных цеолитов. Тбилиси: Сакартвело, 1989, с.215.

УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК, О.В.ОРЛОВА

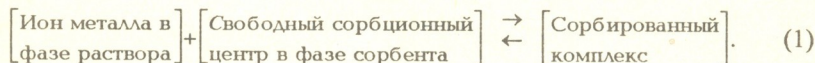
ОБЩИЙ ВИД УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНО-СОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ранее одним из авторов данной статьи при разработке физико-химических основ и феноменологической теории комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах (далее в тексте—КСХ) [1-6] для ряда типовых систем КСХ были получены уравнения изотерм сорбции [4,6], выводы которых базировались на стехиометрических уравнениях конкретных химических реакций, предложенных в качестве моделей механизмов сорбции в указанных выше системах КСХ [1,3,4], и на выдвинутой концепции о доминирующем влиянии констант устойчивости образующихся или разрушающихся в системах КСХ комплексов на механизм и эффективность сорбции, десорбции и разделения ионов металлов в этих системах [1-4,6].

Целью данной работы являлся вывод общего вида уравнений изотерм комплексообразовательной хемосорбции одного иона и смеси ионов различных металлов в системах КСХ для дальнейшего развития теоретических и прикладных вопросов этого вида хроматографии.

Приведенные ниже выводы уравнений базируются на молекулярно-кинетической теории, современных физико-химических представлениях о механизме, равновесии, термодинамике, формальной кинетике обратимых хемосорбционных процессов и на указанных выше физико-химических основах КСХ.

В общем виде процесс комплексообразовательной хемосорбции и обратный ему процесс десорбции в системах КСХ можно записать как уравнение обратимой химической реакции:



Если общее число активных сорбционных центров в объеме сорбента принять за единицу, а долю таких центров, связанных с ионами сорбированных металлов, обозначить через θ , то свободная для сорбции часть объема сорбента будет равна $(1-\theta)$.

Скорость сорбции в расчете на единицу объема (V_c) пропорциональна концентрации сорбируемых ионов металла в фазе раствора (C) и доле свободного для сорбции объема сорбента, не занятого комплексами металла $(1-\theta)$:

$$V_c = k_c \cdot C(1-\theta), \quad (2)$$

где k_c -константа скорости сорбции.



Скорость десорбции на единицу объема (V_A) пропорциональна занятому сорбированными комплексами объема сорбента (θ):

$$V_A = k_A \theta, \quad (3)$$

где k_A - константа скорости десорбции.

При равновесии $V_c = V_A$. Тогда, приравнивая правые части уравнений (2) и (3), получаем:

$$k_c C(1-\theta) = k_A \theta. \quad (4)$$

Введя в уравнение (4) выражение $k_c/k_A = K_{равн}$, где $K_{равн}$ - константа равновесия реакции (1), и решая это уравнение относительно θ , получаем:

$$\theta = \frac{K_{равн} C}{1 + K_{равн} C}. \quad (5)$$

В уравнении (5) θ представляет собой степень заполнения единицы объема сорбента сорбированными комплексами и может быть представлена выражением:

$$\theta = \frac{Q_M}{Q_{max}}, \quad (6)$$

где Q_M - статическая сорбционная емкость модифицированного лигандом анионита по сорбируемому иону металла (мг-экв/мл), Q_{max} - максимальная статическая сорбционная емкость этого же анионита, равная сумме равновесных концентраций сорбированного комплекса и свободных сорбционных центров в фазе сорбента.

Тогда уравнение (5) преобразовывается к виду:

$$Q_M = Q_{max} \frac{K_{равн} C}{1 + K_{равн} C}. \quad (7)$$

Уравнение (7) выведено нами и другими путями.

Так, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, ионы металла, находящиеся в контактирующей с сорбентом жидкой фазе, могут в системах КСХ сталкиваться с сорбционными центрами в фазе модифицированного лигандом анионита и сорбироваться на них. Скорость процесса сорбции на единицу объема (V_c) в этом случае пропорциональна концентрации ионов металла (C) в контактирующем с сорбентом растворе и числу свободных для сорбции активных центров в объеме сорбента.

Если максимальное число активных центров Q_{max} , то при сорбции, равной Q_M , число свободных центров равно $(Q_{max} - Q_M)$. Тогда:

$$V_c = k_c C (Q_{max} - Q_M). \quad (8)$$

Скорость десорбции (V_A) пропорциональна числу сорбированных ионов:

$$V_A = k_A Q_M. \quad (9)$$

При равновесии $V_c = V_A$. Тогда:

$$k_c C (Q_{max} - Q_M) = k_A Q_M. \quad (10)$$



Вводя в уравнение (10) обозначение $k_c/k_d = K_{\text{равн}}$ и решив относительно Q_M , получаем уравнение (7).

Уравнение (7) можно вывести и термодинамическим путем.

Так, в соответствии с реакцией (1), если концентрация иона металла в фазе раствора равна C , концентрация свободных сорбционных центров в фазе сорбента $(Q_{\text{max}} - Q_M)$, концентрация сорбированных комплексов $- Q_M$, то константа равновесия $K_{\text{равн}}$ этой реакции равна:

$$K_{\text{равн}} = \frac{Q_M}{C(Q_{\text{max}} - Q_M)}. \quad (11)$$

Решив уравнение (11) относительно Q_M , получим уравнение (7).

Полученное тремя различными путями уравнение (7), являющееся уравнением изотермы типа Ленгмюра, использовано нами в качестве исходного при выводе приведенных ниже уравнений общего вида.

Так, в случае сорбции смеси N ионов различных металлов уравнение (7) для i -го металла принимает вид:

$$Q_{Mi} = Q_{\text{max}} \frac{K_{\text{равн}_i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{\text{равн}_i} C_i} \quad (12)$$

Как было установлено ранее [4,6], $K_{\text{равн}}$ представляет собой явную функцию констант устойчивости сорбирующихся и разрушающихся в системах КСХ комплексов (K_y и K_y' соответственно). Поэтому в уравнения (7) и (12) вместо $K_{\text{равн}}$ нами вводится обобщенная функция $\varphi = [K_{\text{равн}} = f(K_y, K_y')]$, и эти уравнения можно записать:

$$Q_M = Q_{\text{max}} \frac{\varphi C}{1 + \varphi C}. \quad (13)$$

$$Q_{Mi} = Q_{\text{max}} \frac{\varphi_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^N \varphi_i C_i}. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) представляют собой общий вид уравнений изотерм сорбции в системах КСХ соответственно для ионов металла одного вида и для случая сорбции смеси ионов различных металлов.

Для каждой конкретной системы КСХ обобщенная функция φ в этих уравнениях должна быть заменена характерным для данной системы адекватным конкретным выражением $K_{\text{равн}} = f(K_y, K_y')$.

Из уравнения (13) следует, что при очень малых значениях концентраций (C) величина $\varphi C \ll 1$. Тогда можно считать, что в знаменателе $(1 + \varphi C) \approx 1$, и в этой области концентраций $Q_M = Q_{\text{max}} \cdot \varphi \cdot C$, то есть уравнение (13) принимает вид линейного уравнения изотермы Генри. При очень высоких значениях C величина $\varphi C \gg 1$. Тогда $\varphi C \approx (1 + \varphi C)$, и из уравнения (13) следует: $Q_M \approx Q_{\text{max}}$, то есть величина сорбции перестает зависеть от концентрации, так как в этом случае свободных сорбционных центров в фазе сорбента практически уже нет. Строгое равенство $Q_M = Q_{\text{max}}$ может быть достигнуто только при $C = \infty$, то есть

практически не достигается и теоретически соответствует почти прямолинейному участку изотермы сорбции, идущему параллельно оси концентраций.

Уравнение (13) может быть решено графически. Для определения численных значений Q_{max} и φ его можно представить в виде:

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}\varphi} \cdot \frac{1}{C}. \quad (15)$$

В координатах $1/Q_M - 1/C$ уравнение (15), будет выражаться прямой линией с тангенсом угла наклона, равным $1/Q_{max}\varphi$, и отрезком, отсекаемым ею на оси ординат, равным $1/Q_{max}$.

Линеаризация уравнения (13) может быть осуществлена также путем его приведения к виду:

$$\frac{C}{Q_M} = \frac{1}{Q_{max}\varphi} + \frac{C}{Q_{max}}. \quad (16)$$

В координатах $C/Q_M - C$ уравнение (16) графически выражается прямой линией с котангенсом угла наклона, равным Q_{max} , и отрезком, отсекаемым ею на оси ординат, равным $1/Q_{max}\varphi$. Зная эти величины, легко определить численное значение φ , то есть величину константы равновесия ($K_{равн}$) конкретной реакции комплексообразовательной хемосорбции в конкретной системе КСХ.

Как видно из представленных выше материалов, уравнение (13) и его линеаризованные формы—уравнения (15) и (16), включающие впервые введенную нами обобщенную функцию φ , имеют как теоретическое значение, обобщая и подтверждая доминирующее влияние явной функциональной зависимости $K_{равн} = f(K_y, K_y')$ на эффективность и механизм сорбции, десорбции и разделения ионов металлов в системах КСХ, так и практическую ценность для прямого определения численных значений таких важных физико-химических параметров сорбционных процессов в конкретных системах КСХ, как Q_{max} и φ (то есть $K_{равн}$), а также для расчетов и сравнения величин K_y комплексов металлов в этих системах.

Общие уравнения (13-16) являются подтверждением и дальнейшим развитием разработанных ранее [1-6] физико-химических основ и феноменологической теории КСХ. Они представляют собой также основу для разработки компьютерных программ теоретического расчета, графического построения и обработки изотерм сорбции, а также для оптимизации хроматографических процессов в системах КСХ в сочетании с нашей предыдущей работой [7].

კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომოტოგრაფიაში სორბციის
იზოთერმების განტოლებების ზოგადი სახე

რეზიუმე

კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციული ქრომოტოგრაფიული სისტემებისათვის გამოყვანილია კომპლექსწარმოქმნელი ქემოსორბციის იზოთერმების ზოგადი სახის განტოლებები, რომლებიც გამოსახვენ და ადასტურებენ აღნიშნულ სისტემებში ლითონთა იონების კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტის გავლენას სორბციის და დესორბციის მექანიზმზე, ეფექტურობაზე და იონთა დაცილებაზე.

ეს განტოლებები აგრეთვე შეიძლება გამოყვებულ იქნას სორბციის იზოთერმების გაანგარიშების, გრაფიკული აგების და დამუშავების კომპიუტერული პროგრამების შესადგენად ქრომოტოგრაფიული დაცილებების ოპტიმიზაციის მიზნით.

F.BROUCHEK, J.BROUCHEK, O.ORLOVA

COMMON ASPECT OF EQUATIONS OF THE SORPTION ISOTHERMS IN
COMPLEXFORMATION-SORPTION CHROMATOGRAPHY

Summary

For complexformation-sorption chromatographic systems general complexformation chemisorption isotherms equations have been derived.

These equations reflect and confirm the influence of the stability constants of the complex on the mechanism and efficiency of sorption, desorption and separation in the referred systems.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1976, т.2, 4, с.295-304.
2. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1977, т.3, 2, с.103-109.
3. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1984, т.10, 1, с.20-30.
4. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1984, т.10, 3, с.167-174.
5. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1984, т.10, 3, с.216-219
6. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
7. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т.19, 3, 4, с.246-251.



№3 537:312:541:128

მ.მატუშვესკაია, ჯ.მარჩილაშვილი, ნ.ვლასოვა, უსილაგონიძე

სილიციუმორგანულ პოლიმერებზე ამიბის ადსორბციის შესწავლა მიკროკალორიმეტრული მეთოდით

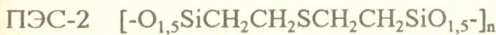
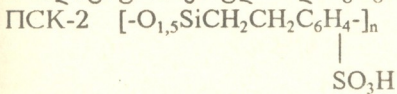
ორგანული პოლიმერების ადსორბციულ და ქრომატოგრაფიულ პროცესებში გამოყენება ფართოდ არის ცნობილი.

პოლიმერების შთანთქმით უნარს მიაწერენ ჯაქვის განშტოებებზე არსებულ სხვადასხვა ფუნქციონალურ ჯგუფებს, ჯაქვის დაბოლოებების ელექტრონული აგებულების ბუნებას ან სხვადასხვა არასტექიომეტრულ მინარევებს.

პოლიმერულ ადსორბენტებს გააჩნიათ მთელი რიგი უპირატესობანი არაორგანული (მინერალური) წარმოშობის ადსორბენტების მიმართ: კერძოდ, ისინი მსუბუქია, ადვილად ემორჩილებიან წინასწარი დამუშავების (გრანულირების, დაპრესვის) პროცესებს, სამუშაო ტემპერატურის ინტერვალებში ადგილი არა აქვს ფაზურ გადასვლებს და ამით გამოწვეულ ადსორბციული თვისებების ცვლას (ძირითადად შემცირებას). აირადი ფაზებიდან ნივთიერებათა პოლიმერებით შთანთქმა, განსხვავებით ხსნარებიდან ადსორბციისაგან ნაკლებად არის შესწავლილი. ფაქტობრივად თითქმის შეუსწავლელია ასეთი სისტემის - "პოლიმერული ადსორბენტი - აირი" - ენერგეტიკული მახასიათებლები. წინამდებარე ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს აღნიშნული ხარვეზის ნაწილობრივი შევსების ცდა.

სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული პოლიმერები გამოიყენება სითხეებიდან ლითონთა კათიონების ადსორბციული ამოწვლილის პროცესებში. ამ პროცესებს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს იშვიათი და ძვირფასი ლითონების გამოსაწვლილვად სხვადასხვა ხსნარებიდან [1].

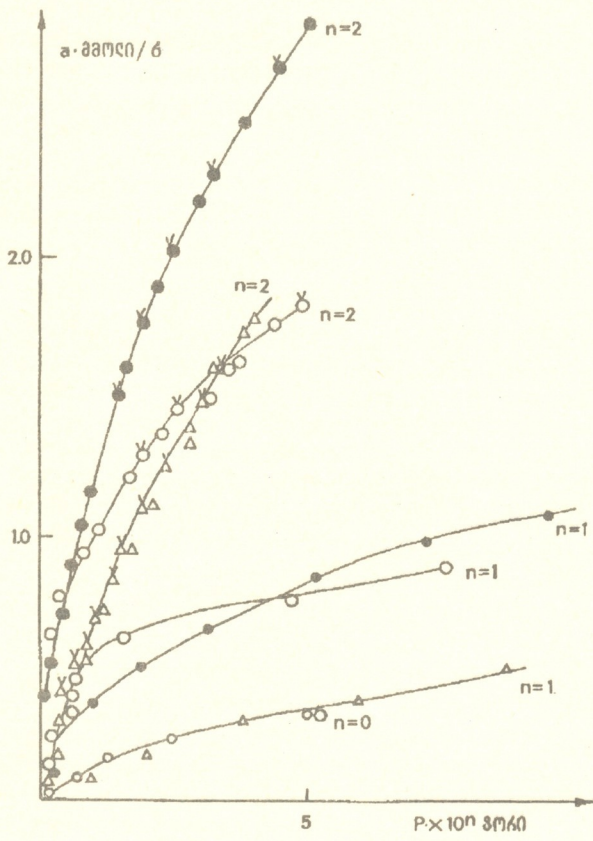
ჩვენ შევისწავლეთ სხვადასხვა ბუნების ადსორბატების: არაპოლარული ნაჭერი რიგის ნახშირწყალბადის C₃H₈, კვადრუპოლური CO₂ და პოლარული NH₃ ადსორბცია სილიციუმორგანულ პოლიმერებზე, რომელთა ქიმიური ფორმულებია:



კვლევას ვაწარმოებდით მაღალი მგრძობიარობის თიან-კალვეს ტიპის (ფრანგული ფირმის "Setaram") მიკროკალორიმეტრისა და მაღალვაკუუმურ ადსორბციულ მოცულობით დანადგარზე 29⁰-ზე [2]. კვლევისათვის გამოიყენებოდა ქიმიურად სუფთა აირები - NH₃, CO₂, C₃H₈.

ადსორბენტები წარმოადგენს თეთრ ფხვნილისებურ ნივთიერებას. ამპულაში ვათავსებდით ნიმუშს 1,5 გ რაოდენობით და მუდმივ წონაზე მისაყვანად ვაცხვლებდით 50⁰-ზე 10⁻⁴ ტორიჩელი წნევის პირობებში, 2-3 საათის განმავლობაში. მუდმივ წონაზე დაყვანილი ამპულა ადსორბენტით გადაგვქონდა კალორიმეტრში.

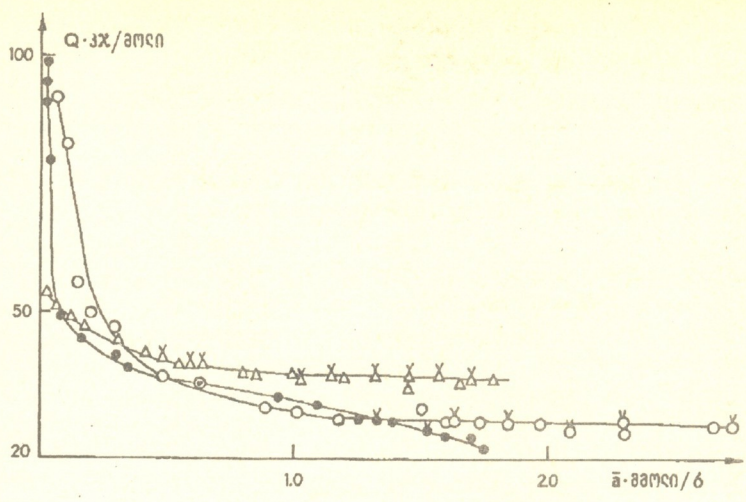
მიღებულია ადსორბციის იზოთერმები და ადსორბციის დიფერენციალური სიბოების მრუდები. ადსორბციის იზოთერმების განხილვა გვიჩვენებს, რომ ისინი შექცევადი არიან შევსების მთელ უბანში. აღსანიშნავია, რომ პოლიმერებზე ხსნარებიდან მეტალთა ადსორბციის პროცესი უმრავლეს შემთხვევაში არის შექცევადი.



ნახ.1. NH_3 -ის ადსორბციის იზოთერმა $PMMC-1-\bullet$, $PCK-2-\Delta$, $PZC-2-\circ$. \bullet , Δ , დესორბციის წერტილები.

შესწავლილ პოლიმერებს შორის ყველაზე მაღალი ადსორბციული თვისებებით ხასიათდება პოლიმერი $PMMC-I$, ხოლო ყველაზე დაბალით - $PCK-2$ (ნახ.1) (5 ტორიულ წნევაზე ადსორბციის სიდიდე შესაბამისად $\approx 3,1; 1,9; 1,8$ მმოლ/გ). ამ უკანასკნელის ადსორბციის იზოთერმა წრფივია, ხოლო $PMMC-1$ და $PZC-2$ -ზე ამიაკის ადსორბციის იზოთერმის მრუდი ამოღუნულია ადსორბციის ღერძის მიმართ.

ადსორბციის სითბოს დიფერენციალური მრუდების განხილვა გვიჩვენებს, რომ სამივე პოლიმერის შესაბამის $Q = f(a)$ მრუდებს თითქმის ერთნაირი ხასიათი აქვთ (ნახ.2). ადსორბციის სითბოს საწყისი მნიშვნელობა მკვეთრად ეცემა 0-0,2 მმოლ/გ შევსების ვიწრო უბანში, რაც მკვეთრად არის გამოხატული $PMMC-1$ და $PZC-2$ -თვის. $Q = 100$ კჯ/მოლ-ს და მცირდება $Q = 40$ კჯ/მოლ-მდე. ეს განპირობებულია მაღალი აქტიურობის მქონე ადსორბციული ცენტრების ვიწრო სპექტრით. განსაკუთრებით მცირე რაოდენობა მაღალაქტიური ადსორბციული ცენტრებით ხასი-



ნახ.2. NH₃-ის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოს იზოთერმა PMMC-1-ს, PSK-2-Δ, PЭС-2-ო. •, Δ, დესორბციის წერტილები.

ათდება PSK-2 ნიმუში. ამ პოლიმერის შემთხვევაში $Q = f(\bar{a})$ დამოკიდებულების ამსახველი მრუდი „პლატოზე“ გადის უკვე $\bar{a} \approx 0,5$ მმოლ/გ შევსების დროს. ამ სისტემის ასეთი ხასიათი აღნიშნული პოლიმერის სრულყოფილ სტრუქტურას უნდა მივაწეროთ. PSK-2-ის შემთხვევაში სითბოს საწყისი მნიშვნელობები საკმაოდ დაბალია და მისი დაცემაც ასევე არ არის მკვეთრი. PSK-2 და PMMC-1 პოლიმერების შესაბამის მრუდებს საკმაოდ კარგად გამოხატული „პლატო“ გააჩნიათ. PЭС-2-ის შესაბამისი მრუდის საერთო ხასიათი მიუთითებს ადსორბციული ცენტრების არაერთგვაროვნებაზე.

ყოველივე ზემო აღნიშნულიდან შეიძლება დავასკვნათ: PMMC-1, PЭС-2, PSK-2 ხასიათდება საინტერესო ადსორბციული თვისებებით. ისინი ხასიათდება შერჩევითი ადსორბციული უნარიანობით, რაც გამოიხატება ჩვენ მიერ შესწავლილი სისტემების - „პოლიმერული ადსორბენტი - აირი“ - მხოლოდ ფუძე ბუნების ამიაკის შთანთქმაში. ეს მიუთითებს ადსორბციის ცენტრების მჭიდვარ ხასიათზე - პოლიმერის ფუნქციონალურ ჯგუფებში შედარებით ნაკლები შეჭიდულობით დაკავშირებული წყალბადის ატომების არსებობაზე.

ადსორბციის ბუნებიდან გამომდინარე ჩვენ შემთხვევაში ადგილი აქვს ფიზიკურ ურთიერთმოქმედებას ამიაკის მოლეკულასა და ადსორბენტის ადსორბციულ ცენტრებს შორის. სავარაუდოა, რომ PSK-2 შეიცავს დაახლოებით ერთნაირი ძალის მქონე ადსორბციულ მჭიდვარ ცენტრებს.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოვიდა 14.06.1993



М.П.МАТУШЕВСКАЯ, К.М.МАРЧИЛАШВИЛИ, Н.Н.ВЛАСОВА,
 Ш.И.СИДАМОНИДЗЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ Аммиака на Кремний-
 -Органических Полимерах Микрокалориметрическим
 Методом**

Резюме

Впервые высокочувствительным микрокалориметрическим методом изучена адсорбция различных газов на кремний органических полимерах (ПСК-2, ПММС-1, ПЭС-2).

Результаты измерения показывают, что ПСК-2, ПММС-1, ПЭС-2 характеризуются селективностью - адсорбируется только аммиак. ПСК-2 характеризуется однородным кислотным адсорбционным центром.

M.MATUSHEVSKAYA, K.MARCHILASHVILI, N.VLASOVA, SH.SIDAMONIDZE

**INVESTIGATION OF ADSORPTION OF AMMONIA ON SILICON-ORGANIC
 POLYMERS**

Summary

The differential heats of adsorption of various gases on silicon-organic polymers (ПСК -2, ПММС -1, ПЭС -2) have been measured over the Tian-Calve type microcalorimeter. The results of the investigation show that ПСК-2, ПММС-1, ПЭС-2 are characterized by selectivity towards ammonia. ПСК-2 is characterized by a homogeneous acid absorption centre.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

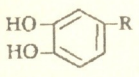
1. В.М.Ковригин. Автореферат канд. диссерт., Иркутск, 1987.
2. Ш.И.Сидамонидзе, Г.В.Цицишвили, К.М.Марчилашвили. ДАН СССР, 1980, 250, 2, 339.

ვ.ოკუჯავა, მ.რუხაძე, ნ.ზაქულაშვილი

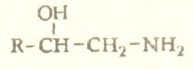
მოკრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა კატეხოლამინების ქრომატოგრაფიულ მახასიათებლებზე მიკროსვეტზე ელექტროქიმიური დეტექტირებით

კატეხოლამინები ენდოგენური ნაერთებია, რომლებიც ორგანიზმში ჰორმონების და ნეირომედიატორების როლს ასრულებენ. ისინი ორგანიზმში ორი ამინომჟავას - ფენილალანინისა და ტრიფტოფანის მეტაბოლიზმის შედეგად წარმოიქმნებიან და თავიანთ შედგენილობაში შეიცავენ 3,4 დიჰიდროქსიფენილურ (ანუ პიროკატეხინურ) ბირთვს, დაკავშირებულს გვერდით ჯგუფთან (ეთილამინური, ეთანოლამინური

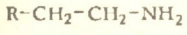
და ა.შ.) (ნახ.1). ძირითადი კატეხოლამინებია ნორადრენალინი (ნადრ), ადრენალინი (ადრ), დოფამინი (დფ). კატეხოლამინების განსაზღვრას სხვადასხვა ბიოლოგიურ სითხეებში და ქსოვილებში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მთელი რიგი პათოლოგიური პროცესების დიაგნოსტიკაში (პარკინსონი, ჰიპერტონია, სიმსივნური დაავადებანი, ფსიქიკური მოშლილობა და სხვ.). იმის გამო, რომ ბიოლოგიურ ობი-



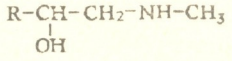
ახიონი



ნორადრენალინი



დოფამინი

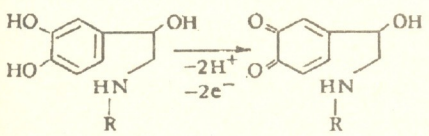


ადრენალინი

ნახ.1. ძირითადი კატეხოლამინების სტრუქტურული ფორმულები

ექტებში მათი შემცველობა ძლიერ დაბალია, მაგალითად, სისხლის შრატში ჩვეულებრივ შეიცავს 0,1-0,5 მკგ/ლ კატეხოლამინებს, ამიტომ მათი განსაზღვრისათვის აუცილებელია მეტად მაღალმგრძობიარე და სელექტიური მეთოდი, როგორც არის მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია ფლუორიმეტრული ან ელექტროქიმიური დეტექტირებით [1-3].

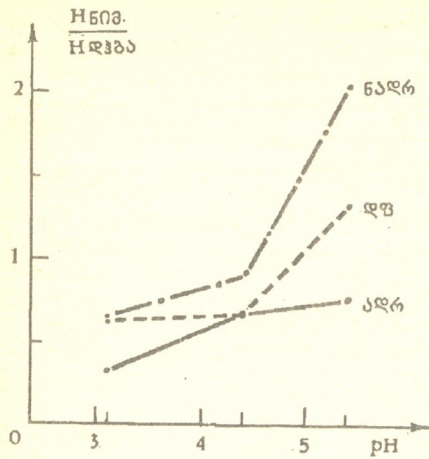
ფლუორიმეტრული მეთოდისაგან განსხვავებით ელექტროქიმიური დეტექტირება არ საჭიროებს კატეხოლამინების სტრუქტურის ქიმიურ მოდიფიკაციას ანუ დერივატიზაციას. კატეხოლამინების განსაზღვრას ელექტროქიმიური დეტექტირებით საფუძვლად უდევს მათი ანოდური დაჟანგვა (გრაფიტის ან მინისებური ნახშირბადის ელექტროდზე), რის შედეგადაც წარმოიქმნება ორთოქინონი, ორი პროტონი და ორი ელექტრონი (ნახ.2).



ნახ.2. კატეხოლამინების ორელექტრონიანი დაჟანგვის რეაქცია

ნების შეკავებას განაპირობებენ ჰიდროფობური ურთიერთქმედებები გახსნილ

კატეხოლამინების დაყოფას ქრომატოგრაფიულ სვეტზე ახდენენ ჩვეულებრივ შებრუნებულფაზიან რეჟიმში, დაბმული C_8 ან C_{18} ალკილური ჯგუფებით ან იონ-წყვილურ შებრუნებულფაზიან რეჟიმში. პირველ შემთხვევაში კატეხოლამინების



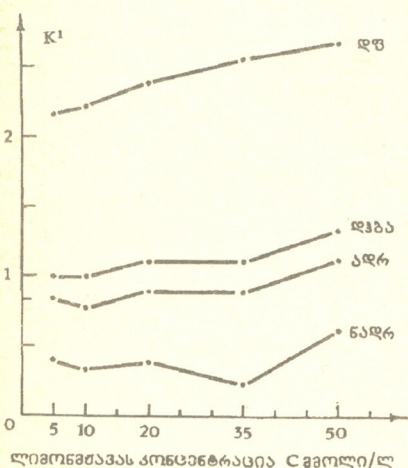
ნახ.3. კატეხოლამინების დეტექტორების სიგნალის დამოკიდებულება მოძრავი ფაზის pH-გან.
 $H_{ნიბ.}$ - კატეხოლამინების დეტექტორების პიკის სიმაღლე
 $H_{ღვბა}$ - შინაგანი სტანდარტის დეტექტორების პიკის სიმაღლე $E=+1,0V$; მოძრავი ფაზის მიწოდების სიჩქარე $V=50$ მკლ/წთ

სორბენტი (ნაწილაკების ზომით 5 მკმ, ლახემა, ჩეხოსლოვაკია). ელექტროქიმიური დეტექტორის სამუშაო ელექტროდი იყო მინისებური ნახშირბადის ელექტროდი, დამხმარე ელექტროდი - პლატინის ელექტროდი, ხოლო შესადარებელ

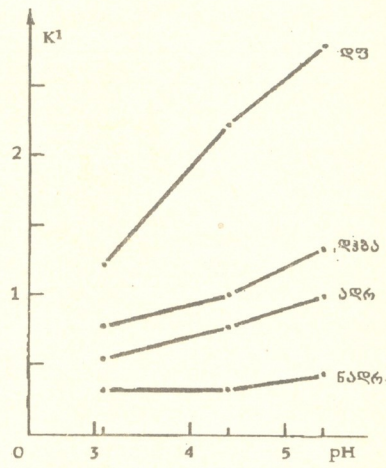
მოლეკულებსა და სარჩულს ალიფატურ ჯგუფებს შორის, ხოლო მეორე შემთხვევაში ძირითადი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებები.

ჩვენი სამუშაოს მიზანი იყო შეგვესწავლა კატეხოლამინების ქრომატოგრაფიულ და ელექტროქიმიურ მახასიათებლებზე მოძრავი ფაზის, მისი pH-ის, მასში ორგანული მოდიფიკატორების, ლიმონმჟავას, იონწყვილური რეაგენტების შემცველობის გავლენა.

სამუშაო სრულდებოდა თხევად ქრომატოგრაფ "მილიქრომის" ("ნაუჩპრიბორი", ქ.ორიოლი, რუსეთი) ტუმბოსა, მეტალური ქრომატოგრაფიული სვეტების (62x2 მმ, 100x2 მმ) და ელექტროქიმიური დეტექტორის AD.01 (ფირმა "ვარიანტი", ქ. სანკტ-პეტერბურგი, რუსეთი) გამოყენებით. სვეტებში ჩატვირთული იყო სილასორბი - C_{18}

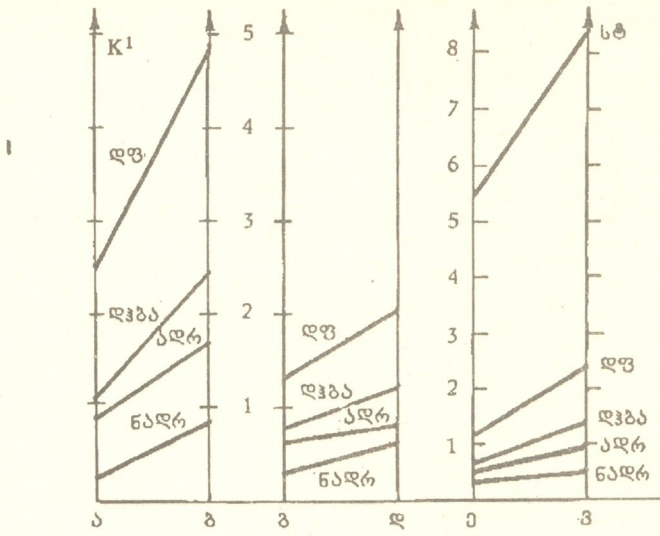


ნახ.4. ლიმონმჟავას კონცენტრაციის გავლენა კატეხოლამინების ტევადობის ფაქტორზე (K^1). მოძრავი ფაზის შედგენილობა: $KH_2PO_4(0,035M)$, ელტა (ეთილენდიამინოტეტრამარმჟავას დინატრიუმის მარილი) (0,001M) pH 4,4, $V=50$ მკლ/წთ, $E = 1,0V$; სვეტი ქრომატოგრ. 100x2მმ.



ნახ.5. მოძრავი ფაზის pH-ის გავლენა K^1 ფაქტორზე $V=50$ მკლ/წთ, $E=1,0V$

ელექტროდად გამოიყენებოდა ქლორიდვერცხლის ელექტროდი. დეტექტორზე წარმოებდა ამპერმეტრულ რეჟიმში [4].



ნახ.6. იონ-წყვილური რეაგენტის (ნღს) გავლენა k' ფაქტორზე $V=50$ მკლწთ, $E=+1,0V$
 მოძრავი ფაზის შედგენილობა:
 ა) KH_2PO_4 0,035M; ეღტა 0,001M; ლიმონშჟევა 0,035M; pH 4,4
 ბ) KH_2PO_4 0,035M; ეღტა 0,001M; ლიმონშჟევა 0,035M; pH 4,4
 ნღს 0,0014 M pH 4,4
 გ) KH_2PO_4 0,035M; ეღტა 0,001M; ლიმონშჟევა 0,035M;
 აცეტონიტრილი 2% pH 4,4
 დ) KH_2PO_4 0,035M; ეღტა 0,001M; ლიმონშჟევა 0,035M;
 აცეტონიტრილი 2% ნღს 0,00056 M pH 4,4
 ე) KH_2PO_4 0,020M; ეღტა 0,01M; ლიმონშჟევა 0,02 M;
 აცეტონიტრილი 5% pH 3,1
 ვ) KH_2PO_4 0,020M; ეღტა 0,01M; ლიმონშჟევა 0,02 M;
 აცეტონიტრილი 5% ნღს 0,0028 M pH 3,1

შედგეგბი და მათი განხილვა

გამოკვლეულია კატეხოლამინების დაქანგვის სიგნალის ინტენსიურობა ელექტროდის პოტენცილისაგან დამოკიდებულებით. ელექტროდის პოტენციალი E იცვლებოდა $+0,3V$ -დან $+1,0V$ -მდე ინტერვალში ქლორიდვერცხლის შესადარებელი ელექტროდის მიმართ. ნაპოვნია, რომ დეტექტორის მაქსიმალური სიგნალი მიიღება $E=+1,0V$ -ზე.

კატეხოლამინების ელექტროქიმიური დეტექტირებისას დეტექტორის სიგნალის ინტენსიურობაზე, ე.ი. ნახევარტალის პოტენციალზე ძლიერ გავლენას ახდენს მოძრავი ფაზის pH. მოძრავი ფაზის pH-ის ცვლილებამ 2,0-6,0 ინტერვალში გვიჩვენა, რომ დეტექტორის მაქსიმალური სიგნალი მიიღება $pH=5,0-5,5$ ინტერვალში (ნახ. 3). შემდგომ სიგნალი სუსტდება, რადგანაც უფრო მაღალი pH-ის მნიშვნელობაზე კატეხოლამინების დეტექტირება რთულდება იმით, რომ მაღალ pH-ზე ისინი იქანგებიან და დეტექტორში უკვე დაქანგულ ფორმაში მოხვდებიან. შესაბამისად, დეტექტორის სიგნალიც შემცირდება. მოძრავი ფაზის pH-ის ცვლილება გარკვეულად მოქმედებს k'



ტვეადობის ფაქტორზე: pH-ის გაზრდა ზრდის ნორადრენალინის, ადრენალინის, დოფამინის k' ფაქტორს (ნახ.5).

მოდრავ ფაზაში ლიმონმჟავას მზარდი კონცენტრაციის შეყვანა ზრდის k' -ს. ოპტიმალური დაყოფა მიიღება, როცა ლიმონმჟავას კონცენტრაცია არის 10 მმოლი (ნახ.4).

მოდრავ ფაზაში იონ-წყვილური რეაგენტების, კერძოდ, ნატრიუმის დოდეცილ-სულფატის (ნდს) შეყვანა კატეხოლამინების და სერატონინის (სტ) k' ფაქტორს ზრდის (ნახ.6).

ცხრილში მოცემულია ძირითადი კატეხოლამინების ტვეადობის ფაქტორები და დაყოფის კოეფიციენტები მოდრავ ფაზაში იონ-წყვილური რეაგენტის თანაობისა და მის გარეშე.

ც ხ რ ი ლ ი 1

კატეხოლამინების ძირითადი ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები

მოდრავი ფაზა	ტვეადობის ფაქტორი					დაყოფის კოეფიციენტი			
	k' (ნადრ)	k' (ადრ)	k' (დჰბა)	k' (დფ)	k' (სტ)	α_1 (ნადრ ადრ)	α_2 (ადრ დჰბა)	α_3 (დჰბა დფ)	α_4 (დფ, სტ)
ელუენტი I*	0,22	0,89	1,11	2,56		1,00	1,25	2,30	
ელუენტი I + 0,0014 ნდს	0,83	1,67	2,44	4,89		2,00	1,47	2,00	
ელუენტი II**	0,28	0,61	0,78	1,33		2,20	1,27	1,71	
ელუენტი II + 0,00056 ნდს	0,61	0,83	1,22	2,06		1,36	1,47	1,68	
ელუენტი III***	0,33	0,56	0,67	1,17	5,50	1,67	1,20	1,75	4,71
ელუენტი III + 0,0028 ნდს	0,56	1,00	1,44	2,44	8,44	1,80	1,44	1,69	3,45

- * ელუენტი I: KH_2PO_4 0,035M; ელტა 0,001M; ლიმონმჟავა 0,035M; pH 4,4
- ** ელუენტი II: KH_2PO_4 0,035M; ელტა 0,001M; ლიმონმჟავა 0,035M; აცეტონიტრილი 2% pH 4,4
- *** ელუენტი III: KH_2PO_4 0,020M; ელტა 0,01M; ლიმონმჟავა 0,020M; აცეტონიტრილი 5% pH 3,1

სხვადასხვა ტიპის იონ-წყვილური რეაგენტების გავლენა კატეხოლამინების ქრომატოგრაფიულ და ელექტროქიმიურ მახასიათებლებზე, კატეხოლამინებისა და ამ აგენტების ურთიერთქმედება, ურთიერთქმედების მექანიზმი სვეტის სარჩულის, მასზედ დაბმულ C_8 და C_{18} ალკილურ ჯგუფებსა და იონ-წყვილურ რეაგენტებს შორის იონ-წყვილურ შებრუნებულფაზიან რეჟიმში ჩვენი შემდგომი კვლევის საგანს წარმოადგენს.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოვიდა 31.08.1993

V.M. OKUDŽAVA, M.D. RUXADZE, N.G. ŠAKULAŠVILI

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТЕХОЛАМИНОВ

Резюме

С применением микроколоночной ВЭЖХ с электрохимическим детектированием исследовано влияние pH и состава подвижной фазы (ион-парный реагент, лимонная кислота) на фактор емкости катехоламинов. Изучена также зависимость интенсивности сигнала электрохимического детектора от pH подвижной фазы.

INFLUENCE OF MOBILE PHASE COMPOSITION ON THE CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF CATECHOLAMINES

Summary

Effect of mobile phase pH and composition (ion-pairing reagent, citric acid concentration) on the catecholamines capacity factor was investigated using microcolumn HPLC with electrochemical detection. Influence of mobile phase pH on the sensitivity of electrochemical detector response was also studied.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Akane Mitsui, Hitoshi Nohta, Yosuke Ohkura.* J. of Chromatogr., 1985, v. 344, 61-70.
2. *Cledwyn L. Davies, Stephen G. Molyneux.* J. of Chromatogr., 1982, v. 231, 41-51.
3. *Erik Gerlo, Ronald Malfait.* J. of Chromatogr., 1985, v. 343, 9-20.
4. *V.F. Ruban, A.B. Belenkii, Ya. Gurevich, B.G. Belenkii.* J. of Chromatogr., 1989, v. 467, 41-47.



UDC 577.323

V.G.BREGADZE, I.G.KHUTSISHVILI

Ni (II) IONS INTERACTING WITH DNA GIVE PREFERENCE TO GC ALTERNATING DIMERS

Earlier the interaction of ions of transitive metals with DNA from E coli, salmon sperm and calf thymus was studied by the methods of absorption spectrometry in the ultraviolet, visible and near infrared bands of the spectrum [1,2]. It is shown that ions of Co(II), Ni(II) and Zn(II) interact with DNA by means of water molecules i.e. form the outer-spherical complex, while Cu(II) ions might interact immediately with nitrogen bases of DNA, i.e. form the inner spherical complex with it. The present paper is devoted to justification of binding sites of transitive metal ions with DNA. The interaction of Ni(II) ions with polynucleotides and DNA with various GC composition was investigated by the method of ultraviolet spectroscopy.

METHODS

Materials. In the paper we used the DNA from calf thymus (40% GC) [3], herring sperm (44% GC) [3], *Micrococcus luteus* (72% GC) [3], ("Serva"), *Clostridium perfringens* (27% GC) [4] ("Sigma"), salmon sperm (44% GV) [3] (Novosibirsk),

E coli (51% GC) and liver of C3HA line mice (40% GC) [3] extracted by Z.Chanchalashvili and Dr.N.Sapozhnikova in the Institute of Physics of Georgian Academy of Sciences which they kindly placed at our disposal. Besides, we used polynucleotides Poly(dG-dC) Poly(dG-dC), Poly(dG) Poly(dC) and Poly(dA-dT) Poly(dA-dT) (firm "Boehringer Mannheim").

We used chemically pure chlorides of Mg, Mn, Co, Ni, Cu and Zn and also especially pure NaCl. Bidistillate served as a solvent.

Method. Ultra-violet difference spectra (UDS) of DNA caused by its interaction with two-charged metal ions were registered by double-beam spectrometer Specord M40 (firm Carl Zeiss) in carefully matched 1cm long quartz cells. 3ml of the prepared solution of DNA (as a rule $2 \cdot 10^{-4}$ M by phosphorus) were pipetted (with a glass pipette) into carefully cleaned cells and the so-called zero line was registered. Then with Ependorf pipette we added 10 μ l of mother liquor into the cell placed into the sample channel, while into the reference cell we added 10 μ l of water. After mixing the cells thoroughly the difference spectrum was registered.

The concentrations of the filtered mother liquor of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions were determined spectrophotometrically, while the concentrations of Mg(II) and Zn(II) ions were determined by complexometric titration.

Concentrations of DNA and polynucleotides were also determined spectrophotometrically and for magnitudes of molar coefficients ϵ for these polymers we have taken the following values: *E.coli*-6500, salmon sperm - 6550, calf thymus-6600, *clostridium perfringens*-6700, *micrococcus luteus*-6420, Poly(dG-dC) Poly(dG-dC) and Poly(dG) Poly(dC)-7100.

RESULTS AND DISCUSSION

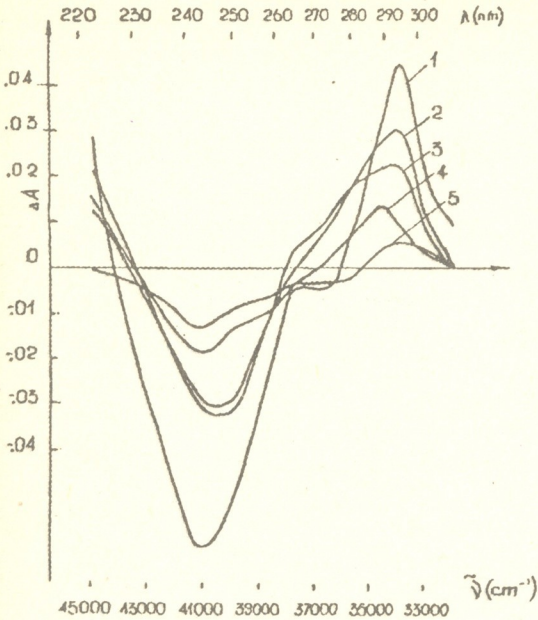


Fig 1. Ultra-violet difference spectra between complexes: 1) Poly(g-C) Poly(G-C); 2) DNA from *Micrococcus luteus*; 3) DNA from calf thymus; 4) Poly(G) Poly(C); 5) DNA from *clostridium perfringens* with Ni(II) ions and polymers in the absence of the ion. Concentrations: DNA and polynucleotides - $2 \cdot 10^{-4}$ M by phosphorus; NaCl - 10^{-2} M; Ni(II) - 0.25 per polymer nucleotide.

Fig.1 presents UDS of DNA from the calf thymus, *micrococcus luteus*, *clostridium perfringens* and also Poly(dG-dC) Poly(dG-dC) and Poly(dG) Poly(dC), caused by their interaction with Ni(II) ions. The analysis of the spectra has shown that despite some differences in the position of UDS maxima in the region of 290 nm, on the whole the spectra coincide qualitatively but differ significantly in the intensity of Ni(II) ions influence on ultraviolet spectra of these polymers. More detailed results of investigations of the complexes of Ni(II) with DNA with various nucleotide composition are given in Table 1.

Table 1

UDS characteristics of Ni(II) ions complexes with polynucleotides and DNA of various nucleotide composition.

DNA form	%GC	λ_{max}	$\Delta\epsilon_{max}$	λ_{min}	$\Delta\epsilon_{min}$	$\Delta\epsilon_s$
<i>Clostridium perfringens</i>	27	296	30	242	70	100
Mice liver (C3HA line)	40	296	85	250	95	180
Calf thymus	40	292	100	247	130	230
Salmon sperm	44	293	125	247	135	260
Herring sperm	44	292	135	247	160	295
<i>E.coli</i>	51	294	170	251	190	360
<i>Micrococcus luteus</i>	72	294	160	247	175	335
Poly(dG-dC) Poly(dG-dC)	100	294	230	244	300	530
Poly(dG) Poly(dC)	100	298	60	244	85	145
Poly(dA-dT) Poly(dA-dT)	0	-	0	-	0	0

In the first column the sources of DNA extraction and polynucleotides used during our work are presented. The second column shows the percent of GC composition in the investigated samples. In the following four columns we have the values of wavelengths of the maxima and minima of UDS and corresponding changes of molar coefficient of extinction. In the last column the values of $\Delta\epsilon_s = |\Delta\epsilon_{\lambda_{\min}}| + |\Delta\epsilon_{\lambda_{\max}}|$ are presented. All these values $\Delta\epsilon$ are given for relative concentration of Ni(II) equal to 0.25 per nucleotide.

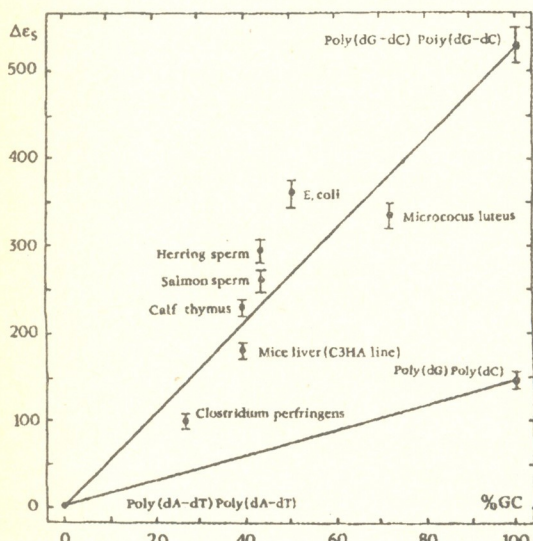


Fig. 2. Influence of Ni(II) on UV spectra of DNA and of polynucleotides. Graphical illustration of the values of molar extinction $\Delta\epsilon_s$ as a function of percentage of GC-pairs given in the table.

In Fig. we have the results shown in the Table in $\Delta\epsilon_s$ and GC coordinates and besides the straight lines are drawn connecting the origin of coordinates (value $\Delta\epsilon$ for Poly(dA-dT)·Poly(dA-dT)) with the points corresponding to Poly(dG-dC)·Poly(dG-dC) (1) and Poly(dG)·Poly(dC) (2). Each point in this figure is given with absolute error in the determination of $\Delta\epsilon_s$ and percent of GC pairs in DNA. It is evident that by $\Delta\epsilon_s$ values DNA is located along both sides of the straight line (1) higher than line (2). The data analysis evidences that at UV spectroscopic exhibition of Ni(II) ions interaction with DNA, GC pairs, precisely guanine [5-7], have the exclusive right of binding. Besides, on the example of GC

polymers we may conclude that for binding of Ni(II) with DNA the neighbour along the chain is important, i.e. the preference is given to the dimer with the alternating GC pairs. Therefore, since many ions of M(II) including Ni(II) stabilize the DNA double helix increasing its thermal stability [8], and taking into account the importance of the neighbour along the strand, we may suppose the following mechanism of outer spherical interaction of Ni(II) with DNA in which DNA will be considered as the three-dental ligand: N_7 of guanine, phosphate group of cytosine complement to this guanine and N_7 of guanine neighbouring to the mentioned cytosine. Hence Ni(II) ion will interact with the dimers of the $\begin{matrix} G-C & C-G \\ C-G & G-C \end{matrix}$ type with stacking energies 9.69 and 14.59 per mole of dimer, correspondingly [9], and the former will be preferable as, due to its relative stacking weakness greater flexibility might be expected.

As we are discussing DNA three-dental ligand at its outer binding with M(II) ion the hexaqua ion itself will promote the interaction. Indeed, the molecule of water has two nonbonding electron pairs on the sp^3 - hybrid orbital of oxygen atom. The distance between their centres is 0.6 nm [10]. Certainly, the pairs are equivalent, but the

orientation of the tetrahedron depends on the pair participating in electron-donor interaction. Thus, the hexaqua ion may be in 2^6 different states, if we neglect the interactions of water molecules in the complex. During the time interval exceeding the time of water molecule stay in the first hydrate layer of M(II) ion (10^{-4} - 10^{-7} s) [11,12], the situation will be averaged, but in each time moment the molecule of water will be turned to the ion of one of the electron pairs.

Finally we must find out why DNA with similar or almost similar composition of GC pair differs rather significantly in the meaning of ΔE_S values. As an example let us consider thymus DNA and DNA of satellite fractions. Thymus DNA includes GC rich satellite fraction, while the satellite fraction of DNA of mice liver (C3HA line) is AT rich [3]. Besides, as we have already mentioned the binding of M(II) ions with DNA must depend on the quantity of dimers of the $G-C$ and $C-G$ type and on the quantity of nucleotides forming the sequence of Poly(dG)-Poly(dC) type.

It is noteworthy that in the case of thymus DNA and DNA of mice liver (C3HA line) the differences in their binding with Ni(II) ions are observed not only by means of UDS method, but the binding constants of these DNA with Ni(II) also differ. pK for Ni(II) with thymus DNA is 4.75, and for DNA of mice liver (C3HA line) it is 4.59. The precision of pK determination is equal to 0.02 logarithmic units. The mentioned binding constants are determined from adsorption isotherms in our laboratory by doctor E.Gelagutashvili [2,13] by means of simultaneous application of pulse plasma emission analysis and equilibrium dialysis [14-16].

Institute of Physics of the
Georgian Academy of Sciences

Received 22.10.1993

ვ.ბრეზაძე, ი.ხუციშვილი

**NI(II) იონები ღწმ-თან ურთიერთქმედებისას უპირატესობას ანიჭებენ
გც მონაცვლე დომერებს**

რეზიუმე

გამოკვლეულია Ni(II) იონების ღწმ-თან და Poly(dG-dC)·Poly(dG-dC) Poly(dG)·Poly(dC) Poly(dA-dT)·Poly(dA-dT) პოლინუკლეოტიდებთან ურთიერთ-ქმედების ე.ი. სპექტროსკოპიული გამოვლინება. ნაჩვენებია, რომ გც-წყვილებს, უფრო ზუსტად გუანინის გააჩნია Ni(II) იონების შეკავშირების განსაკუთრებული უფლება. გარდა ამისა Ni(II) იონის ღწმ-თან შეკავშირებისას მნიშვნელოვანია ჯაჭვის გასწვრივ მეზობელი ნუკლეოტიდი, უპირატესობა ენიჭება გც მონაცვლე დომერებს. Ni(II) იონების ღწმ-თან ურთიერთქმედების მექანიზმში ღწმ-ი განიხილება როგორც სამდენტიანი ლიგანდი: 1) გუანინის N₇, 2) ამ გუანინის კომპლემენტარული ციტოზინის ფოსფატური ჯგუფი და 3) მითითებული ციტოზინის მეზობლად განლაგებული გუანინის N₇.

ИОНЫ Ni(II) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДНК ОТДАЮТ ПРЕДПОЧТЕНИЕ ГЦ-ЧЕРЕДУЮЩИМ ДИМЕРАМ

Резюме

Исследовано УФ - спектроскопическое проявление взаимодействия ионов Ni(II) с ДНК и полинуклеотидами Poly(dG-dC)·Poly(dG-dC) Poly(dG)·Poly(dC) Poly(dA-dT)·Poly(dA-dT). Показано, что ГЦ-пары, точнее гуанин, имеет исключительное право связывания ионов Ni(II). Кроме этого для связывания ионов Ni(II) с ДНК важен сосед вдоль цепи, т.е. преимущество отдается димерам с чередующимися ГЦ γ парами. Предложен следующий механизм внешнесферного взаимодействия ионов Ni(II) с ДНК, в котором ДНК рассматривается как трехдентный лиганд: 1) N₇ гуанина, 2) фосфатная группа цитозина, комплементарного этому гуанину и 3) N₇ гуанина, расположенного по соседству с указанным цитозином.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

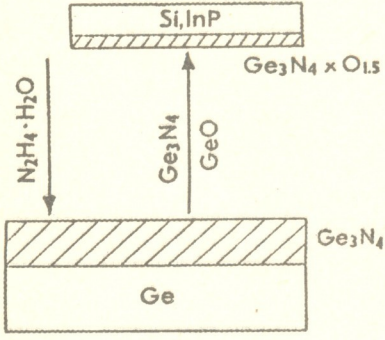
1. Bregadze V.G. Intern. J. Quantum Chemistry, XVII, 1980, 1213-1219
2. Andronikashvili E.L., Bregadze V.G., Monaselidze J.R. In "Metal Ions in Biological Systems", H. Sigel. Ed. Marcel Decker Inc. N.Y., Basel, 23, 1988, 331-357.
3. Девидсон Д.Н. Биохимия нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1975, 412.
4. Ленинджер А.Л. Биохимия. М.: Мир, 1974, 957.
5. Schreiber J.P., Daune M. Biopolymers, 8, 1, 1969, 139-152.
6. Daune M. In: Metal Ions in Biological Systems (H. Sigel, ed.) N.Y., Marcel Decker, 3, 1974, 1-43.
7. Эйхгорн Г.А. В кн.: Неорганическая биохимия (под ред. Эйхорна) М.: Мир, 1978, т.2, 683-719.
8. Eichorn G.L., Shin I.A. J. Amer. Chem. Soc., 90, 1968, 7323-7331.
9. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М., Мир, 1987, 584.
10. Юхневич Г.В. ИК спектроскопия воды. М.: Наука, 1973, 208.
11. Яцемирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наукова Думка, 1976, 144.
12. Клотц И. В кн.: Горизонты биохимии. М.: Мир, 1964, 399-419.
13. Гелагуташиვი Э.С. Канд. дисс., Тбилиси, Институт физики АН Грузии, 1987.
14. Брегадзе В.Г. В кн.: Новые физические методы в биологических исследованиях. М.: Наука, 1987, 33-45.
15. Bregadze V.G. Atomic-emission spectrometry with very high frequency inductively-coupled plasmatron of reduced pressure. Application in biology and medicine. Tbilisi, Preprint-BP-17 Institute of physics of the Georgian Academy of Sciences, 1991, 32
16. Гелагуташиვი Э.С., Брегадзе В.Г. Сообщения АН ГССР, 128, 1, 1987, 113-116.

ბ.გაბრატიშვილი, რ.ჯანელიძე, ი.ნახუცრიშვილი, მ.ოსიპოვი

გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების მიღება და მათი ზოგიერთი ელექტროფიზიკური თვისება

გერმანიუმის ზედაპირის ურთიერთქმედების პროცესი ჰიდრაზინის ორთქლთან საფუძვლად უდევს გერმანიუმის ნიტრიდის დიელექტრიკული ფირების მიღების ერთ-ერთ მეთოდს, რომლებიც პრაქტიკულ გამოყენებას პოულობენ მდნ (მეტალ-დიელექტრიკ-ნახევარგამტარ) ხელსაწყოების ტექნოლოგიაში [1]. ამასთან, გერმანიუმის ზედაპირზე წარმოიქმნება კრისტალური ნაერთი - Ge_3N_4 , რომლის იმავდროული აორთქლების შედეგად რეაქტორის ცივ ზონაში მოთავსებულ საფენზე სუბლიმირდება ამორფული სტრუქტურის მქონე ფირი. მიღებული ფირის ელემენტური შედგენილობა მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ჰიდრაზინში წყლის შემცველობაზე, ვინაიდან წყლის ორთქლის ურთიერთქმედება გერმანიუმის ზედაპირთან იწვევს აქროლადი GeO -ს წარმოქმნას, რომელიც ასევე სუბლიმირდება რეაქტორის ცივ ზონაში [2]. აღნიშნული პროცესები სქემატურად წარმოდგენილია სურ.1-ზე: ზოგადი გამოსახულება $Ge_3N_{4-x}O_{1,5x}$ გულისხმობს იმ ფაქტს, რომ განხილულ

პირობებში შესაძლებელია მიღება რიგი ნაერთებისა, რომელშიც განაპირა წვერებს წარმოადგენენ $Ge_3N_4(x=0)$ და $GeO_2(x=4)$. კერძოდ, [2]-ში ნაჩვენებია, რომ გერმანიუმის ურთიერთქმედებისას ქარხნული წესით მიღებულ ჰიდრაზინ-ჰიდრატის ორთქლთან (~50 მოლ. % H_2O) ჰიდრაზინის როლი პრაქტიკულად ნიველირდება და ნიმუშის ზედაპირის ინტენსიური დაქანგვის შედეგად რამოდენიმე წთ-ის განმავლობაში სუბლიმირდება გერმანიუმის ოქსიდური ფირი. მეორე მხრივ ნაჩვენებია [3], რომ გაუწყლოებული ჰიდრაზინის ორთქლში გერმანიუმის ზედაპირზე კრისტალური

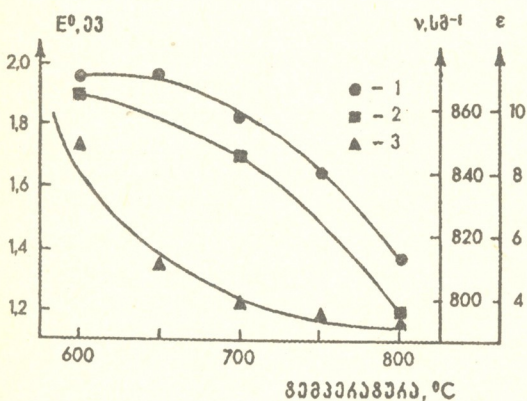


სურ.1. ფირების მიღების პროცესის სქემატური გამოსახვა.

Ge_3N_4 -ის წარმოქმნის პროცესს ახასიათებს გარკვეული ინტენსიური პერიოდი, რაც გამოიხატება ნიმუშის ზედაპირზე ჰიდრაზინის ადსორბციასა და მის შემდგომ გაზურ ამოქმამში. ყოველივე ამის გამო ნიტრიდული ფენის წარმოქმნა, მაგალითად, 700° -ზე აღინიშნება რეაქციის დაწყებიდან დაახლოებით 2 სთ-ის შემდეგ.

გამომდინარე შემოთქმულიდან, გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენს ფირების მიღება გერმანიუმის ურთიერთქმედებით წყლიანი ჰიდრაზინის ორთქლთან და მათი ელექტროფიზიკური თვისებების გამოკვლევა, ვინაიდან ამორფული Ge_3N_4 -გან განსხვავებით, ჰიდრაზინ-ჰიდრატის ორთქლში მიღებულ ოქსიდურ ფირებს არ აღმოაჩნდათ ნახევარგამტარებთან სრულყოფილი გამყოფი საზღვრის შექმნის უნარი [2].

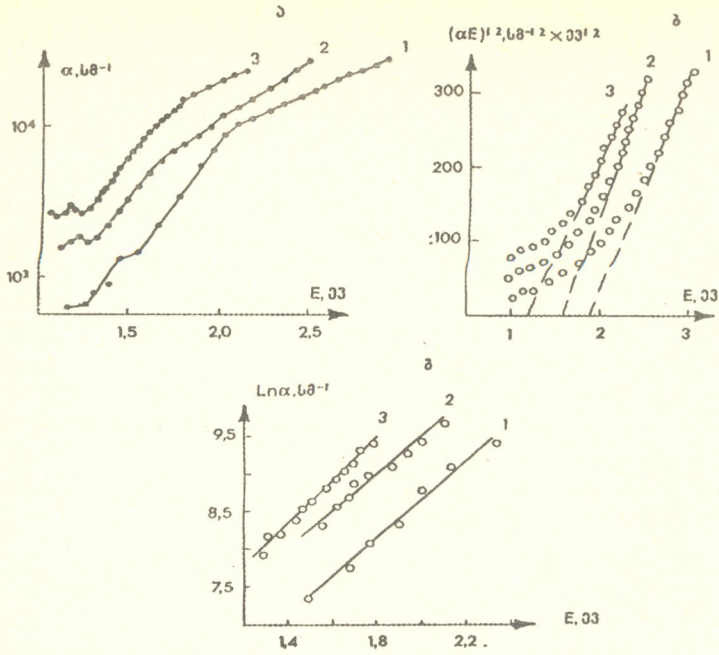
ექსპერიმენტებში ვიყენებდით ~15 მოლ.% წყლის შემცველ ჰიდრაზინსა და ორიენტაციის მონოკრისტალურ p-ტიპის გამტარებლობის (ხვედრითი წინააღმდეგობა ~40 ომ.სმ) გერმანიუმს. ფირების საფენად ვიყენებდით სილიციუმის, საფირონის ან ინდიუმის ფოსფიდის ფირფიტებს, რომელთაც ვათავსებდით გერმანიუმის ნიმუშიდან ~10 სმ-ის მანძილზე. რეაქციის ტემპერატურის შესაბამისად საფენის ტემპერატურა იცვლებოდა ~300°-დან ~400°-მდე, რომელზეც 5-30 წთ-ის განმავლობაში სუბლიმირდებოდა 0,1-0,5 მკმ სისქის ამორფული ფირი. მიღებული ფირების იწ-შთანთქმის სპექტრის გადაღება ხდებოდა სპექტროფოტომეტრზე UR-20, ხოლო ელექტრონული შთანთქმის სპექტრისა - სპექტროფოტომეტრზე СФ-26-А. ფირების გარდატეხის მაჩვენებელი ისაზღვრებოდა ელექტრონული შთანთქმის სპექტრის ინტერფერენციული სურათიდან. ელექტროფიზიკური თვისებების შესასწავლად სტრუქტურაზე ფირი-საფენი ფორმირდებოდა ომური კონტაქტები - Al ფირის მხრიდან და InGa საფენის მხრიდან. მიღებული მდნ სტრუქტურის ვოლტ-ფარადული მახასიათებლები იზომებოდა ხელსაწყო ИППМ-ით ტესტური სიგნალის 1 მპკ სიხშირეზე.



სურ.2. გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების იწ-შთანთქმის ზოლის მდებარეობის (1), აკრძალული ზონის სიგანისა (2) და დიელექტრიკული შეღწევადობის (3) დამოკიდებულება მათი მიღების ტემპერატურაზე.

გამოსაკვლევი ფირების იწ-შთანთქმის სპექტრი ხასიათდება ერთი ზოლით, რომლის მდებარეობაც გადაინაცვლებს 815-865 სმ⁻¹ ფარგლებში გერმანიუმისა და წყლიანი ჰიდრაზინის ურთიერთქმედების ტემპერატურისა და მიხედვით (სურ.2). იწ-ზოლის ასეთი მდებარეობები დამახასიათებელია გერმანიუმის ოქსიდური ფირებისათვის [4], ხოლო მისი გადაინაცვლება დაბალი სიხშირეებისაკენ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მიუთითებს უნგზადის რედიფუზიაზე, რაც დადგენილია ოქე-სპექტროსკოპიული მეთოდით გერმანიუმის ოქსინიტრიდებისათვის [5]. იმავე სურათზე წარმოდგენილია

მიღებული ფირების აკრძალული ზონის მნიშვნელობათა შესაბამისი ცვლილება (აკრძალული ზონის სიდიდე ისაზღვრებოდა ელექტრონული შთანთქმის სპექტრიდან - იხ. ქვემოთ). ზონის სიგანე $E^0=1,2-1,9$ ევ უახლოვდება ამორფული გერმანიუმის შესაბამის მნიშვნელობას [6]. ამდენად, ოპტიკური სპექტრები მიუთითებენ, რომ წყლიანი ჰიდრაზინის ორთქლში მიღებული ფირები წარმოადგენენ ოქსიდს ჭარბი გერმანიუმით - გერმანიუმის სუბოქსიდს. გამოსაკვლევ ფირებში ჭარბი გერმანიუმის არსებობას ადასტურებს აგრეთვე გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელოვანი გაზრდა ($n=3,4-3,7$) გერმანიუმის დიოქსიდისა და ნიტრიდის სტექიომეტრიული ფირების გარდატეხის მაჩვენებელთან შედარებით ($n=1,7-2,1$).



სურ.3. 600 (1), 700 (2) და 800°-ზე (3) მიღებული გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები სხვადასხვა კოორდინატებში.

განვიხილოთ უფრო დეტალურად გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები. სურ.3-ზე წარმოდგენილია ფირების შთანთქმის კოეფიციენტის (α) დამოკიდებულება ფოტონების ენერგიაზე ($E=h\nu$) სხვადასხვა კოორდინატებში. ყურადღებას იქცევს ის ფაქტი, რომ ამორფულ ელემენტურ ნახევარგამტართა (Si, Ge, C) სპექტრებთან დიდ მსგავსებასთან ერთად, განსაზღვრული სპექტრები ხასიათდება α -ს რამდენადმე მაღალი მნიშვნელობებით ფუნდამენტალური შთანთქმის კიდის ქვემოთ (სურ.3ა). α -E დამოკიდებულება შეიძლება დაიყოს სამ დამახსიათებელ უბნად:

1. ძლიერი შთანთქმის უბანი ($\alpha > 10^4 \text{ სმ}^{-1}$), რომელიც შეესაბამება ზონათა შორის გადასვლებს და აღიწერება ტაუტის განტოლებით

$$\alpha \cdot E = B(E - E^0)^2, \tag{1}$$

სადაც B დაშვებულ ზონათა ახლოს მდგომარეობათა სიმკვრივის უკუპროპორციული კოეფიციენტია. მისი მნიშვნელობა შეესაბამება (1) დამოკიდებულების დახრის ტანგენსის კვადრატს $(\alpha \cdot E)^{1/2} - E$ კოორდინატებში (სურ.3ბ), რომლის ექსტრაპოლაციითაც $\alpha=0$ -მდე ისაზღვრება E^0 (იხ. აგრეთვე სურ.2). 600, 700 და 800°-ზე მიღებული ფირებისათვის B-ს მნიშვნელობები შესაბამისად $9,7 \cdot 10^4$, $1,24 \cdot 10^5$ და $7,1 \cdot 10^4 \text{ სმ}^{-1}$ -ეგ-ს შეადგენს. შესაძარებლად მივუთითოთ, რომ ამორფულ ჰიდროგენირებულ სილიციუმში $B=4,1 \cdot 10^5 \text{ სმ}^{-1}$ -ეგ [7]. ჩვენს შემთხვევაში B-ს შედარებით მაღალი მნიშვნელობები შეიძლება დავუკავშიროთ სავალენტო და გამტარებლობის ზონათა ახლოს მდგომარეობათა მაღალ სიმკვრივეს. ამ თვალსაზრისით ყველაზე უფრო ხელსაყრელია ფირის მიღების ტემპერატურა 700°.

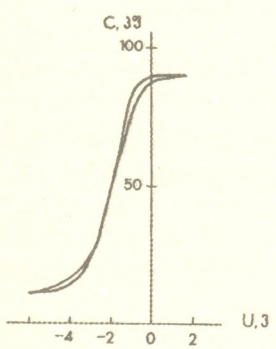
2. ურბახის კიდედ წოდებული ექსპონენციალური დამოკიდებულების ($10^3 < \alpha < 10^4 \text{ სმ}^{-1}$), რომელიც აღიწერება განტოლებით

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(E/E_0), \quad (2)$$

სადაც α_0 - წინაექსპონენტია, ხოლო E_0 - ურბახის ენერგია. E_0 ისაზღვრება (2)-ის ლინეარიზაციით (სურ.3გ). მისი მნიშვნელობა შეესაბამება $\ln \alpha - E$ დამოკიდებულების დახრის კოტანგენსს და ფირების მიღების განხილული ტემპერატურებისათვის შეადგენს შესაბამისად 0,38, 0,35 და 0,29 ევ-ს. ურბახის „მდგომარეობათა კულის“ არსებობა განპირობებულია ამორფულ მასალებში შორი წესრიგის დარღვევით გამოწვეულ დეფექტებთან. ამდენად, $-E_0$ -ის შემცირება ტემპერატურის გაზრდით მიუთითებს სტრუქტურული ბადის რელაქსაციაზე, რაც თავის მხრივ იწვევს დეფექტებით განპირობებული შთანთქმის შემცირებას.

3. გაწყვეტილი ბმებით გამოწვეულ მდგომარეობათა უბანი. ეს ეფექტი დაკავშირებულია $\alpha < 10^3 \text{ სმ}^{-1}$ -ზე დამატებით შთანთქმასთან. აღნიშნულ უბანში $\alpha - E$ დამოკიდებულება ექსპონენციალურზე უფრო სუსტია.

სურ.2-ზე გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირების იწ-ზოლის მდებარეობისა და აკრძალული ზონის სიგანის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებათა გარდა წარმოდგენილია მათი დიელექტრიკული შედწვეადობის (ϵ) შესაბამისი მნიშვნელობებიც. ϵ -ს მოყვანილი სვლა შეესაბამება 1-2 ევ აკრძალული ზონის მქონე ამორფულ მასალებში დიელექტრიკული შედწვეადობის ცვლილების ხასიათს [8]. აღსანიშნავია, რომ მიუხედავად ქარბი გერმანიუმის არსებობისა მიღებულ ფირებში, მათი როგორც დი-



სურ.4. გერმანიუმის სუბოქსიდინდიუმის ფოსფიდ სტრუქტურის ვოლტ-ფარადული მახასიათებელი.

$\sim 1 \cdot 10^{11} \text{ სმ}^{-2}$ -ს, რაც მნიშვნელოვნად მცირეა, ვიდრე სტრუქტურაში $\text{SiO}_2\text{-InP}$ [9]. აღნიშნული შედეგები გვიჩვენებს, რომ გერმანიუმისა და წყლიანი ჰიდრაზინის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული სუბოქსიდის ფირები შეიძლება გამოყენებულ იქნას მდნ-სტრუქტურების ტექნოლოგიაში ინდიუმის ფოსფიდის ბაზაზე.

ელექტრიკის გამყოფი საზღვარი ნახევარგამტარებთან საკმაოდ სრულყოფილია. ამ თვალსაზრისით სპეციალურ ყურადღებას იმსახურებს მდნ-სტრუქტურები ინდიუმის ფოსფიდის ბაზაზე, რომელიც ერთ-ერთი ყველაზე უფრო პერსპექტიული მასალაა აბ⁵ ტიპის ნახევარგამტარულ შენაერთთა შორის გალიუმის არსენიდთან ერთად.

სურ.4-ზე წარმოდგენილია n-n⁺ ტიპის ეპიტაქსიალურ InP-ზე გერმანიუმის სუბოქსიდის ფირის დაფენით მიღებული სტრუქტურის ვოლტფარადული (C-U) მახასიათებელი, რომელსაც პრაქტიკულად არ გააჩნია ჰისტერეზისი. C-U მახასიათებლის საშუალებით გამოთვლილი დიელექტრიკში გამყოფ საზღვართან ფიქსირებული მუხტის სიმკვრივე შეადგენს

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СУБОКСИДА ГЕРМАНИЯ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Резюме

Получены пленки субоксида германия путем взаимодействия монокристаллического германия с парами влажного гидразина в интервале температур 600-800°C. Установлено, что полученные пленки содержат избыточный германий. Изучены оптические спектры поглощения пленок, а также электрофизические свойства их границы раздела с полупроводниками. Показано, что пленки субоксида германия создают совершенную границу раздела с фосфидом индия.

G.BAGRATISHVILI, R.JANELIDZE, I.NAKHUTSRISHVILI, V.OSIPOV

OBTAINING OF GERMANIUM SUBOXIDE FILMS AND SOME OF THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

Summary

Films of germanium suboxide have been obtained by interaction of monocrystal germanium with vapours of humid hydrazine in the temperature range of 600-800°. It was established, that the obtained films contain excessive germanium. The optical absorption spectra of the films as well as electrophysical properties of their interfaces with semiconductors have been studied. It has been shown, that germanium suboxide forms an ideal interface with indium phosphide.

ლიტერატურა - LITERATURA-REFERENCES

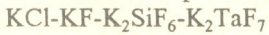
1. Bagratishvili G.D., Janelidze R.B., Kurdiani N.I., Saksaganskii O.V., Pashintsev Yu.I., Skorikov V.A. Thin Solid Films, 1979, 56, 1, 209.
2. Багратишвили Г.Д., Нахуцришвили И.Г., Кациашвили М.Р., Джишиашвили Д.А. Неорганические материалы, 1991, 27, 6, 1247.
3. Багратишвили Г.Д., Жоржوليани Б.Т., Нахуцришвили И.Г. Поверхность, 1990, 3, 161.
4. Jichishvili D.A., Kutelia E.R. Phys. Stat. Sol. (b), 1987, 143, 2, K147.
5. Bagratishvili G.D., Janelidze R.B., Jishiashvili D.A. Phys. Stat.Sol. (a), 1983, 78, 1, 115.
6. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир, 1982.
7. Sakata I. Hayashi J., Yamataka M., Karasama H. J.Appl. Phys., 1981, 52, 6, 4334.
8. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, М.: Мир, 1986.
9. Meiners L.D. Thin Solid Films, 1979, 56, 1, 203.

УДК 541.135

Н.А.ГАСВИАНИ, М.Ш.ХУЦИШВИЛИ, А.М.АБАЗАДЗЕ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАФТОРСИЛИЦИД И ГЕПТАФТОРТАНТАЛАТ КАЛИЯ

Согласно [1], электроосаждение сплавов и соединений будет протекать в квазиравновесном режиме в том случае, когда разность потенциалов электровыделения составляющих сплав (соединение) компонентов различается не более, чем на 0,2 В. Исходя из этого, мы задались целью электрохимически синтезировать силицид тантала путем совместного электроосаждения кремния и тантала из расплава



Методом снятия вольтамперных характеристик был изучен электрохимический механизм вышепомянутого электролита. Опыты проводились на потенциостате ПИ-50-1 в трехэлектродной ячейке при температуре 1023 К. Анодом служил стеклографитовый тигель, катодом – платиновая проволока либо её торец, электродом сравнения – платиновая пластина. Примененные для приготовления электролита соли были тщательно очищены и предварительно переплавлены.

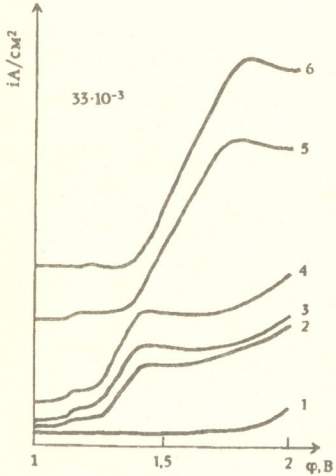


Рис.1. Вольтамперограммы расплава KCl=KF (1), содержащего K₂SiF₆ (моль/см³): 2 – 3·10⁻⁵ K₂SiF₆ 3 – 9·10⁻⁵ K₂SiF₆ 4 – 1,5·10⁻⁴ K₂SiF₆ + K₂TaF₇ 5 – 1,5·10⁻⁴ + 4·10⁻⁵ моль/см³ K₂SiF₆+K₂TaF₇ 6 – 1,5·10⁻⁴+8·10⁻⁵ моль/см³ T=1023K.

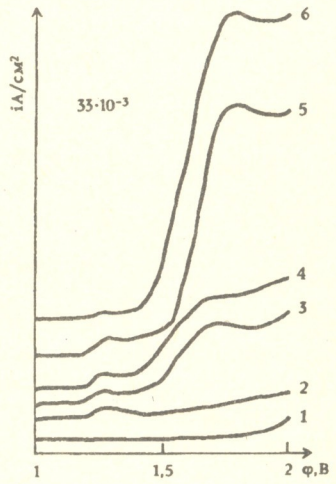


Рис.3. Вольтамперограммы расплава KCl-KF (1), содержащего K₂TaF₇ (моль/см³): 2 – 2·10⁻⁵ K₂TaF₇ 3 – 4·10⁻⁵ K₂TaF₇ 4 – 6·10⁻⁵ K₂TaF₇ + K₂SiF₆ 5 – 6·10⁻⁵+9·10⁻⁵ моль/см³ K₂TaF₇ + K₂SiF₆ 6 – 6·10⁻⁵+1,5·10⁻⁴ моль/см³ T=1023K.



На рис. 1 и 3 представлены вольтамперные характеристики, снятые в расплаве KCl-KP в присутствии гексафторсилицида и гексафтор-танталата калия (как по отдельности, так и совместно).

Из кривых 2-4 (рис. 1) видно, что электроосаждение кремния из расплава, содержащего K_2SiF_6 , происходит в две стадии. На i - V -зависимостях имеются две волны, потенциалы полуволн которых равны для первой 1,12В и для второй 1,33В. Значения этих потенциалов отличаются от значений, полученных авторами [2,3]. Очевидно, это вызвано влиянием состава фонов электролита на электродную функцию платинового электрода сравнения. Величина предельного тока обеих волн не находится в пропорциональной зависимости от концентрации деполаризатора (рис.2).

Результаты наших исследований и анализ литературных данных позволяют утверждать, что электровосстановление K_2SiF_6 происходит в две стадии по предполагаемому механизму:

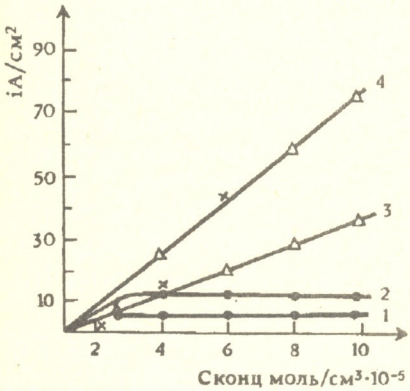
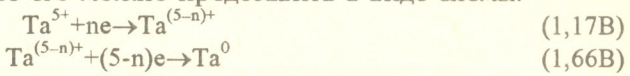


Рис.2. Зависимость предельного катодного тока от концентрации K_2SiF_6 (1-для первой волны, 4-для второй волны) и от концентрации K_2TaF_7 (2-для первой волны, 3-для второй волны).

Введение в этот расплав K_2TaF_7 вызывает заметное увеличение предельного тока второй волны и смещение её потенциала в отрицательную сторону примерно на 100-120 мВ (рис.1, кривые 5,6).

Исследования проводились и в обратном порядке, т.е. в расплав, содержащий K_2TaF_7 , вводили K_2SiF_6 . На i - V -зависимостях электровосстановления K_2TaF_7 (рис.3, кривые 2-4) наблюдается наличие двух волн, потенциалы полуволн которых равны для первой 1,17В и для второй 1,66В. При этом первая волна появляется уже при сравнительно низких концентрациях деполаризатора, а вторая лишь при более высоких. Значение предельного тока первой волны не находится в пропорциональной зависимости от концентрации деполаризатора, в то время как значение предельного тока второй волны растет пропорционально концентрации K_2TaF_7 (рис.2).

Полученные нами циклические вольтамперограммы также указывают на двухступенчатый механизм электровосстановления кремния и тантала. В нашем случае его можно представить в виде схемы:



Введение в этот расплав K_2SiF_6 вызывает увеличение предельного тока второй волны электровосстановления тантала и её смещение в положительную сторону примерно на 100-120 мВ (рис.3, кривые 5,6). При высоких концентрациях K_2SiF_6 происходит слияние двух волн в



одну с потенциалом полуволны 1,55 В, а предельный ток значительно возрастает.

Таким образом, потенциометрические исследования показали, что близость потенциалов электровыделения кремния и тантала даёт возможность одновременного осаждения этих элементов из данного расплава и, тем самым, электрохимического синтеза силицида тантала. На основании полученных результатов были определены области концентраций деполяризаторов и режим электролиза, при которых образуется высокодисперсный порошок силицида тантала. Рентгенографический анализ показал, что полученный продукт соответствует составу Ta_5Si_3 .

Институт неорганической химии и
электрохимии им. Р.И.Агладзе АН Грузии

Поступило 20.02.1993

ნ.გასვიანი, მ.ხუციშვილი, ლ.აბაზაძე

კალიუმის ჰაქსაფტორსილიციდის და ჰაქსაფტორტანტალის
შემცველი ჰალოგენიდური ლობილების პოლაროგრაფიული
შესწავლა

რეზიუმე

ჩატარებულია K_2TaF_7 და K_2SiF_6 შემცველი KCl-KF ლობილების პოლაროგრაფიული კვლევა. აღებულ სისტემაში სილიციუმის და ტანტალის გამოყოფის პოტენციალები თითქმის ემთხვევა ერთმანეთს.

ამიტომ შესაძლებელია კათოდზე მათი ერთდროული გამოლექვა. გამოყოფის პროცესში ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება Ta_5Si_3 შედგენილობის წვრილდისპერსული ფხვნილი.

N. GASVIANI, M. KHUTSISHVILI, L. ABAZADZE

POLAROGRAPHIC STUDIES ON HALOGENIDE ALLOYS CONTAINING
 K_2TaF_7 AND K_2SiF_6

Summary

Polarographic studies of KCl-KF alloys, containing K_2TaF_7 and K_2SiF_6 were made. In the given system, the potentials of precipitation of silicon and tantalum almost coincide. Hence their simultaneous precipitation on the cathode is doubtless. In the process of precipitation, as a result of interaction, dispersed powder was obtained of Ta_5Si_3 content.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Барабашкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1975.
2. *Делимарский Ю.К., Голов А.Г., Низов А.П., Чернов Р.В.* Укр. хим.ж., 1968, т.34, с.1227.
3. *Чернов Р.Б., Низов А.П., Делимарский Ю.К.* Укр. хим. ж., 1971,37, с. 422.

შპს 541.15.661.641.2

მ.გამბარღაშვილი, ი.ბახტაძე, რ.თუშუბრაშვილი

დარიშხან(III) შემცველი სულფიდური მადნებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი

ლაბორატორიულ პირობებში შესწავლილია მეტალური დარიშხანის მიღების რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი დარიშხან(III) შემცველი სულფიდური მადნებიდან და სულფიდური მადნების თერმული დამუშავების შედეგად მიღებული დარიშხან(III) ოქსიდიდან.

წარმოდგენილ სამუშაოში ენერჯის წყაროდ გამოყენებული იყო ელექტრონული ამაჩქარებელი (ЭЛУ-4).

დარიშხან(III) შემცველი მადანი გასხივებამდე იხსნებოდა ტუტეში ($\text{pH} \sim 12$), შემდეგ $0,1\text{M}$ და უფრო დაბალი კონცენტრაციის ხსნარებში სხივდებოდა მაღალი ენერჯის ელექტრონებით ჰაერის გატარებით, ხოლო $0,1\text{M}$ -ზე მაღალი კონცენტრაციის ხსნარები წინასწარ მუშავდებოდა ოზონით (სულფიდ-იონების მოცილების მიზნით).

მაღალი კონცენტრაციის ($C > 0,8$ მოლ/ლ) სულფიდური ხსნარების გასხივება (პირდაპირი მოქმედება) ცვლის მექანიზმს, რის შედეგადაც არსენატ-იონებთან ერთად შესაძლებელია მეტალური დარიშხანის წარმოქმნა, რასაც გაყვება სულფიდ-იონები, რომელთა მოცილება დიდ სიძნელებებთან არის დაკავშირებული. ამავე დროს ხსნარში წარმოიქმნება სულფატ-იონები, ოზონის არეში მაღალი კონცენტრაციის სულფიდური ხსნარების დამუშავებისას მეტალური დარიშხანი არ წარმოიქმნება. ამ დროს წარმოიქმნება მხოლოდ არსენატ- და სულფატ-იონები. ორივე შემთხვევაში ხსნარში წარმოქმნილი სულფატ-იონები ცილდებოდა უხსნადი კალციუმის მარილების სახით (განსახზვრული რაოდენობის CaCl_2 -ის დამატებით). ხსნარში დარჩენილი არსენატ-იონები სხივდებოდა ელექტრონულ ამაჩქარებელზე სხვადასხვა დოზით, ვაკუუმში როგორც აღმდგენლის თანაობისას, ისე მის გარეშე.

გამოკვლევის შედეგების საფუძველზე დადგინდა, რომ მეტალური დარიშხანი სულფიდური მადნებიდან წარმოიქმნება მხოლოდ ვაკუუმში სპირტის თანაობისას (ცხრილი 1,2).

დარიშხან(III) ოქსიდიდან მეტალურ დარიშხანამდე აღდგენა გასხივების მოქმედებით შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორებისაგან (ხსნარის pH -ის As(III) -იონების კონცენტრაციის, სპირტის კონცენტრაციის ($0,01-1\text{M}$), აირის ბუნების და სხვა.) დამოკიდებულებით.

სისტემაში $\text{As}_2\text{O}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა სპირტის თანაობისას ვაკუუმში მიდის მეტალური დარიშხანის წარმოქმნამდე. რჩება მცირე რაოდენობით As(III) , რაც გამოწვეულია მეტალური დარიშხანის ტუტე ხსნარში გახსნით. აღნიშნული სისტემის სპირტის გარეშე გასხივებისას ვაკუუმში წარმოიქმნება როგორც მეტალური დარიშხანი ($\sim 32\%$), ისე As(V) ($\sim 68\%$). ანალოგიური შედეგები მიღებულია გამა-გამოსხივების ზემოქმედებით [1], რაც მიგვითითებს იმაზე, რომ გარდაქმნის პროცესი არ არის დამოკიდებული გამოსხივების ბუნებაზე.



დარიშხანშემცველი სულფიდური მადნებიდან მეტალური დარიშხანის რადიაციულ-ქიმიური აღდგენა (წინასწარი ოზონით დამუშავების შემდეგ),
P = 9 კგ/წთ

დოზა, კბ	მოლ/ლ 10 ⁻³		
	As(III)	As ^o (As(III))	As(V)
0	0	საზღო	84,30
9	7,28	11,69	66,03
12	8,49	14,89	60,60
14	8,53	16,42	57,05
15	8,98	18,09	56,90

ცხრილი 2

დარიშხანშემცველი სულფიდური მადნებიდან მეტალური დარიშხანის რადიაციულ-ქიმიური აღდგენა (წინასწარი ოზონით დამუშავების შემდეგ),
P=1 კგ/წთ

დოზა, კბ	მოლ/ლ 10 ⁻³		
	As(III)	As ^o (As(III))	As(V)
0	0	საზღო	84,28
5	7,92	0,36	76,10
10	7,54	3,43	73,31
20	5,06	6,89	72,33
30	4,86	42,45	36,97
40	3,59	54,26	26,43
60	2,93	65,00	16,35
120	3,78	73,98	6,52
140	3,16	78,45	2,67
180	3,59	80,69	-

ჩვენ მიერ აღრე ჩატარებულმა კვლევამ [2,3] გამა-სხივების მოქმედებისას გვიჩვენა, რომ რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა სისტემაში As₂O₃-HCl-C₂H₅OH-H₂O ვაკუუმში მიდის არსენიტ-იონების აღდგენით მეტალურ მდგომარეობამდე. ჰაერის პირობებში ზემოაღნიშნულ სისტემაში სპირტის გარეშე მეტალური დარიშხანი არ წარმოიქმნება. ხდება მხოლოდ სამვალენტიანი დარიშხანის დაქანგვა ხუთვალენტიან მდგომარეობამდე. იგივე პირობებში სპირტის თანაობისას წარმოიქმნება როგორც ხუთვალენტიანი, ისე მეტალური დარიშხანი.

მიღებული შედეგების შედარება გვიჩვენებს, რომ როგორც ელექტრონული ამა-ჩქარებლის, ისე გამა-გამოსხივების გამოყენებისას რადიოლიზის სტაბილური პროდუქტები იცვლება პირობებისაგან დამოკიდებულებით. ერთნაირ პირობებში სულფიდური მადნების ტუტეხსნარებში (pH~12, ვაკუუმში), როცა გვაქვს დარჩენილი მხოლოდ არსენატ-იონები (ოზონით დამუშავებისა და სულფატ-იონების უხსნადი მარილების სახით მოცილების შემდეგ), ხდება აღდგენა მეტალურ დარიშხანამდე მხოლოდ სპირტის თანაობისას. დარიშხან (III) ოქსიდიდან სპირტის გარეშე იგივე



პირობებში წარმოიქმნება ~30-40% დარიშხანი As^0 და ~60-70% $As(V)$, ხოლო სპირტის თანაობისას წარმოიქმნება ~100% მეტალური დარიშხანი. ამრიგად, ჩვენ მიერ ჩატარებული კვლევა გვაძლევს საშუალებას დავადგინოთ დარიშხან (III) შემცველი ნაერთებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების ოპტიმალური პირობები რადიაციულ-ქიმიური მეთოდით.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ. არაორგინული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოვიდა 24.12.1993

М.И.МАМАРДАШВИЛИ, И.Г.БАХТАДЗЕ, Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА ИЗ МЫШЬЯК(III)СОДЕРЖАЩИХ
СУЛЬФИДНЫХ РУД

Резюме

В лабораторных условиях разработан метод получения металлического мышьяка из мышьяк(III) содержащих сульфидных руд с использованием энергии ускоренных электронов.

Предварительно мышьяк(III) содержащая руда растворялась в щелочи (pH~10), затем раствор обрабатывался озоном. Образовавшиеся при этом сульфат-ионы отделялись в виде труднорастворимых солей кальция (добавление определенного количества $CaCl_2$). Затем раствор, содержащий оставшиеся арсенат-ионы, облучался различными дозами на электронном ускорителе в вакууме как в присутствии, так и в отсутствии восстановителей.

Установлено, что процесс восстановления ионов мышьяка(V) до металлического состояния протекает в присутствии спирта в вакууме.

М.МAMARDASHVILI, I.BAKHTADZE, R.TUSHURASHVILI
THE RADIATION-CHEMICAL METHOD OF OBTAINING OF METALLIC
ARSENIC FROM ARSENIC(III)-CONTAINING SULFIDE ORES

Summary

A method of obtaining metallic arsenic from arsenic(III)-containing sulfide ores by using the accelerated electrons has been developed under laboratory conditions. Preliminarily arsenic(III)-containing ore was dissolved in alkali (pH~10), with the further processing of the solution by ozone. The formed sulfate-ions were then separated as insoluble calcium salts by addition of the definite quantity of $CaCl_2$, then the solution, retaining arsenate-ions was irradiated by electron acceleration with various doses in the presence as well as absence of the reductants.

The process of the arsenic(V) ions reduction up to metallic state is shown to proceed in the presence of alcohol in vacuum.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Модифицирование радиационными методами в органических и неорганических системах. ИНХЭЛ АН Грузии, 1991, Отчет о научно-исследовательской работе.
2. Мамардашвили М.И., Тушурашвили Р.Г., Бахтадзе И.Г. Сообщ. АН Грузии, 1991, 142, 1.
3. Мамардашвили М.И., Шубин В.Н. Сообщ. АН Грузии, 1984, 114, 2.



შპს 553.535-622.362

ო.მღივნიშვილი, ლ.შრიდია, ლ.გახარაძე

დიატომიტის თერმოქიმიური მოდიფიცირება ინერტული სარჩულის მიღების მიზნით

დიატომიტების თერმოქიმიური მოდიფიცირება სხვადასხვა რეჟიმში შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას ადსორბენტებად, კატალიზატორების მყარ სარჩულებად, ქრომატოგრაფიაში და სხვ. ადგილობრივ წედლეულზე - ქისათიბის საბადოს დიატომიტზე ჩატარებული სამუშაოდან ნათლად ჩანს, რომ მის საფუძველზე მიღებული ნიმუშები თავიანთი ქრომატოგრაფიული თვისებებით არ ჩამოუვარდებიან საფირმო ნიმუშებს [1].

ბუნებრივი სორბენტების საფუძველზე მიღებული მყარი სარჩულები ხასიათდებიან შედარებით მაღალი ადსორბციის უნარით [2], რაც განპირობებულია მასში მინარევების არსებობით, რომლებიც დაბლა სწევენ მის ხარისხს და განსაკუთრებით გამოუსადეგარია მათი კატალიზატორების და ქრომატოგრაფიაში მყარ სარჩულებად გამოყენების დროს [3].

მაგნე მინარევებს დიატომიტებში წარმოადგენენ ალუმინისა და რკინის ოქსიდები, რომელთა არსებობა, ძირითადად, გამოწვეულია თიხის მინარევების, მინდვრის შპატის, ტუფის, რკინის თავისუფალი ქანგის და ჰიდროქანგის არსებობით.

ზემოაღნიშნული მინარევებისაგან დიატომიტის გასუფთავების მიზნით, გრავიტაციულთან შედარებით, ქიმიური მეთოდის გამოყენება გაცილებით ეფექტურია, თუმც მარილისა და გოგირდის მყავებით დიატომიტის დამუშავებისას რკინისა და, განსაკუთრებით, ალუმინის ოქსიდები, რომლებიც შედიან სილიკატების შემადგენლობაში, მაინც სუსტად გამოიტუტებიან [4].

ჩატარებული კვლევის მიზანს შეადგენდა ინერტული მყარი სარჩულის მისაღებად დიატომიტის მოდიფიცირება ისეთ პირობებში, რომელიც განაპირობებდა მინერალური მინარევების მაქსიმალურ დაშლას და გამოტუტვას.

დიატომიტის მაგნე მინარევებისაგან გასასუფთავებლად ერთ-ერთ ყველაზე უფრო რადიკალურ და პერსპექტიულ მიმართულებად ჩავთვალეთ მისი დამუშავება პიროფოსფორის მჟავით და შემდგომი გახურებით, რაც იწვევს დიატომიტში თიხური მინერალების, მინდვრის შპატის, ტუფის მთლიან დაშლას დიატომიტის კაემიწოვანი ჩონჩხის შენარჩუნებით.

საკვლევ ობიექტად აღებული იქნა ქისათიბისა და ზაბალუსის საბადოს დიატომიტები, რომელთა ქიმიური შედგენილობა მოყვანილია 1 ცხრილში.

დიატომიტიდან რკინისა და ალუმინის ოქსიდების გამოსატუტვად პიროფოსფორის მჟავას გამოყენება განაპირობა იმან, რომ 250⁰-ზე იგი პრაქტიკულად მთლიანად ხსნის სილიკატების უმრავლესობას მათთან წყალშისხნადი შენაერთების წარმოქმნით და ამავე დროს თითქმის არ მოქმედებს სილიციუმის ორქანგზე [5]. დემეტალიზაციის პროცესი დროის მოკლე მონაკვეთში ხორციელდება, რომლის შემდეგ ხდება მისი თერმიული დამუშავება. დიატომიტის თერმოქიმიური მოდიფიცირების ოპტიმალური პირობების დადგენის შემდეგ ჩატარებული ცდების შედეგები მოყვანილია 2 ცხრილში.



ქისათიბისა და ზაბალუსის საბადოს დიატომიტების
ქიმიური შედგენილობა, %

საბადოს დასახელება	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	დანაკარგი გახურებისას	სინესტე
ქისათიბის დიატომიტი	85,4	2,4	0,7	0,5	0,2	0,05	0,16	0,2	2,9	6,2
ქისათიბის დიატომიტი	84,7	2,5	1,4	0,8	0,7	0,06	0,36	0,3	2,5	6,4
ზაბალუსის დიატომიტი	76,4	6,8	2,5	0,37	0,9	0,08	0,3	1,36	5,76	5,3

ცხრილი 2

სხვადასხვა რაოდენობის რკინისა და ალუმინის ოქსიდების შემცველი დიატომიტების მოდიფიცირება პიროფოსფორის მქვათი

ნიმუშის დასახელება	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	ფერი
დიატომიტი (ქისათიბის საბადო)	0,7	2,4	ნაცრისფერი
დიატომიტი მოდიფიცირებული	0,032	0,12	თეთრი
დიატომიტი (ქისათიბის საბადო)	1,4	2,54	ნაცრისფერი
დიატომიტი მოდიფიცირებული	0,03	0,18	თეთრი
დიატომიტი (ზაბალუსის საბადო)	2,5	6,8	ნაცრისფერი
დიატომიტი მოდიფიცირებული	0,03	0,29	თეთრი

როგორც ცხრილიდან ჩანს, პიროფოსფორის მქვათი დიატომიტის დამუშავებისას რკინისა და ალუმინის ოქსიდების შემცველობა მასში მნიშვნელოვნად მცირდება. ნარჩენი ოქსიდების რაოდენობა რკინის ოქსიდის შემთხვევაში შეადგენს მეასედ პროცენტებს, ხოლო ალუმინის შემთხვევაში დაახლოებით 0,2%. უნდა აღინიშნოს, რომ დამუშავებული დიატომიტის სითეთრე დამოკიდებულია არა მარტო მის დემეტალიზაციაზე, არამედ დამუშავების შემდეგ მისი გარეცხვის ხარისხზე. საერთოდ კი მქვათი დამუშავებული დიატომიტი გამოწვევად შეიძლება იქნას, რაც გამოწვეულია ცხელ პიროფოსფორის მქვაში მისი შეტანისას ორგანული ნაწილის დანახშირებით.

ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიური რეჟიმით მოდიფიცირებულ დიატომიტში რკინის ოქსიდის შემცველობა შედარებით ნაკლებია (Fe₂O₃-0,03%) გფრ-ის ფირმა Merck-ის მიერ გამოშვებულ გასუფთავებულ კიზელგურზე, რომელშიც Fe₂O₃-ის შემცველობა 0,06% აღწევს [6].

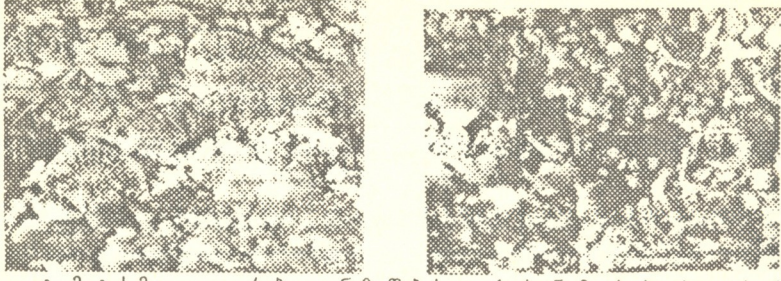
ცხრილი 3

დიატომიტის თერმოქიმიურად მოდიფიცირებული ნიმუშების ფიზიკური მახასიათებლები

ნიმუშის დასახელება	ნაყარი წონა, გ/სმ ³	კუთრი წონა, გ/სმ ³	კუთრი ზედაპირი, მ ² /გ	სითეთრე, %	pH
ბუნებრივი დიატომიტი	0,4	1,93	31,7	78	7,6
დიატომიტი მქვათი დამუშავებული	0,45	-	-	შავი	7,0
დიატომიტი მქვათი დამუშავებული, გახურებული	0,27	1,90	126,8	99,5	7,0

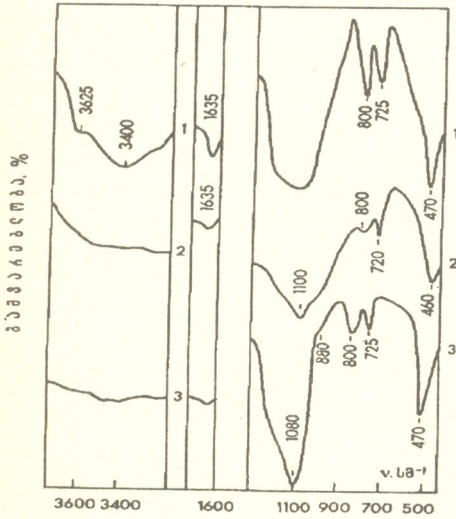
საწყისი და მოდიფიცირებული ნიმუშების ელექტრონომიკროსკოპული კვლევისას აღმოჩნდა, რომ პიროფოსფორის მქვათი დამუშავებულ დიატომიტში შენარჩუნებულია ჯავშნების (პანციკლების) სტრუქტურის მთლიანობა, არ შეინიშნება მათი მსხვრევა და ძირითადად შენარჩუნებულია ბუნებრივი დიატომიტის მაკრო-

სტრუქტურა. მჟავათი დამუშავებული ნიმუშის გახურება იწვევს დიატომიტის ფენების დამსხვრევას და საწყისი მაკროსტრუქტურის შეცვლას (სურ. 1).



სურ.1. დიატომიტის მოდიფიცირებული ნიმუშების ელექტრონომიკროსკოპული სურათები: ა - დიატომიტი, დამუშავებული პიროფოსფორის მჟავათი; ბ - დიატომიტი, დამუშავებული პიროფოსფორის მჟავათი, გახურებული.

მოდიფიცირებული ნიმუშის იწ-სპექტრების 4000-400 cm^{-1} უბანში შესწავლამ გვიჩვენა სპექტრის მაღალსიხშირიან უბანში მკვეთრი ცვლილება, რაც გამოწვეულია სტრუქტურული ჰიდროქსილების (3625 cm^{-1}) და მოლეკულური ფორმით შეკავშირებული წყლის ($-3400, -1635 \text{ cm}^{-1}$) ცვლილებებით (ნახ.2).



ნახ.2. პიროფოსფორის მჟავათი დამუშავებული დიატომიტის იწ-სპექტრები: 1 - ბუნებრივი დიატომიტი, 2 - დიატომიტი, დამუშავებული პიროფოსფორის მჟავათი, 3 - დამუშავებული პიროფოსფორის მჟავათი, გახურებული.

800, 725, 470 cm^{-1}) შემცირებული ინტენსივობით. მჟავათი დამუშავებულ ნიმუშში შეინიშნება მცირე ინტენსივობის ახალი ზოლი 880 cm^{-1} , რომელიც ნიმუშის გახურების შემდეგაც რჩება.

დიატომიტის ზედაპირიდან წყლის გამოყოფა შეიძლება გამოწვეული იყოს როგორც მჟავას ურთიერთქმედებით, მისი მაღალი ჰიგროსკოპიულობის გამო, ისე მისი ტემპერატურული დამუშავებით.

დიატომიტის მჟავათი დამუშავებისას არ შეინიშნება თერმიულად სტაბილური სილანოლის (Si-OH) ჯგუფების არსებობა (3740 cm^{-1}), რომლებიც $600-800^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში აღწევენ მაქსიმუმს [7]. შესაძლოა ეს გამოწვეულია დიატომიტის ზედაპირზე არსებული OH-ჯგუფების ურთიერთქმედებით პიროფოსფორის მჟავასთან არაორგანული პოლიმერის წარმოქმნით. სპექტრის გრძელტალღიან უბანში ქიმიურად და თერმიულად დამუშავებული ნიმუშების სპექტრებში ბუნებრივი დიატომიტისათვის დამახასიათებელი ყველა შთანთქმის ზოლი რჩება ($1000, 800, 725, 470 \text{ cm}^{-1}$) შემცირებული ინტენსივობით. მჟავათი დამუშავებულ ნიმუშში შეინიშნება მცირე ინტენსივობის ახალი ზოლი 880 cm^{-1} , რომელიც ნიმუშის გახურების შემდეგაც რჩება.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНЕРТНОГО НОСИТЕЛЯ

Резюме

С целью получения высококачественного инертного твердого носителя на основе диатомита проведена его обработка пирофосфорной кислотой с последующей термообработкой.

Показано, что диатомит, содержащий разное количество оксидов железа и алюминия, хорошо поддается обработке пирофосфорной кислотой.

Установлено, что при такой обработке количество Fe_2O_3 и Al_2O_3 в диатомите уменьшается в среднем в 40,13 раз и достигает соответственно 0,03% и 0,14%.

На основе Кисатибского диатомита получен носитель, по своей химической чистоте не уступающий кизельгуру фирмы Merck.

O.MDIVNISHVILI, L.URIDIA, L.MAKHARADZE

OBTAINING OF INERT CARRIER BY THERMAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF DIATOMITE

Summary

Diatomite was treated with pyrophosphorous acid with the further thermal treatment in order to obtain on its base a high grade inert solid carrier.

It's shown that diatomite, containing various amounts of ferric and aluminium oxides, is well treated by pyrophosphorous acid.

It has been established that at such treatment the amount of Fe_2O_3 and Al_2O_3 in diatomite is reduced by 40,13 times, and reaches 0.03% and 0.14%, respectively.

On the basis of Kisatib diatomite a carrier has been obtained the one comparable with kieselguhr (Firm "Merck", Germany) by its chemical purity.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Уротадзе С.А., Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я., Лаперашвили Л.Я. Сб. Адсорбенты и твердые носители в газовой хроматографии, Тбилиси: Мецниереба, 1979.
2. Гаврилова Т.Б., Киселев А.В. Труды III Всесоюзной конф. по газ.хроматогр., 1966.
3. Джанелидзе Т.В., Мдивнишвили О.М. Сырьевая база, комплексная переработка и исследование диатомитов. Обзорная информация, Тбилиси, 1981.
4. Судзуки Такамура, Томидзава Сатоси. Патент N 49425, Кл. нац. СССР 13 (9) II, 13 (9) III, 1972.
5. Добровольская В.А. Определение свободной двуокиси кремния в горных породах и рудной пыли. М.: Изд. АН СССР, 1958.
6. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник), М.: Химия, 1972.
7. Мдивнишвили М., Мchedlishvili Г.С., Махарадзе Л.В., Хучуа Е.А. Изв. АН ГССР, сер. хим., 3, 203, т.9, 1983.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК: 44:549.67

Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, В.С.БЕЛОУСОВ, В.М.МУХИН, В.Ф.СМИРНОВ,
 Т.Н.КОРДЗАХИЯ, С.И.ШМЕЛЕВ

**КОМБИНИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ НА
 ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА И АКТИВНОГО УГЛЯ**

Природные цеолиты выгодно отличаются от других адсорбентов своей дешевизной и селективно-поглощительными свойствами, поэтому с успехом могут быть использованы в качестве носителей различных препаратов, применяемых для борьбы с с./х вредителями, а также для удаления излишков последних из почвы [1,2].

Пестициды широко используются в сельскохозяйственной практике для защиты культурных растений от сорняков, болезней и вредителей. Однако, их применение сопровождается накоплением остатков пестицидов в почве, что приводит к угнетению роста растений и снижению экологической чистоты урожая. Эффективным приемом восстановления продуктивных свойств почв, загрязнённых остатками пестицидов, является сорбционная детоксикация.

Целью исследования явилась разработка нового сорбента-детоксиканта на основе клиноптилолита и активного угля.

В работе использовали клиноптилолитсодержащий туф месторождения Дзегви (Грузия) и активный уголь марки Агросорб-1.

Т а б л и ц а 1

Влияние природы и количества сорбента-детоксиканта на образование зеленой массы тест-культуры

Сорбент	Доза внесения, кг/га	Зелёная масса тест-культуры, г/сосуд	
		горох	озимая пшеница
АУ	125	2,8	1,3
КП		2,3	1,1
АУ+КП I:I		3,3	1,9
АУ	250	3,5	1,9
КП		2,6	1,3
АУ+КП I+I		4,2	2,6
АУ	500	4,7	2,1
КП		3,8	1,7
АУ+КП I+I		6,2	2,8
АУ	1000	5,1	2,5
КП		4,2	1,9
АУ+КП I+I		6,2	3,2
Чистая почва		7,1	3,5
Загрязнённая почва		2,2	1,0

В таблице: 1: АУ-активный уголь, КП-клиноптилолит.

Исходные материалы измельчали на шаровой мельнице до размеров частиц <100 мкм и смешивали в определённом соотношении для получения комбинированного сорбента. Готовили загрязнённую гербицидом почву и вносили в неё определённую дозу сорбента, после чего высевали тест-культуру.

В таблице 1 приведены данные по влиянию на урожай зеленой массы гороха и озимой пшеницы в контрольных сосудах дозы внесения сорбента. Озимая пшеница-гербицид гексилур; горох-гербицид 2,4-Д.

Уже при средних дозах 250-500кг/га достигается повышение урожая зеленой массы по сравнению с загрязнённой почвой на 160-180%. Очевидно, в случае угольно-цеолитовых сорбентов происходит извлечение из почвы молекул гербицида АУ по механизму сорбции и фрагментов гербицидов по механизму ионного обмена на клиноптилолите.

Оптимальное содержание клиноптилолита в угольно-цеолитовом почвоулучшателе составляет 20-50% масс.

В настоящее время разработана техническая документация на изготовление опытно-промышленной партии почвоулучшателя марки Агросорб-Ц /ТУ / ТУ 6-16-28-1334-90/.

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили АН Грузии
Всероссийский научно-исследовательский институт биологической защиты растений,
г.Краснодар

Научно-производственное объединение "Неорганика", г.Электросталь

Поступило 05.08.1993

თ.ანდრონიკაშვილი, ვ.ბელოუსოვი, ვ.მუხინი, ვ.სმირნოვი, თ.კორძახია, ს.შმელივი.

ნიადაგის დეტოქსიკაციისათვის კომბინირებული სორბენტები კლინოპტილოლიტისა და აქტიური ნახშირების საფუძველზე

რეზიუმე

კლინოპტილოლიტისა და აქტიური ნახშირების ბაზაზე შექმნილია ახალი ადსორბენტ-დეტოქსიკანტი პესტიციდებით დატუყუიანებული ნიადაგის ეფექტური აღდგენისა და პროდუქტიულობის გასაუმჯობესებლად.

ნაჩვენებია, რომ დეტოქსიკანტის ნიადაგში შეტანის შემდეგ მწვანე მასის მოსავლიანობა იზრდება 160-180% -ით, დატუყუიანებულ ნიადაგთან შედარებით.

T.ANDRONIKASHVILI, V.BELOUSOV, V.MUKHIN, V.SMIRNOV, T.KORDZAKHIA, S.SHMELEV

COMBINED SORBENTS BASED ON CLINOPTILOLITE AND ACTIVATED CARBON FOR DETOXICATION OF SOILS

Summary

A new sorbent-detoxicant based on clinoptilolite and activated carbon was produced for effective recovery of productive properties of soils contaminated with residuals of pesticides.

The increase of the yield of green mass by 160-180% is reached on application of the produced soil-amendment to the soil as compared with contaminated one.

1. *ციციშვილი გ.ვ., ანდრონიკაშვილი თ.გ., კიროვ გ.ნ., ფილიზოვა ლ.დ.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 223с.
2. *ციციშვილი გ.ვ., ანდრონიკაშვილი თ.გ.* Сб.: Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1988, с.5.

№ 66.097.3(088.8)

მ. გრძელნიშნული, მ. გრძელნიშნული, ლ. გვასალია, ბ. ცერცვაძე, მ. სტამბაძე

აქტიური მანგანუმიანი კატალიზატორის ფორმირების პროცესის უმჯობესება და მისი გამოყენება გოგირდოვანულ ნაერთების ჰიდრირების პროცესში

ბუნებრივი და ნავთობის თანაური აირების გოგირდშემცველი ნაერთებისაგან გაწმენდის მრავალრიცხოვან მეთოდებს შორის დიდ ყურადღებას იმსახურებს მყარ კატალიზატორზე გოგირდოვანული ნაერთების კატალიზური ჰიდრირება, ხოლო ჰიდრირების დროს გამოყოფილი გოგირდწყალბადის მოცილება აირებიდან წარმოებს მყარი ან თხევადი შთანთქმელებით [1-5].

ამ მიზნით რეკომენდირებული კატალიზატორები, ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან როგორც შედგენილობით, ისე აქტივობით. დღეისათვის ძირითადად გამოიყენება ალუმინოკობალტმოლიბდენიანი (AKM), ალუმინნიკელმოლიბდენიანი (АНМ) კატალიზატორები და ГИАП-10, 481-Zn სახის შთანთქმელები. აღნიშნული კატალიზატორების მომზადების ტექნოლოგია საკმაოდ რთულია, ამასთან მათი წარმოების პროცესში დიდი რაოდენობით გამოიყოფა მავნე ნაერთები.

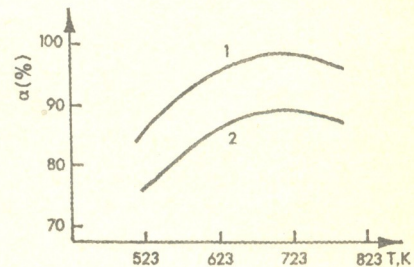
გოგირდოვანული ნაერთების ჰიდრირებისათვის ჩვენ მიერ რეკომენდირებული და გამოცდილია გუმბრინზე დაფენილი მანგანუმშემცველი კატალიზატორები [6,7], რომლებიც ხასიათდებიან დამზადების ტექნოლოგიის სიმარტივით, დაბალი თვითღირებულებით და რაც მთავარია, მათი მომზადების პროცესში არ გამოიყოფა მავნე ნარჩენები.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია მანგანუმიანი კატალიზატორების ნიმუშების მორფოლოგიისა და სტრუქტურის ფორმირება სხვადასხვა ეტაპზე (გამოწვა, აღდგენა და მუშაობის პირობების გავლენით გამოკვლევა).

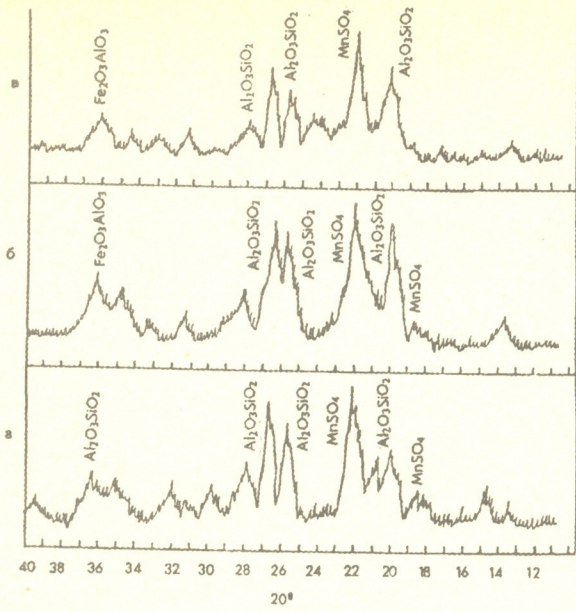
კატალიზატორის ნიმუშების აქტივობა გამოკვლეულია გამჭოლ ლაბორატორიულ დანადგარზე. 1700 და 2200 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარეების დროს.

ნახ.1-ზე წარმოდგენილია 523-823 K ტემპერატურულ ინტერვალში მანგანუმიანი კატალიზატორზე გოგირდოვანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის მნიშვნელობანი. ნახაზიდან ჩანს, რომ ტემპერატურის გაზრდით ჰიდრირების ხარისხი იზრდება, აღწევს თავის მაქსიმალურ მნიშვნელობას 723 K ტემპერატურაზე და შემდგომ კლებულობს, რაც, როგორც ჩანს, გამოწვეულია კატალიზატორის სტრუქტურის შეცვლით მალაღ ტემპერატურაზე.

კატალიზატორებზე კვლევა წარმოებდა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის, რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპიის НАНОЛАБ-7 და რენტგენულ მიკროანალიზის მეთოდებით ДРОН-1 რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე.



ნახ. 1. გოგირდოვანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე 1700 სთ⁻¹ (1) და 2200 სთ⁻¹ (2) მოცულობითი სიჩქარეების დროს.



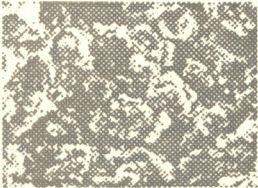
ნახ. 2. სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამები: ა) 523 K, ბ) 623 K, გ) 723 K.

გამომწვარი ნიმუშების დიფრაქტოგრამამ (ნახ. 2) გარდა სარჩელის რთული შედგენილობისა [8] უჩვენა მასში $MnSO_4$ -ის, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ -ს, Al_2O_3 -ის, SiO_2 -ის, Fe_2O_3 -ის ფაზების არსებობა, შესაბამისად რენტგენოგრამაზე ფიქსირდება მცირე რაოდენობით პიკები: MgO , CaO , TiO_2 .

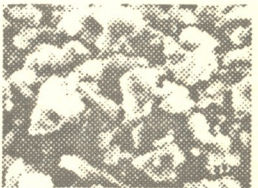
ნახ. 2-ზე წარმოდგენილი რენტგენოგრამების ანალიზი [9] გვიჩვენებს, რომ 523 K გამომწვარი ნიმუშის შედგენილობაში არ შეინიშნება მნიშვნელოვანი ცვლილებები. გამომწვის ტემპერატურის 723 K-მდე გაზრდა დადებითად მოქმედებს კატალიზატორის აქტივობაზე. სავარაუდოა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს საკონტაქტო მასის ხვედრითი ზედაპირის გაზრდას. კატალიზატორის ნაწილაკების გამსხვილება 723 K-ის ზევით იწვევს მისი აქტივობის დაქვეითებას, ამის მიზეზად შეიძლება ვივარაუდოთ ნაწილაკების შეცობა.



ნახ. 3. 523 K ტემპერატურაზე გამომწვარი კატალიზატორის ელექტრონული მიკროფოტოსურათი



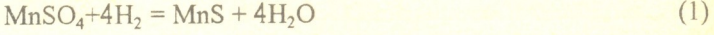
ნახ. 4. 623 K ტემპერატურაზე გამომწვარი კატალიზატორის ელექტრონული მიკროფოტოსურათი



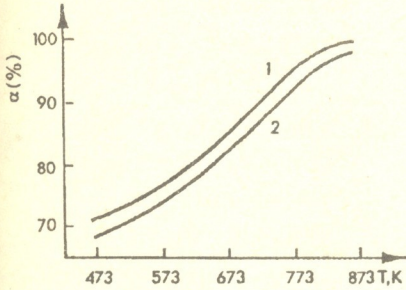
ნახ. 5. 723 K ტემპერატურაზე გამომწვარი კატალიზატორის ელექტრონული მიკროფოტოსურათი.

523 K, 623 K და 723 K ტემპერატურაზე გამომწვარი კატალიზატორების ნიმუშების ელექტრონული მიკროსურათების (ნახ. 3-5) შედარებით ჩანს, რომ ტემპერატურის 723 K-მდე გაზრდით კატალიზატორის ზედაპირზე ნაწილაკების ზომა შეადგენს 3-6 მკმ, 723 K-ის ზევით აღდგილი აქვს 10 მკმ სივანის კონგლომერატების წარმოქმნას.

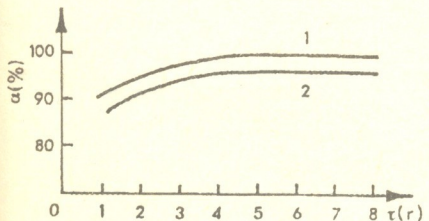
აღსანიშნავია, რომ აქტიური კატალიზატორის მიღებისათვის საჭიროა საკონტაქტო მასაში მყოფი მანგანუმის სულფატის აღდგენა მანგანუმის სულფიდამდე. ლიტერატურული წყაროებიდან [10] ცნობილია, რომ მანგანუმის სულფატიდან სულფიდამდე აღდგენას თან სდევს შუალედური რეაქციები, რომლის ჯამური რეაქცია გამოისახება (1) რეაქციით.



აღნიშნული რეაქციის იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი $\Delta G = 68870$ კჯ/მოლ 873 K ტემპერატურაზე.



ნახ. 6. გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის დამოკიდებულება კატალიზატორის აღდგენის ტემპერატურაზე.



ნახ. 7. გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის დამოკიდებულება კატალიზატორის აღდგენის დროზე.

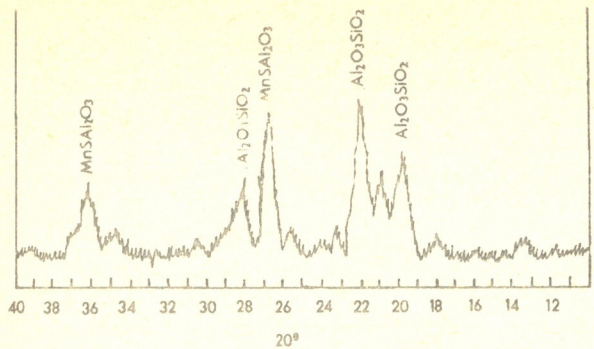
ნახ.6-ზე მოცემულია გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის დამოკიდებულება კატალიზატორის აღდგენის ტემპერატურისაგან, 823 K-ზე აღდგენილ კატალიზატორზე ჰიდრირების ხარისხი მაქსიმალურია.

გამოკვლევებით დადგინდა, რომ ჰიდრირების მაქსიმალური ხარისხი მიიღწევა მაშინ, როდესაც აღდგენას ვახდენდით 5 საათის განმავლობაში (ნახ.7), 873 K ტემპერატურის, 1700 სთ⁻¹ და 2200 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარეების დროს.

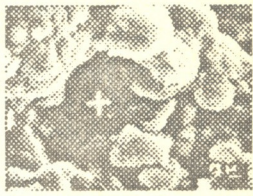
ნახ. 6 და 7-ის ანალიზი საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ დასკვნა, რომ მანგანუმ-გუმბრინის კატალიზატორზე გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხი დამოკიდებულია ტემპერატურასა და აღდგენის ხანგრძლივობაზე. აღდგენა, რომელიც მიმდინარეობს 1700 სთ⁻¹ და 2200 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარეების დროს, ტემპერატურულ ფარგლებში 473-873 K, ჰიდრირების ხარისხი იცვლება 70-100%-დან 67-100%-მდე, ხოლო იგივე მოცულობითი სიჩქარეების დროს კატალიზატორის აღდგენის ხანგრძლივობა იცვლება 1-დან 5

საათამდე, რომლის დროსაც ჰიდრირების ხარისხი იცვლება 88-100%, 86-100%.

ნახ.8-ზე წარმოდგენილია კატალიზატორის აღდგენილი ნიმუშის რენტგენოგრაფია, ნახ. 9-ზე კი - იგივე ნიმუშის მიკროფოტოსურათი. აღდგენილი კატალიზატორის ზედაპირზე შეინიშნება 1,5-2 მკმ ზომის კრისტალები. 873 K აღდგენილ კატალიზატორზე გვაქვს შესამჩნევი ცვლილებები, რაც გამოწვეულია გადახურების გზით მონტმორილონიტის კრისტალების ნაწილობრივი რღვევით.



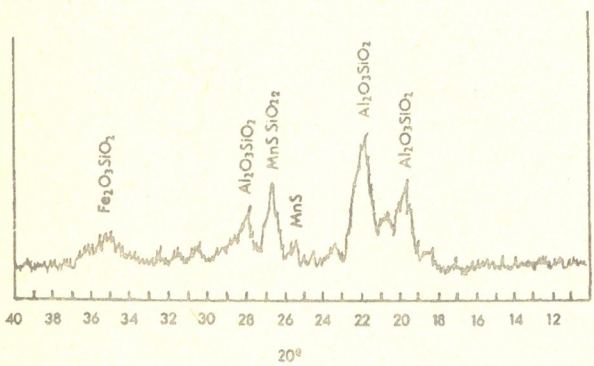
ნახ. 8. 873 K ტემპერატურაზე აღდგენილი ნიმუშის რენტგენოგრამა



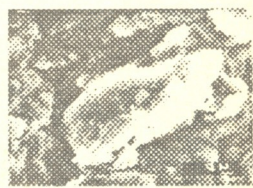
ნახ. 9. 973 K ტემპერატურაზე აღდგენილი ნიმუშის ელექტრონული მიკროფოტოსურათი.

ნახ. 10-სა და 11-ზე წარმოდგენილია 3000 საათის განმავლობაში ნამუშევარი კატალიზატორის რენტგენოგრამა, რომელიც გვიჩვენებს სტრუქტურის ცვლილებას ოპტიმალურ ნიმუშთან შედარებით. ელექტრონულ მიკროფოტოსურათზე კი პატარა ზომის კრისტალებთან ერთად შეინიშნება უფრო მსხვილი ნაწილაკები, ზომით 6-13 მკმ. სავარაუდოა, რომ გამსხვილების მიზეზია ნაწილაკების ადგილობრივი გადახურება და მათი შემდგომი შეცხობა.

ამრიგად, ჩატარებულმა გამოკვლევებმა ცხადყვეს, რომ მანგანუმ-გუმბრინიანი კატალიზატორის ოპტიმალური შედგენილობის ფორმირებისათვის საჭიროა შემდეგი პირობები: გამოწვის ტემპერატურა 723 K, აზოტწყალბადის ნარევი კატა-



ნახ. 10. ნამუშევარი კატალიზატორის ნიმუშის რენტგენოგრამა



ნახ. 11. ნამუშევარი კატალიზატორის ელექტრონული მიკროფოტოსურათი.

ლიზატორის აღდგენის ტემპერატურა 823 K, აღდგენის ხანგრძლივობა - 5 საათი, აზოტწყალბადის ნარევის მოცულობითი სიჩქარე - 1700 სთ^{-1} .

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 28.08.1993.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО МАРГАНЕЦ- ГУМБРИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ГИДРИРОВАНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Резюме

Изучен процесс формирования марганец-гумбринового катализатора гидрирования сераорганических соединений. Установлено, что формирование приготовленного сырого катализатора состоит из трех основных стадий: сушка, прокаливание при температуре 723 К и восстановление при температуре 873 К. Процесс восстановления продолжается 6 часов. Сформированный в этих условиях катализатор характеризуется высокой активностью, и при объемной скорости газа 1700 ч⁻¹ и температуре процесса 623-663 К степень гидрирования достигает 100%.

E.GRDZELISHVILI, M.MCHEDLISHVILI, L.GVASALIA, G.TSERTSVADZE,
M.STAMATELI

STUDY OF FORMATION PROCESS OF ACTIVE MANGANESE-GUMBRINE CATALYST AND ITS USE IN THE PROCESS OF HYDROGENATION OF SULPHUR-ORGANIC COMPOUND

Summary

Process of formation of manganese-gumbrine catalyst while hydrogenation of sulphur-organic compounds has been studied. It is established, that the formation of the prepared humid catalyst consists of three main stages: drying, anneal at 723 K and reduction at 873 K. The reduction process goes on for 6 hours. Being formed in these conditions the catalyst is characterized with high activity and at volume rate of gas - 1700 h⁻¹, and the temperature of the process 623-663 K, the degree of hydrogenation reaches 100%.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Риттер А.Г., Удинцева В.С., Буличева Л.И. Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: СОАН СССР, 1964, с. 510.
2. Иоффе И.И., Письман Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972, с. 241.
3. Гейте Б., Кетуир Дж., Гуйт Г. Химия каталитических процессов, М.: Мир, 1981, с. 537.
4. Технология катализаторов (Под редакцией И.П.Мухленова), Л.: Химия, 1979, с. 325.
5. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов, Новосибирск: Наука, 1983, с. 260.
6. II Всесоюзное совещание: Каталитические методы глубокого обессеривания газов с утилизацией серы и ее соединений, 13-15 ноября 1984, Тез. докл., Баку: 1984, с. 8-9.
7. Бучукури Я.Г., Грдзелишвили Э.Г., Мchedlishvili М.И. XIV Всесоюзная научно-техническая конференция по технологии

- неорганических веществ и минеральных удобрений. Тез.докл., Львов: 25-27 мая, 1988/, часть I, с. 39.
8. *Мерабишвили М.С.* Бентонитовые глины. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 62, 67.
 9. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронографический анализ металлов /приложение/. Справочно-расчетные таблицы и типовые рентгенограммы. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, М.: 1963, с. 87.
 10. *Бучукури Я.Г., Иванова Т.А., Цирекидзе И.П., Гелашвили М.В.* Изв. АН СССР, сер. химич., 1983, 9, 3, 221

შპს 662.74:665.637.88

ბ.მაისურაძე, ნ.ჯიჯიშვილი, ნ.ბაგჩელიძე, მ.ღამბაძე

საგზაო შემკვრელების მიღება რუსთავის კოქსოქიმიური წარმოების ფისებისაგან

ძვირადღირებული და დეფიციტური საგზაო ბიტუმების შემცველების ძიება უკვე დღეს მრავალ საინტერესო პრაქტიკული მნიშვნელობის ტექნოლოგიურ პროცესებს გეთავაზობს.

ყურადღებას იმსახურებს კვლევა, სადაც განხილულია ნახშირების სქელფისში, ქვანახშირის ფისში, ანტრაცენის ზეთსა და სქელფისის დისტილატში გახსნის შესაძლებლობა [1-5]. წიაღისეული ნახშირის სქელფისში და ფისში გახსნით მიღებული ნახშირბადოვანი სქელფისი თავისი ფიზიკური თვისებებით ჩვეულებრივი ქვანახშირის სქელფისის იდენტურია, ხოლო ნახშირის ანტრაცენის ზეთში გახსნით მიღებული სქელფისი ქვანახშირის სქელფისისაგან განსხვავდება. ლიპტობიოლიტური სქელფისი ამ უკანასკნელთან შედარებით ელასტიური და არამყიფეა.

კვლევამ უჩვენა, რომ კოქსოქიმიური წარმოშობის ზეთებით გათხევადებული ნახშირბადოვანი სქელფისის გამოყენება შეიძლება საგზაო მშენებლობაში ცივი ბეტონების დასამზადებლად და გრუნტების გასამაგრებლად [6].

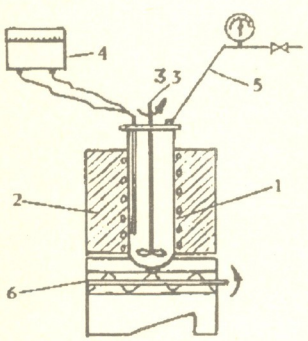
ცნობილია, აგრეთვე, საგზაო მშენებლობისათვის შემკვრელი ნივთიერებების მისაღებად კოქსოქიმიური წარმოების ნარჩენების გამოყენების შესაძლებლობა [7].

ამგვარად, ჩვენი პირობებისათვის, საავტომობილო საგზაო ფენილების შემკვრელ ნივთიერებათა წარმოებისათვის პერსპექტიულ მასალებად წარმოგიდგება ტყიბულის ფისოვანი ლიპტობიოლიტები, ტყიბულის ჰუმუსური ნახშირი და რუსთავის კოქსოქიმიური წარმოების ქვანახშირის ფისი.

ტყიბულის ფისოვანი ლიპტობიოლიტის ხარისხობრივი მახასიათებლები დიდად არის დამოკიდებული მასში შემავალი მინერალური ნაწილისა და ორგანული მასის თანაფარდობაზე.

კვლევისათვის გამოყენებული იყო როგორც რიგითი ლიპტობიოლიტი, ასევე მისი გამდიდრების პროდუქტები და ტყიბულის ჰუმუსური ნახშირები.

ცხრ. 1-ში მოცემულია რიგითი ლიპტობიოლიტისა და მისი გამდიდრების პროდუქტების, ხოლო ცხრ. 2-ში - ტყიბულის ჰუ-



ნახ.1. ქვანახშირის პლასტიფიცირებისა და თერმიული გახსნის ლაბორატორიული დანადგარი: 1 - ლითონის რეაქტორი; 2 - ელექტროდუმედი; 3 - ელექტროსარველა; 4 - ტემპერატურის საზომი მოწყობილობა თერმოწყვილით; 5 - აირგამყვანი მილი მანომეტრით; 6 - სქელფისის გამომტვირთავი მოწყობილობა

მუსური ნახშირების ტექნიკური და ელემენტარული ანალიზის შედეგები.

ცხრილი 1

ტყიბულის ფისოვანი ლიპტობიოლიტის დახასიათება

მასალის დასახელება	ტექნიკური ანალიზი, %				ელემენტური შემადგენლობა, %			
	W_t^r	A^d	V^{daf}	S_t^d	C_t^d	H_t^d	N^d	$O_d^d + S_t^d$
რიგითი ლიპტობიოლიტი	2,3	39,3	64,4	0,90	77,8	7,2	1,5	13,5
კონცენტრატი, სიმკვრივე $g/cm^3 < 1,25$	1,6	10,8	69,1	0,80	79,6	8,7	1,4	10,3
შუალედური პროდუქტი, სიმკვრივე, $g/cm^3 > 1,25$	2,2	40,0	63,8	0,95	76,9	6,8	1,6	14,7

ცხრილი 2

ტყიბულის ნახშირის კონცენტრატის დახასიათება

მასალის დასახელება	ტექნიკური ანალიზი, %				ელემენტარული ანალიზი, %		
	W_t^r	A^d	S_t^d	V^{daf}	C_t^d	H_t^d	$N^d + O_d^d$
ტყიბულის ქვანახშირის კონცენტრატი	7,5	14,2	1,35	39,3	79,25	5,51	13,39

ცხრილი 3

რუსთავის მქ კოქსიმიური საამქროს ფისის დახასიათება

მასალის დასახელება	სიმკვრივე, g/cm^3 20°C	ჯგუფური ანალიზი, %					ფრაქციული გამოხდა, %			
		H ₂ O	C თავისუფალ.	ფენოლები	პირინები	ნეიტ. ზეთები	180-248°C	247-292°C	292-352°C	სქელ-ფისი
რმქ ქვანახშირის ფისი	1,204	4,1	13,1	0,86	0,75	75,09	13,95	4,77	17,95	63,17

ცხრ. 3-ში წარმოდგენილია რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის (რმქ) კოქსიმიური საამქროს ქვანახშირის ფისის დახასიათება.

ტყიბულის ფისოვანი ლიპტობიოლიტური და ჰუმუსური ნახშირის პლასტიფიცირება და თერმიული გახსნა წარმოებდა დანადგარზე, რომელიც სქემატურად ნაჩვენებია ნახ. 1-ზე.

თერმიული გახსნისათვის გამოყენებულია რმქ ქვანახშირის ფისი (ცხრ. 3). ფისი იტვირთებოდა 80 მმ დიამეტრისა და 160 მმ სიმაღლის ლითონის რეაქტორში (1), რომელიც თავსდებოდა ელექტროღუმელში (2). ტემპერატურის რეგულირება ხდებოდა თერმოწყვილით აღჭურვილი მოწყობილობით (3). ფისის გაცხელება წარმოებდა 110-120°C-მდე 30 წუთის განმავლობაში ელექტროსარეველათი (4)

ინტენსიური მორევის პირობებში. წყლისა და სხვა აქროლადი პროდუქტების გამოყვანა სარეაქციო არედან ხდებოდა აირგამომყვანი მილით (5), ძირითადი პროდუქტის გამოტვირთვა რეაქტორიდან ხორციელდებოდა სპეციალური მოწყობილობის საშუალებით (6).

ცხრილი 4

ნახშირზეთოვანი სქელფისის დახასიათება

რაოდენობა, %		გახსნის ტემპ- პერატურა	გახსნის ხან- გრძლივობა, წთ	სქელფისის გა- მოსავალი, %	ანაკარგები %	საბოლოო კონ- ცენტრაცია, %	სქელფისის ანალიზი, %				ტენის გარე- გნული დახასი- ათება	
ქვანახში- რის ფისი, %	გახსნილი ნახშირი						A ^d	V ^d	გაუხსნივითი- ერება, %	გარბილების ტემპერატ.		
ლიბტობიოლიტური ნახშირი												
66,5	33,5	350	40	61,6	38,4	40,7	22,9	47,4	42,0	185	არა- ერთგვ- მქრქა- ლი	
62,2	37,8	350	60	80,0	20,0	34,3	14,5	52,4	36,0	190	მბრწ. ზოგან მქრქ.	
70,0	30,0	380	180	69,3	30,7	33,3	12,5	44,0	35,0	200	მბრწყ. ერთგვ.	
60,0	40,0	380	180	72,0	28,0	39,7	20,9	40,5	38,4	200	—	
60,0	40,0	380	40	75,6	24,4	37,7	18,0	45,7	33,5	190	—	
60,0	40,0	380	80	71,7	28,3	41,1	20,0	40,0	37,0	195	—	
60,0	40,0	380	80	71,0	29,0	40,2	18,6	41,2	41,4	195	—	
ჰუმუსური ნახშირი												
60,0	40,0	380	40	72,0	27,7	39,2	16,0	34,3	58,9	200	—	
60,0	40,0	350	40	72,6	27,4	39,2	14,3	45,1	57,7	195	—	
60,0	40,0	350	40	72,5	27,2	39,4	15,3	45,1	57,9	195	—	

საწყის პერიოდში ადგილი აქვს ტენის გამოყოფასა და ფისის ძლიერ აქაფებას, რაც წყდება წყლის სრული აორთქლების შემდეგ (110-120°C-მდე მიღწევიდან 30 წუთის შემდეგ). ფისის შემდგომი გახურება 380°C-მდე, რომელიც ემთხვევა ინტენსიური დაშლის ტემპერატურას, ხდებოდა ინტენსიური მორევის პირობებში. ამ პერიოდში ფისი წყნარად, აუქაფებლად დულს. კვლევისათვის აღებული ნახშირის, ლიბტობიოლიტისა და გამხსნელის საერთო რაოდენობა ცვალებადობდა 215-დან 250 გ-მდე. ამასთან, მყარი კომპონენტების დაფხვიერების ხარისხი 0,5 მმ-ია და მათი რაოდენობა ფისის მასის 40%-ს შეადგენს.

მოცემული ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ ხდებოდა რეაქტორში გასახსნელი მასალის (ნახშირი, ლიბტობიოლიტი) ჩატვირთვა. მასალა იტვირთებოდა რეაქტორში

მცირე ულუფების სახით 7-10 წუთის განმავლობაში. დაყოვნების ხანგრძლივობა აითვლებოდა ნარევის ტემპერატურის გათანაბრების შემდეგ. სქელფისიდან მინერალური ნარევის გამოლექვას ადგილი არ ჰქონია. ცდის დამთავრების შემდეგ სქელფისი გამოიტვირთება რეაქტორიდან რკინის ფილაზე. გაცივების შემდეგ ხდებოდა მისი აწონვა და თვისებების შესწავლა.

ტყიბულის ნახშირისა და ფისოვანი ლიბტობიოლიტის თერმიული გახსნის შედეგები მოცემულია მე-4 ცხრილში.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ქვანახშირის ფისში ტყიბულის ნახშირისა და ფისოვანი ლიბტობიოლიტური ქვანახშირის თერმიული გახსნისას (გახსნის ტემპერატურა 380°C , დაყოვნების დრო 40 წთ) შეიძლება მივიღოთ ნახშირზეთოვანი სქელფისი 72-75,6% გამოსავლით. ანალოგიური პროდუქტის მიღება შეიძლება, აგრეთვე, ტყიბულის ჰუმუსური ნახშირის (ცხრ.2) ქვანახშირის ფისში გახსნისას. ამ შემთხვევაში გახსნის ტემპერატურა ნაკლებია და 350°C -ს არ აღემატება.

მიღებული ნახშირზეთოვანი სქელფისი გარეგნულად თითქმის არ განსხვავდება ჩვეულებრივისაგან, მისი ტეხი მბრწყინავი და ერთგვაროვანია. ქიმიურ-ტექნოლოგიური თვისებების მიხედვით იგი საკმაოდ მაღახარისხოვანია და შეიძლება გამოყენებული იქნეს საავტომობილო საგზაო ფენილებისათვის.

ამრიგად, ქვანახშირის ფისში ტყიბულის ჰუმუსური ნახშირისა და ფისოვანი ლიბტობიოლიტის თერმიული გახსნით შესაძლებელია ნახშირზეთოვანი სქელფისის მიღება, რომელიც ჩვეულებრივი სქელფისის ანალოგიურია. ფისოვანი ლიბტობიოლიტის თერმიული გახსნის ტემპერატურული ინტერვალის 370-380 $^{\circ}\text{C}$, ხოლო ტყიბულის ჰუმუსური ნახშირებისათვის იგი შეიძლება 350°C -მდე შემცირდეს. ორივე შემთხვევაში გახსნილი ნივთიერების რაოდენობა 40%-ს შეადგენს. ჩატარებული კვლევის საფუძველზე შესაძლებელია გამსხვილებული სამრეწველო დანადგარის პროექტისა და ტექნოლოგიური სქემის შემუშავება ტყიბულის ფისოვანი ლიბტობიოლიტის, ჰუმუსური ნახშირისა და რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის ქვანახშირის ფისის ბაზაზე საგზაო მშენებლობისათვის ნახშირზეთოვანი სქელფისის წარმოების მიზნით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ.აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოვიდა 05.08.1993

Б.Г.МАЙСУРАДЗЕ, Н.Ш.ДЖИДЖЕЙШВИЛИ, Н.В.ГАМКРЕЛИДЗЕ,
М.К.ДГЕБУАДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИЗ СМОЛ РУСТАВСКОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Резюме

Разработана технология получения дорожных связующих материалов на основе смол Руставского коксохимического производства. Полученный продукт характеризуется высокими вяжущими свойствами и значительно расширяет сырьевую базу дефицитных дорожных битумов.

V.MAISURADZE, N.JJEISHVILI, N.GAMKRELIDZE, M.DGEBUADZE

PREPARATION OF THE ROAD BINDING MATERIALS FROM THE RESINS OF THE COKECHEMICAL PRODUCTION OF RUSTAVI

Summary

The technology of preparation of the road binding materials from resins of the cokechemical production of Rustavi has been worked out. The obtained product is characterized by high viscosity properties, widening considerably the choice of raw material bases of the deficient asphaltic bitumen.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Б.С.Филишпов, Г.П.Горовой.* Кокс и химия, 8, 1957, 466-50.
2. *В.Н.Новиков, Б.С.Гуревич.* ЖПХ, т.ХХХП, вып. 3, 1959, 628-636.
3. *В.П.Новиков, Б.С.Гуревич.* Кокс и химия, 2, 1960, 45-49.
4. *Н.В.Тараненко, А.П.Толстой.* Кокс и химия, 12, 1990, 49-50.
5. *М.И.Близнюкова, Л.С.Кузнецова, Б.Н.Кривошеев, Л.П.Бейгул, А.В.Макаренко.* Кокс и химия, I, 1991, 46-47.
6. *В.П.Новиков, Н.Г.Ехлакова.* О применении углемасляного пека для дорожного строительства. Химические продукты коксования углей. Научные труды ВУХИН. Свердловск, т.ХVI, вып.1, 1960, 204-208.
7. *Технические правила устройства дорожных покрытий из холодного асфальтового бетона и холодного дегтебетона.* М.: Автотрансиздат, 1956, 120.
8. *В.И.Литвиненко, И.Г.Ляженко.* Кокс и химия, 9, 1985, 48-51.

შპაკ 662.76;662.8.05

ბ.მანისუბაძე, ნ.ჯიჯიუშვილი, ი.კარაფაშვილი, მ.ავაზაშვილი

მეტალურგიული კოქსის წარმოების ნარჩენებიდან უკვალოდ ნაჭროვანი სათბობის მიღება

ფრაქციული შემადგენლობის მიხედვით კოქსის დახარისხების პროცესში წარმოიქმნება წვრილფრაქციული ნარჩენები, რომელიც გრანულომეტრული შემადგენლობის მიხედვით ბრძმედის პროცესისათვის უვარგისია და მათ, ძირითადად, არაბრძმედულ პროცესებში (აგლომერაცია, ფეროშენადნობები და სხვ.) იყენებენ. დიდი მნიშვნელობა ენიჭება წვრილფრაქციული კოქსის გამოყენებას ბრძმედულ, ფეროშენადნობთა ან საყოფაცხოვრებო მიზნებისათვის, რისთვისაც აუცილებელია მათი გარკვეული ზომის ნაჭრებად დაყალიბება შემკვრელის გამოყენებით ან მის გარეშე [1-7].

სამუშაოს მიზანია დანაჭროვებული სათბობის მიღება წვრილფრაქციული (0-10 მმ) კოქსის ნარჩენებისაგან საყოფაცხოვრებო, ფეროშენადნობთა ან ბრძმედულ პროცესებში გამოსაყენებლად. დანაჭროვებისათვის გამოყენებული იყო სულფიდ-სპირტოვანი თუთქის წყალხსნარი (სსთ): სიმკვრივე - 1,220 ტ/მ³, მშრალი ნარჩენი - 50%, შაქარი - 20%, ნაცრიანობა - 5,5%, გოგირდის შემცველობა - 15,0%.

კვლევისათვის აღებულია რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის (რმქ) კოქსოქიმიური საამქროს წვრილფრაქციული კოქსი (0-10 მმ), რომლის საშუალო შემადგენლობა მოცემულია ცხრ. 1-ში.

ცხრილი 1

წვრილფრაქციული კოქსის ტექნიკური ანალიზი

მასალის დასახელება	ანალიზის შედეგები, %			
	A^d	S_t^d	V^{daf}	W_t^r
რმქ-ის კოქსის ნარჩენი (0-10 მმ)	16,0	0,99	0,80	24,0
მეტალურგიული კოქსი (რმქ)	15,1	1,09	0,83	6,0

ბრიკეტების ოპტიმალური პარამეტრების დასადგენად შესწავლილი იქნა ბრიკეტების ხარისხზე (სიმტკიცე, ფორიანობა, რეაქციის უნარიანობა და სხვ.) კაზმის სინესტის, შემკვრელის რაოდენობისა და სახეობის, მასალის გრანულომეტრიული შემადგენლობის, დაყალიბების ხვედრითი წნევისა და სხვა ფაქტორების გავლენა.

დაბრიკეტებამდე ხდებოდა მასალის გრანულომეტრიულ-ფრაქციული დაყოფა: 0-3, 0-5, 0-10 მმ ზომებად. კაზმის დაბრიკეტება ხდებოდა ПСУ-10-ის ტიპის წნეხის საშუალებით. მიღებული ცილინდრული ბრიკეტების d - 40 მმ-ია, ხოლო სიმაღლისა და დიამეტრის (h/d) ოპტიმალური შეფარდება 0,5-ია. მიღებული ბრიკეტების თერმოდამუშავება ხდებოდა 120-130°C-ზე, ხოლო გამოშრობა ჰაერზე - 24 საათის განმავლობაში. ბრიკეტების ტრანსპორტაბელურობის დასადგენად შესწავლილი როგორც გამომშრალი, ასევე ნედლი ბრიკეტების ფიზიკურ-მექანიკური და ტექნოლოგიური თვისებები. შედეგები წარმოდგენილია 2-5 ცხრილებში.

შემკვრელის რაოდენობის გავლენა ბრიკეტების სიმტკიცეზე (გაჭყლეტაზე)

ფრაქცია, მმ	მასალის ტენიანობა, %							
	2	4	6	8	10	12	14	24
0 - 3	10/20*	20/30	40/85	55/100	45/80	30/55	15/20	12/15
0 - 5	10/25	17/35	40/80	55/95	45/85	35/60	15/25	10/20
0 - 10	10/20	18/35	42/85	56/95	48/85	30/60	20/25	10/15

ცხრილი 3

კაზმის ტენიანობის გავლენა ბრიკეტების სიმტკიცეზე (გაჭყლეტაზე)

ფრაქცია, მმ	მასალის ტენიანობა, %							
	2	4	6	8	10	12	14	24
0 - 3	10/15*	25/70	45/85	48/105	30/50	20/50	12/30	7/15
0 - 5	10/20	30/75	45/87	49/105	28/56	20/50	10/25	8/16
0 - 10	10/25	25/75	46/85	50/105	30/60	18/45	9/20	5/15

ცხრილი 4

მექანიკური წნევის გავლენა ბრიკეტების სიმტკიცეზე (გაჭყლეტაზე)

ფრაქცია, მმ	ხვედრითი წნევა, X 10 ⁵ პა								
	100	200	300	400	500	600	700	800	900
0 - 3	15/20*	25/55	40/75	45/105	45/100	50/105	48/100	50/105	55/105
0 - 5	15/25	25/50	35/70	40/100	45/100	48/105	50/100	55/105	55/105
0 - 10	10/20	25/60	40/75	45/105	48/100	50/105	50/105	55/108	60/110

* მრიცხველში - ბრიკეტების სიმტკიცე X 10⁵ პა გამოზრობამდე, მნიშვნელში - თერმული დამუშავების შემდეგ

ცხრილი 5

ბრიკეტების ტექნიკური ანალიზი და ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლები (საშუალო)

მასალის დასახელება	ტექნიკური ანალიზი				სიმტკიცე		წვის სითბო, კკალ/კგ 4,2	ფორია-ნობა, %	რეაქციის უნარიანობა, მლლ/გრ წუ
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W _t ^r	მსხვრე-ვაზე, X 10 ⁵ პა	სტრუქტურული, %			
კოქსობრიკეტი 24 სთ-ის შემდეგ (პაერზე შრობა)	16,5	1,25	0,84	4,0	80	75	6919,59	40-45	1,29
კოქსობრიკეტები 130°C-ზე დამუშავებული	16,5	1,20	0,83	3,0	95	80	6919,59	40-45	1,29
მეტალურგიული კოქსი (რმქ)	15,1	1,05	0,85	6,5	100	82	6789,65	35-40	0,65

კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ მაქსიმალური სიმტკიცე გაჭყლეტაზე როგორც ნედლი, ასევე თერმოდამუშავებული ბრიკეტებისათვის მკლავნდება სულფიდ-სპირტოვანი თუთქის 8-10%-ის შემცველობისას სხვადასხვა სახის შემკვრელებიდან (თხევადი მინა, ქვანახშირის ფისი, კირის რძე, ქვანახშირის ფისისა და სულფიდ-სპირტოვანი თუთქის ნარევი) ოპტიმალური შედეგები მიღებულია სულფიდ-სპირტოვანი თუთქის გამოყენებისას.



აღსანიშნავია, რომ ეკოლოგიური თვალსაზრისითაც მისი გამოყენება წარმოებულ
არ გამოიწვევს სამუშაო პირობების დამძიმებას.

დასაბრკელებელი მასალის ოპტიმალური ტენიანობა შეადგენს 4-8%-ს. 8%-ზე მაღალი ტენიანობისას ბრიკეტების სიმტკიცე კლებულობს და დაბრიკეტების პროცესი უარესდება.

მიღებული მონაცემების მიხედვით მასალის ფრაქციული შემადგენლობის ცვლილება უმნიშვნელო გავლენას ახდენს ბრიკეტების სიმტკიცეზე, რაც შესაძლებლობას იძლევა არ მოვახდინოთ დაბრიკეტების წინ მასალის ფრაქციებად დაყოფა.

დაბრიკეტების ხვედრითი წნევის გაზრდისას 10-დან 100 მპა-მდე შესაბამისად იზრდება ბრიკეტების სიმტკიცეც. მის მკვეთრ ზრდას ადგილი აქვს 40 მპა-მდე, ხოლო 50-80 მპა-ზე სიმტკიცის ზრდა შედარებით მცირეა.

ტექნოლოგიური თვისებების მიხედვით (მექანიკური სიმტკიცე, თბოუნარიანობა, ფორიანობა, ნატრიანობა, გოგირდის შემცველობა) მიღებული ბრიკეტები თითქმის არ განსხვავდება მეტალურგიული კოქსისაგან, ხოლო რეაქციის უნარიანობის მიხედვით თითქმის ორჯერ სჭარბობს მას.

ამგვარად, ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ მექანიკურად მტკიცე ბრიკეტების მისაღებად ოპტიმალური პარამეტრებია: შემკვრელის რაოდენობა 8 - 10%, მასალის სინესტე 4 - 8%, დაწნევის მინიმალური სიდიდე 25-40 მპა, თერმიული დამუშავების ტემპერატურა 120-130°C. ფრაქციული შემადგენლობა პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს მიღებული ბრიკეტების ფიზიკურ-მექანიკურ მახასიათებლებზე.

ჩატარებულმა კვლევამ გვიჩვენა, რომ შესაძლებელია კოქსის წარმოებაში არსებული ნარჩენების გამოყენება ნაჭროვანი უკვამლო სათბობის დასამზადებლად; მას შეუძლია, აგრეთვე, შეცვალოს ძვირადღირებული კოქსი ფეროშენადნობთა წარმოებაში დაბალკაშვიან ბრძმედებსა და თბოელექტროსადგურებში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოვიდა 05.08.1993

Б.М.МАЙСУРАДЗЕ, Н.Ш.ДЖИДЖЕЙШВИЛИ, И.А.КРАЦАШВИЛИ,
М.М.АВАЗАШВИЛИ

**ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗДЫМНОГО ОКУСКОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ
МЕЛОЧИ КОКСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Резюме

Изучено влияние различных связующих веществ на процесс окускования мелкозернистых коксовых мелочей.

Установлено, что брикеты, полученные на основе сульфид-спиртовой барды, по своим физико-технологическим свойствам полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к бытовым и энергетическим топливам.



PREPARATION OF SMOKELESS AGGLOMERATED FUEL FROM THE COKE PRODUCTION SMALLS

Summary

The influence of different binding substances on the process of agglomeration of finely granular coke breeze has been studied.

It has been found, that the briquettes, obtained on the sulfide-alcohol solution basis completely satisfy with the standards of the condition and power-generating fuels by their physical and chemical properties.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Е.М.Тайц , Б.М.Равич, И.А.Андреева.* Получение окускованного бездымного топлива и кокса. М.: Недра, 1970, 120.
2. *А.Н.Гагнидзе, Л.А.Дракин.* Сообщения АН ГССР, 63, 1, 1971, 89-91.
3. *П.З.Шубеко, Г.И.Еник.* Бездымное высокорекреакционное топливо, М.: Недра, 1967, 122.
4. *П.А.Щукин, А.Е.Мохнашин, Н.П.Казакевич.* Химия твердого топлива, 6, 1970, 67-79.
5. *Д.А.Цикарев, Б.С.Филиппов, А.И.Кулик.* Химия твердого топлива, 6, 1970, 75-80.
6. *П.А.Щукин, Р.А.Гегучадзе, Е.И.Казаков.* Химия твердого топлива, т. XXVIII, вып. I, 1972, 48-56.
7. *В.П.Окладников, Б.М.Равич, Д.И.Цикарев.* Современное состояние производства бездымного топлива за рубежом, М., ЦНИЭИуголь, 1977, 125.

შპს 669.782.3

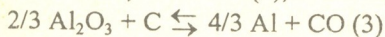
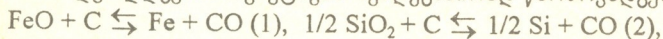
ბ. ზვინაძემ, რ. ლაზარამ

**ოქსიდური ფემადგენლობის ნარჩენებიდან დაბალტემპერატურულ
 პლაზმაში ფეროსილიკოალუმინის მიღების გამოკვლევა**

საქართველოში დიდი რაოდენობითაა სხვადასხვა წარმოებათა ალუმინის, სილიციუმის და რკინის ოქსიდების შემცველი ნარჩენები, რომლებიც შეიძლება იქნეს გამოყენებული ფეროსილიკოალუმინის მისაღებად. მათ მიეკუთვნებიან ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენები, ქვანახშირის თბოსადგურებში წვის ნაცარი, მეორადი ალუმინის წარმოების წილები და მეორადი ალუმინის წარმოების ანაცერის ნარჩენები. ამ ნედლეულიდან მიღებული ფეროსილიკოალუმინი მიეკუთვნება ფოლადის წარმოებაში განმუხანგველად გამოსაყენებელ კომპლექსურ შენადნობებს.

აღნიშნული არასტანდარტული ნედლეულიდან მომზადებული კაზმი მეტალურგიული გადამუშავებისათვის მოითხოვს მაღალტემპერატურულ პროცესს, რომელიც უზრუნველყოფს გამოსავალი რთული ოქსიდების ერთობლივ აღდგენას ნახშირბადოვანი და ნახშირწყალბადოვანი რეაგენტებით. ამგვარი პროცესი შეიძლება წარიმართოს დაბალტემპერატურული პლაზმის გარემოში.

ექსპერიმენტულ კვლევას წინ უძღოდა რკინის, სილიციუმის და ალუმინის ოქსიდების კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი. აღნიშნული ანალიზისას დაშვებული იქნა, რომ დაბალტემპერატურული პლაზმის პირობებში სილიციუმის და ალუმინის რთული ოქსიდები კალციუმის და რკინის ოქსიდებთან მთლიანად დისოცირდებიან ცალკეულ ოქსიდებად. თუ შესატყვისი ოქსიდების ლითონამდე აღდგენის რეაქციებს შემდგენაირად წარმოვადგენთ:



და ცნობარებში [1,2] წარმოდგენილ თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს გამოვიყენებთ, (1,2,3) რეაქციების იზობარულ-იზოთერმულ პოტენციალთა ცვლილების განტოლებები სათანადო ტემპერატურული ზღვრებისათვის შემდეგ სახეს მიიღებენ:

FeO-ს აღდგენისათვის:

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 148490 - 150,24 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 1000-1690 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 114265 - 129,49 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 1690-1809 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 125311 - 135,60 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 1809-2000 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 117110 - 131,50 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 2000-3000 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

SiO₂-ის აღდგენისათვის:

$$\Delta G_{(2)}^\circ = 336450 - 171,48 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 1298-1690 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(2)}^\circ = 360019 - 185,43 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 1690-2000 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(2)}^\circ = 343987 - 177,40 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO } 2000-3000 \text{ კ ტემპ-სთვის}$$

Al_2O_3 -ის ალდგენისათვის:

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 447744 - 194,37 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO 1000-2000 კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 439543 - 190,77 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO 2000-2303 კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 398107 - 176,46 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO 2303-2740 კ ტემპ-სთვის}$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 593026 - 243,42 \cdot T \text{ ჯოული/მოლი CO 2740-3000 კ ტემპ-სთვის}$$

(1,2,3) რეაქციების იზობარულ-იზოთერმულ პოტენციალთა ცვლილების მოყვანილი განტოლებების გამოყვანისათვის და რეაქციათა წონასწორობის კონსტანტების მნიშვნელობათა ეგმ-ზე გათვლისათვის ჩვენ მიერ ბეისიკის ენაზე შედგენილი იქნა სათანადო პროგრამა, რომლის რეალიზაციის თანმიმდევრობა წარმოდგენილია ქვემოთ.

```

10 PRINT "РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ
КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО"
20 PRINT "ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, КРЕМНИЯ И
АЛЮМИНИЯ"
30 PRINT
40 REM "РАСЧЕТЫ ВЕДУТСЯ ДО 3000 К"
50 R=8.314
60 INPUT T
70 IF T>1650 GOTO 80\ G1=148490!-150.24*T\GOTO 110
80 IF T>1809 GOTO 90\ G1=114265!-129.49*T\ GOTO 110
90 IF T>2000 GOTO 100\ G1=125311!-135.6*T\ GOTO 110
100 G1=117110!-131.5*T
110 K1=EXP(-G1/(R*T))
120 IF T>1690 GOTO 130\ G2=336450!-171.48*T\ GOTO 150
130 IF T>2000 GOTO 140\ G2=360019!-185.43*T\ GOTO 150
140 G2=343987!-177.4*T
150 K2=EXP(-G2/(R*T))
160 IF T>2000 GOTO 170\G3=447744!-194.37*T\ GOTO 200
170 IF T>2303 GOTO 180\ G3=439543!-190.77*T\ GOTO 200
180 IF T>2740 GOTO 190\ G3=398107!-176.46*T\ GOTO 200
190 G3=593026!-243.42*T
200 K3=EXP(-G3/R*T))
210 PRINT K1,K2,K3

```

(1,2,3) რეაქციების წონასწორობის კონსტანტების $K_{P(1)}$, $K_{P(2)}$, $K_{P(3)}$, მნიშვნელობები მოყვანილია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

(1), (2) და (3) რეაქციების წონასწორობის კონსტანტების მნიშვნელობები

$K_p = P_{CO}$ ატმ. რეაქციისათვის	ტ ე მ პ ე რ ა ტ უ რ ა , კ			
	2300	2500	2800	3000
(1)	16194	26422	48340	67603
(2)	28,50	120	707	1893
(3)	0,96	7,93	44,87	245

ცხრილ 1-დან ჩანს, რომ დაბალტემპერატურული პლაზმის გარემოსათვის დამახასიათებელი ტემპერატურის პირობებში რკინის და სილიციუმის ელემენტარულ მდგომარეობამდე აღდგენა პრაქტიკულად სრულად მიმდინარეობს. რაც შეეხება ალუმინს, აღნიშნულ ტემპერატურებზე მისი აღდგენა მნიშვნელოვანია. შეიძლება



დავასკვნათ, რომ 2500-3000 კ გახურება უზრუნველყოფს რკინის, სილიციუმის და ალუმინის ოქსიდების აღდგენით სათანადო პირობებში მათი შენადნობების მიღებას.

ნარჩენების აღდგენის ექსპერიმენტული კვლევისთვის გამოვიყენეთ 250 კვტ სიმძლავრის პლაზმური ქაშური ღუმელი, რომლის სქემა მოცემულია [3]. პლაზმური ნაკადის გამოყენებით ღუმელში მიწოდებული კაზმის ხურება მიმდინარეობდა უწყვეტად, ხოლო პროცესის პროდუქტების გამოშვება ღარით ხორციელდებოდა პერიოდულად. კაზმის მიწოდება ხდებოდა ზემოდან იმ ანგარიშით, რომ კაზმის სვეტის სიმაღლე იმყოფებოდა 800-1000 მმ-ის ფარგლებში.

ექსპერიმენტებში გამოყენებული კაზმის კომპონენტების ქიმიური შემადგენლობა მოცემულია 2 ცხრილში.

ცხრილი 2

ნედლი მასალების ქიმიური შემადგენლობა, წონითი %

მასალის დასახელება	C	ნაცარი	აქროლა-დეები	მინერალური ნაწილის შემადგ.			
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენები	8,8	76,3	18,5	22,4	52,5	18,8	0,52
გაუმდიდრებელი ქვანახშირი	22,5	55,0	26,0	31,0	46,0	10,0	-
კირქვა	-	-	-	-	-	-	53,0
კოქსწვრილა	82,5	9,43	10,8	19,4	55,7	20,9	4,0

შენიშვნა: რკინის გუნდები შეიცავდნენ 90%-მდე ლითონურ რკინას, ხოლო მეორადი ალუმინის წარმოების ანაცრის ნარჩენები წარმოადგენს გარკვეულად დაქანგულ ლითონის მასალას, რომელიც შეიცავს 40-50%-მდე ლითონურ ალუმინს, დანარჩენი სხვადასხვა ლითონების ქანგეულები. მეორადი ალუმინის წარმოების წილა შეიცავდა 90%-მდე ალუმინის ქანგს და 8-9%-მდე ლითონურ ალუმინს.

ცხრილი 3

კაზმის შემადგენლობა დნობების მიხედვით

კაზმის შემადგენლობა, კგ	ც დ ი ს ნ ო მ ე რ ი		
	1	2	3
ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენები	69	50	35
გაუმდიდრებელი ქვანახშირი	100	70	70
რკინისგუნდები	-	-	22
კირქვა	-	27	-
დოლომიტი	-	-	15
კოქსწვრილა	7	25	5

ექსპერიმენტები ჩატარეთ ორ ნაწილად. პირველი ნაწილის მიზანი იყო სტანდარტული ფეროსილიკოალუმინის გამოდნობის შესაძლებლობის დადგენა ტყიბულის საბადოს ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენებისა და გაუმდიდრებელი ქვანახშირის გამოყენებით. კაზმის შემადგენლობა დნობების მიხედვით მოცემულია 3 ცხრილში.



დნობების რეჟიმები და ზოგიერთი ტექნოლოგიური მახასიათებლები

პროცესის რეჟიმი		ცდის ხანგრძლივობა, წთ	შენაღნ.-ის შემადგ., წონითი %		
P, კვტ	T, °C		Al	Si	Fe
122,0	5100	38	5,0	40,0	48,0
115,0	4850	41	9,0	43,0	40,0
95,7	4300	35	1,5	12,0	73,0

ამ ცხრილებიდან ჩანს, რომ კაზმში კალციუმის ოქსიდის ყოფნა (ცდა 2) აპირობებს კაზმიდან ალუმინის ფეროსილიციუმში გადასვლის ზრდას. ამ დროს, აგრეთვე, უმჯობესდება ღუმელის მუშაობის რეჟიმი და პროცესის ზოგიერთი მახასიათებლები, მაგალითად, კაზმის მოძრაობა, გამავალი აირების შედარებით დაბალი ტემპერატურა, ლითონისა და წილური ღვებების ნორმალური გამოშვება.

ექსპერიმენტების მეორე ნაწილის მიზანი იყო ჰაერისა და აზოტის შენაბერის და კაზმში მაღალი ალუმინშემცველი მასალების დამატების გავლენის შესწავლა ლითონში ალუმინის შემცველობაზე.

კაზმის შემადგენლობა ცდების მიხედვით მოცემულია 5 ცხრილში. მიღებულ ლითონურ პროდუქტში კომპონენტების შემცველობა მოცემულია 6 ცხრილში.

ჩატარებული ცდების შედეგად გამოვლინდა, რომ პლაზმის წარმოქმნელი აირადი აზოტის გამოყენების შემთხვევაში, როცა კაზმი შედგება ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენებისაგან (ცდა 4), ან მეორადი ალუმინის წარმოების ანაცრის ნარჩენებისაგან (ცდა 5) დნობები მიმდინარეობდა ძველადნობადი წილების წარმოქმნით, რისი მიზეზიც ალბათ ძველად დნობადი ნიტრიდების წარმოქმნაა, ხოლო ალუმინის გადასვლა შენადნობში დაბალია. კაზმში მეორადი ალუმინის წარმოების წილის დამატების დროს, როცა პლაზმის წარმოქმნელი აირი არის ჰაერი (ცდა 6), დნობები მიმდინარეობდა ნორმალურად. ამ დროს ძირითადი ელემენტების შემცველობა ლითონში მნიშვნელოვანი იყო. ამგვარად, პლაზმის წარმოქმნელ აირად აზოტის გამოყენება ხელს უშლის, ხოლო მაღალალუმინშემცველი მასალების გამოყენება ხელს უწყობს ალუმინის გადასვლას ლიგატურაში.

თუ შევადარებთ ჩვენ მიერ დაბალტემპერატურული პლაზმის პირობებში ფეროსილიკოალუმინის მიღების შედეგებს ერთფაზიან თვითშეცხობად ელექტროდიან 1000 კვტ სიმძლავრის რკალურ ღუმელში მისი მიღების შედეგებს, უნდა ვთქვათ, რომ უკანასკნელ აგრეგატში მიღებული იქნა უფრო მაღალი ალუმინიანი (30,22-33,28%) შენადნობი ალუმინის ამოღების მნიშვნელოვანი ხარისხით (61,6-75,8%). რით არის გამოწვეული აღნიშნული სხვაობა? პირველყოვლისა, რკალურ ღუმელში მიღებული შედეგები მიღწეულია მის შემდეგ, რაც წინასწარ იქნა დადგენილი მასში პროცესის ჩატარების ოპტიმალური პირობები და შესაძლებელი შეიქნა საცდელი კამპანიის ჩატარება 128 საათის განმავლობაში. ჩვენ შემთხვევაში სხვადასხვა ობიექტური პირობების გამო ცდის ხანგრძლივობის გაგრძელება ხერხდებოდა 40 წუთის ფარგლებში. ამდენად, ჩვენ პლაზმურ ღუმელში მიღებული შედეგები უნდა მივაკუთვნოთ რეჟიმის შემუშავების ცდებს.

კაზმის შემადგენლობა ცდების მიხედვით

კაზმის შემადგენლობა, კგ	ცდის ნომერი		
	4	5	6
ქვანახშირის გამდიდრების ნარჩენები	100	50	50
გაუმდიდრებელი ქვანახშირი	19,5	-	-
კირქვა	37,5	20	20
კოქსწერილა	20	17	-
მეორადი ალუმინის წარმოების წილა	-	35	35
მეორადი ალუმინის წარმოების ანაცრის ნარჩ.	-	40	-
ანტრაციტი	-	-	36

ცხრილი 6

ლითონურ პროდუქტში კომპონენტების შემცველობა

ცდის ხანგრძლივობა, წთ	პროდუქტის დასახელება	შემცველობა, წონითი %					
		Al	Si	Fe	C	P	S
35	შენადნი გაცივებული ღუმელის ქუროდან	0,2	32,2	67,1	0,29	-	0,024
40	პირველი გამოშვების ლითონი	12,9	29,2	50,8	0,26	0,096	-
40	ლითონის ნარჩენები წილაში	0,55	2,68	93,3	3,42	0,41	-
	მეოთხე გამოშვების ლითონი	12,1	28,1	51,6	0,59	0,067	-

ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ პლაზმური ღუმელის შემთხვევაში პროცესი არ არის ისე მნიშვნელოვნად დამოკიდებული კაზმის შემადგენლობაზე, როგორც მისი რკალურ ღუმელში ჩატარებისას. ამასთანავე რკალურ ღუმელში მიღწეული შედეგი მიღებულია დაბრიკტებული კაზმის გამოყენებისას, პლაზმურ ღუმელში კი ვხმარობდით ფხვიერ, უმნიშვნელოდ არეულ კაზმს.

ჩატარებულმა კვლევამ დაადგინა პლაზმური ღუმელის კაზმში კირქვის შეტანისას ალუმინის შენადნობში გადასვლის მნიშვნელოვანი გაზრდა სილიციუმის გადასვლის მაღალი მაჩვენებლის შენარჩუნებით. ამგვარად, ალუმინის აღდგენის ზრდა მიიღწევა არა სილიციუმის ოქსიდის კალციუმის ოქსიდთან დაკავშირებით, რაც დაბალტემპერატურული პლაზმის პირობებში ნაკლებად სავარაუდოა, კირქვის დამატება უნდა მოქმედებდეს ორი მიმართულებით: პირველი - კირქვის დაშლით გამოყოფილი ნახშირორჟანგის მაღალტემპერატურული ურთიერთქმედება მყარ ნახშირბადთან უნდა აუშჯობესებდეს აირობრივი ფაზის აღმდგენლუნარიანობას ნახშირჟანგის შემცველობის ზრდის გამო; მეორე - კირქვის დაშლის პროდუქტი - კალციუმის ოქსიდი ხელს უწყობდეს გამოსავალ კაზმში მყოფი ალუმოსილიკატების დაშლას და ალუმინის ოქსიდის გამოთავისუფლებას. ამ მხრივ მეტად საინტერესოა ლიტერატურაში [4] ცნობილი შედეგები კვლევის ალუმოსილიკატების $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ კალციუმის ჟანგთან მაღალტემპერატურული ურთიერთქმედებისა, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ანორტიტი $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, კაზმში მაგნიუმის ოქსიდის ქონებისას კი - მელიტიტისა $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ და $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -ის მყარი ხსნარი და გამოკრისტალდება თავისუფალი კორუნდი - Al_2O_3 .



დაბოლოს, პლაზმაში ალუმოსილიკატური შემადგენელი ქვანახშირის გამოღობვის ნარჩენების აღდგენისას გამოირიცხება კარბიდების და ოქსიკარბიდების წარმოქმნასთან დაკავშირებული გართულებები და ამასთანავე თავს იჩენს სილიციუმის მონოოქსიდის აორთქლებასთან ერთად ალუმინის მნიშვნელოვანი აორთქლება, რაც აპირობებს პლაზმური პროცესის ტემპერატურული რეჟიმის მკაცრი კონტროლის საჭიროებას, რისი შესაძლებლობა გამოყენებულ დანადგარზე ჩვენ არ გვაქონდა.

ჩატარებულმა სამუშაომ გამოავლინა ქვანახშირის ნარჩენების და თიხამიწით მდიდარი წილების გამოყენებით სტანდარტული ფეროსილიკოალუმინის მიღების შესაძლებლობა და ამასთანავე დასახა მისი შემდეგში გაღრმავებული შესწავლის საჭიროება პროცესის ოპტიმიზაციის მიზნით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოვიდა 23.07.1993

Г.Н.ЗВИАДАДЗЕ, Р.Д.ЛАБАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ОКСИДНОГО СОСТАВА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Резюме

Исследовано карботермическое восстановление отходов обогащения углей в низкотемпературной плазме и установлена возможность получения ферросиликоалюминия. Внесение в шихту известняка или богатых окисью алюминия материалов обеспечивает большее содержание алюминия в получаемом сплаве.

G.ZVIADADZE, R.LABADZE

THE INVESTIGATION OF FERROSILICOALUMINIUM OBTAINING FROM OXIDE COMPOSITION WASTES IN LOWTEMPERATURE PLASMA

Summary

Carbothermal reduction of coal dressing wastes in low temperature plasma was studied and the possibility of ferrosilicoaluminium obtaining was established. The addition of lime into the charge or the substances rich with aluminium oxide, provides the greater content of aluminium in the obtained alloy.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Куликов И.С. Раскисление металлов, М.: Металлургия, 1975.
2. Элиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969, 252.
3. ზვიადაძე გ., ლაბაძე რ. საქ. მაცნ. აკად. მოამბე.
4. Микеладзе Г.Ш., Надирадзе Е.М., Гогорашвили Б.П. Труды института металлургии АН ГССР, т.ХIV, 1964, 81-83.
5. Звиададзе Г.Н., Лабадзе Р.Д., Власов Ю.М. Положительное решение ВНИИГПЭ по заявке N 4775824(02)156631 от 29.12.89 г. "Шихта для получения ферросиликоалюминия".
6. Горох А.В., Русаков А.Н. Петрографический анализ процессов в металлургии. М.: Металлургия, 1973.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.944

А.Г.КИНЦУРАШВИЛИ, В.Ю.ВАЧНАДЗЕ

АЛКАЛОИДЫ *THALICTRUM FOETIDUM* L. И *THALICTRUM TRITERNATUM* RUPR., ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ГРУЗИИ

Виды р.Василистник *Thalictrum* L. из семейства лютиковых *Ranunculaceae* характеризуются высоким содержанием изохинолиновых алкалоидов, обладающих противоопухолевым, антилейкемическим, гипотензивным, антиаритмическим и другими ценными фармакологическими свойствами [1,2].

Настойка надземной части Василистника вонючего-*Thalictrum foetidum* L. Применялась в медицине в качестве гипотензивного средства при гипертонической болезни I и II стадии [3].

Алкалоидный состав Василистника триждытройчатого-*Thalictrum triternatum* Rupr. до недавнего времени не изучался.

Сумму алкалоидов из корней и надземных органов этих растений получали экстракцией измельченного сырья метанолом. После отгона метанола, густой экстракт обрабатывали 10% серной кислотой, кислые извлечения подщелачивали до pH=9 25%-ным раствором аммиака, и алкалоиды количественно извлекали хлороформом. При этом получали третичную сумму оснований, которую делили на фенольную и нефенольную части.

Т а б л и ц а 1

Алкалоиды из *Thalictrum foetidum* L. и *Thalictrum triternatum* Rupr., произрастающих в Грузии

Растение	Место и дата сбора	Орган растения	Сумма алкалоидов, % от веса возд. сух. сырья			Выделенные алкалоиды
			третичные		четвертичные	
			феноль-ные	нефенольные		
<i>Thalictrum foetidum</i> L.	Гори село Атени, 30 июля 1990 г.	Надземная часть	0,18	1,28	1,01	Тальмин, фетидин, глауцин, тальфин
		Корни	0,13	0,16	3,8	Фетидин, глауцин, берберин, магнофлорин
<i>Thalictrum triternatum</i> Rupr.	Тетри-Цкаро, 18 августа 1990 г.	Надземная часть	0,16	0,56	0,9	Тальмин, глауцин, аргемонин, α-аллокриптопин, протопин
		Корни	0,2	0,38	1,5	Тальмин, глауцин, берберин, магнофлорин

После извлечения третичных оснований из подкисленного маточного раствора добавлением насыщенного раствора йодистого калия получали йодиды четвертичных оснований, отделяли растворимые в хлороформе иодиды[4].

Выделенные основания приведены в таблице 1.

Алкалоиды были идентифицированы на основании сравнения с данными литературы их физико-химических характеристик, а также сравнением с достоверными образцами.

Таким образом, растение *Thalictrum foetidum* L., произрастающее в Грузии, содержит изохинолиновые алкалоиды, среди них физиологически активные – фетидин, глауцин, берберин. *Thalictrum triternatum* Rupr. впервые охарактеризован нами, как алкалоидоносное растение.

Институт фармакохимии
им. И.Г.Кутателадзе АН Грузии

Поступило 7.04.1993

ლ.კინცურაშვილი, ვ.ვაჩნაძე

საქართველოში მოზარდი *THALICTRUM FOETIDUM* L. და
TH. TRITERNATUM RUPR. ალკალოიდები

რეზიუმე

გამოკვლეულია საქართველოში მოზარდი მკერძას-*Thalictrum*-სახეობები: *Thalictrum foetidum* L. და *Thalictrum triternatum* Rupr.

დადგენილია, რომ *Thalictrum foetidum* მიწის ზედა ნაწილები შეიცავს იზო-ქინოლინის ჯგუფის ალკალოიდებს: ტალმინს, ფეტიდინს, გლაუცინს, ტალფინს; ფესვები-ფეტიდინს, გლაუცინს, ბერბერინს, მაგნოფლორინს.

Th. Triternatum პირველად ჩვენს მიერ იქნა დახასიათებული, როგორც ალკალოიდუმცველი მცენარე. მისი მიწის-ზედა ნაწილი შეიცავს ტალმინს, გლაუცინს, არგემონინს, α -ალოკრიბტოპინს, პროტოპინს, ფესვები კი-ტალმინს, გლაუცინს, ბერბერინს, მაგნიფლორინს.

L.KINTSURASHVILI, V.VACHNADZE

ALKALOIDS FROM *THALICTRUM FOETIDUM* L. AND *THALICTRUM TRITERNATUM* RUPR., GROWING IN GEORGIA

Summary

The species of *Thalictrum* L. (Ranunculaceae fam.): *Thalictrum foetidum* L. and *Thalictrum triternatum* Rupr., growing in Georgia have been studied.

It has been established that overground parts of the plant *Thalictrum foetidum* L. contain isoquinoline bases, such as thalmine, fetidine, glaucine, thalfine and the roots contain fetidine, glaucine, berberine, magnoflorine.

We were the first to characterize *Thalictrum triternatum* Rupr. as an alkaloid bearing plant, whose overground parts contain thalmine, glaucine, argemonine, α -alocryptonine, protopine, while its roots contain thalmine, glaucine, berberine, magnoflorine.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

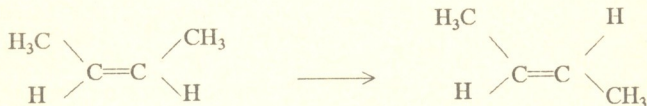
1. Corgell G.A., Farhworth N.R. Lioydia, 1977, 40, 1, p. 1-41.
2. Herman E.H. Chadwick D.P. Toxic. and App. Pharm., 1973, 26, 1, p. 37-147.
3. Машковский М.Д. Лекарств. средства, М., Медицина, 1977, т. 1.
4. Кинцурашвили Л.Г., Ваचनाдзе В.Ю. Химия природ. соединений, 1987, 5, с. 768-769.

შპს 541.127

ბ. ლეკიოზილი

ალკენების ცის-ტრანს-იზომერული გარდაქმნების ალგებრული
გამოკვლევა

ცნობილია, რომ გარკვეულ პირობებში ცის-ალკენები შეიძლება გარდაიქმნას ტრანს-ალკენებად [1]:



მოცემულ ნაშრომში ეს პროცესი შესწავლილია γ -მატრიცის მეთოდის გამოყენებით. γ -მატრიცის დიაგონალური ელემენტები კომპლექსური რიცხვებია და გამოითვლება ფორმულით:

$$g_{kk} = Z_k + 0,1N_k + f_k \cdot i \quad (1)$$

სადაც Z_k k -ური ატომის (ნახშირბად- ან ჰეტეროატომის) რიგობრივი ნომერია (წყალბადატომები არ განიხილება), N_k - მასთან შეკავშირებული წყალბადატომების რაოდენობა, $f_k = +1; -1; 0$, იმისდა მიხედვით, თუ k -ური ატომი მარჯვნივ მარბუნებელი, მარცხნივ მარბუნებელი ან ოპტიკურად არააქტიურია; γ -მატრიცის არადიაგონალური ელემენტები ასევე კომპლექსური რიცხვებია და ტოლია:

$$g_{kl} = D_{kl} + 0,1e_{kl} + p_{kl} \cdot i, \quad (2)$$

სადაც D_{kl} k -ურ და l -ურ ატომებს შორის ბმის რიგია, e_{kl} ამავე ატომების ექვივალენტურობის კოეფიციენტი, $e_{kl} = 0; 1$, ხოლო $p_{kl} = 1$ თუ k და l ატომები ცის-მდგომარეობაშია, $p_{kl} = -1$, თუ ისინი ტრანს-მდგომარეობაშია და $p_{kl} = 0$, თუ სტერიო-იზომერია მათ შორის არ ფიქსირდება. აღსანიშნავია, რომ მოლეკულაში ატომთა დანომრვის რიგი თავისუფალია [2].

ამგვარად, ცის- ტრანს- იზომერიზაციის პროცესი γ -მატრიცის მეთოდით ასე ჩაიწერება:

$$\left\| \begin{array}{cccc} 6,3 & 1 & 0 & 0,1+i \\ 1 & 6,1 & 2,1 & 0 \\ 0 & 2,1 & 6,1 & 1 \\ 0,1+i & 0 & 1 & 6,3 \end{array} \right\| \rightarrow \left\| \begin{array}{cccc} 6,3 & 1 & 0 & 0,1-i \\ 1 & 6,1 & 2,1 & 0 \\ 0 & 2,1 & 6,1 & 1 \\ 0,1-i & 0 & 1 & 6,3 \end{array} \right\|$$

γ -მატრიცის საფუძველზე შემოტანილია ახალი ტოპოლოგიური ინდექსები:

$$A = \frac{\sum_{k,l=1}^n g_{kl}}{n^2 - n} \quad (3)$$

და

$$A_{ef} = \operatorname{Re}\{A\} + B/B/$$

(4)

სადაც $B = \operatorname{Im}\{A_{ef}\}$.

გარდაქმნის γ -მატრიცას ამ შემთხვევაში ასეთი სახე აქვს:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -2i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 00 & 0 & 0 \\ -2i & 0 & 0 & 00 \end{vmatrix}$$

ამდენად, $A = -i/3 = -0,333i$ და $A_{ef} = -0,111$, ხოლო

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{ტრანს}}^0 - S_{\text{ცის}}^0 = -1,04$$

გამოკვლეულია ალკენების სხვა წარმომადგენელთა ცის-ტრანს-იზომერიზაცია. ყველა ამ პროცესისათვის შეიმჩნევა A_{ef} -ინდექსის შემცირების ტენდენცია, რაც შეესაბამება სტანდარტული ენტროპიის ცვლილების მიმართულებას [3].

ივ.ჭავჭავიძის სახ. თბილისის

სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოვიდა 25.09.1994

Г.Н.ЛЕКИШВИЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКЕНОВ

Резюме

Исследованы цис-транс-изомерные превращения алкенов методом γ -матрицы (γ -матрица построена на основе комплексных чисел и содержит информацию о структурах молекул и разнице между структурами стереоизомеров). Внесен новый топологический индекс (A_{ef}). Установлено, что процесс идет с уменьшением этого индекса, что в основном согласуется с направлением изменения стандартной энтропии.

G.LEKISHVILI

ALGEBRAIC APPROACH OF CIS-TRANS-ISOMERIC TRANSFORMATIONS OF ALKENES

Summary

The cis-trans-isomeric transformations of alkenes are investigated by the method of γ -matrix (used the complex numbers γ -matrix contains the information on the structure of molecules and furthermore, on the difference between the structures of stereoisomers). The new topological index (A_{ef}) is introduced. It's established that the process is connected with the decrease of the values of the A_{ef} -indices. This principally corresponds with the nature of the change of the standard entropy.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

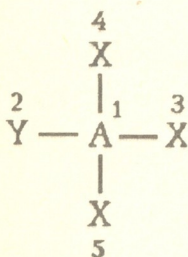
1. Дж.Робертс, М.Касерио. Основы органич. химии, т. I, М.: 1978.
2. М.Гвердцители. Принципы номенклатуры органических соединений. Тбилиси, 1983.
3. В.А.Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: 1975.

ბ. ჩახტაშვილი, მ. ზვირჯიანი

მონოჰალოგენმეთანების ალგებრული განხილვა მრბს-მატრიცების
გამოყენებით

მოლეკულური გრაფების თანახმად მათრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები ფართოდ გამოიყენება თანამედროვე თეორიულ ორგანულ ქიმიაში [1-4]. თანახმად მათრიცების ერთ-ერთ სახეობას წარმოადგენს მრბს-მატრიცები, რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების მასური რიცხვები (M), არადიაგონალური - ქიმიური ბმების სიგრძეები (r).

განვიხილოთ AX₃Y ტიპის მოლეკულები, სადაც A - ოთხვალენტოვანი ელემენტი, ხოლო X და Y - ერთვალენტოვანი. ქვემოთ მოტანილია AX₃Y მოლეკულის გრაფიკული ფორმულა მასში შემავალი ატომების ნუმერაციით და შესაბამისი მრბს-მატრიცა:



M _A	r _{AY}	r _{AX}	r _{AX}	r _{AX}
r _{AY}	M _Y	0	0	0
r _{AX}	0	M _X	0	0
r _{AX}	0	0	M _X	0
r _{AX}	0	0	0	M _X

მატრიცის პირველი სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით 1(A), მეორე სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით 2(Y) და ა.შ. მათრიცის პირველი სვეტი იწყება A ელემენტის მასური რიცხვით - M_A; შემდეგ მოდის A - Y ბმის სიგრძე - r_{AY}; შემდეგი სამი წევრი შეესაბამება A - X ბმის სიგრძეს - r_{AX}. ანალოგიურადაა აგებული მრბს-მატრიცის სხვა სვეტებიც. ამ მათრიცის დეტერმინანტი გამოითვლება ფორმულით:

$$\Delta = M_X^2 (M_A M_Y M_X - r_{AY}^2 M_X - 3r_{AX}^2 M_Y) \quad (1)$$

მონოჰალოგენმეთანების შემთხვევაში (1) ფორმულა მიიღებს სახეს:

$$\Delta = 12 M_Y - r_{AY}^2 - 3r_{AX}^2 M_Y, \quad (2)$$

სადაც M_Y ჰალოგენატომის მასური რიცხვია, r_{AY} - ნახშირბად-ჰალოგენის ბმის სიგრძე, ნახშირბად-წყალბად ბმის სიგრძეა r_{AX}.

აღმოჩნდა, რომ Δ-ს მნიშვნელობები მონოჰალოგენმეთანებისათვის იზრდება ΔH₂₉₈⁰, ΔG₂₉₈⁰ და S₂₉₈⁰ -ის მნიშვნელობათა პარალელურად [5].

ნაერთი	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
Δ	155,85	287,47	660,56	1050,04
ΔH ₂₉₈ ⁰ კკალ/მოლი	-59,00	-20,6	-8,96	3,5
ΔG ₂₉₈ ⁰ კკალ/მოლი	-53,29	-15,00	-6,70	3,91
S ₂₉₈ ⁰ ე.ე.	53,25	56,02	58,76	60,67

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

შემოვიღა 08.05.1993

Г.А.ЧАХТАУРИ, М.И.ГВЕРДЦИТЕЛИ

**АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОНОГАЛОГЕНМЕТАНОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЧДС-МАТРИЦ**

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи органических молекул в виде квадратных матриц, диагональными элементами которых являются массовые числа химических элементов, а недиагональными элементами - длины химических связей (МЧДС - матрицы). Оказалось, что значения детерминантов МЧДС - матриц в ряду галогенметанов меняются параллельно со значениями ΔH₂₉₈⁰, ΔG₂₉₈⁰ и S₂₉₈⁰.

G. CHAKHTAURI, M. GVERDTSITELI

**ALGEBRAIC CONSIDERATION OF MONOHALOGENMETHANES IN
TERMS OF MNBL - MATRIX METHOD**

Summary

An algebraic method of organic compounds recording in the form of square symmetric matrices has been worked out. Diagonal elements of the matrices represent mass number of chemical elements, whereas nondiagonal elements - the length of the corresponding chemical bonds (MNBL - matrix). The values of NMBL - matrix determinants for monohalogenmethanes change in parallel with the values of some thermodynamic characteristics of these molecules.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Зыков А.А. Основы теории графов. М.: Наука, 1987.
2. Яцимирский К.Б. Применение теории графов в химии. Киев, 1975.
3. Гвердцители М.И., Девдариани Р.О. Изв. АН ГССР, сер.хим., 1990, т.16, 159.
4. Гвердцители М.И., Гвердцители И.М. Сообщ. АН ГССР, 1990, т.138, 1, 61.
5. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика, М.: Химия, 1975.

პრონობა



1995 წლის 24 ოქტომბერს შესრულდა გამოჩენილი ქართველი მეცნიერის, ცნობილი ქიმიკოსის, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდენტის მრჩეველის, პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორის, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ნამდვილი წევრის, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწის, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის, პროფესორ გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილის დაბადებიდან 80 წელი.

იმავე დღეს იუბილარს მიულოცა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდენტმა, აკადემიკოსმა ა.თაყველიძემ, რომელმაც აღნიშნა, რომ გ.ციციშვილმა, როგორც მრავალი წლის განმავლობაში ქართული ქიმიური სკოლის ლიდერმა, შეიტანა უდიდესი წვლილი რესპუბლიკაში მეცნიერების წინსვლაში, განავითარა მრავალმხრივი შემოქმედებითი კავშირები. აკადემიკოსებმა გ.გველესიანმა, გ.შ.ციციშვილმა, კ.წერეთელმა, თ.ანდრონიკაშვილმა, წევრ-კორესპონდენტმა გ.ჩივაძემ, პროფესორებმა შ.სიღამონიძემ, ა.დოლიძემ, ი.ციციშვილმა, იუბილარის მოწაფეებმა, მეგობრებმა, ნათესავებმა გულთბილად მიულოცეს და უსურვეს მრავალ წელს ჯანმრთელობა, ბედნიერება და შემოქმედებითი წარმატებები.

ქიმიური მეცნიერების განვითარების საქმეში განსაკუთრებული წვლილისა და ნაყოფიერი პედაგოგიური მოღვაწეობისათვის გ.ციციშვილი დაჯილდოვდა ღირსების ორდენით.

1995 წლის 27 ოქტომბერს შედგა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების, პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის, ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის, საქართველოს ქიმიური საზოგადოების, ცეოლითების საქართველოს ასოციაციის გაერთიანებული სამეცნიერო სესია, რომელიც მიეძღვნა გიორგი ციციშვილის დაბადებიდან 80 წლისთავს.

ცნობილი მოვლენების გამო შექმნილმა რთულმა მდგომარეობამ შესაძლებლობა მისცა მრავალ საზღვარგარეთელ მეცნიერს მონაწილეობა მიეღო სესიის მუშაობაში.

სესიის სხდომა შესავალი სიტყვით გახსნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრმა, განყოფილების აკადემიკოს-მდივანმა, აკადემიკოსმა გ.გველესიანმა. მოხსენებით - „გ.ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა“ გამოვიდა აკადემიკოსი თ.ანდრონიკაშვილი. მან ილაპარაკა იუბილარის ნაყოფიერი სამეცნიერო, სამეცნიერო-ორგანიზაციული და პედაგოგიური მოღვაწეობის შესახებ, ხაზგასმით აღნიშნა მისი შესანიშნავი პიროვნული თვისებები.

გ.ციციშვილის სამეცნიერო-კვლევითი მუშაობის ძირითადი შედეგების შესახებ მოახსენეს: ნივთიერების აღნაგობის დარგში - ქიმ. მეცნ. კანდიდატმა მ.ურუშაძემ, მონტმორილონიტური თიხების და ცეოლითების (მოლეკულური საცრების) მოდიფიცირებაზე და სინთეზზე - ქიმ. მეცნ. კანდიდატმა ნ.დოლაბერიძემ (ქიმ. მეცნ. დოქტ. ა.კრუპნიკოვასთან ერთად), ცეოლითებზე და თიხებზე მიმდინარე ადსორბციულ და კატალიზურ პროცესებზე - ქიმ. მეცნ. დოქტორმა შ.სიღამონიძემ.

რესპუბლიკის სამეცნიერო საზოგადოების, უმაღლესი სასწავლებლების წარმომადგენლები, ცნობილი მეცნიერები, იუბილარის მოწაფეები გამოვიდნენ მილოცვებით და გადასცეს ადრესები (მისალმებანი).

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის და ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების მისალმებაში აღინიშნა: „ხანგრძლივი და ნაყოფიერი სამეცნიერო მოღვაწეობის მანძილზე თქვენ არსებითი წვლილი შეიტანეთ ფიზიკური ქიმიის ისეთი მნიშვნელოვანი დარგების განვითარებაში, როგორც არის ნივთიერების აღნაგობა და სორბციული პროცესები, შექმენით ადსორბციული სკოლა და საფუძველი ჩაუყარეთ ზედაპირული მოვლენების კვლევის განვითარებას საქართველოში...“ „თვალსაჩინოა თქვენი ღვაწლი საქართველოში ქიმიური მეცნიერების წინსვლა-განვითარების საქმეში. თქვენ თითქმის სამი ათეული წელი უნარიანად ხელმძღვანელობდით საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებას და ბევრი სასიკეთო საქმე გააკეთეთ განყოფილებაში შემავალი ინსტიტუტების მატერიალურ-ტექნიკური ბაზის განმტკიცებისათვის“.

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის მისალმებიდან: „ნახევარ საუკუნეზე მეტია, რაც თქვენ დიდ როლს ასრულებდით და ასრულებთ ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ცხოვრებაში...“ „მთელი თქვენი შემოქმედებით სისხლხორცეულად დაკავშირებული ბრძანდებით თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტთან“. ხანგრძლივი და ნაყოფიერი პედაგოგიური მოღვაწეობისათვის აკადემიკოსი გ.ციციშვილი დაჯილდოვდა ივანე ჯავახიშვილის მედლით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის მრავალათასიანი კოლექტივის სახელით ითქვა: „თქვენ მიერ შექმნილი ადსორბციული სკოლის გამოკვლევები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ ჩვენი უნივერსიტეტის მრავალი კათედრის სამეცნიერო მოღვაწეობაზე...“ „გამოჩენილი მეცნიერის, მეცნიერების ორგანიზატორის, ახალგაზრდა მეცნიერის აღმზრდელის თვისებები თქვენში შერწყმულია შესანიშნავ ადამიანურ თვისებებთან“.

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის სახელით აღინიშნა: „არინან ადამიანები, რომლებიც სიცოცხლეშივე იქცევიან ლეგენდად, თქვენ სწორედ ერთ-ერთი

იმათგანი ხართ, რომლებიც ახალგაზრდულად და მძლავრად დააბიჯებთ ღმერთის მკურთხეულ საქართველოს მიწაზე“.

პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი: „თქვენ მუდამ შემოქმედებით ძიებაში ბრძანდებით, ხალასი ნიჭი, შრომისმოყვარეობა, ორგანიზებულობა, კეთილმოსურნეობა და შემოქმედებითი კოლექტივების დარაზმვის უნარი გახდა თქვენი დიდი მეცნიერულ-პედაგოგიური, სამეცნიერო-ორგანიზაციული და საზოგადოებრივი მოღვაწეობის წარმატებების საფუძველი...“ „წლების განმავლობაში ხელმძღვანელობდით საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებას, ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტს. ამ შემოქმედებითი საქმიანობის პერიოდში ყოველივეს დაეტყო თქვენი კეთილი გავლენა“.

რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი: „დღეისათვის საქართველოში არ არსებობს ქიმიური პროფილის კვლევითი ცენტრი თუ სასწავლებელი, სადაც წარმატებით არ მოღვაწეობდნენ თქვენი აღზრდილები“... „თქვენი საქმიანობა დიდი ხანია გაცდა საკუთარი მეცნიერული ინტერესების სფეროს, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებაში აკადემიკოს-მდივნის პოსტზე თქვენი ხანგრძლივი მოღვაწეობის წყალობით საქართველოში ქიმიური მეცნიერება განვითარდა ფართო სპექტრით“.

ი.ქუთათელაძის სახელობის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი: „თქვენს სახელთანაა დაკავშირებული საქართველოში ფიზიკური ქიმიის აღმავლობა, ამ დარგის მრავალი მეცნიერული მიმართულებების დაფუძნება და განვითარება“... „თქვენი ფუნდამენტური კვლევის შედეგებმა ფართო გამოყენება პპოვა პრაქტიკაში“.

ფ.თავაძის სახელობის მეტალურგიის ინსტიტუტი: „ქართველი მეტალურგები ყოველთვის გრძნობდნენ თქვენს მხარდაჭერას და თანდგომას ფუნდამენტური და გამოყენებითი სამუშაოების ორგანიზაციისა და შესრულებაში“.

ჟურნალი „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე - ქიმიის სერია“: „მეცნიერული მუშაობის გვერდით თქვენ ახერხებდით სისხლსასვე საზოგადოებრივ მოღვაწეობას, იყავით დირექტორიც, თავმჯდომარეც, მომხსენებელიც (მთელი საქართველოს სახელით), თქვენი მეცნიერული მონაპოვრების პრაქტიკაში დამწერგველიც, მრავალი სხვა საქმის ორგანიზატორიც, მათ შორის ჩვენთვის უძვირფასესიც - პირველი ქართული ქიმიის ჟურნალის დამაარსებელიც“.

აღ.ჯანელიძის სახელობის გეოლოგიური ინსტიტუტი: „თქვენი როგორც მეცნიერის დამსახურება ის არის, რომ წარმატებით აგრძელებთ რა თქვენს მოღვაწეობას ქიმიის დარგში, მეცნიერული საფუძვლები ჩაუყარეთ კავკასიაში არამადნეული წიაღისეული სიმდიდრის ხალხის სამსახურში ჩაყენებას“.

ა.ნათიშვილის სახელობის ექსპერიმენტული მორფოლოგიის ინსტიტუტი: „თქვენს მიერ დადგენილი ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიურმა მახასიათებლებმა შექმნეს საფუძველი მათი როგორც ადსორბენტების გამოყენებისა მკურნალობის პროცესში ისეთი მძიმე პათოლოგიის დროს, როდესაც საჭიროა ორგანიზმის განთავისუფლება მომწამვლელი ნივთიერებებისაგან“.

ლ.ყაჩაველის სახელობის მცენარეთა დაცვის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი: „ამჟამად, მიუხედავად დიდი შეჭირვებისა, ჩვენი ერთობლივი კვლევები შეძლებისდაგვარად მაინც გრძელდება. კვლევის ობიექტია ბუნებრივი ცეოლითები მცენარეთა დაცვაში“.

ქრომატოგრაფიის ცენტრი: „ჩვენ ყოველთვის ვგრძნობდით თქვენს დიდ დახმარებას და თანადგომას ჩვენი მეცნიერული კვლევების ჩატარების დროს“.

საწარმოო ძალებისა და ბუნებრივი რესურსების შემსწავლელი კომისია: „განსაკუთრებით აღსანიშნავია თქვენი მოღვაწეობა საწარმოო ძალებისა და ბუნებრივი რესურსების შემსწავლელ კომისიაში, როგორც სამეცნიერო საბჭოს წევრის, ჩვენი კომისიის ჩამოყალიბებასა და მნიშვნელოვანი სამეცნიერო პრობლემების დამუშავებაში“.

სამეცნიერო-კვლევითი ფირმა „გამა“: „აღვნიშნავთ, რომ ყველა ჩვენთაგანისათვის თქვენ მაღალი კულტურის, ინტელექტის, განათლების და კაცთმოყვარეობის მაგალითი ბრძანდებით“.

პოლდინგური კომპანია „სამთო ქიშია“: „თქვენი და ქართველ გეოლოგთა მეცნიერული კვლევები დაედო საფუძვლად წარმოების ორგანიზაციის პოლდინგურ კომპანია „სამთო ქიშიაში“. თქვენ იყავით ერთ-ერთი მთავარი ინიციატორი ბუნებრივი ცეოლითების წარმოების შექმნისა და მისი ფართოდ გამოყენებისა ყოფილ საბჭოთა კავშირში“.

რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური ქიმიის ინსტიტუტი და რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის აღსორბციის სამეცნიერო საბჭო (ინსტიტუტის დირექტორი, წევრ-კორესპონდენტი ი.პოლუკაროვი და აღსორბციის სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარე, პროფესორი ნ.პოლიაკოვი): „აღსორბციის და აღსორბენტების ფუნდამენტური გამოკვლევების უმნიშვნელოვანესმა შედეგებმა მოიპოვეს საყოველთაო აღიარება. თქვენმა დიდმა მეგობრობამ აკადემიკოს მ.დუბინინთან და რუსეთის მრავალ მეცნიერთან ხელი შეუწყო შემოქმედებით თანამეგობრობას და წარმატებებს ფუნდამენტურ გამოკვლევებში...“ „თქვენ შექმენით საქართველოში ფიზიკური ქიმიის შესანიშნავი სკოლა, თქვენი მოწაფეები, ამჟამად გამოჩენილი მეცნიერები, თქვენი და მსოფლიო მეცნიერების სიამაყეა. თქვენ ცნობილი ხართ როგორც ტალანტური ინიციატორი მრავალი სამეცნიერო და სამეცნიერო-ტექნიკური პროექტისა ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების და სხვა სორბენტების შესწავლისა და გამოყენების დარგში“.

მსოკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი (ფაკულტეტის დეკანი, წევრ-კორესპონდენტი, პროფესორი ვ.ლუნინი, დეკანის მოადგილე სამეცნიერო დარგში, პროფესორი ო.პეტრი): „თქვენ შეიტანეთ უდიდესი წვლილი საქართველოს რესპუბლიკაში ფიზიკური ქიმიის, საერთოდ ქიმიის და ქიმიური ტექნოლოგიის განვითარებაში...“ „თქვენი მრავალრიცხოვანი პუბლიკაციები და წიგნები დიდად დაფასებულია და ფართოდ გამოიყენება მსოფლიოს მრავალი ქვეყნის სპეციალისტების მიერ ბუნებრივი მასალების, ქრომატოგრაფიის და აღსორბციის დარგში“.

იუბილარის სახელზე შემოსული დეპეშებიდან და წერილებიდან აღსანიშნავია: აზერბაიჯანის მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმი და ქიმიურ მეცნიერებათა განყოფილება (ვიცე-პრეზიდენტი, აკადემიკოსი მ.აბასოვი, განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი, აკადემიკოსი თ.შახტახტინსკი): „თქვენი კვლევები და სამუშაოები კარგად არის ცნობილი ქიმიური საზოგადოებისათვის, თქვენ დიდ ცოდნას და გამოცდილებას უზიარებთ მოწაფეებს, თქვენს მიერ შექმნილია მაღალკვალიფიციური კადრების საქართველოს აღსორბციული სკოლა“.

სომხეთის რესპუბლიკის მეცნიერებათა აკადემია, საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა განყოფილება, ქიმიის საპრობლემო საბჭო (აკადემიის პრეზიდენტი, აკადემიკოსი ფ.სარქისიანი, ვიცე-პრეზიდენტი, განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი ე.გაბრიელიანი,

საბჭოს თავმჯდომარე, აკადემიკოსი ა.მანთაშიანი): „თქვენმა შრომებმა ნივთიერების ადნაგობის და სორბციული პროცესების დარგში მოიპოვეს საყოველთაო აღიარება და ფართო გამოხმაურება შორს საქართველოს საზღვრებიდან. ჩვენთვის განსაკუთრებით ძვირფასია თქვენი მეგობრობა და შემოქმედებითი კავშირები სომეხ მეცნიერებთან“.

იუბილარს მიულოცეს რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ნ.ზელინსკის სახ. ორგანული ქიმიის ინსტიტუტიდან (დირექტორი, აკადემიკოსი ვ.ტარტაკოვსკი, აკადემიკოსი ხ.მინაიევი, პროფესორი ნ.რიაშენცევა), ხალხთა მეგობრობის რუსეთის უნივერსიტეტიდან (რექტორი, პროფესორი ვ.ფილიპოვი, აკადემიკოსი ვ.გრიაზნოვი), რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის სილიკატების ქიმიის ინსტიტუტიდან (დირექტორი, აკადემიკოსი მ.შულცი, დირექტორის მოადგილე, ქიმიურ მეცნიერებათა დოქტორი ს.ხვოშჩევი), რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის გბორესკოვის სახელობის კატალიზის ინსტიტუტიდან (დირექტორი, აკადემიკოსი კ.ზამარაევი), სანკტ-პეტერბურგის ტექნიკური უნივერსიტეტიდან (კათედრის გამგე, რუსეთის ტექნოლოგიურ მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი, პროფესორი ნ.ფედოროვი), ბელორუსიდან (ბელორუსიის მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი ვ.კომაროვი), უზბეკეთიდან (აკადემიის ვიცე-პრეზიდენტი, აკადემიკოსი ა.აბდუვახაბოვი, ქიმიურ-ტექნოლოგიურ მეცნიერებათა განყოფილების თავმჯდომარე, აკადემიკოსი ნ.პერპიევი, აკადემიკოსი კ.ახმედოვი), მოსკოვიდან (პროფესორები ე.დუბინინა და ა.ფომკინი), ხარკოვიდან (საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი ო.მჭედლიშვილი-პეტროსიანი), თბილისიდან (აკადემიკოსები ე.ხარაძე, ნ.სხირტლაძე, წევრ-კორესპონდენტი გ.ზარიძე) და სხვა.

სამეცნიერო სესიის დასასრულს აკადემიკოსმა გიორგი ციციშვილმა გულთბილად მოიგონა მშობლები, სკოლისა და უმაღლესი სასწავლებლის პედაგოგები, ადამიანები, რომლებმაც გზა გაუხსნეს მეცნიერებაში, კოლეგები და სიყრმის მეგობრები, ვინც ჩვენთან აღარ არის. შემდგომ მიმოიხილა საქართველოში ქიმიის განვითარების ზოგიერთი საკვანძო მომენტი. კერძოდ, მან ხაზი გაუსვა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიაში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების დაარსების დიდ მნიშვნელობას. განსაკუთრებით აღნიშნა აკადემიკოსების ნ.მუსხელიშვილის, ალ.ჯანელიძის, ი.ვეკუას, ნ.კეცხოველის და მ.დუბინინის დახმარება და მხარდაჭერა ქიმიური მეცნიერების განვითარების საქმეში. მან დიდი და გულითადი მადლობა მოახსენა ყველას, ვინც მობრძანდა სესიაზე, მიულოცა ადრესით, წერილით, ტელეგრამით და დააფასა მისი შრომის მოკრძალებული შედეგი.

— — —

1995 წლის 15-16 ნოემბერს ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ჩატარდა სამეცნიერო კონფერენცია თემაზე: „საქართველოს ბუნებრივი რესურსები და მათი გამოყენების პერსპექტივები“, მიძღვნილი აკადემიკოს გ.ციციშვილი დაბადების 80 წლისთავისადმი.

၈ ၁၁/၁၂

