

784-ქ  
2009

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცემი  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

**ქიმიის სერია**

**CHEMICAL SERIES**

**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

ISSN - 0132 - 6074

2009 № 2

ტომი

Volume 35

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია  
**CHEMICAL SERIES**  
**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

---

ISSN – 0132 – 6074

ტომი

Volume 35 № 2

Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
The Journal is founded in 1975  
Журнал основан в 1975 году

წელიწადში 4 ნომერი  
4 numbers annually  
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2009



## სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, ირუჭილო (პოლონეთი),  
ეკემერტელიძე, შ.სამსონია, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი,  
ვ.ციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კ.ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge  
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე:  
[www.ipoc.org.ge](http://www.ipoc.org.ge)

## EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, K.Japaridze (Associate Editor),  
E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze (Associate Editor),  
G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@posta.ge  
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site  
[www.ipoc.org.ge](http://www.ipoc.org.ge)

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, К.Г.Джапаридзе  
(заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружилю (Польша), Ш.А.Самсония,  
Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель  
редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@posta.ge  
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте  
[www.ipoc.org.ge](http://www.ipoc.org.ge)

**შინაარსი**

**ანალიზური ძიება**

ცურცხალია, ნფორცხელიანი, ზ.სიმონია, დ.ფარცვანია, ნუნუქიძე. სასმელი წყლისა და სასმელი მინერალური წყლების გაწმენდის მეთოდი 143

**ელექტროძიება**

ზ.ხუციშვილი, თ.ლოლაძე. წყალხსნარებიდან 1,2- და 1,3-ბუთილენგლიკოლების აღსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროლზე 146

თ.ღვაცა, ნანანიაშვილი, მ.კაკაბიძე, ვ.შტრეცკელი. ლიგანდის ბუნების გავლენა Cu(II)-ის და Cd(II)-ის კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდებზე 149

თ.მარსვიანი, მ.მჭავარიანი, ვ.კატიშვილი. ტოქსიკური ნაერთების გადაყვანა არატოქსიკურში ლაზერული გამოსხივების გამოყენებით\* 161

**ორბანული ძიება**

შ.საშინია, ა.კალატოზიშვილი, ი.ი.კვიციანი, დ.შტოლცი, უ.აკაბაძე. 3-არილ-4-ოქსო-3H,5H-პირიდინ-2-ონი-4,5-ბენზოლის ზოგიერთი ახალი ნაწარმის სინთეზი\* 166

ი.ჩხეიძე, შ.საშინია, ნ.თარგამაძე, ნ.საშინია, დ.ფარცვანია. ზოგიერთი N-მეთილ-2-ფენილნივლილის ახალი არილზონაწარმის სინთეზი\* 170

გ.გვიციანი, მ.არაბაძე, ზ.ბარბაქაძე, ნ.ლევანიანი. ბიოლოგიურად აქტიური ზოგიერთი ადამანტანმცველი ანილიდისა და ნიტროანილიდის ფიზიკური თვისებების (მახასიათებლების) მოდელირება\* 174

გ.გვარამია, ა.დოლიძე, ლ.სამხარაძე. მეთილციკლოპენტენების მიღება ცეოლიტური კატალიზატორების გამოყენებით\* 176

**ზეტიმური ძიება**

ჯ.ვრჯელიძე, ზ.ფანჯულაია, თ.ზარქუა. ჰოფმანის რეაქციის მექანიზმის კვანტურ-ქიმიური მოდელირება\* 178

თ.ანდრონიკაშვილი, თ.კორძია, ლ.კარბაქაძე, ვ.გვარამია, ნ.ფარცვანია. ცეოლიტების გამოყენება სამაცივრო ზეთების ღრმა გაწმენდასთვის\* 185

მ.წერეთი, ნ.ლოლაძე, რ.ბაბიძე, ზ.გვარამია, ნ.წერეთი. წნევის ზეგავლენა ნახშირბადოვანი მასალის Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-თან ურთიერთქმედების კინეტიკასა და მექანიზმზე მაღალი ტემპერატურის პირობებში 186

თ.თათიშვილი, ზ.ფანჯულაია, ო.მუხამანია. ტრიმეთილსილანისა და ტრიციკლოდეკაინის ჰიდროსილილირების რეაქციის თეორიული გათვლები 189

გ.მცხერეთი, ნ.არაქვანიშვილი, ა.სარგანიშვილი, ა.ლოლაძე. კომპოზიციის შედგენილობის თვისებრივი გავლენის თერმოდინამიკური შეფასება მინის ხარშვის პროცესის ენერგეტიკაზე\* 196

ვ.ციციანი, ნ.ლოლაძე, ნ.მარტოვილი, მ.ლოლაძე, მ.ნიგაძე, მ.სულაძე. ნანოგანზომილებიანი ცეოლიტური მასალების ქიმიური მიღება. წინასაარსებო საცდელი პროცესები\* 200

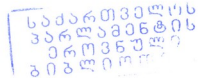
მ.ინცაძე, ნ.მისიურაძე, ვ.მანუჩიანი, ვ.ციციანი. ბენზოლიპოდრამინთან ნეოლოქსისა და ერიბუმის ქლორიდების კომპლექსირებისა და კომპლექსების შედგენილობის სპექტროფოტომეტრიული გამოკვლევა\* 203

თ.მალაია, მ.შველიძე, მ.სამხარაძე. ელემენტური ბორის ფანგვის პროცესის თერმოდინამიკური კვლევა 204

ცურცხალია, ნფორცხელიანი, ზ.სიმონია, დ.ფარცვანია, ნუნუქიძე. იონგაცვლითი მემბრანების MA-40 და MK-40 ქიმიური მდგრადობის შესწავლა გოგირდწყალბადუმცველი წყლების არეში\* 211

ჯ.გვარამია, ი.განუბიძე, ქ.უკლება, მ.ჭუჭუაძე, ზ.წერეთი, რ.ა.შაბუა. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის და Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO, MnO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ოქსიდების ნარევის კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი\* 218

\* რეზიუმე



<i>პერესელიძე, ზფანულია, თ.ზარქუა, მამარიძე, ეჭურულაია, თაკალიშვილი.</i> პროტოტროპული ტაუტომერის ციკლურ-დემერული მექანიზმი	224
<b>მათემატიკური ძიების</b>	
<i>გოთინაშვილი, ნამარული, მგვერდწითელი.</i> გერმანიუმ-შემცველი ზოგიერთი მერველი ფენილეთილენური კარბინოლების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა*	225
<i>ნუკატაძე, მბედინაშვილი, მგვერდწითელი.</i> პროპონის მყავას რთული ეთერების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა*	226
<b>ატრარული ძიების</b>	
<i>იბურჭულაძე, იკომაია, ნიკინაძე.</i> ნიადაგის ნაყოფიერების აღდგენისა და მინერალური სასუქების ეკოლოგიურად უსაფრთხო გამოყენების აქტუალური პრობლემები საქართველოში*	229
<i>იყარაღაშვილი, ნუკარაჯიშვილი, ნკაბიშვილი, ნუნდელაძე.</i> Fe(III) ჰიდროფოსფატის წყალხსნარის ფუნქციონირების თვისებების შესწავლა და მისი ზემოქმედების მექანიზმის დადგენა ვახის სოკოს (ჭრაქის) წინააღმდეგ	230
<b>ბიოძიების</b>	
<i>ნკვეთარაძე, რჭვია, თორქუა, ლგოვუა, ლქელაბაიანი, ალოლიძე, ქსარაჯიშვილი.</i> ზოგიერთი 1,4-ნაფთოქინონის როლი ბიოქიმიურ პროცესებში	233
<b>ბარამოს ძიების</b>	
<i>მსტფანაშვილი, ქქორიაშვილი, რურია, ჟებტრიაშვილი, ლლოლიძე.</i> გრუნტისა და ზედაპირული წყლების დაბინძურება და მათი კვლევა	240
<i>ნმარაძე, მსტფანაშვილი, ქქორიაშვილი, ნმარაძე, ჟებტრიაშვილი.</i> მცენარეული ანტიოქსიდანტების შესახებ	243
<b>ძიების ტექნოლოგიების</b>	
<i>მხუციშვილი.</i> აირული ნაკადების გამოყენება კარდანის ლილვის ლაზერული შედუღების დროს*	251
<i>აკანდელაკი, მგვათაძე, ილიდგარაძე, შკანდელაკი.</i> მაგნიტური კომპონენტის შემცველი საცხი ზეთების ზედაპირული მდგრად*	253
<i>ამბაძე, თალაძე, რკისკარიშვილი, თუნაიშვილი, ოპაილოშვილი, შამირაძე.</i> სილვანის კატალიზური სინთეზი ფურფუროლიდან*	256
<i>დგვერცაძე, ემარქარაშვილი, ლგვერცაძე, გმინიაშვილი, ომუქმანიანი.</i> ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისის და აპრეტირებული კლინობტილოლიტის ბაზზე მიღებული კომპოზიტების ფიზიკურ-მექანიკური და ტრიბოლოგიური თვისებების კვლევა*	260
<i>ცრამიშვილი, ვციციშვილი.</i> განახლებადი მცენარეული რესურსების სამრეწველო გამოყენება II. მცენარეული წყაროების გამოყენება ენერჯის მისაღებად	261
<i>ნყალაბევაშვილი, გმალარაჯიშვილი, დიოსელაიანი.</i> თბილსრესის თბოენერგეტიკული მოწყობილობის საიმედოობის და ეფექტურობის ამაღლება ინჰიბიტორების გამოყენებით	266
<i>მსირაძე, იგოქაძე, იბრტენიშვილი.</i> ბამბის ლიბიდების გათეთრება ბუნებრივი და სინთეზური ადსორბენტებით*	270
<i>ქაკურაძე, ებუაძე, ებაკურაძე.</i> ახალი მინის ბოჭკო "ლონა"-ს დამზადების ტექნოლოგიური პარამეტრები და თვისებები	271
<b>მისალმონები</b>	
<b>ინფორმაცია ავტორებისათვის</b>	

\* რეზიუმე

## CONTENTS

**ANALITICAL CHEMISTRY**

- Ts.Kurtskhalia, N.Pirtskheliani, Z.Simonia, D.Partsvania, N.Enukidze.* Drinking Water and Mineral Water Treatment Method\* 145

**ELECTRICAL CHEMISTRY**

- Z.Khuzishvili, T.Loladze.* Adsorption 1,2- and 1,3- Butylenglicol on a Mercury Electrode from Aqueous Solutions\* 148
- I.Lezhava, N.Ananiashvili, M.Kikabidze, J.Metreveli.* Effect of Ligand Nature on the Diffusion Coefficient For Ions Cu(II) and Cd(II)\* 154
- T.A.Marsagishvili, M.N.Machavariani, G.D.Tatishvili.* Conversion of Toxic Substances Into Non-Toxic Substances by Laser Radiation 155

**ORGANIC CHEMISTRY**

- Sh.Samsoniya, A.Kalatozishvili, I.Chikvaidze, D.Stotz, U.Kazmaier.* Syntheses of Some New 3-Aryl Derivatives of 3-Aryl-4-oxo-3H,5H-pyridazino[4,5-B]Indoles\* 166
- I.Chikvaidze, Sh.Samsoniya, N.Targamadze, N.Samsonia, D.Kadzrishvili.* Synthesis of Some N-Methyl-2-Phenylindole Arylazoderivatives\* 170
- G.Lekishvili, B.Arziani, Kh.Barbakadze, N.Lekishvili.* Models of Physical Properties of Some Biologically Active Adamantane Containing Anilides and Nitroanilides 171
- G.Balarjishvili, A.Dolidze, L.Samkharadze.* Receipt of Methylcyclopentens by Use of Ceolite Catalysts\* 176

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- J.Kereselidze, Z.Pachulia, T.Zarqua.* Quantum-Chemical Modeling of Mechanism Hoffman's Reaction\* 178
- T.Andronikashvili, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, V.Pavlashvili, N.Pirtskhalav.* Application of Zeolites for Deep Desiccation of Refrigerator Oil\* 185
- M.Tserodze, N.Loladze, R.Tabidze, Z.Avalishvili, N.Tserodze.* Influence of Pressure on Kinetics and Mechanism of Interaction Process of  $Fe_3O_4$  with Carbon Material in High Temperature Conditions\* 188
- T.Tatishvili, Z.Pachulla, O.Mukbaniani.* Theoretical Calculation of Hydrosilylation Reaction of Trimethylsilane with Tricyclodecadiene\* 192
- E.Matsaberidze, N.Rachvelishvili, A.Sarukhanashvili, A.Lomidze.* Thermodynamic Estimation of Influence of Composition Qualitative Constitution on Glass Melting Energetics\* 196
- V.Tsitishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Alelshvili, M.Nijaradze, M.Suladze.* Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials. Study of Pre-Crystallization Processes 197
- M.Tsintsadze, N.Maisuradze, G.Manveladze, G.Tsintsadze.* Neodymium and Erbium Chlorides Complex Formation with Benzoylhydrazine and Spectrophotometric Research of Complex Pattern\* 203
- T.Machaladze, M.Shavilakadze, M.Samharadze.* Thermogravimetric Research Oxidation Process of Element Boron\* 208
- Ts.Kurtskhalia, N.Pirtskheliani, Z.Simonia, D.Partsvania, N.Enukidze.* Study of Chemical Resistance of MA-40 and MK-40 Ion-Exchange Membranes in Waters Containing Hydrogen Sulfide\* 211
- I.Bagdavadze, I.Janelidze, K.Ukleba, M.Chumbadze, Z.Tsikaridze, R.Razmadze.* The Thermodynamic Analysis of Carbothermic Restoration of  $Cr_2O_3$  and Oxides Mixtures  $Cr_2O_3 - SiO_2, Cr_2O_3 - SiO_2 - FeO, MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$ \* 218

\* Summary

<i>J.Kereselidze, Z.Pachulia, T.Zarqua, M.Makaridze, E.Churgulia, T.Kikalishvili.</i>	Cyclic-Dimeric Mechanism of the Prototropic Tautomerism *	224
<b><u>MATHEMATICAL COMPOUNDS</u></b>		
<i>G.Otinashvili, N.Basharuli, M.Gverdsiteli.</i>	Algebraic-Chemical Investigation of Some Germanium-Containing Secondary Phenylethylenic Alcohols	225
<i>N.Kupatadze, M.Bedinashvili, M.Gverdsiteli.</i>	Mathematical-Chemical Study of Propionic Acid	226
<b><u>AGRARIAN CHEMISTRY</u></b>		
<i>I.Burtchuladze, I.Tsomaya, N.Kiknadze.</i>	Actual Problems of Soil Fruitfulness Rehabilitation and Safe Ecological Usage of Mineral Fertilizers an Georgia *	229
<i>I.Karalashvili, N.Klarjeishvili, N.Jabishvili, N.Endeladze.</i>	Stadying in Fungiced Properties of Fe(III) Aqveuous Ydrophosphate Solution and Establishing its Influence Against Plant Fungi *	232
<b><u>BIOCHEMISTRY</u></b>		
<i>N.Kavtaradze, R.Chedia, T.Korkia, L.Gogua, L.Kelbakiani, A.Dolidze, K.Sarajishvili.</i>	Role of Some 1,4-Naphthaquinones in Biochemical Processes *	239
<b><u>CHEMISTRY OF ENVIRONMENT</u></b>		
<i>M.Stepanishvili, K.Kochiashvili, R.Uridia, J.Petriashvili, L.Dolidze.</i>	Contamination and Investigation of Surface and Ground Waters *	242
<i>N.Barbakadze, M.Stepanishvili, K.Kochiashvili, N.Machaidze, Zh.Petriashvili.</i>	About Plant Antioxidants*	246
<b><u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u></b>		
<i>M.Khutsishvili.</i>	Use of Gaseus Flowws in Laser Weldind of Cardan Shaft *	251
<i>A.Kandelaki, M.Kvavadze, I.Didbaridze, Sh.Kahdelaki.</i>	Surface Condition of Lubricant Oils Consisting Magnetic Components *	253
<i>I.Mikadze, T.Alavidze, R.Tsiskarishvili, T.Uchaneishvili, O.Baidoshvili, Z.Amiridze.</i>	Catalitic Synthesis of Sylvan From Furfurol *	256
<i>D.Gventsadze, E.Markarashvili, L.Gventsadze, G.Mindlashvili, O.Mukbaniani.</i>	Investigation of Physical-Mechanical and Tribological Properties of Composites, Obtained on the Bases of Phenolic Resin and Hard-Sized Clinoptilolite *	260
<i>T.Ramishvili, V.Tsitsishvili.</i>	Industrial Application of Renewable Vegetable Raw Materials II. Use of Vegetable Raw Materials for Energy Production *	265
<i>N.Kalabegashvili, G.Balarjishvili, D.Josellani.</i>	Increase of Efficiency and Reliability of Thermal Power Facilities of Tbilisi SDPP by Use of Inhibitors *	268
<i>M.Siradze, I.Gogsadze, I.Berdzenishvili.</i>	Bleaching of Cotton Lipids with Natural and Synthetic Adsorbents*	270
<i>K.Bakuradze, E.Buadze, E.Bakuradze.</i>	Technological Parameters of Development and Property of New Fiber Glass "LONA"*	273
<b>CONGRATULATION</b>		274
<b>INFORMATION for AUTHORS</b>		280



## СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Д.Курцхалия, Н.Пирицхелиани, З.Симония, Д.Парцвания, Н.Енукидзе.* Метод очистки питьевой воды и питьевых минеральных вод 145

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- З.А.Хуцишвили, Т.Ж.Лоладзе.* Адсорбция 1,2- и 1,3-бутиленгликолей на ртутном электроде из водных растворов\* 148
- Т.И.Лежава, Н.Ш.Анапиашвили, М.П.Кикабидзе, Дж.А.Метревели.* Влияние природы лиганда на коэффициент диффузии комплексных ионов  $Cu(II)$  и  $Cd(II)$ \* 154
- Т.А.Марсагвили, М.Н.Мачаваариани, Г.Д.Татишвили.* Конверсия токсических соединений в нетоксические с помощью лазерного излучения\* 161

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ш.А.Самсония, А.З.Калатозишвили, И.Ш.Чикваидзе, Даниел Штольц, Ули Кацмайер.* Синтез некоторых новых 3-арилпроизводных 4-оксо-3Н,5Н-Пиридазино[4,5-b]индола 162
- И.Ш.Чикваидзе, Ш.А.Самсония, Н.Л.Таргамадзе, Н.Ш.Самсония, Д.О.Каджеришвили.* Синтез новых арилазопроизводных некоторых N-метил-2-фенилиндолов 167
- Г.Н.Лекишвили, Б.А.Арзияни, Х.А.Барбакадзе, Н.Г.Лекишвили.* Модели физических свойств некоторых биологически активных адамантансодержащих анилидов и нитроанилидов\* 174
- Г.И.Баларджишвили, А.В.Долидзе, Л.О.Самхарадзе.* Синтез метилциклопентенов с применением цеолитных катализаторов 175

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Дж.А.Кереселидзе, З.В.Пачулия, Т.Ш.Заркуа.* Квантово-химическое моделирование механизма реакции Гофмана 177
- Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордозахия, Л.Г.Эприкашвили, В.М.Павлиашвили, Н.В.Пирицхалава.* К использованию цеолитов для глубокой осушки холодильных масел 179
- М.П.Церодзе, Н.Т.Лоладзе, Р.Г.Табидзе, З.А.Авалишвили, Н.П.Церодзе.* Влияние давления на кинетику и механизм процесса взаимодействия  $Fe_2O_4$  с углеродным материалом в условиях высоких температур\* 188
- Т.Н.Татришвили, З.В.Пачулия, О.В.Мукбаниани.* Теоретические расчеты реакции гидросилилирования триметилсилана к трициклодекадиену\* 192
- Э.Л.Мацаберидзе, Н.Дж.Рачелишвили, А.В.Саруханишвили, А.М.Ломидзе.* Термодинамическая оценка влияния качественного состава композиции на энергетику процесса варки стекла 193
- В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, Н.А.Мирдзвели, М.В.Алелишвили, М.О.Нижарадзе, М.Б.Суладзе.* Химическое получение наноразмерных цеолитов. Предкристаллизационные процессы\* 200
- М.Г.Цинцадзе, Н.А.Майсурадзе, Г.М.Манвелидзе, Г.В.Цинцадзе.* Спектрофотометрическое исследование комплекссообразования и состава комплексов хлоридов неодима и эрбия с бензонилгидразином 201
- Т.Е.Мачаладзе, М.Л.Шавлакадзе, М.Г.Самхарадзе.* Термогравиметрическое исследование процесса окисления элементарного бора\* 208
- Ц.С.Курцхалия, Н.А.Пирицхелиани, З.Ш.Симония, Д.А.Парцвания, Н.Е.Енукидзе.* Исследование химической стойкости ионообменных мембран МА-40 и МК-40 в среде сероводородсодержащих минерализованных вод 209
- Д.И.Багдавадзе, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба, М.Т.Чумбадзе, З.Н.Цикаридзе, Р.С.Размадзе.* Термодинамический анализ карботермического восстановления  $Cr_2O_3$  и смеси оксидов  $Cr_2O_3 - SiO_2$ ,  $Cr_2O_3 - SiO_2 - FeO$ ,  $MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$  212
- Дж.А.Кереселидзе, З.В.Пачулия, Т.Ш.Заркуа, М.С.Макаридзе, Э.Дж.Чургулия, Т.Дж.Кикалишвили.* Циклически-димерный механизм прототропной таутомерии 219

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Г.Г.Отинашвили, Н.Г.Баишарули, М.И.Гвердцители.* Алгебра-химическое исследование некоторых германийсодержащих вторичных фенилэтиленовых карбинолов 225
- Н.О.Купатадзе, М.Б.Бединашвили, М.И.Гвердцители.* Математика-химическое изучение сложных эфиров пропионовой кислоты \* 226

**АГРОХИМИЯ**

- И.Т.Бурчуладзе, И.Н.Цома, Н.О.Кикпадзе.* Актуальные проблемы восстановления почвенного плодородия и экологически безопасного применения удобрений в Грузии 227
- И.А.Каралашвили, Н.А.Клардженеишвили, Н.А.Джабишвили, Н.Ендадзе.* Изучение фунгицидных свойств раствора гидрофосфата железа и установление механизма действия на грибковые заболевания винограда\* 232

**БИОХИМИЯ**

- Н.А.Кавтарадзе, Р.В.Чедия, Т.В.Коркия, Л.Д.Гогова, Л.В.Келбакиани, А.В.Долидзе, К.Г.Сарадженишвили.* Роль некоторых 1,4-нафтохинонов в биохимических процессах\* 239

**ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

- М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Р. Уридия, Ж.Д.Петриашвили, Л.А.Долидзе.* Загрязнение и исследование поверхностных и грунтовых вод \* 242
- Н.Г.Барбакадзе, М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Н.Н.Мачаидзе, Ж.Д.Петриашвили.* О растительных антиоксидантах \* 246

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

- М.Хуцишвили.* Применение газовых потоков при лазерной сварке карданных валов 247
- А.Ш.Канделаки, М.Г.Квавадзе, Ш.А.Дидбаридзе, Ш.А.Канделаки.* Поверхностная стойкость смазочных масел, содержащих магнитный компонент 252
- И.И.Микадзе, Т.Г.Алавидзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Г.Учанейшвили, О.С.Байдошвили, З.С.Амиридзе.* Катализический синтез силвана из фурфурола 254
- Д.И.Гвенцадзе, Э.Г.Маркарашвили, Л.Д.Гвенцадзе, Г.С.Миндиашвили, О.В.Мукбаниани.* Исследование физико-механических и трибологических свойств композитов, полученных на базе феноль-формальдегидной смолы и апретированного клиноптилолита 257
- Ц.М.Рамишвили, В.Г.Цицишвили.* Промышленное использование возобновляемого растительного сырья II. Использование растительного сырья для получения энергии\* 265
- Н.Г.Калабегашвили, Г.И.Балардженишвили, Д.К.Носелиани.* Повышение эффективности и надежности теплоэнергетического оборудования тбигтрэс путем использования ингибиторов\* 268
- М.Г.Сирадзе, И.Б.Гоксадзе, И.Г.Бердзенишвили.* Отбеливание хлопковых липидов природными и синтетическими адсорбентами 269
- К.Э.Бакурадзе, Е.П.Буадзе, Э.И.Бакурадзе.* Технологические параметры выработки и свойства нового стекловолокна "Лона"\* 273

**ПОЗДРАВЛЕНИЕ****ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ**

## სასმელი წყლისა და სასმელი მინერალური წყლების გაფხვდის მეთოდი

ციცინო კურცხალია, ნანა ფორცხელიანი, ზაირა სიმონია, დალი ფარცვანია, ნიკოლოზ ენუქიძე  
სამეცნიერო – კვლევითი ცენტრი „მემბრანა“ (შ.პ.ს. თბილისი)

სამუშაოს მიზანია ფტორისა და ბარიუმის იონებისაგან წყლის გაწმენდის მეთოდის დამუშავება, რომელიც გამოყენებული იქნება სასმელი და სასმელი მინერალური წყლების ჩამოსხმულ ქარხნებში, როგორც საწარმოო მეთოდი.

მეთოდა უნდა უზრუნველყოს F და Ba იონების შემცირება და წყლის სისუფთავის ხარისხის გაუმჯობესება, მისი მინერალური შემადგენლობისა და შემადგენელი იონების კონცენტრაციების ბუნებრივი ვარიაციების ზღვრებში შენარჩუნება. ცნობილია სასმელი და სასმელი მინერალური წყლების გაწმენდის მეთოდები, როგორც კლინობიტოლიდის შემცველი და გრანულირებული გააქტიურებული არყის ხის სანაშის სორბენტებით გაფილტვრა.

ეს მეთოდები ვერ უზრუნველყოფენ წყლის გაწმენდას მინარევების მაღალი კონცენტრაციების პირობებში, აგრეთვე იონების სელექტიური დაკავების მაღალ ხარისხს.

დასახული მიზნის მისაღწევად, გამოყენებული იყო თიხამიწა, რომელიც ხასიათდება სორბციის მაღალი ხარისხით. წინასწარი ცდების საფუძველზე დადგინდა იქნა, რომ გაფილტვრის დროს შესაძლებელია სორბენტიდან NO<sub>3</sub> იონების გადმოსვლა წყალში, აგრეთვე გასაწმენდი წყლიდან Ca-იონების სორბციის შედეგად წყალში მისი კონცენტრაციის შემცირება და ბუნებრივი ვარიაციების ზღვრების აღდგევა.

ამ მოვლენების გამოიყენების მიზნით, დამუშავებული იქნა სორბენტის მოდიფიკაციის ტექნოლოგია, რომელიც შედგება ორი საფეხურისაგან: 1. სორბენტის დამუშავება ტუტთან წყლით NO<sub>3</sub> იონების ჩამოსარცხად; 2. სორბენტის დამუშავება CaCl<sub>2</sub> ხსნარით, მასში Ca-იონების გაზრდის მიზნით, რაც შეამცირებს წყლიდან Ca-იონების გადასვლას სორბენტზე.

მოდიფიკაციის პირველი საფეხურის განსახორციელებლად ხდება სორბენტის ფენაში ტუტთან წყლის გაფილტვრა. ტარდება ანალიზი NO<sub>3</sub> იონების შემცველობაზე ტუტთან წყალში სორბენტში გატარებამდე და გაფილტვრის შემდეგ. პროცესის ოპტიმალური პირობების შესარჩევად ცდები ჩატარდა სხვადასხვა pH-სა და სხვადასხვა მოცულობის ტუტთან წყლის გამოყენებით. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. სორბენტის მოდიფიკაციის პირველი საფეხურის ოპტიმალური პირობების შერჩევა

№	ტუტთან წყალი, pH	NO <sub>3</sub> იონების კონცენტრაცია ფილტრატში, მგ/ლ		
		სორბენტისა და ტუტთან წყლის რაოდენობათა შეფარდება, მგ/ლ		
		1:1	1:2	1:3
1	8,0	20,9	19,8	20,0
2	8,5	28,8	28,7	28,8
3	9,0	28,8	28,8	28,8

ცხრილში 1 წარმოდგენილი შედეგები ცხაფიქვენ, რომ სორბენტიდან ჩამოირეცხება NO<sub>3</sub> იონები. მოდიფიკაციისთვის სორბენტისა და ტუტთან წყლის რაოდენობათა (გრ/მლ) ოპტიმალური შეფარდებაა 1:1. pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობაა 8,5–9,0.

მოდიფიკაციის შემდეგი საფეხური ტუტთან წყლით დამუშავებული სორბენტის CaCl<sub>2</sub>-ის ხსნარით დამუშავება, მასზე Ca-ის იონების სორბციის მიზნით. Ca-ის იონების კონცენტრაცია CaCl<sub>2</sub>-ის ხსნარის იმ მოცულობაში, რომლითაც ამუშავებენ სორბენტს, უნდა შეესაბამებოდეს გასაწმენდ წყალში Ca-ის იონების კონცენტრაციას, რათა მოდიფიცირებულ სორბენტში მისი გაფილტვრის პროცესში მოხდეს მხოლოდ Ca-ის იონების მხოლოდ, რაც გამოიწვევს გასაწმენდ წყალში Ca-ის იონების შემცირებას.

ცდები ჩატარეთ 50 გრ. სორბენტზე. მის ფენაში 24 საათი ვაყოვნებდით სხვადასხვა pH (8,0; 8,5; 9,0) მქონე 100 მლ 1%-იანი CaCl<sub>2</sub>-ის ხსნარს. ჩატარეთ ანალიზი Ca-ის იონების შემცველობაზე დაყოვნებამდე და დაყოვნების შემდეგ. მისი ცვლილების შემთხვევაში ხსნარი გაფილტვრეთ pH-ის საწყის მნიშვნელობამდე. პროცედურას ვიმეორებდით 16 საათის (დაყოვნების დაწყებამდე) დაყოვნების შემდეგ, 24

სათის დაყოვნების შემდეგ მიღებულ ფილტრატში Ca-ის იონების კონცენტრაცია იკლებს. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

1 და 2 ცხრილების ანალიზი ცხადყოფს, რომ შესაძლებელია სორბენტის მოდიფიკაცია მოხდეს ერთ საფეხურად.

მეთოდის დასამუშავებლად ჩატარდა შემდეგი ცდები: 25 ლ სასმელი წყალი (ბორჯომის წყალი, ზანავის წყალი) 0,6 ლ/სთ. გაღინების სინქარით გატარებული იქნა 100 გრ. თიხამის არამოდიფიცირებულ და მოდიფიცირებულ სორბენტზე. გაკეთდა ფილტრატის ანალიზი (შედეგები მოცემულია ცხრილებში 3-5) რაც გვიჩვენებს, რომ ორივე სორბენტზე მოხდა F და Ba იონების შემცირება.

ცხრილი 2. სორბენტის მოდიფიკაციის მეორე საფეხურის ობტიმალური პირობების შერჩევა

№	1% CaCl <sub>2</sub> -ის ხსნარი, pH	Ca-ის იონების კონცენტრაცია დასამუშავებულ წყალში, მგ/ლ	სორბენტის დასამუშავებლად 1% CaCl <sub>2</sub> -ის ხსნარის მოცულობა მლ/ Ca იონების რაოდენ. ამ მოცულობაში, გრ/ლ	Ca-ის იონების კონცენტრაცია ფილტრატში, მგ/ლ	1 ტ სორბენტის დამუშავებისთვის საჭირო 1% CaCl <sub>2</sub> -ის ხსნარის მოცულობა მ <sup>3</sup>
	8,5			0,05	
	9,0			0,04	
2	8,0	40 (ზანავი)	60/0,20	0,13	1,2
	8,5			0,01	
	9,0			0,01	
3	8,0	50 (სასმელი წყალი)	70/0,25	0,18	1,4
	8,5			0,01	
	9,0			0,01	

ცხრილი 3. დაუმუშავებელ და მოდიფიცირებულ სორბენტზე ბორჯომის წყლის გაწმენდის შედეგები\*

ბორჯომის წყლის ქიმ. შედეგნილობა	საწყისი	იონთა კონცენტრაცია, მგ/ლ					
		სორბენტზე გატარების შემდეგ					
		1		2		3	
		I	II	I	II	I	II
F	4,95	1,30	1,30	1,32	1,32	1,30	1,30
Ba	4,60	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg	48,00	36,0	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00
Ca	104,00	32,0	100,00	35,00	100,00	32,00	100,00
NO <sub>3</sub>	0,25	3,40	0,30	8,60	0,35	10,80	0,25
SO <sub>4</sub>	0,80	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NO <sub>2</sub>	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17

ცხრილი 4. დაუმუშავებელ და მოდიფიცირებულ სორბენტზე ზანავის წყლის გაწმენდის შედეგები\*

ზანავის წყლის ქიმ. შედეგნილობა	საწყისი	იონთა კონცენტრაცია, მგ/ლ					
		სორბენტზე გატარების შემდეგ					
		1		2		3	
		I	II	I	II	I	II
F	12,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1	2,0
Ba	3,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg	31,8	20,0	27,0	20,0	27,0	22,0	28,0
Ca	40,0	20,0	35,0	20,0	37,0	20,0	35,0
NO <sub>3</sub>	0,5	7,5	0,6	12,0	0,60	5,6	0,5
SO <sub>4</sub>	<1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
NO <sub>2</sub>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

\* I - დაუმუშავებელი სორბენტი, II - მოდიფიცირებული სორბენტი







## წყალხსნარებიდან 1,2- და 1,3-ბუთილენგლიკოლების აღსორბენი პირცხლისწყლის ქიმიკატორქიმია

ზოია სუცივილი, თონა ლოლაძე  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ორმაგი შრის პარამეტრები, გლიკოლების გამხსნელად გამოყენების შემთხვევაში ღრმად არის შესწავლილი [1-6]. ამავე დროს ვერცხლისწყლის ელექტროდზე წყალხსნარებიდან ეთილენგლიკოლის და პროპილენგლიკოლის იზომერების (შემდგომში 1,2- და 1,3-ბუ) აღსორბენის მაგალითზე ავტორების [7-8] მიერ ნაჩვენებ იყო, რომ აღსორბენის მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფების განლაგების მიხედვით მნიშვნელოვნად იცვლება ელექტროდის ზედაპირზე აღსორბირებული დიპოლების სივრცული ორიენტაცია და მათი ზედაპირთან ურთიერთქმედების ენერგია. სწორედ დიპოლების ორიენტაცია და ზედაპირთან ურთიერთქმედების ენერგია განიხილებოდა, როგორც ელექტროდის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის და ორმაგი ელექტრული შრის სისქის მნიშვნელობების განსაზღვრული ფაქტორები. განსხვავებული ზემოქმედების მიხედვით მიჩნეული იყო 1,2 და 1,3- იზომერების OH-ჯგუფების მიერ განხორციელებული განსხვავებული წყალბადური ბმები. კერძოდ, 1,3- ჩანაცვლების მქონე იზომერების OH-ჯგუფებს უნარი აქვთ განახორციელონ მხოლოდ მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმები, ხოლო 1,2- იზომერებს როგორც შიდამოლეკულური, ასევე მოლეკულათაშორისი ბმები, რის გამოც ამ უკანასკნელის მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმების ენერგია მნიშვნელოვნად უნდა ყოფილიყო შექცირებული. ამდენად, ამ ორი იზომერის აღსორბირებული დიპოლის OH - ჯგუფებს უნდა ჰქონდათ განსხვავებული ურთიერთქმედება როგორც ელექტროდის ზედაპირთან, ასევე ხსნარის მოლეკულებთან. გარკვეულ ინტერესს იწვევს თუ რამდენადაა შენარჩუნებული წყალბადური ბმების ამ თავისებურებების გავლენა ფაზათა გამყოფ საზღვრის პარამეტრებზე აღსორბენის მოლეკულის რადიკალის შემდგომი ზრდისას.

წინამდებარე სამუშაოში განხილულია წყალხსნარებიდან ვერცხლისწყლის ელექტროდზე 1,2- და 1,3- ბუთილენგლიკოლების (შემდგომში 1,2- და 1,3-ბუ) აღსორბენი კვლევების ზოგიერთი შედეგები. კერძოდ, აღსორბირებულ მგლომარებაში ამ იზომერების დიპოლების ელექტროდის მიმართ ორიენტაციის, ასევე ელექტროდთან და ხსნარის მოლეკულებთან ურთიერთქმედების საკითხები.

როგორც ცნობილია, ელექტროდის ზედაპირის აღსორბატი სრული შევსების პირობებში ( $\theta=1$ ) ელექტროდზე აღსორბირებული დიპოლის სივრცული ორიენტაცია განაპირობებს: მკერძი შრის სისქეს, რომელსაც ასახავს პოტენციალთა კათოდურ უბანში დიფერენციალური ტევადობის მინიმალური მნიშვნელობის (C) მებრუნებელი სიდიდე; დიპოლში არსებული ფუნქციონალური ჯგუფების ზედაპირთან ზემოქმედების ენერგია, რომელიც შეიძლება შეფასდეს აღსორბატის მიერ ელექტროდის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობის (შემდგომში ნ.მ.პ.) ცვლილებით.

ამ პარამეტრების დადგენის მიზნით ჩვენს მიერ, დაბალი სისხრის იმპედანსურ დანადგარზე [9] გადაღებული იყო Hg-ის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის (C) პოტენციალისაგან (E) დამოკიდებულების მრუდები (C,E-მრუდები). ფონურ ელექტროლიტად გამოყენებული იყო 0,01N KCl-ის წყალხსნარი. ორატომიანი სპირტების დანამატის კონცენტრაციები (C) იცვლებოდა 0,001M და 3M-ის ფარგლებში. C,E-მრუდებიდან, უკუინტეგრირების მეთოდის გამოყენებით, შესაბამისი სისტემებისათვის მიღებული იყო ზედაპირის მუხტის (q) პოტენციალისაგან დამოკიდებულების მრუდები (q,E-მრუდები).

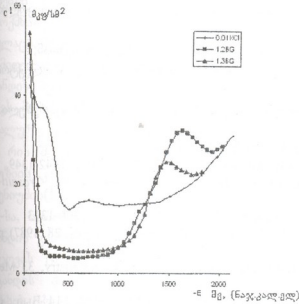
ნახაზზე 1 წარმოდგენილია Hg-ის ელექტროდის C,E-მრუდები 0,01M KCl-ის წყალხსნარებში 1,2- და 1,3-ბუთილენგლიკოლების დანამატების ისეთი კონცენტრაციებისას, როდესაც ადგილი აქვს აღსორბატის ზედაპირის ზღვრულ შევსებას ( $\theta=1$ ). კონცენტრაციების ეს მნიშვნელობები შესწავლილი სისტემების ორმაგი ელექტრული შრის სხვა პარამეტრებთან ერთად (ნ.მ.პ. და C<sup>1</sup>) წარმოდგენილია ცხრილში 1, სადაც ასევე მოცემულია ლიტერატურული მონაცემები ეთილენგლიკოლის და პროპილენგლიკოლის იზომერების შევსებაზე.

როგორც ცხრილიდან 1 ჩანს, ზედაპირის მუხტის ანგარიშისა და ნ.მ.პ.-ის მნიშვნელობის განსაზღვრის მეთოდების სიზუსტის ფარგლებში ( $\pm 10\%$ ) 1,2-ბუ-ის და 1,3-ბუ-ის ნ.მ.პ.-ის მნიშვნელობები ერთმანეთს ტოლია და ფონური ხსნარის ნ.მ.პ.-თან შედარებით დაახლოებით 400 მკ არიან წანაცვლებული ანოდურ მხარეს. მნიშვნელოვან ანიოდურ წანაცვლებებს აქვს ადგილი ეთილენგლიკოლის და პროპილენგლიკოლების ნ.მ.პ. მიმართაც. ეს თავისთავად მიუთითებს ელექტროდის ზედაპირზე აღსორბირებული 1,2- და 1,3-ბუ-ების დიპოლების დადებითი ბოლოებით ურთიერთქმედების გაზრდაზე წყლის და სხვა უფრო მცირე ზომის ორატომიანი სპირტების დიპოლებთან შედარებით. ამავე დროს, ბუთილენგლიკოლების დადებითი ბოლოების ზემოქმედება იმდენად არის გაზრდილი, რომ აღარ შეიმჩნევა 1,3- და 1,2-მდგომარეობაში არსებული OH-

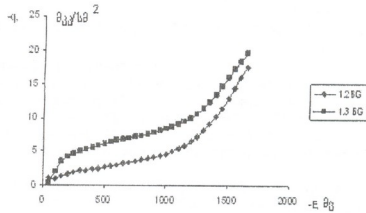
ჯგუფების რაიმე განსხვავებული ზემოქმედება ზედაპირთან. შედარებით პატარა ზომის პრობილენგლიკოლების შემთხვევით განსხვავება 1,2- და 1,3- იზომერების OH-ჯგუფების ზემოქმედებებს შორის დაახლოებით 100 მილივოლტია. მართალია, პრობილენგლიკოლებისგან განსხვავებით 1,2 და 1,3 ბგ ნ.მ.პ.-ის მნიშვნელობებს შორის განსხვავებებს ადგილი არა აქვს, მაგრამ წყალბადური ბმების თავისებურებები მაინც ავლენენ თავს ორმაგი ელექტროლი შრის  $C^1$  სიდიდეებში.

ცხრილი 1. ორმაგი ელექტროლი შრის პარამეტრები Hg/H<sub>2</sub>O გამყოფ საზღვარზე ორატომიანი სპირტების ზღვრული აღსორბციის პირობებში.

№	აღსორბატი	ნ.მ.პ. მკ	$C^1$ , მკვ/სმ <sup>2</sup>	$\epsilon$ ( $\theta = 1$ ), მოლი/ლ
2	1,2-პრობილენგლიკოლი [7]	-350 ± 10	10.4 ± 0.10	2.5
3	1,3-პრობილენგლიკოლი [7]	-250 ± 10	5.0 ± 0.10	0.1
4	1,2-ბუთილენგლიკოლი	-50 ± 10	3.6 ± 0.10	2.5
5	1,3-ბუთილენგლიკოლი	-50 ± 10	5.3 ± 0.10	1.5
6	H <sub>2</sub> O [10, 11]	-450 ± 10	16.1 ± 0.10	



ნახაზი 1. ვერცხლისწყლის ელექტროლის C,E-მრუდები 0.01M KCl-ის წყალხსნარში 1,2- და 1,3-ბგ-ის დანამატისას  $\theta=1$  დროს;  $T=20^{\circ}C$



ნახაზი 1<sup>b</sup>. ვერცხლისწყლის ელექტროლის q,E-მრუდები 0.01M KCl-ის წყალხსნარში 1,2 ბგ-ის და 1,3 ბგ-ის დანამატისას;  $T=20^{\circ}C$

ნახაზიდან და ცხრილიდან ჩანს, რომ კათოდური პოტენციალების ფართო ზღვრებში (-300-1000 მკ) მინიმალური ტევადობის ( $C^1$ ) მნიშვნელობა 1,2-ბგ-თვის (3,6 მკვ/სმ<sup>2</sup>) უფრო ნაკლებია 1,3-ბგ-თან (5,3 მკვ/სმ<sup>2</sup>) შედარებით.

როგორც ცნობილია, ხსნარიდან ელექტროლის ზედაპირზე ორგანული მოლეკულის აღსორბციას ერთი მხრივ განსაზღვრავს ხსნარის მოცულობიდან ორგანული მოლეკულის გამოძევების ძალები, ხოლო მეორე მხრივ - ორგანული ნაერთის მოლეკულაში შემავალი ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედების ძალები განსაზღვრული პოტენციალის მქონე ელექტროდიან. ეს უკანასკნელი განაპირობებს აღსორბირებული დაჰლის ორიენტაციას და მკვერივი შრის სისქეს (დიპოლის ორიენტაციის მიხედვით იცვლება ნ.მ.პ.-ის მნიშვნელობა და  $C^1$ -ის მნიშვნელობა). ლოგიკურია, რომ გლიკოლების შემთხვევაში, მოცულობიდან აღსორბატი გამოძევების ფაქტორი უნდა იზრდებოდეს მოლეკულის ზომის ზრდის შესაბამისად. ჩვენს შემთხვევაში, OH- ჯგუფებთან, 1,3-ბგ-სგან განსხვავებით 1,3-ბგ შედარებით ძნელად გამოძევდება ხსნარებიდან, ეს ჩანს იქიდან, რომ 1,3-ბგ-თვის  $\theta = 1$  მიიღწევა 1,7-ჯერ უფრო მაღალი კონცენტრაციების დროს ვიდრე 1,2-ბგ-თვის. ამის მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს ის, რომ 1,3-ბგ განსხვავებით, შედარებით დიდი ზომის 1,3-ბგ OH-ჯგუფები ახორციელებენ უფრო ძლიერ მოლეკულათაშორის წყალბადურ ბმებს წყლის, როგორც კამპონის, OH- ჯგუფებთან, რის გამოც ერთი მხრივ ძნელად გამოძევებიან ხსნარის მიცულობიდან (1,3-ბგ-ის  $\theta = 1$ -ის შესაბამისი კონცენტრაცია უფრო მაღალია, ვიდრე 1,2-ბგ-თვის) და მეორე მხრივ OH-ჯგუფების ხსნარის მოლეკულებთან ძლიერი კავშირის გამო ელექტროდზე უპირატესად (ვიდრე ბგ-ისომერები) აღსორბირდებიან დიპოლის დადებითი პოლარობით (ანუ CH<sub>2</sub>-ჯგუფებით), რაზეც მიუთითებს ელექტროლის ნ.მ.პ. მნიშვნელოვანი გადანაცვლება ანოდური მიმართულებით წყლის ნ.მ.პ.-სთან შედარებით. მასადავ, 1,3-ბგს იზომერების OH-ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი მოლეკულათაშორისო წყალბადური

ბმების შესაძლებლობები მეტად არი განზორციელებული სხნარის მოცულობის მიმართულებით, რაც ერთ მხრივ დასტურდება ზედაპირის სრული შევსების შესაბამისი კონცენტრაციის გაზრდილი მნიშვნელობებით 1,3-ბგ-იდან 1,3-ბგ-ზე გადასვლისას და მეორე მხრივ დასტურდება ბუთილენგლიკოლების აღსორბირებული დიპოლების დადებითი ბოლოების მეტი ზემოქმედებით ელექტროდზე, რის გამოც ორივე იზომების შემთხვევაში ნ.მ.პ. მნიშვნელოვნად და თანაბრად არიან გადაადგილებული ანოდური მიმართულებით.

1,2-ბგ-ის როგორც არასიმეტრიული იზომების დიპოლური მომენტი, უნდა აღემატებოდეს შედარებით სიმეტრიული 1,3-ბგ-ის დიპოლურ მომენტს. შესაბამისად, ელექტროლის ევლის მაპოლარიზებულ ზეგაველენის პირობებში ელექტროლის მიმართ დადებითი ბოლოთი ორიენტირებული 1,2-ბგ-ის დიპოლის ნორმალი უნდა იღებდეს 1,2-ბგ-სთან შედარებით უფრო მართობულ ორიენტაციას.

ამავე დროს 1,3-ბგ-ის ორივე OH-ჯგუფების ჩაბმა მოლეკულათაშორის წყალბადურ ბმებში სხნარის მოცულობის მხარეზე, უნდა იწვევდეს მისი დიპოლში C-C ვაკუვის დეფორმაციას, დიპოლის რადიუსის შემცირებას და 1,2-ბგ-სთან შედარებით დიპოლის ნორმალის ნაკლებად მართობულ განლაგებას ზედაპირის მიმართ. როგორც ჩანს, 1,3-ბგ-ს ორივე OH-ის მოლეკულათაშორისო წყალბადურ ბმებში მონაწილეობის უნარი ქმნის ისეთ პირობებს, რომლის დროსაც აღსორბირებული მოლეკულა უფრო ბრტყლად არის განლაგებული ზედაპირის მიმართ, რის გამოც 1,2-ბგ-სთან შედარებით მისი მკვრივი შრის სისქე ნაკლებია, ხოლო  $C^1$  - უფრო მეტი. წყალსხნარებიდან აღსორბციის შემთხვევაში პროპილენგლიკოლებთან ბუთილენგლიკოლებზე გადასვლისას:

- იზრდება გლიკოლების OH-ჯგუფების ურთიერთქმედების ენერგია გამსხნელის მოლეკულებთან;
- იზრდება აღსორბირებული დიპოლის დადებითი ბოლოს ურთიერთიერთქმედების ენერგია ელექტროლის ზედაპირთან;
- 1,2 და 1,3 იზომების OH-ჯგუფების ზედაპირთან ურთიერთქმედება მნიშვნელოვნად შემცირებულია.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Джапаридзе Дж. И., Чагелишвили В. А., Хуцишвили З. А.* Электрохимия, 1987, т. 23, Вып. 10, с. 1342-1349.
2. *Japaridze J. I., Khutishvili Z. A., Chagelishvili V. A., Borghesani G., De Battisti A., Lokatelli G., Trasatti S. I.* Electroanal. Chem., 1988, 257, p. 123-131
3. *Чагелишвили В. А., Джапаридзе Дж. И., Дамаскин Б. Б.* Электрохимия, 1977, Т13, Вып. 9, с 1300-1313
4. *Japaridze J. I., Chagelishvili V. A., Khutishvili Z. A., De Battisti A., Trasatti S.* Colloids and Surfaces. 28 (1987) p.135-146
5. *Japaridze J., Japaridze Sh., Abuladze N., Chagelishvili V.* International Society of Electrochemistry, 33 Meeting. Hyono-France, 1982, v. 1, p.77.
6. *Чагелишвили В. А., Вязртный М. Г., Пальм У. В., Джапаридзе Дж. И.* Электрохимия, 1978, Т14, Вып. , с 890-897
7. *ჯ. ვაჯარაძე, ვ. ჩაგელიშვილი, ზ. ხუციშვილი* საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე 1999, ტ. 25, გვ. 295-299
8. *Каганович Р.И., Дамаскин Б. Б., Ганжина И.Н.* Электрохимия, 1968, Т4, Вып.7 , с 867-871
9. *Чагелишвили В. А., Джапаридзе Дж. И.* Сообще. АНГССР, 1976, Т82, Вып.5 , с 617-620
10. *Grahame D.C.* The electrical double layer and theory of electrocapillarity. Chem.Rev. 1947, v. 41. №2. p. 442-475
11. *Capacity of the electrical double layer between mercury and concentration.* J.Amer.Chem.Soc., 1957. v.79. p.2093-2098

#### ADSORPTION 1,2- AND 1,3-BUTYLENGLICOL ON MERCURY ELECTRODE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Zoia Khuzishvili, Teona Loladze

Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

#### SUMMARY

It was studied adsorption of 1,2- and 1,3-Butylenglicol at the mercury electrode in system Hg/aqueous 0,01N KCl solutions by means of differential capacitance curves. At the Hg/solution surface is indicated, that growing of divalent alcohols molecules size increases: interplay energy of OH-groups at the demarcation of phases in the bulk of solution; interplay energy of adsorbed positive ends of dipole and interplay energy of negative ends decreases.

#### АДСОРБЦИЯ 1,2- И 1,3-БУТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

З.А.Хуцишвили, Т.Ж.Лоладзе

Институт неорганической химии и электрохимии им. Рафиела Агладзе

#### РЕЗЮМЕ

Методом кривых дифференциальной емкости для систем Hg/водные растворы проведено исследования адсорбции 1,2-и 1,3-бутиленгликолей (1,2-и 1,3-БГ) на ртутном электроде из 0,01 Н водных растворов KCl. Показано, что на границе раздела фаз Hg/раствор при роста размера молекул двухатомных спиртов возрастает взаимодействие энергии как OH- групп гликолей с молекулами растворителей в объеме раствора, так и адсорбирующегося диполя положительными концами к поверхности электрода. Однако, уменьшается взаимодействие OH- групп с поверхностью электрода.



### ლიგანდის ბუნების გავლენა Cu(II)-ის და Cd(II)-ის კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე

თამაზ ლევაჯა\*, ნათელა ანანიაშვილი, მანანა კიკაბიძე, ვალერიკა მეტრეველი

*რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

გალვანოქემიური საწარმოების მიერ გარემოს მძიმე ლითონებით მნიშვნელოვანი დაბინძურების გამო მსაგავდატანის პროცესების სინქარის რეგულირებამ ახალი შინაარსი შეიძინა, რაც გამოისატა ლითონთა დანაფარების დაბალი კონცენტრაციის ხსნარებიდან მიღების კონცეფციის ჩამოყალიბებაში [1]. ამ პრობლემას მიეძღვნა ჩვენი რამდენიმე ნაშრომიც [2-4], სადაც შესწავლილია ზოგიერთი ამინომჟავის ბუნების გავლენა Cu(II) და Cd(II) კომპლექსურ იონთა დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე. ამ შრომებში ნაჩვენებია ლიგანდის მიერ გამხსნელის (წყლის) მოლეკულებთან წყალბადური ბმების წარმოქმნის შესაძლებლობის მაგალითები ლითონის იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდებთან კორელაციაში.

მიღებული შედეგების საფუძველზე წარმოდგენილია ლითონის იონების დიფუზიის კოეფიციენტზე ლიგანდის შედგენილობის და აღნაგობის გავლენის ჩვენული ზედა.

ეს მოსაზრება განხილულია ნაშრომში [5], სადაც წყალბადური ბმებით გამოწვეული სიბლანტის ლოკალური გაზრდა იონთან სიახლოვეში აისახა ხსნარის მოცულობითი სიბლანტის (η) ახარისხებაში (η), რის შემდეგ მიღებული იქნა სტოქს-ეინშტეინის ფორმული გათვალისწინებული სწორბაზონება დიფუზიის კოეფიციენტსა და ხსნარის მოცულობით სიბლანტეს შორის. ამ მიდგომით განსაზღვრული რუთენიუმის(III) ამიაკატური კომპლექსის ჰიდროდინამიკური რადიუსი (ეფექტური რადიუსი) ნაცვლად 3,3Å-სა, აღმოჩნდა 3,7Å, ანუ გეომეტრიულ რადიუსთან შედარებით გაზრდილია 12%-ით. ამრიგად, ლიგანდის გამხსნელთან ურთიერთქმედება აისახა კომპლექსური იონის ეფექტური რადიუსის გაზრდაში. ტრავიკის [6, 7] შრომებში სხვადასხვა კომპლექსურ იონებზე მსჯელობისას გამოიყენება ტერმინი "ლიგანდის ჰიდროფილურობის ხარისხი", რაც პრაქტიკულად, წყალბადური ბმების სიძლიერის ხარისხის ექვივალენტურია.

მიუხედავად იმისა, რომ სტოქს-ეინშტეინის განტოლება გამოყვანილია ნეიტრალური სფერული ნაწილაკებისათვის, ანუ არ ითვალისწინებს არც მუხტის, არც კომპლექსური ნაწილაკის ან სოლვატის კოორდინაციულ სფეროში არსებული ატომების ურთიერთმოქმედებას გამხსნელის მოლეკულებთან, ლიტერატურაში გვხვდება კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტსა და ლიგანდის გეომეტრიულ ზომებს შორის მარტივი კორელაციის დადგენის მცდელობა [8]. ამის გამო ინტერესმოკლებული არ არის ლითონის იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდისა და ლიგანდების აღნაგობას შორის დამკვიდრებულების დამატებითი მაგალითების მოძიება. გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენდა აგრეთვე, ამიაკატური და სიმეტრიული ლიგანდების შემთხვევაში კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტზე pH-ის გავლენა. ყოველივე ამასთან დაკავშირებით, წინამდებარე სტატიაში მოტანილია ზოგიერთი ახალი მონაცემები Cu(II) და Cd(II)-ის კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტზე სხვადასხვა ლიგანდის შედგენილობის და აღნაგობის გავლენის შესახებ. კვლევის მეთოდიკა აღწერილია [3]-ში.

ისევე, როგორც ადრე გამოქვეყნებულ სამუშაოებში [2-4], წინამდებარე ნაშრომშიც გამოყენებულია Cu(II) და Cd(II)-ის სულფატები, და ეს არჩევანი გაკეთებულია იმის გათვალისწინებით, რომ გლვანოქემიკაში უმეტესწილად საქმე ევაკეს ამ ტიპის ხსნარებთან.

სილინძის ამიაკატების დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდის შესწავლამ  $10^{-3} \text{M CuSO}_4 + 0,02 \text{M NH}_3 + 0,25 \text{M Na}_2\text{SO}_4$ -ის ხსნარში ვეჩვენა, რომ  $\text{pH}=7 \pm 1,5$  ზღვრებში იგი არ იცვლება და ტოლია  $8,9 \cdot 10^{-6}$  მ<sup>2</sup>/წმ. შანიკის [9] მონაცემებზე დაყრდნობით უნდა ვივარაუდოთ, რომ pH-ის შესწავლილ დაბაზონში კომპლექსის შედგენილობა იცვლება  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -დან  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -მდე. ის,

\* E-mail: tamazlezghava@hotmail.com

რომ წყლისა და ამიაკის მოლეკულების რიცხვის ცვლილება მოცემულ ფარგლებში ( $p=2+4, q=4+2$ ) არ აისახა კომპლექსური იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე, ჩვენი აზრით, განპირობებულია ორი ფაქტორის სუპერპოზიციით:  $NH_3$ -ის რადიუსი (0,16 მმ) ოდნავ მეტია წყლისაზე (0,13 მმ), მაგრამ O-H ბმა N-H ბმაზე მეტად პოლარიზებულია და შესაბამისად, ამიაკის წყალბადის ატომი ნაკლებად პიდროფილურია. ამის გათვალისწინებით ვფიქრობთ, რომ შიდა კოორდინაციულ სფეროში წყლისა და ამიაკის ურთიერთჩანაცვლება არ იძლევა საშუალებას დაფიქსირდეს განსხვავებები დიფუზიის კოეფიციენტებს შორის.

ცხრილში 1 მოტანილია  $Cu(II)$ -ის კომპლექსური იონების დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდეები pH-ის ფართო ინტერვალში ( $6,0 \pm 11,5$ ) სიმეტრიული ლიგანდების ეთილენდიამინის (en) და EDTA-ს შემკველ  $CuSO_4$ -ის ხსნარებში.

ცხრილი 1. სპილენძის(II) დიფუზიის კოეფიციენტზე pH-ის გავლენა სიმეტრიულ ლიგანდებთან კომპლექსწარმოქმნისას ( $10^{-3}M CuSO_4 + 2 \cdot 10^{-2}L + 0.25M Na_2SO_4, t=25^{\circ}C$ )

ლიგანდი L	pH	დიფუზიის კოეფიციენტი $D \cdot 10^6 (cm^2/sec)$	მდგრადობის კონსტანტა, lgK
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	6,0	8,40 [10]	10,9 [9]
	8,2	8,20	9,1±14,0
	11,5	8,07	[9]
ტრილონ - B (EDTA)	8,0	5,10 [11]	
	9,0	4,65 [11]	
	8,0	4,88	17.61 [11]
	9,5	4,35	20.10 [11]
	11,4	4,85	21.10 [11]

მოუხედავად იმისა, რომ ეთილენდიამინის  $pK_{a(2H^+)}=7,00$ , ხოლო  $pK_{a(H^+)}=10,09$  [12], pH-ის ფართო ინტერვალში  $Cu(II)$ -ის დიფუზიის კოეფიციენტი ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობას, რაც ჩვენი აზრით მეტყველებს ეთილენდიამინური კომპლექსის ფორმების იდენტურობაზე pH-ის მითითებულ უბანში. ჩვენი მონაცემები თანხვედრაშია კრავცივის და ცვენტარნის [13] მიერ დადგენილი პალადიუმის ეთილენდიამინური კომპლექსის  $Pd(en)^{2+}$  დიფუზიის კოეფიციენტის მუდმივობის ფაქტთან  $pH=4,5 \pm 11,0$ . ეს მოვლენა შესაძლებელია აისხნას იმით, რომ ხელატწარმოქმნისას პროტონირებული აზოტის წყალბადის ლიონით ჩანაცვლებისას ენერჯის მოგება გადაფარავს განსხვავებას პირველი და მეორე წყალბადის დეპროტონირებაზე დახარჯულ მუშაობაში. თანაც, თუ გავითვალისწინებთ კომპლექსწარმოქმნისას (განსაკუთრებით ხელატწარმოქმნისას) ლიგანდის პროტოლიტური წონასწორობის მყარული ფუნქციის მიმართულებით განაწილების ფაქტს [4], დიფუზიის კოეფიციენტის აღწერილი მუდმივობა pH-ის ფართო ინტერვალში მოულოდნელი არ უნდა იყოს. ანალოგიური სურათია EDTA-ს შემთხვევაშიც.

ასიმეტრიულ ლიგანდებთან ლიონის იონების კომპლექსწარმოქმნის ჩვენს მიერ აღწერილი [3-4] მაგალითები მითითებენ დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე კოორდინაციის წესის ცვლილებას განსაკუთრებულ გავლენაზე. ამ კვლევებში საგანგებოდ იყო შერჩეული ასიმეტრიული ლიგანდები ( $NH_2CH_2-CH_2-OH, NH_2CH_2-COOH, NH_2CH(CH_2)-COOH, NH_2CH_2-CH_2-COOH$ ), რომელთაც pH-ის ზრდის კვალობაზე ხელატწარმოქმნისას აღარ რჩებათ თავისუფალი ფუნქციური ჯგუფები ძლიერი წყალბადური ბმების წარმოსაქმნელად. როგორც წესი, ამ პროცესს ემთხვევა ლიონითა დიფუზიის კოეფიციენტის მკვეთრი გაზრდა. განხილული მაგალითებისგან განსხვავებით მოსალოდნელი იყო, რომ დი- და ტრიეთანოლამინთან სპილენძის(II) კომპლექსწარმოქმნისას დიფუზიის კოეფიციენტის მკვეთრი ზრდას არ უნდა ჰქონოდა ადგილი, ვინაიდან კოორდინაციის გარეშე საკმაო რაოდენობით უნდა დარჩენილიყო OH - ჯგუფები, რაც საშუალებას არ მისცემდა იონს მნიშვნელოვნად გაზრდილიყო მისი დიფუზიის კოეფიციენტი. სინამდვილეში ეს მოლოდინი გამოკვეთილად არ დადასტურდა.

ცხრილში 2 მოტანილია მონო-, დი- და ტრიეთანოლამინთან სპილენძის(II) ხელატური კომპლექსების დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდეები, საიდანაც ჩანს, რომ სპირტული ჯგუფების რიცხვის მატებასთან ერთად ხელატური კომპლექსების დიფუზიის კოეფიციენტები ოდნავ მცირდება.



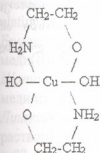


რაც კორდინაციის ვარეშე დარჩენილი OH-ჯგუფებით გამხსნელის მოლეკულებთან წყალბადური ბმების რიცხვის ზრდით უნდა იყოს განპირობებული.

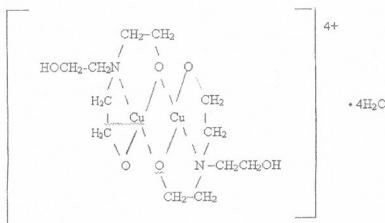
ცხრილი 2. მონო-, დი- და ტრიეთანოლამინთან Cu(II)-ის ხელატური კომპლექსების დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები ( $10^{-3}M CuSO_4 + 2 \cdot 10^{-2}M L + 0.25M Na_2SO_4, t=25^{\circ}C$ )

pH	კომპლექსის შედგენილობა	დიფუზიის კოეფიციენტი $D \cdot 10^6, \text{სმ}^2/\text{წმ}$	მდგრადობის კონსტანტა, lgK
11.25	$Cu(MEA)_2(OH)_2$	5,42 [14]	19,8 [14,10]
11.00	$Cu(DEA)_2(OH)_2$	4,88	19,0 [15]
12.00	$Cu(TEA)_2(OH)_2$	4,10	20,7 [16]

უნდა აღინიშნოს, რომ ჩვენს მიერ ჩამოყალიბებულ კონცეფციასთან [3] სპილენძის(II) ამინოკოპოლატების რიგში (ცხრილი 2) დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეების ცვლილების რაოდენობრივი სურათი არ არის ისეთი მკვეთრი, როგორსაც მოველოდით. იმის გათვალისწინებითაც, რომ მონოეთანოლამინატის შედგენილობაში ორი ჰიდროქსილის ჯგუფია წყალბადური ბმების დასამარეულად (I), ტრიეთანოლამინატის შემთხვევაში მოსალოდნელი იყო, რომ ხელატწარმოქმნის უბედვე, კომპლექსურ იონს თავისუფალი უნდა დარჩენოდა გაცილებით მეტი ატომთა ჯგუფი: უშუალოდ ცენტრალურ იონთან დაკავშირებული ორი ჰიდროქსილის და ოთხი სპირტული ჯგუფი. ამის გათვალისწინებით დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის შემცირება ტრიეთანოლამინზე გადასვლისას, უფრო მკვეთრად უნდა გამოხატულიყო, რაც პრაქტიკულად არ აღდასტურდა.



I



II

დიეთანოლამინის და განსაკუთრებით, ტრიეთანოლამინის შემთხვევაში Cu(II) იონის დიფუზიის კოეფიციენტის შედარებით დიდი მნიშვნელობები, შეიძლება აისხნას უკრანელი ავტორების [17] სტრუქტურული მონაცემების საფუძველზე. კერძოდ, მათ დაადგინეს, რომ მონოეთანოლამინისგან განსხვავებით, ტრიეთანოლამინი წარმოქმნის ორბირთვიან ალკოპოლატებს (II).

გამომდინარე სურ. 2-ზე გამოსახული აღნაგობიდან, ვფიქრობთ რომ პოლაროგრაფიული მეთოდით განსაზღვრული ზღვრული დენის, და შესაბამისად, დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა კომპლექსური ნაწილაკის მუხტის სიდიდის გარკვევების შედეგად, ჩვენი აზრით, უნდა გაიზარდოს უფრო მეტად, ვიდრე მას შეამცირებს ნაწილაკის გაზრდილი რადიუსი. გარდა ამისა, როგორც სურ.2-დან ჩანს, ტრიეთანოლამინის ორბირთვიან კომპლექსში ოთხი  $CH_2OH$  - ჯგუფის ნაცვლად თავისუფალი რჩება მხოლოდ ორი ჯგუფი, რის გამოც ხასუნის ძალები კომპლექსურ იონსა და გამხსნელის მოლეკულებს შორის ნაკლები ხარისხით უნდა გაიზარდოს.

Cu(II)-გან მკვეთრად განსხვავებული სურათია Cd(II)-ის მონოეთანოლამინატთან დიეთანოლამინატზე გადასვლისას (ცხრილი 3). ვერ ერთი, ერთსადაიმავე pH-ზე ( $pH \approx 10$ ) მონოეთანოლამინის შემცველ ხსნარებში Cu(II)-ის იონის დიფუზიის კოეფიციენტი  $D_{Cu(II)} = 4,75 \cdot 10^{-6} \text{სმ}^2/\text{წმ}$  თითქმის ორჯერ აღმატება Cd(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტს ( $D_{Cd(II)} = 2,80 \cdot 10^{-6} \text{სმ}^2/\text{წმ}$ ), იმ დროს, როდესაც Cd(II)-ის და Cu(II)-ის აქვა-იონების შემთხვევაში გვაქვს საპირისპირო სურათი. მაგრამ აქ მთავარი ის არის,

საქართველოს  
საზღვაო მენეჯმენტის  
პროფესორი  
გიორგი

რომ კადმიუმის შემთხვევაში მონოეთანოლამინიდან დიეთანოლამინზე გადასვლისას დიფუზიის კოეფიციენტი ~2,5-ჯერ მცირდება.

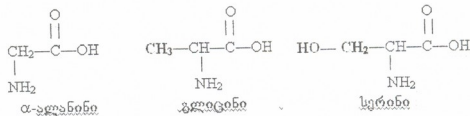
ცხრილი 3. Cd(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტები, კომპლექსების შედგენილობა და მდგრადობის კონსტანტები მონო- და დიეთანოლამინის ხსნარებში\* ( $C_L=2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $C_D=10^{-3} M$ , ფონი - 0.25M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $t=25^{\circ}C$ )

pH	MEA			DEA		
	კომპლექსის შედგენილობა	მდგრადობის კონსტანტა, $\lg K_{pq}$	დიფუზიის კოეფიციენტი $D \cdot 10^6$ , $cm^2/sec$	კომპლექსის შედგენილობა	მდგრადობის კონსტანტა $\lg K_{pq}$	დიფუზიის კოეფიციენტი $D \cdot 10^6$ , $cm^2/sec$
10,1	[Cd(MEA) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	4,78	2,80	[Cd(DEA)] <sup>2+</sup>	0,95	1,07
	[Cd(MEA) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	5,30				
10,5	[Cd(MEA) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	6,25	2,45	[Cd(DEA) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0,83	1,05
	[Cd(MEA) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	5,40				

\* კომპლექსების შედგენილობა ციტირებულია [18] და [19] მიხედვით

სპილენძის(II) ამინოალკოჰოლატებისაგან კადმიუმის(II) შესაბამისი კომპლექსების განსხვავებული ქცევა დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდებთან მიმართებაში, ჩვენი აზრით, დაკავშირებულია იმასთან, რომ აქ წარმოიქმნება მხოლოდ მონოდენტატური კომპლექსები [18-19], რაც დასტურდება მდგრადობის კონსტანტების დაბალი მნიშვნელობებითაც. ასეთ შემთხვევაში სპირტული ჯგუფები არ იმყოფებიან კოორდინაციაში ცენტრალურ ატომთან და შეუძლიათ წყალბადური ბმების წარმოქმნა გამხსნელის მოლეკულებთან. ეს კი განპირობებს მონოეთანოლამინიდან დიეთანოლამინზე გადასვლისას კომპლექსის მიერ გამხსნელთან დამყარებულ წყალბადური ბმების რიცხვის ორჯერ გაზრდას 1/p-ზე გადათვლით.

ლითონის იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე ლიგანდის ზომისა და მასში არსებული ფუნქციური ჯგუფების გავლენის ილუსტრაციისათვის საინტერესო სურათს იძლევა ლიგანდების - გლიცინის, α-ალანინის და სერინის შედარება.



გლიცინი და სერინი ერთმანეთის მსგავსია იმით, რომ ხელატწარმოქმნის შემდეგ ორივე ლიგანდს რჩება კარბონილის ფანგბადი, ხოლო განსხვავდებიან იმით, რომ სერინის ლითონის იონებთან კოორდინაციის შემდეგ დამატებით თავისუფალი რჩება -CH<sub>2</sub>-OH- ჯგუფი, რომელსაც შეუძლია წყალბადური ბმებით დაუკავშირდეს გამხსნელის მოლეკულებს.

ამ განსხვავების გამო Cu(II)-იონის დიფუზიის კოეფიციენტი, სერინთან კომპლექსწარმოქმნისას ~2-ჯერ უფრო მცირე სიდიდისაა ( $2,76 \cdot 10^{-6} cm^2/sec$ ), ვიდრე გლიცინატის დიფუზიის კოეფიციენტი ( $5,80 \cdot 10^{-6} cm^2/sec$ ). საეჭვოა, რომ Cu(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტის ასეთი მკვეთრი შემცირება გლიცინიდან სერინზე გადასვლისას უკავშირდებოდეს კომპლექსის ზომების გაზრდას ხელატური კომპლექსის სუთწევრიან ციკლში ორწევრიანი ჩამაცვლებლის (-CH<sub>2</sub>-OH) -ის არსებობის ხარჯზე ამის საფუძველს იძლევა გლიცინისა და α-ალანინის ერთმანეთთან შედარება, სადაც უკანასკნელი -CH<sub>2</sub>-OH რადიკალით განსხვავდება გლიცინისგან და კომპლექსის ზომების გაზრდა დამატებითი რადიკალით, რომელსაც პირობითურად თვისებები არ გააჩნია არა თუ ამცირებს, ოდნავ ზრდის კიდევ Cu(II) იონის დიფუზიის კოეფიციენტს ( $D_{Cu(II)} = 6,10 \cdot 10^{-6} cm^2/sec$ ).

ამრიგად, მოტანილი მაგალითები მიუთითებენ იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე კოორდინაციაში მყოფი ლიგანდების გამხსნელთან წყალბადური ბმების წარმოქმნის უნარის უპირატეს გაგლენის შესახებ, რაც კიდევ ერთხელ ამტკიცებს, რომ კომპლექსური იონის დიფუზიის

კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებულია არა მხოლოდ ლიგანდის გეომეტრიულ ზომაზე, არამედ პირველ რიგში ამ უკანასკნელის აღნაგობასა და კოორდინაციის წესზე.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бек Р.Ю., Маслий А.И. Экологические проблемы гальванотехники в России // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993, т. 2, №1, с. 7–11.
2. ლეჯავა ტ.ი., ანანიაშვილი ნ.შ., კიკაბიძე მ.პ., ბერძენიშვილი ნ.ო., მეტრეველი დ.ჯ. Новый подход к оптимизации массопереноса при электроосаждении металлов. В кн. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности», труды Международной конференции, посвященной к 200-летию со дня рождения академика Б.С.Якоби, Москва, 4-8 июня 2001 г., с. 176.
3. თ. ლეჯავა, ნ.ანანიაშვილი, მ.კიკაბიძე, ბ.ცანავა. pH-ის და ამინომჟავების ბუნების გავლენა Cu(II) და Cd(II) იონების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის “მაცნე”, კბბბბ სერბბ, 2000, ტ.26, №1–2, გვ. 26–31.
4. Lezhava T.I., Ananiashvili N.Sh., Kikabidze M.P., Berdzenishvili N.O. Effect of pH on the Diffusion Coefficient for Ions of Cu(II) in Aqueous Solutions of Glycine and  $\beta$ - Alanine // Russian Journal of Electrochemistry. 2001, v. 37, № 12, p. 1305–1307.
5. Dimitri E. Khochitaria, Tina D. Dolidze, Mariangela Longh, Sandra Rondinini. The solvent friction mechanism for outer-sphere electron exchange at bare metal electrode. The case of Au/Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> redox sistem // Electrochemistry Communications, 5(2003)241–245.
6. Astakhova P.K., Kravtsov V.J., Peganova N.V. Kinetics and Mechanism of Electroreduction of Ammonia Complexes of Cobalt (II) on a Dropping Mercury Electrode // Russian Journal of Electrochemistry. 2001, v. 37, №2, p. 161–169.
7. Kurtova O.Yu., Kravtsov V.J., Tsventarny E.G. Kinetics and Mechanism of Electroreduction of Palladium(II) Biss-ethylendiamin Complexes on a Dropping Mercury Electrode// Russian Journal of Electrochemistry. 2001, v. 37, №11, p. 1115–1122.
8. Norkus E. Diffusion coefficients of Cu(II) complex with ligands used in alkaline electrolytes copper plating solutions. J.Applied Electrochemistry. 2000, v. 30, № 10, p. 1163–1168.
9. ერმაკოვა ვ.ე., შატნიკ მ.ს. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди(II) с этилендиамином и аммиаком. Ж. неорг.химии, 1976, т.21, вып.8, с. 2130–2134.
10. შატნიკ მ.ს., პეტროვა ტ.ნ., ვოძვიჯენსკი გ.ს. Исследование процесса электроосаждения меди из комплексных электролитов. Электрохимия. 1975, т. 11, №4, с. 626–629.
11. ლიშუხინა ს.ა., სტეპოლიაჩიუს ა.ა. Образование комплексов Cu(II) с ЭДТА в щелочных растворах. Материалы XVII респ.конф. электрохимиков Литовской ССР. Вильнюс, октябрь, 1979, с. 33–38.
12. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: «Химия», 1964, 178 с.
13. Куртова О.Ю., Кравцов В.И., Цветарный Е.Г. Кинетика и механизм электровосстановления бис-этилендиаминовых комплексов палладия(II) на ртутном капляющем электроде. Электрохимия. 2001, т.37, №11, с. 1115–1122.
14. ანანიაშვილი ნ.შ., ლეჯავა ტ.ი. Комплексообразование в системе CuSO<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O. Координационная химия. 1997, т.23, №2, с. 135–138.
15. სურვილენე ა.ვ., სტეპოლიაჩიუს ა.ა., სურვილა ა.ა. Основные закономерности осаждения меди из щелочных этаноламиновых электролитов. Труды Академии Наук ЛитССР, 6(103), 1977, с.11–15.
16. Fisher J.F., Hall J.L. Polarographic study of complexes the copper(II) ion with ammonia and various ethyl-, ethanol- and ethylethanolamines. J. Analytical Chemistry, 1967, v.39, №13, p. 1550–1556.
17. Артеменко М.В. Взаимодействие гидроокиси и окиси меди с моноэтаноламином, диэтаноламином и триэтаноламином. Украинский химический журнал, 1963, т.29, №6, с. 571–576.
18. Мигаль П.К., Серова Г.Ф. Исследование состава и устойчивости комплексов кадмия, свинца и цинка с моноэтаноламином в водноспиртовых растворах. Ж. неорг.химии, 1962, т.5, вып.7, с. 1601–1607.
19. Мигаль П.К., Серова Г.Ф. Полярографическое исследование диэтаноламиновых комплексов кадмия, цинка и свинца в водноспиртовых растворах. Ж. неорг.химии, 1962, т.9, вып.8, с. 1806–1809.

**EFFECT OF LIGAND NATURE ON THE DIFFUSION COEFFICIENT FOR IONS Cu(II) AND Cd(II)**Tamaz Lezhava, Natela Ananiashvili, Manana Kikabidze, Julieta Metreveli  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry***SUMMARY**

Regulation of mass-transfer processes has assumed a new matter in connection with a serious environmental pollution by ions of heavy metals as a result of operating of electroplating shops. This is expressed in the elaboration of the conception for obtaining of metallic coatings from the solutions of low-content of heavy metals without worsening of product quality. In the paper an effect of solution pH on the diffusion coefficient of Cu(II) and Cd(II) in ammoniate solutions has been considered as well as in solutions containing some symmetric and asymmetric bidentate ligands. It is shown that at complex formation of Cu(II) with ammonia, solution pH practically doesn't effect on the diffusion coefficient value of Cu(II). At the study of chelate amino-alcohols in the series of mono-, di-, triethanolamine an expected reduce of diffusion coefficient of the complex of Cu(II) wasn't found as an amount of alcohol groups increases. This fact was explained by ability of Cu(II) to form a polynuclear complexes with di- and triethanolamine. In contrast to Cu(II), going from monoethanolamine to diethanolamine, diffusion coefficient of the complex of Cd(II) reduces nearly by a factor 2.5, which is probably due to the fact that Cd(II) forms only monodentate complexes with mentioned aminoalcohols. Because of this fact, a two-fold increase of alcohol group number, going from monoethanolamine to diethanolamine, has essential effect on friction force of complex ion with a medium as a result of an increase of the amount of hydrogen bonds of complex ion with solvent molecules. Comparison of diffusion coefficient values of chelate complex of Cu(II) with  $\alpha$ -alanine, glycine and cerine has shown evidently a preferential role of ligand hydrogen bonds with a solvent (water) molecules and secondary role of its sizes in the deceleration of ion movement in viscous medium.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДА НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ Cu(II) и Cd(II)**Т.И.Лежава, Н.Ш.Ананиашвили, М.П.Кикабидзе, Дж.А.Метревели  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Рафиэла Агладзе***РЕЗЮМЕ**

В связи с серьезным загрязнением окружающей среды ионами тяжелых металлов в результате функционирования гальванических предприятий, регулирование процессов массопереноса приобрело новое содержание, что выразилось в разработке концепции получения металлических покрытий из растворов с низкими концентрациями тяжелых металлов без ухудшения качества изделия. В работе рассмотрено влияние pH раствора на коэффициент диффузии Cu(II) и Cd(II) в аммиачатных растворах, а также в растворах, содержащих некоторые симметричные и асимметричные бидентатные лиганды. Показано, что при комплексообразовании Cu(II) с аммиаком и симметричными лигандами, pH раствора практически не оказывает влияния на величину коэффициента диффузии Cu(II). При изучении хелатных amino-алкоголятов Cu(II) в ряду моно-, ди-, три-этаноламин ожидаемого уменьшения коэффициента диффузии Cu(II) по мере увеличения числа спиртовых групп не обнаружено, что объясняется способностью Cu(II) образовывать полиядерные комплексы с ди- и три-этаноламином. В отличие от Cu(II) при переходе от моноэтаноламината к диэтаноламинату, коэффициент диффузии комплекса Cd(II) уменьшается почти в 2,5 раз, что, вероятно, обусловлено тем, что Cd(II) с указанными аминоспиртами образует только монодентатные комплексы. Благодаря этому, двукратное увеличение числа спиртовых групп при переходе от моноэтаноламината к диэтаноламинату, в результате увеличения числа водородных связей комплексного иона с молекулами растворителя, существенно сказывается на силе трения комплексного иона со средой. Сравнение величин коэффициента диффузии хелатных комплексов Cu(II) с  $\alpha$ -аланином, глицином и серином отчетливо показало преимущественную роль водородных связей лиганда с молекулами растворителя (воды) и второстепенную роль его размеров в торможении движения иона в вязкой среде.



## CONVERSION OF TOXIC SUBSTANCES INTO NON-TOXIC SUBSTANCES BY LASER RADIATION

T.A.Marsagishvili, M.N.Machavariani, G.D.Tatishvili

*Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Georgian Academy of Sciences  
11, Mindeli str., Tbilisi, 0186, Georgia*

### 1. Introduction

Interaction of electromagnetic radiation with condensed medium can be used for purposeful destruction (with break of definite chemical bonds), synthesis or both processes simultaneously.

The processes can be realized by different mechanisms dependent on frequency (or frequencies) of electromagnetic radiation. Radiation of IR-region can be used for destruction process of some particles in condensed medium or molecules of medium. Synthesis of substances can be realized by two mechanisms at least: 1) transfer of definite reactants in electron-excited condition with following forming of reacting complex and corresponding photochemical reaction; 2) with help of direct out-sphere charge photo-transfer, leading to forming of purposeful product.

The most interesting processes from the point of view of perspective of their application might be two-photon (or many-photon) processes, when radiation of one of the sources can be used for dissociation (destruction) of definite particles with the aim of ions obtaining, from which is possible construction (synthesis) of photochemical products. Several sources of electromagnetic radiation can be used for obtaining of ions from several different reagents. The subsequent synthesis of products can be conducted with the help of other source, which will provide realization of one of two out-sphere mechanisms (or both simultaneously).

We'll give below schematic picture with brief analytic calculations for explanation of proposed approach.

### 2. Model of system

We assume, that we have condensed medium with reacting particles. In general form reacting particles can be molecules of medium (solvent) also.

Hamiltonian of the system has the form:

$$H^f = H_m^f + H_p^f + H_{int}^f + H_{rad} + H_{int}^{rad} \quad (1)$$

where  $H_m^f$  is Hamiltonian of condensed medium,  $H_p^f$  is Hamiltonian of particles,  $H_{int}^f$  is Hamiltonian of interaction of particles with medium,  $H_{rad}$  - Hamiltonian of electromagnetic radiation (of two and more sources),  $H_{int}^{rad}$  - Hamiltonian of interaction of radiation with particles in medium and with medium.

As it was shown in number of works, first three components in first part of the formula (1) can be transformed in frames of certain model approximations [1, 2] and formula (1) for adiabatic "v" electronic states of particles will have the form:

$$H^v = H_m + H_p^v + H_{int} + H_{rad} + H_{int}^{rad} \quad (2)$$

where  $H_p^v$  - Hamiltonian of particles with "v" electronic states.

### 3. Vibration spectrum of polarizable diatomic molecule in polar media

The first problem is calculation of the vibration spectra of particles, which should be dissociated. We'll calculate vibration spectra on an example of a diatomic particle in polar condensed media.

The shift of vibration levels of the molecules during their transition from gas phase to condensed one is explained in literature by action of Van der Waals forces. Models used in that case are based on Onzager-Betcher theory [3, 4], and doesn't take into account shift, provoked by fluctuation of medium polarization. As a rule, these models consider medium as structureless dielectric, and doesn't take into account effects of space dispersion and frequency dispersion of dielectric polarization of medium.





For simplicity we shall consider uncharged diatomic dipole-active impurity particle in polar medium. Hamiltonian of system may be written down as (for short we do not write a index "v");

$$H = H_m + H_p + H_{int} \tag{3}$$

Where  $H_m$  is Hamiltonian of medium;  $H_p$  is Hamiltonian of particle;  $H_{int}$  is Hamiltonian of interaction between them.

Interaction  $H_{int}$  can be divided into two components [5, 6]:

$$H_{int} = H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)} \tag{4}$$

Where  $H_{int}^{(1)}$  is interaction of impurity with average polarization of medium  $\langle P \rangle$  (the task of determination of  $\langle P \rangle$  we shall consider as quasi-static):

$$H_{int}^{(1)} = - \int \langle P(r) \rangle E_0(r) dr \tag{5}$$

and  $H_{int}^{(2)}$  is interaction of impurity with fluctuations of medium polarization:

$$H_{int}^{(2)} = - \int \delta P(r) E_0(r) dr \tag{6}$$

In formulae (5) and (6)  $E_0(r)$  is electric field intensity, induced by impurity in point  $r$ .

In frames of linear response theory the average value of medium polarization in point  $r$  in quasi-static approximation can be expressed by Green function (GF) of medium polarization operators  $P$ , which characterizes polar medium, and by intensity of electric field of impurity  $E(r)$ , which induces given average polarization of medium:

$$\langle P_i(r) \rangle = - \int G_{P_i, P_k}(r, r'; \omega \rightarrow 0) E_k(r) dr, \tag{7}$$

where  $G(r, r', \omega)$  is Fourier representation of temporal retarded GF of medium's polarization operators. Fourier representation of that GF can be expressed by way of complex dielectric permeability when  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon(k, k'; \omega \rightarrow 0)$ . Particularly, for homogeneous systems:

$$G_{pp}(k, \omega) = - \frac{1}{4\pi} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} \right), \tag{8}$$

In formula (5) it is assumed, that average polarization is equal to zero in absence of impurity. Expression analogous to  $E_0$ , where instead of gas phase dipole moment  $\mu_0(r)$  will be written dipole moment in medium  $\mu(r')$  can be used instead of  $E$ .

If impurity molecule is isotropic-polarized, then for dipole moment  $\mu$  can be used following expression:

$$\mu(r) = \mu_0(r) + \alpha(r) E(r) \tag{9}$$

where  $\alpha(r)$  is polarizability of the molecule;  $E$  is intensity of electric field, which affects impurity molecule from the part of medium.

The intensity of electric field  $E$  can be expressed through GF of scalar potential operators  $\varphi$ :

$$E_i(r) = \text{grad}_{r_i} \int dr' \text{grad}_{r'_k} G_{\varphi\varphi}(r, r'; \omega = 0) P_k^{\text{ex}}(r'), \tag{10}$$

Where  $P^{\text{ex}}$  is polarization of impurity particle, which equal to  $P^{\text{ex}}(r) = \mu \delta(r)$ , for approximation of point dipole.

If intramolecular vibrations of impurity are described in harmonic approximation with frequency  $\omega_s$  and equilibrium length  $Q_0 = 0$ , then consideration of interaction  $H_{int}^{(1)}$  will bring to change of the square of frequency and of equilibrium length of this vibration:

$$\Delta\omega^2 = \frac{1}{2} \frac{\partial E_0}{\partial Q} G_{pp} \frac{\partial E}{\partial Q}; \Delta Q = \frac{1}{4\omega_s} \left( \frac{\partial E_0}{\partial Q} G_{pp} E + E_0 G_{pp} \frac{\partial E}{\partial Q} \right), \tag{11}$$

where  $\Delta\omega$  is intramolecular frequency of the particle and  $\Delta Q$  is change of equilibrium length of vibration.

This change of the  $\Delta\omega^2$  may be sufficiently large quantity in some cases and endow real contribution in dissociation of a particle.

Let's rewrite Hamiltonian of the system in such form:

$$H = H_{ms} + H_{ps} + H_{int}^{(2)} + F_s \tag{12}$$

where  $H_{ps}$  is Hamiltonian of the particle in polar medium (with parameters  $\omega^2 - \Delta\omega^2$ ,  $Q - \Delta Q$ ) and  $F_s$  has the following form:



$$F_s = -\frac{1}{2} E^0 G_{pp} E. \tag{13}$$

Expanding the tensy of electric field  $E(r, Q)$  from the expression for  $H_{int}^{(2)}$  into series up to linear term we obtain:

$$H_{int} = -\int \delta P E_0(r, Q=0) dr - \int \delta P(r) U(r) Q dr; U(r) = \left. \frac{\partial E}{\partial Q} \right|_{Q=0} \tag{14}$$

The first component in the right side of expression results in the change of equilibrium polarization of medium, and second one - in the change of frequency spectrum of impurity and medium and oscillation damping of impurity.

Calculation method of frequency spectrum of the system, when the interaction of intra-molecular vibrations of impurity particle with fluctuations of medium polarization is taken into account was presented in work [2]. The expression for temperature GF of operators of normal coordinates of intra-molecular vibrations of diatomic dipole-active impurities was obtained in work [2]:

$$G_{QQ}(\omega_n) = \frac{1}{\omega_s^2 + \omega_n^2 - U(\omega_n)}, \quad \omega_n = 2\pi nKT, \tag{15}$$

$$n = 0; \pm 1; \pm 2, \dots,$$

where  $K$  is Boltzmann constant;  $T$  is Kelvin temperature, and renormalized interaction  $U(\omega_n)$  characterized effects of interaction of impurity with medium:

$$U(\omega_n) = \int \frac{\partial E_i(r)}{\partial Q} G_{sp' sp'}(r, r'; \omega_n) \frac{\partial E(r')}{\partial Q} dr dr'. \tag{16}$$

For Green's function  $G_{sp' sp'}$  we shall use factorization approximation according to space and time dispersion of dependence:

$$G_{sp' sp'}(r, r'; \omega_n) = G(r, r') f(\omega_n), \tag{17}$$

where  $f(\omega_n)$  is normalization function of frequency dispersion of medium.

Here we'll choose the model, where frequency dispersion of Green's function of medium's polarization operators has resonance character:

$$f(\omega_n) = -\frac{C}{8\pi} \frac{\Omega_r^2 + \gamma^2}{\omega_n} \left( \frac{1}{i\omega_n - \Omega_r + i\gamma} - \frac{1}{i\omega_n + \Omega_r + i\gamma} \right), \tag{18}$$

where  $C$ ,  $\Omega_r$  and  $\gamma$  are experimental parameters.

Equation for vibration spectrum of particle has form:

$$F(\omega) = -\omega^4 - 2i\gamma\omega^3 - (\Omega_r^2 + \omega_s^2 + \gamma^2)\omega^2 - 2i\omega_s\omega + \omega_s^2(\Omega_r^2 + \gamma^2)(1-k) = 0 \tag{19}$$

where  $k$  is parameter of coupling with medium.

Depending on correlation of parameters  $\omega_m$ ,  $\omega_s$ ,  $\gamma$  and  $k$  solutions of equation (19) describe vibrations with attenuation or pure attenuations. We'll cite solutions of equation (19) for most realistic model - when constraint force with medium is weak, when  $k \ll 1$ . In that case:

$$\omega_{1,2} = \omega_s \left[ 1 + k \frac{\Omega_r^2 + \gamma^2}{2} \frac{\omega_s^2 - \gamma^2 - \Omega_r^2}{(\omega_s^2 - \gamma^2 - \Omega_r^2)^2 + 4\gamma^2\omega_s^2} \right] - \frac{i\gamma\omega_s^2(\Omega_r^2 + \gamma^2)}{(\omega_s^2 - \gamma^2 - \Omega_r^2)^2 + 4\gamma^2\omega_s^2}, \tag{20}$$

$$\omega_{3,4} = \Omega_r \left[ 1 + k\omega_s^2 \frac{2(\Omega_r^2 + \gamma^2)(\Omega_r^2 - \gamma^2 - \omega_s^2)}{2\Omega_r^2[(\Omega_r^2 - \gamma^2 - \omega_s^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_r^2]} \right] - i\gamma \left[ 1 - \frac{k\omega_s^2(\Omega_r^2 + \gamma^2)}{(\Omega_r^2 - \gamma^2 - \omega_s^2)^2 + 4\gamma^2\Omega_r^2} \right].$$

It is obvious, from obtained expressions, that consideration of interaction  $U(\omega_n)$  brings to frequency shift and appearance of attenuation of these vibrations. It's easy to see that when  $\omega_n < \omega_s$  one of the proper frequencies of the system shifts aside high energies.

The calculations of vibration spectrum can be carried out in an analytical form for polyatomic particle also.



$$E_r^m = \frac{1}{2} \iint dr dr' \Delta E_\alpha(r) \Delta E_\beta(r') G_{\alpha\beta}^R(r' r'; \omega = 0) \quad (27)$$

The function  $f(\omega)$  can be determined from the experimental data on the frequency dependence of the dielectric constant of the system, considering different correlations between the Green functions and the medium's dielectric properties [7].

The integration with respect of  $\theta$  in eq. (22) is carried out in various ways. The simplest results are obtained for the case of strong coupling with the medium, when the integral can be calculated by the saddle-point method.

It must be noted that the expression in the angular brackets can also make allowance for such effects as ionic atmosphere fluctuation around the reactants (i.e. whatever can be described by vibrational degrees of freedom), in addition to the reactant vibrations.

For adiabatic processes it is essential to allow the interaction between the reactant electronic state and the vibrational degrees of freedom, which have been ignored so far. In particular, for limiting adiabatic processes, the allowance for additional low frequency relaxation degrees of freedom of the medium leads to the dependence of the pre-exponential factor in the rate constant expression on the characteristic relaxation time,  $\tau$  [5]

$$K \approx (A/\tau) \exp(-\beta E_a) \quad (28)$$

The Green function technique makes possible to analyze the kinetics of the elementary act of charge photo-transfer processes in detail.

According to the Lambert-Beer law, the optical density for absorption of electromagnetic radiation is

$$D = \chi d \quad (29)$$

where  $d$  is the thickness of the adsorbing layer and  $\chi$  is related to the extinction coefficient,  $\varepsilon$ , by the equation (29) [6-11]

$$\chi = \varepsilon_a c_a + \varepsilon_{ab} c_a c_b + \dots \quad (30)$$

where  $c_a$  is the concentration of particle a and  $\varepsilon$  are the extinction coefficients. The first term in eq. (30) describes light absorption by isolated particles, both with transition into an excited state and with charge transfer from one part of a particle to another. The second term characterizes light absorption by reactants, which leads to charge photo-transfer between reactants.

The result of microscopic calculation of the extinction coefficient in the more complicated second term is given below. As for the first term, the expression for  $\varepsilon_a$  can be easily obtained from the expression for

$\varepsilon_{ab}$ .

If the absorption at the frequency  $\omega_k$ , leading to a photo-transfer between  $n$  particles, occurs in the system with the volume  $V$ , then the extinction coefficient has the form

$$\varepsilon_n = (2\pi\hbar\omega_k/c)V^{n-1} \int_{C_0} d\theta e^{i\beta\hbar\omega_k} \left\langle e^{i\beta\hbar H_i} d_{fi}^{k\Lambda} e^{-i\beta\hbar H_f} d_{fi}^{k\Lambda} \right\rangle \quad (31)$$

where  $\Lambda$  is the absorbed photon polarization,  $H_i$  and  $H_f$  are initial- and final-state nuclear Hamiltonians of the system with no photons and  $d_{fi}^{k\Lambda}$  is the dipole matrix element projection on the photon polarization vector.

Comparing the latter expression with that of the rate constant of the dark  $n$ -particle reaction, we see, that the extinction coefficient can be derived from the rate constant of the dark reaction by the formal substitution in eq. (21)

$$L_n \rightarrow \sqrt{2\pi\hbar\omega_k/c} d_{fi}^{k\Lambda} \quad \Delta F \rightarrow \Delta F - \hbar\omega_k \quad (32)$$

If an exchange of heavy fragments does not occur during the charge transfer process, a medium can be represented by the linear approximation and a translational and rotational reactant motion can be represented by the classical approximation, then it is not difficult to obtain, for the extinction coefficient in the Condon's approximation,

$$\varepsilon_n = (2\pi\omega_k/3c) \int \prod_{i=2}^n d\rho \frac{\prod d\varphi_{i\alpha}}{\Omega_0} \Phi_i(\rho, \varphi) \frac{\beta}{i} \int_{C_0} d\theta \left\langle e^{i\beta\hbar[H_i(\rho, \varphi) + \hbar\omega_k]} d_{fi}^{k\Lambda} e^{-i\beta\hbar H_f(\rho, \varphi)} d_{fi}^{k\Lambda} \right\rangle \quad (33)$$



where  $\theta_i(\rho, \varphi)$  is the reactant distribution function,  $\rho$  and  $\varphi$  are the coordinates of the  $i$ -th particle, determining the position  $\rho$  and the orientation  $\varphi$  with respect to the first particle. The expression in the angular brackets includes contributions to the extinction coefficient, both of the intra-molecular vibration degrees of freedom of the reactants and the vibration degrees of freedom, describing ionic atmosphere fluctuations around the reactants.

While the expression in the angular brackets in formula (33) is computed, the harmonic approximation allows this function to be calculated precisely. In so doing we obtain the following expression for the extinction coefficient

$$\varepsilon_n = (2\pi\beta\omega_k/3ic \int_{i=2}^n d\rho_i \frac{\prod d\varphi_{i\alpha}}{\Omega_0} \Phi_i(\rho, \varphi) |d_{fi}(\rho, \varphi)|^2 \int_{C_\theta} d\theta \exp\{\beta\theta[\hbar\omega_k - \Delta J(\rho, \varphi)] - \Psi(\theta)\} \quad (34)$$

where  $\Delta J = \Delta F_m + \Delta J_v$ ;  $\Psi(\theta) = \Psi_m(\theta) + \Psi_v(\theta)$ ;  $\Delta J_v$  is the difference between the minimal vibration energies and the function  $\Psi_v(\theta)$  resembles the function  $\Psi_m(\theta)$  in structure. To make it simple we take its form for the case when there is no mixture of normal coordinates in the beginning and at the end of the reaction. In this case

$$\Psi_v(\theta) = \prod_i \left\{ \frac{2 \exp[\theta(x_i^f - x_i^i)] sh x_i^i}{[4sh^2[x_i^i(1-\theta) + x_i^{i\theta}] - (1-x_i^i/x_i^f)sh[2x_i^i(1-\theta)sh(2x_i^f\theta)]]^{1/2}} \right. \quad (35)$$

$$\left. \times \exp\left\{-\frac{x_i^f(Q_{i0}^f - Q_{i0}^i)^2}{x_i^f cthx_i^f(1-\theta) + x_i^i cthx_i^i\theta}\right\} \right\} \quad x_i^{i(f)} = \beta\hbar\omega_i^{(d)}/2$$

where  $\omega_i^i$  and  $\omega_i^f$  are the frequencies of vibrations in the initial and final states, and  $Q_{i0}^i$  and  $Q_{i0}^f$  are the equilibrium meanings of normal coordinates in the initial final states.

In the case of strong coupling with the medium, when the integral over  $\theta$  can be calculated by the saddle-point method,

$$\varepsilon_n = \frac{(2\pi)^{3/2} \beta\omega_k}{3c|\Psi_{\theta\theta}^*|^{1/2}} \int_{i=2}^n d\rho_i \frac{\prod d\varphi_{i\alpha}}{\Omega_0} \Phi_i(\rho, \varphi) |d_{fi}(\rho, \varphi)|^2 \exp\left\{\beta\theta^*[\hbar\omega_k - \Delta J(\rho, \varphi)] - \Psi(\theta^*)\right\}, \quad (36)$$

where the saddle-point  $\theta^*$  can be determined from the equation

$$\beta(\hbar\omega_k - \Delta J) - \Psi_\theta'(\theta) = 0 \quad (37)$$

The expression for the extinction coefficient related to the absorption by isolated particles can be easily obtained from eq. (36), if we omit the factor  $\Phi_i(\rho, \varphi)$ , and integrals  $\rho$ ,  $\varphi$  and the normalization factor  $\Omega_0$ .

### Discussion.

Toxicity of some complex particles may be connected with presence of some functional groups. The reconstruction of exactly these functional groups is necessary for change of toxic properties. Thereto at the first stage it is necessary to break certain chemical bonds.

As obtained results have shown, selection of polar solvent is enough sometimes for dissociation of the particles (see form. (11) and (19)). If in this case the dissociation of the particles will not take place at least the change of vibration frequency will occur, in the direction of frequency decrease as a rule. More effective method of particles destruction is concentration of vibration energy on certain chemical bonds of toxic molecules (nonequilibrium processes). Exposure to radiation of given frequency on the systems (formula (19)) is necessary for this. Transfer of the particles in electron-excited state in which the particle dissociates is also effective method. Extinction coefficient for these processes has the form (36).

Products obtained during destruction may recombine or take part in chemical processes thermally with other particles. To ensure passing of purposeful chemical processes probably is necessary to provide destruction of other molecules. Fragments of dissociated toxic molecule will interact with fragments of these molecules. Meanwhile it is necessary to influence the system by at least two sources of radiation.

The most interesting case is when can be realized photo-synthesis of new particles from fragments of disrupted toxic molecule with fragments of other particles. Meanwhile it is necessary to use one more radiation source, which will ensure photosynthesis. Processes of direct out-sphere photosynthesis of new



complex particles are described by formula (35), synthesis processes via electron-excited particles appropriately by expression  $\epsilon_a$  (formula (30)).

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. *Dogonadze R.R., Marsagishvili T.A.* Methods of quantum field theory in electrodynamics of olvation. In: The chemical physics of solvation, Part A, chap. 2. Ed.: R.Dogonadze et al, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 39 – 76
2. *Dogonadze R.R., Marsagishvili T.A.* Quantum theory of electronic and vibrational spectra of impurity molecules in polar media In: The chemical physics of solvation, Part B, chap. 5, Ed.: R.Dogonadze et al, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 189 – 222
3. *Onsager L.* J.Amer.Chem.Soc. 1936, V.58, P.1485
4. *Buckingham A.* Proc.R.Soc. 1956, V. A 238, p.235
5. *Zaqaraya M.G., Marsagishvili T.A., Khoshtaria D.E.* Elementary processes in condensed media (in Russian). “Mecniereba”, Tbilisi, 1989, 260 p
6. *Marsagishvili T.A., Machavariani M.N.* Free energies of the polyatomic polarizable dipole-active particles in polar media, Phys.Stat. Sol. (b), 1989, V. 154, p. 97-104
7. *Platzman P.M., Wolff P.A.* Waves and interactions in solid state plasmas. 1973. Academic press, N.Y. –London
8. *Khoshtariya D.E., Kjaer A.M., Marsagishvili T.A., Ulstrup J.* Absorption band shape analysis for photoinduced intermolecular electron transfer in solution. Application to a new near-infrared transition between free hexacyanoferrate (II) and Hexacyanoferrate (III). J. Phys. Chem., 1991, v.95, p.8797 – 8804
9. *Marsagishvili T.A.* Heterogeneous process of charge transfer and phototransfer with participation of dipole particles. J. Electroanal. Chem. 1998, v. 450, p. 47-53.
10. *Marsagishvili T.A.* Kinetics of the elementary act of the processes of a charge transfer and phototransfer in irregular condensed systems (in Russian). In: Chemistry and Chemical technology, ed.: G.G.Gvelesiani and G.V.Tsitsishvili, “Mecniereba”, Tbilisi, 2001, p. 191-209
11. *Marsagishvili T.* Kinetics of an Elementary Charge Transfer Act Involving Polyatomic Dipole Polarizable Species: A Spectroscopic Study. Russ. J. of Electrochemistry, 2003, v. 39, p.21.

**ტომისიური ნაერთების ბადაყმანა არატომისიურში ლაზერული ბამოსნივების ბამოყმანა**

თამაზ მარსაგიშვილი, მ. მაჭავარიანი, გიორგი ტატიშვილი  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
რეკიზუმი

სამუშაოში შეთავაზებულია ლაზერული ბამოსნივების საშუალებით ქიმიური ნაერთების ლაზერული დესტრუქციის პროცესის თეორიული მოდელი. ერთიანი კვანტურ-მექანიკური მიდგომის ფარგლებში წარმოდგენილია მოდელები არარეგულარულ კონდენსირებულ გარემოში მოლეკულის რხევითი სპექტრისა და ნაწილაკების შორის ელექტრონის გადატანისა და ფოტოგადატანის პროცესების კინეტიკური პარამეტრების გათვლისათვის. მიღებული ანალიზური შედეგების საფუძველზე შეთავაზებულია მოლეკულაში ატომების ვალენტური რხევების სინშირული სპექტრის გათვლა და ლაზერული ბამოსნივების საშუალებით შესაბამისი ქიმიური ბმების გახლეჩა. მიღებული რადიკალები შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვა არატოქსიკური ქიმიური ნაერთების შესაქმნელად, ასევე ლაზერული ბამოსნივების გამოყენებით.

**КОНВЕРСИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕТОКСИЧЕСКИЕ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Т.А.Марсагишвили, М.Н.Магавариани, Г.Д.Татишвили  
Институт неорганической химии и электрохимии им. Рафиели Агладзе

**РЕЗИОМЕ**

В работе предложена теоретическая модель процесса лазерной деструкции химических соединений с помощью лазерного излучения. В рамках единого квантово-механического подхода представлены модели для расчета колебательного спектра молекулы в нерегулярной конденсированной среде и для кинетических параметров процесса переноса и фотопереноса электрона между частицами. На основе полученных аналитических результатов предложено рассчитывать спектр частот для валентных колебаний атомов в молекуле и с помощью лазерного излучения разрывать соответствующие химические связи. Полученные радикалы могут быть использованы для создания иных, нетоксичных химических соединений, в частности, тоже с использованием лазерного излучения.

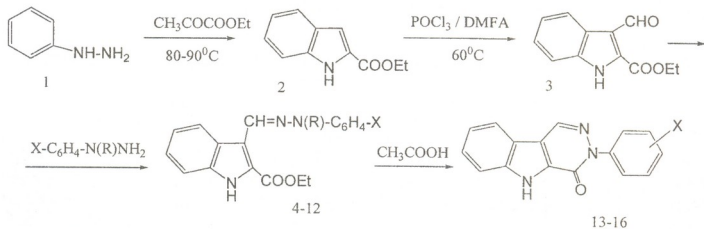
**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ 3-АРИЛПРОИЗВОДНЫХ  
4-ОКСО-3Н,5Н-ПИРИДАЗИНО[4,5-В]ИНДОЛА**

Ш.А.Самсония, А.З.Калатоцишвили, И.Ш.Чикваидзе, Даниел Штольц\*, Ули Кацмайер\*  
*Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили,  
 Прос. И. Чавчавадзе 3, 0179-Тбилиси, Грузия, e-mail: shotasamsonia@yahoo.de*  
*\*Саарбрукенский университет,  
 6604-Саарбрукен, Германия, e-mail: u.kazmaier@mx.uni-saarland.de*

Единая ароматическая система изомерных пиридазиноиндолов, содержащая три атома азота в различных позициях и их производные, давно привлекли пристальное внимание исследователей. Это связано с тем, что трициклическая система пиридазиноиндола является аза аналогом различных карболинов, составляющих основу многих природных алкалоидов и синтетических производных, обладающих высокой физиологической активностью [1,2].

В ряду производных изомерных пиридазиноиндолов найдены вещества, проявляющие антиопухолевую [3], антигипертензивную [4], противовоспалительную [5], гипнотическую и антиконвульсивную [6] активность, способность воздействия против болезней Альцгеймера, паркинсона и синдрома даунизма [7]. Эти вещества, как правило, содержат функциональные группы, способные обеспечивать взаимодействие с биомолекулами.

Настоящая работа проведена с целью синтеза новых 3-арил-4-оксо-3Н,5Н-пиридазино[4,5-б]-индолов, с заместителями в арильном фрагменте. Для введения заместителей применяли p-Cl-, p-Br-, o-NO<sub>2</sub>-, m-NO<sub>2</sub>-, p-NO<sub>2</sub>-производные ацетофенона и 4-ацетилдифенила. Синтезы проведены по схеме:



4,11 R=H; 12 R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4,13 X=p-Cl; 5,14 X= p-Br; 6,15 X=p-CH<sub>3</sub>; 7,16 X=p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
 8 X=p-NO<sub>2</sub>; 9 X=o-NO<sub>2</sub>; 10 X=m-NO<sub>2</sub>; 11 X=o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 12 X=H

Ключевое соединение этой схемы – 2-этоксикарбонилиндол (2) – синтезировано в одну стадию, нагреванием смеси фенилгидразина (1) и этилового эфира пировиноградной кислоты в эфирах полифосфорной кислоты (ЭПФК) при 80-90°C в течение 0,5 часа. Выход количественный. Индолизация соответствующего фенилгидразина в лед. CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> идет с выходом 58% [8,9].

Основной промежуточный продукт этой схемы – 2-этоксикарбонил-3-формилиндол (3) синтезирован формилированием 2-этоксикарбонилиндола (2) по Вильсмайеру-Хааку [10]. С целью упрощения процесса реакцию проводили без предварительного приготовления формирующего комплекса. Продукт выделяют обычным методом [10]. Выход 95%. 3-формил-2-этоксикарбонилиндол (3) легко конденсируется с арилгидразинами. Выходы 84% и выше.

Замыкание пиридазинового кольца осуществлено кипячением арилгидразонов в ледяной уксусной кислоте [11].

Строение полученных соединений установлены на основе данных ИК-, УФ-, Масс- и <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектров. Молекулярные массы синтезированных соединений, определенные масс-спектрометрически, соответствуют расчетным, а характер дальнейшей фрагментации молекулярных ионов, не противоречит предлагаемым структурам.



**Экспериментальная часть.** Контроль за ходом реакций и чистотой соединений вели на пластинках с закрепленным слоем силифола UV-254. ИК-спектры сняты на приборе "THERMO NICOLET", AVATAR 370, УФ-спектры – на спектрофотометре Spexord-UV в этиловом спирте. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на спектрофотометре "BRUKER-400", внутренний стандарт – ТМС. Точность измерения химических сдвигов  $\pm 0.01$  м.д., констант спин-спинового взаимодействия  $\pm 0.1$  Гц. Масс-спектры сняты на хроматомаасс-спектрометре высокого разрешения "MAT 95 v. Finnegan".

**2-Этоксикарбонил-3-формил-1Н-индол (3).** К охлажденному до  $-5^{\circ}\text{C}$  раствору 0.8 г (4,2 ммоль) 2-этоксикарбонил-1Н-индола (2) в 20 мл диметилформамида при перемешивании медленно прибавляют 2.6 г (17 ммоль) хлорокси фосфора. Смесь нагревают до  $65^{\circ}\text{C}$  и перемешивают 3 ч при  $60-70^{\circ}\text{C}$ . Охлаждают, разбавляют 100 мл ледяной воды, доводят рН до 12 и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до рН 7, сушат и перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают 0.86 г (94 %).  $T_{\text{пл}}$   $189-190^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным  $189^{\circ}\text{C}$  [12]).

**п-Хлорфенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индол(4).** Раствор 0.8 г (3.6 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты при энергичном перемешивании добавляют раствор 1.96 г (1,1 ммоль) гидрохлорида п-хлорфенилгидразина в 100 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при  $70^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают на фильтре до нейтральной реакции и сушат. Очищают переосаждением из спирта водой. Получают 1.18 г (94%) соединения 4.  $T_{\text{пл}}$   $231-233^{\circ}\text{C}$ ,  $R_f$  0.6 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр в гексахлорбутадиене (НСВД),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3385; 3317 (NH), 2920-3020 (СН-аром.), 1673 (C=O), 1632 (C=N). УФ-спектр(ацетон),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм(lge): 224,0(0,62), 270,0(0,65), 313,0(1,66), 368,0(3,08), 394,0 (3,12). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., J(KC CB): 11,88 (с, 1H); 10,52 (с, 1H); 8,88 (с, 1H); 8,42 (д, J=8,0 Гц, 1H); 7,49(д, J=8,0 Гц, 1H); 7,35(т, J=8,0 Гц, 1H); 7,29 (д, J=8,5 Гц, 2H); 7,22(т, J=8,0 Гц, 1H); 7,09 (д, J=8,5 Гц, 2H); 4,42 (к, J=7,0 Гц, 2H); 1,41 (т, J=7,0 Гц, 3H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 161,14; 144,36; 136,71; 134,82; 128,99; 128,48; 125,58; 124,37; 124,10; 123,75 121,53; 121,22; 117,66; 113,10 112,62; 60,72; 14,33. Найдено:  $M^+$  343,0922/341,0893.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . Вычислено: M 341,7963.

**п-Бромфенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (5).** Раствор 0.4г (1.84 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты при энергичном перемешивании прибавляют раствор 0.55г (2.5 ммоль) гидрохлорида п-бромфенилгидразина в 100 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 1 ч при  $60^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции, сушат. Очищают переосаждением из спиртового раствора водой. Получают 0.68 г (95%) соединения 5.  $T_{\text{пл}}$   $224-226^{\circ}\text{C}$ ,  $R_f$  0.6 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр, (НСВД),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3390; 3310 (NH), 2920-3005 (СН-аром.), 1674 (C=O), 1630(C=N). УФ-спектр(ацетон),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lge): 212,0(0,52), 229,0(0,54), 314,0 (1,67), 327,0(2,06), 368,0 (3,38), 394,0(3,10). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д., J(KCCB): 11,88 (с, 1H); 10,53 (с, 1H); 8,88 (с, 1H); 8,41 (д, J=8,0Гц, 1H); 7,49 (д, J=8,0Гц, 1H); 7,40 (д, J=8,5Гц, 2H); 7,35 (т, J=8,0Гц, 1H); 7,22 (т, J= 8,0Гц, 1H); 7,04 (д, J=8,5 Гц, 2H); 4,41 (к, J=7,0Гц, 2H); 1,41 (т, J=7,0Гц, 3H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 161,14; 144,73; 136,71; 134,92; 131,82; 125,58; 124,39; 124,10; 123,75 121,24; 117,66; 113,63 112,63; 109,07; 60,72; 14,33. Найдено:  $M^+$  387,0428/385,0420.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$ . Вычислено: M 386,3433.

**п-Толлилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (6).** Раствор 0.8 г (3.6 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1.04 г (6.5 ммоль) гидрохлорида п-толилгидразина в 150 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 1 ч при  $60^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 1.1 г (93%) соединения 6.  $T_{\text{пл}}$   $158-160^{\circ}\text{C}$ ,  $R_f$  0.8 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр, (НСВД),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3410; 3309 (NH), 2870-3005 (СН-аром.), 1674 (C=O), 1630(C=N). УФ-спектр (ацетон),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lge): 217,0 (0,48), 270,0(0,58), 327,0(1,63), 389,0 (1,43). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д., J(KCCB): 11,79 (с, 1H); 10,27 (с, 1H); 8,74 (с, 1H); 8,45 (д, J=8,0 Гц, 1H); 7,48 (д, J=8,0 Гц, 1H); 7,35 (т, J=8,0 Гц, 1H); 7,22 (д, J=8,5 Гц, 2H); 7,04 (д, J=8,5 Гц, 2H); 6,86 (т, J=8,0 Гц, 1H); 4,41 (к, J=7,0 Гц, 2H); 2,23 (с, 3H); 1,41 (т, J=7,0 Гц, 3H). Найдено:  $M^+$  321,1485.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено: M 321,3780.

**Дифенил-4-ил-гидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (7).** Раствор 1 г (4.6 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1.02 г (4.6 ммоль) гидрохлорида дифенил-4-ил-гидразина. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при  $60-70^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 1.69 г (96%) соединения 7.  $T_{\text{пл}}$



166-168°C. R<sub>f</sub> 0,4 (бензол). ИК-спектр, (КВР), ν, см<sup>-1</sup>: 3331, 3139 (NH), 2972-3062 (CH-аром.), 1676 (C=O), 1610(C=N). УФ-спектр, (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lgε): 206,0 (3,26), 234,0 (1,77), 307,0 (1,61), 403,0 (1,83). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д., J (KCCB): 11,89 (с, 1H), 10,58 (с, 1H), 8,86 (с, 1H), 8,54 (шс, 1H), 7,62 (м, 4H), 7,52 (шс, 1H), 7,36-7,41(м, 3H), 7,22-7,27 (м, 4H), 4,43 (м, 2H), 1,43 (м, J=7,0 Гц, 3H). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 161,1; 144,8; 140,2; 136,7; 134,4; 130,0; 128,7; 127,4; 125,9; 125,5; 124,1; 123,9; 121,1; 117,9; 112,5; 112,1; 60,6; 14,3. Найдено: M<sup>+</sup> 383,1665. C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: M 383,4491.

**п-Нитрофенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (8).** Раствор 0,6 г (2,7 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1,22 г (8,9 ммоль) п-бромфенилгидразина в 100 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при 60-70°C. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок темно-красного цвета отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 0,88 г (96%) соединения 8. Кристаллы красного цвета. T<sub>пл</sub> 282-283°C, R<sub>f</sub> 0,5 (бензол-эфир, 1:2). ИК-спектр (НСВД), ν, см<sup>-1</sup>: 3301; 3255 (NH), 2860-2970 (CH-аром.), 1674 (C=O), 1620 (C=N), 1550, 1388(NO<sub>2</sub>). УФ-спектр (ацетон), нм λ<sub>max</sub>, (lgε): 256(0,241), 326(0,175), 427(0,894). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д., J (KCCB): 12,09 (с, 1H), 11,37 (с, 1H), 8,98 (с, 1H), 8,43 (д, J=8,0 Гц, 1H), 8,18 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,53 (д, J=8,0 Гц, 1H), 7,38 (д.д J=7,50 Гц, 1H), 7,27 (д.д J=7,50 Гц, 1H), 7,18 (м, 2H), 4,43 (к, J=7,0 2H), 1,42 (м, J=7,0 Гц, 3H). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 160,9; 150,4; 139,1; 137,9; 136,5; 126,2; 125,7; 125,6; 123,9; 123,5; 121,6; 116,4; 112,7; 110,9; 60,8; 14,2. Найдено: M<sup>+</sup> 352,1176. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено: M 352,3472.

**о-Нитрофенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (9).** Раствор 0,6 г (2,7 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1,22 г (8,9 ммоль) гидрохлорида п-бромфенилгидразина в 100 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при 60-70°C. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок темно-красного цвета отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 0,84 г (87%) соединения 9. Кристаллы красного цвета. T<sub>пл</sub> 265-266°C, R<sub>f</sub> 0,7 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр(НСВД), ν, см<sup>-1</sup>: 3395; 3309; (NH), 2854; 2923; 2985 (CH-аром.), 1674 (C=O), 1622 (C=N), 1573, 1380 (NO<sub>2</sub>). УФ-спектр (ацетон), нм λ<sub>max</sub>, (lgε): 2716(0,69), 325(0,138), 358(0,169), 457(1,22).

**м-Нитрофенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (10).** Раствор 0,6 г (2,7 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1,22 г (8,9 ммоль) гидрохлорида п-бромфенилгидразина в 100 мл воды. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при 60-70°C. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок темно-красного цвета отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этанола. Получают 0,81г (84%) соединения 10. Кристаллы красного цвета. T<sub>пл</sub> 232-234°C, R<sub>f</sub> 0,6 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр (НСВД), ν, см<sup>-1</sup>: 3390; 3317; (NH), 2861; 2923; 2970 (CH-аром.), 1674 (C=O), 1612 (C=N), 1527, 1342 (NO<sub>2</sub>). УФ-спектр (ацетон), нм λ<sub>max</sub>, (lgε): 271 (0,56), 325(0,145), 368(2,297), 377(2,29).

**Дифенил-2-ил-гидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (11).** Раствор 1 г (4,6 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 1,02 г (4,6 ммоль) гидрохлорида дифенил-2-ил-гидразина. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при 60-70°C. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 1,72 г (98%) соединения 11. T<sub>пл</sub> 218-220°C. R<sub>f</sub> 0,5 (бензол). ИК-спектр (НСВД), ν, см<sup>-1</sup>: 3324, 3293 (NH), 2872-2962 (CH-аром.), 1689 (C=O), 1621(C=N). УФ-спектр (ацетон), λ<sub>max</sub>, нм (lgε): 270(0,66), 317(1,84), 327(2,37), 368(3,18), 398(3,21). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д., J (KCCB): 11,82 (с, 1H), 9,31 (с, 1H), 7,78 (с, 1H), 8,41 (д, J=8,0 Гц, 1H), 7,6 (д, J=8,0 Гц, 1H), 7,49 (м, 5H), 7,33-7,40(м, 3H), 7,22 (д.д J=7,50 Гц, 1H), 7,11 (д, J=7,0 Гц, 1H), 6,89 (д.д J=7,50 Гц, 1H), 4,43 (к, J=7,0 Гц, 2H), 1,43 (м, J=7,0 Гц, 3H). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 160,9; 142,0; 138,8; 136,6; 135,7; 130,6; 128,9; 128,6; 128,5; 126,9; 125,9; 125,4; 124,1; 124,0; 123,7; 121,0; 119,2; 117,9; 113,1; 112,5; 60,5; 14,2. Найдено: M<sup>+</sup> 383,1630. C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: M 383,4491.

**Н-Бензилфенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (12).** Раствор 0,5 г (2,3 ммоль) 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (3) в 50 мл этилового спирта подкисленному 1 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 0,83 г (3,8 ммоль) гидрохлорида N-бензилфенилгидразина. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при 60-70°C. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Получают 0,89 г (98%) соединения 12. Кристаллы желтого цвета, T<sub>пл</sub> 204-206°C. R<sub>f</sub> 0,7 (бензол-эфир, 5:1). ИК-спектр (НСВД), ν, см<sup>-1</sup>: 3324 (NH), 2872-2990 (CH-аром.), 1666 (C=O), 1620(C=N). УФ-спектр (ацетон), λ<sub>max</sub>, нм (lgε): 231(0,48), 270(0,58),



317(1,54), 327(2,08), 368(3,13), 391 (3,03). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д., J (KCCCB): 11,85 (с, 1H); 8,52 (д, J=8,0 Гц, 1H); 8,44 (с, 1H); 7,48 (д, J=8,0 Гц, 1H); 7,43 (д, J=8,0 Гц, 2H); 7,35-7,39(м, 5H); 7,24-7,28(м, 4H); 6,93 (д,д J=7,0 Гц, 1H); 5,32 (с, 2H); 4,21 (к, J=7,0 Гц, 2H); 1,13 (м, J=7,0 Гц, 3H). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 161,1; 147,3; 136,7; 135,8; 130,7; 129,2; 128,6; 126,8; 125,9; 125,4; 124,4; 123,8; 121,1; 119,9; 117,7 113,9; 112,5; 60,5; 48,8; 13,9. Найдено: М<sup>+</sup>397,1811. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: М 383,4810.

**4-Оксо-3-(п-хлорфенил)-3Н,5Н-пиридазино[4,5-б]индол(13).** Суспендируют 0.18 г (0.52 ммоль) п-хлорфенилгидразона 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (4) в 30 мл уксусной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Получают 0.09 г (64%) соединения 13. Т<sub>пл</sub> 251-253°C, R<sub>f</sub> 0.5 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр (HCBDD), ν, см<sup>-1</sup>: 3155 (NH), 2945-3082 (CH-аром.), 1659 (C=O), 1630(C=N). УФ-спектр (ацетон), λ<sub>max</sub>, (Ige): 266,0 (0,48), 324,0 (0,157).

**4-Оксо-3-(п-бромфенил)-3Н,5Н-пиридазино[4,5-б]индол(14).** Суспендируют 0.2г (0.5 ммоль) п-бромфенилгидразона 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (5) в 30 мл уксусной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Получают 0.1 г (60%) соединения 14. Т<sub>пл</sub> 240-242°C, R<sub>f</sub> 0.4 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр (HCBDD), ν, см<sup>-1</sup>: 3155 (NH), 2945-3090 (CH-аром.), 1651 (C=O), 1630(C=N). УФ-спектр (ацетон), λ<sub>max</sub>, (Ige): 266,0 (0,63), 324,0 (0,199).

**4-Оксо-3-(п-толил)-3Н,5Н-пиридазино[4,5-б]индол(15).** Суспендируют 0.2 г (0.6 ммоль) п-толилгидразона 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (6) в 30 мл уксусной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Получают 0.13 г (75%) соединения 15. Т<sub>пл</sub> 301-302°C. R<sub>f</sub> 0.6 (бензол-эфир, 2:1). ИК-спектр (HCBDD), ν, см<sup>-1</sup>: 3117 (NH), 2945-3090 (CH-аром.), 1643 (C=O), 1620 (C=N). УФ-спектр (ацетон), λ<sub>max</sub>, (Ige): 327,0 (1,02).

**4-Оксо-3-(дифенил-4-ил)-3Н,5Н-пиридазино[4,5-б]индол(16).** Смесь 0.8 г (2 ммоль) дифенил-4-ил-гидразона 2-этоксикарбонил-3-формил-1Н-индола (7) и 8 г полифосфорной кислоты (ПФК) нагревают до 90°C и перемешивают в течение 30 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и тонкой струей выливают в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают перекристаллизацией из бензола. Получают 0.65 г (93%) соединения 16. Т<sub>пл</sub> 325°C (с разл.), R<sub>f</sub> 0.3 (бензол-эфир, 4:1). ИК-спектр, (Этанол), λ<sub>max</sub>, (Ige): 204,0 (NH), 3139 (N=CH), 2974-3082 (CH-аром.), 1651 (C=O), 1630(C=N). УФ-спектр, (Этанол), λ<sub>max</sub>, (Ige): 204,0 (1,16), 231,0 (0,88), 267,0 (1,08). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д., J (KCCCB): 11,87 (с, 1H), 8,88 (с, 1H), 8,17 (д, J=9,0 Гц, 2H), 7,76-7,65(м, 12H), 7,48-7,39(м, 5H); 7,38 (д, J=9,0 Гц, 2H). 133,49; 131,62; 128,63; 128,48; 127,29; 127,24; 126,73; 126,50; 126,421; 126,18; 121,27 121,10; 120,56; 116,67; 112,86. Найдено: М<sup>+</sup>337,1223. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено: М 337,3806.

Данный проект осуществлен при финансовой поддержке национального научного фонда Грузии (*Grant № GNSF/STO7/4-181*). Любая мысль, изложенная в данной публикации принадлежит авторам. Выражаем благодарность службе академического обмена Германии (DAAD) за поддержку сотрудничества и программы обмена между Тбилисским государственным университетом им. Ивана Джавахишвили и университетом Заарланда (Германия).

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия, под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Москва: Химия, 1985, т. 8, с. 751
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства, Москва: Медицина 1984, т. 1-2.
3. El-Kashef H., Farghaly A.H., Floriani S., Haider N., Wobus A. Molecules, 2004, p. 849-859.
4. Monge A., Aldana I., Alvarez T. and etc. Eur. J. Med. Chem., 1991, vol. 26, p. 655-658.
5. Nanika-Namirska p., Ozdawska Z. Acta. Pol. Pharm.1972, vol.29, №1, p. 13-16. Chem. Abstr. 1972, vol.77, ref. 101501.
6. Evanno Y., Dubois L., Servin M. and etc. PCT Int. Appl: WO9906406, AI 19990211, 43 p.
7. Sabb A. M. PCT Int. Appl: US 5756501, AI 19980526, 10 p.

8. *Суворов Н.Н., Мамаев В.П., Родионов В.М.* Реакции и методы исследования органических соединений. Москва, 1959, т. 9, с.7-154.
9. *Elks J., Elliott D., Hems B. J.* Chem. Soc., 1944, p. 624.
10. Синтезы органических препаратов. Москва: ИЛ, 1949, сб. 11.
11. *Gogritchiani E.O., Katsadze E.A., Samsoniya Sh.A.* Georg. Engineer. News, 2003, №3, p.133-136.
12. *Snyder H.R., Swaminathan S., Sims H. A. J.* Am. Chem. Soc., 1952, vol.74, № 20, p. 5110-5113.

**3-აროილ-4-(ოქსო)-3H,5H-პირიდაზინო-6(1H)-[4,5-b]ინდოლის ზოგადი ნაწარმის სინთეზი**

შოთა სამსონია, აკაკი კალათოზიშვილი, იოსებ ჩიკვაიძე, დანიელ შტოლცი\*, ული კაცმაიერი\*  
 ფ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*საარლანდის უნივერსიტეტი (გერმანია)

**რეზიუმე**

შემუშავებულია 3-აროილ-4-ოქსო-3H,5H-პირიდაზინო-[4,5-b]ინდოლების სინთეზის ზოგადი მეთოდი. სასარგებლო თვისებების მქონე ახალი ნაერთების გამოვლენის მიზნით სინთეზირებულია სამი აზოტის ატომის შემცველი ჰეტეროციკლის – 3H,5H-პირიდაზინო-[4,5-b]ინდოლის 3-აროილ-4-ოქსო-წარმოებულები. სინთეზის საკანონო ნაერთად შერჩეულია 3-ფორმილ-2-ეთოქსიკარბონილინდოლი. მის საფუძველზე მიღებულია შესაბამისი არილჰიდრაზონები, რომლებიც ჰიდრაზონულ ფრაგმენტში შეიცავენ Cl-, Br-, NO<sub>2</sub> მორე ფენილისა და ბენზილის ჯგუფებს. ამ არილჰიდრაზონების ციკლიზაციისათვის შერჩეულია ოპტიმალური პირობები: დუღილი ყინულოვან ძმარმჟავაში 1-3 საათის განმავლობაში.

**SYNTHESES OF SOME NEW 3-ARYL DERIVATIVES OF 3-ARYL-4-OXO-3H,5H-PYRIDAZINO[4,5-b]INDOLES**

Shota A. Samsoniya, Akaki Z. Kalatozishvili, Ioseb Sh. Chikvaidze, Daniel Stolz\*, Uli Kazmaier\*  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*  
 \*University of Saarlandes (Germany)

**SUMMARY**

The general method of syntheses of 3-aryl-4-oxo-3H,5H-pyridazino[4,5-b]indoles has been studied. In order to detect new compounds with beneficial properties, new 3-aryl-4-oxo derivatives of 3H,5H-pyridazino[4,5-b]indoles which are heterocycles with three nitrogen atoms and azaanalogue of β-carbonyl have been synthesized. 2-Ethoxycarbonylindole has been selected as a key compound for the syntheses. Cl-, Br-, NO<sub>2</sub> groups of the second phenyl and benzyl are contained in the hydrazone fragment of the phenyl core. The optimum conditions, boiling in icy acetic acid during 1-3 hours, have been chosen for cyclization of these arylhydrazones.

The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grant #GNSF/ST07/4-181). Any idea in this publication is possessed by the author and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself. We also want to thank the Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) for supporting the partnership and the exchange program between the Ivane Javakhishvili Tbilisi State University and Saarland University.

**СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛАЗОПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ N-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛИНДОЛОВ**

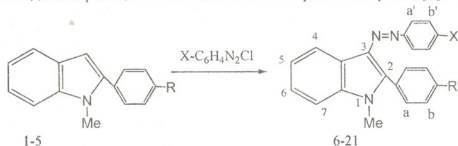
И.Ш.Чиквадзе, Ш.А.Самсония, Н.Л.Таргамадзе, Н.Ш.Самсония, Д.О.Каджришвили  
 Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили,  
 Прос. И. Чавчавадзе 3, 0179-Тбилиси, Грузия, e-mail: shotasamsonia@yahoo.de

Реакции с участием diazосоединений, в частности, азосочетания имеют большое значение в органическом синтезе. На них основаны различные стадии методов синтеза многих гетероциклов. Катион арилдиазония относится к числу слабых электрофилов, и поэтому часто применяется с целью оценки реакционной способности, а также, селективного введения арилазо-группы в заранее определенные положения многоцентровых субстратов. Эти реакции имеют большое значение и в крупнотоннажном производстве азокрасителей, а также азокрасителей специального назначения.

В ряду индольных азосоединений обнаружены вещества, имеющие бактерицидные, противовоспалительные и др. полезные свойства [1].

Известно, что производные индола и 2-фенилиндола в реакцию азосочетания с солями арилдиазония в слабощелочной и нейтральной средах вступают β-положениями пиррольных ядер [2-6].

Нами исследована реакция азосочетания синтезированных ранее [7] N-метил-2-ариллиндолов.



1, 6-9 R=H; 2, 10-14 R=Br; 3, 15-18 R=OMe; 4, 19-21 R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 5 R=NO<sub>2</sub>;  
 6, 10, 15 X=H; 7, 11, 16, 19 X=Cl; 8, 12, 17 X=Br; 9, 13, 18, 20, X=NO<sub>2</sub>; 14, 21 X=COOMe

В качестве электрофильных реагентов использованы катионы некоторых пара замещенных производных фенилдиазония, содержащие Cl, Br, COOCH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> группы. При этом, выясняли характер и степень влияния заместителей субстрата на процесс азосочетания.

Реакции проводили в нейтральной среде, в условиях 0-5<sup>o</sup>C. Азосочетание с ариллиндоломи 1-4 протекает однозначно. Соответствующие арилазопроизводные 6-21 получены с выходами 80-97%.

Оказалось, что электронодонорная N-метильная группа мало влияет на ход реакций, хотя способствует увеличению устойчивости субстрата, соответственно, продуктов реакции и, как следствие, выходов, по сравнению с N-незамещенными аналогами [6]. Большее влияние оказывает заместитель фенильной группы – как и следовало ожидать, N-метил-2-п-нитрофенилindoл (5) в эту реакцию не вступает, что по-видимому обусловлено мощным акцепторным влиянием п-нитрофенильного кольца. Заместитель диазониевого фенильного кольца также мало влияет на течение этой реакции.

Физико-химические и спектральные характеристики азосоединений 6-21 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические и спектральные характеристики азосоединений 6-21

N соед.	Тпл.; °C, R <sub>f</sub>	Выход, %;	Ик-спектр**, ν, см <sup>-1</sup>	Уф-спектр, λ <sub>макс</sub> , нм, (lgε)	1H ЯМР спектр		Брутто формула, M <sup>+</sup>
					δ м.д. (растворитель)	J, Гц	
1	2	3	4	5	7	6	8
6	147-148 0,37 <sup>a</sup>	80	3054(CH-аром); 2936 (NCH <sub>3</sub> ); 1533(N=N)	203(4,49) 238(4,31) 289(4,25) 384(4,34)	8,55 (4H, дл); 7,38 (5H, лт); 7,41 (6H, дт); 7,76 (7H, дл); 7,65-7,77 (PhH, м); 3,84 (NCH <sub>3</sub> , s); (CDCl <sub>3</sub> )	J <sub>45</sub> =8,4; J <sub>а</sub> =1,36	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>  311
7	173-174 0,55 <sup>b</sup>	95	3055(CH-аром); 2932 (NCH <sub>3</sub> ); 1527(N=N)	206(4,32) 238(4,07) 290(4,10) 384(4,12)	8,50 (4H, л); 7,33 (5H, т); 7,39 (6H, т); 7,65-7,69 (7H, PhH, м); 7,53(aH, л); 7,18 (bH, л); 3,89 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>6</sub> =7,5; J <sub>ab</sub> =8,4; J <sub>а</sub> =1,76	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> Cl  347/345

8	159-160 0,4 <sup>a</sup>	85	3055(CH-არომ); 2924 (NCH <sub>3</sub> ); 1527(N=N)	206(4,07) 242(3,90) 295(3,83) 395(4,09)	8,51 (4H,ლთ); 7,35 (5H, ლტ); 7,42 (6H, ლტ); 7,75 (a'H, ღ); 7,59-7,68 (7H, b'H, PhH, m); 3,83 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =7,7; J <sub>ab</sub> =8,4; J <sub>w</sub> =1,32	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> Br 391/389
9	229-230 0,45 <sup>b</sup>	96	3055(CH-არომ); 2931 (NCH <sub>3</sub> ); 1585(N=N); 1512,1320(NO <sub>2</sub> );	201(4,05) 290(4,38) 434(4,35)	8,56 (4H, ღ); 7,40 (5H, ლტ); 7,46 (6H, ლტ); 7,74 (7H, m); 7,89 (a'H, ღ); 8,36 (b'H, ღ); 7,61-7,78 (PhH, m); 3,87 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>oo</sub> =8,0; J <sub>ab</sub> =8,8; J <sub>w</sub> =1,32	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 356
10	190-192 0,53 <sup>a</sup>	95	3055(CH-არომ); 2931 (NCH <sub>3</sub> ); 1596(N=N);	202(4,27) 290(4,25) 384 (4,14)	8,52(4H, ღ); 7,42(5H, ლტ); 7,33- 7,40 (6H, 7H, m); 7,49 (b'H, ღ);7,83(aH, ღ);7,72(bH, ღ);7,68- 7,70 (a'H, c'H, m); 3,83 (NCH <sub>3</sub> ,c); (CDCl <sub>3</sub> )	J <sub>o</sub> =7,6, J <sub>ab</sub> =8,4; J <sub>w</sub> =1,32	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> Br 391/389
11	160-162 0,48 <sup>b</sup>	95	3055(CH-არომ); 2924 (NCH <sub>3</sub> ); 1563(N=N);	210(4,42) 241(4,20) 291(4,19) 392 (4,27)	8,52 (4H, ღ);7,44 (5H, ლტ); 7,36 (6H, ტ); 7,83 (a'H, ღ); 7,54 (b'H, ღ);7,68-7,72 (7H, aH, bH, m); 3,83 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =7,52, J <sub>ab</sub> =8,4, J <sub>w</sub> =1,0	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> BrCl 427/425/423
12	185-186 0,42 <sup>a</sup>	92	3055(CH-არომ); 2924 NCH <sub>3</sub> ); 1589(N=N);	202(4,41) 241(4,19) 292(4,19) 394(4,28)	8,50 (4H, ღ);7,42 (5H, ლტ);7,36 (6H, ლტ); 7,66-7,70 (7H, bH,m); 7,62 (aH, ღ);7,83 (a'H, ღ); 7,72 (b'H, ღ); 3,83 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =8,4, J <sub>ab</sub> =8,8, J <sub>w</sub> =1,32	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> 470/468/466
13	237-238 0,50 <sup>b</sup>	96	1570(N=N); 1510,1360(NO <sub>2</sub> );	206; 235; 285; 435	8,54 (4H, ღ);7,47 (5H, ტ); 7,39 (6H, ტ);7,76 (7H, ღ); 7,74 (aH, ღ); 7,86 (bH, ღ); 7,85 (a'H, ღ); 8,34 (b'H, ტ); 3,86 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =7,8,, J <sub>ab</sub> =8,4	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br 436/434
14	225- 226 0,51 <sup>a</sup>	93	1700(C=O); 1590(N=N);	206; 260; 385	8,52 (4H, ლღ); 7,38 (5H, ტ); 7,44 (6H, ტ); 7,71(7H, ღ); 7,72 (aH, ღ); 7,74 (bH, ღ); 7,83 (a'H, ღ); 8,06 (b'H, ღ); 3,84 (NCH <sub>3</sub> , c); 3,87 (OCH <sub>3</sub> , c); (CDCl <sub>3</sub> )	J <sub>o</sub> =7,52, J <sub>ab</sub> =8,4,	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br 449/447
15	131-132; 0,50 <sup>b</sup>	92	3055(CH-არომ); 2924(NCH <sub>3</sub> ); 2854 (OCH <sub>3</sub> ); 1577(N=N);	206; 238; 385	8,51 (4H, ლღ); 7,33 (5H, ლტ); 7,34 (6H, ლტ); 8,35 (7H, ლღ); 7,18 (bH, ღ); 7,48 (b'H, ლტ); 7,65-7,70 (aH, a'H, c'H, m); 3,88 (NCH <sub>3</sub> , c); 3,82 (OCH <sub>3</sub> , c); (CDCl <sub>3</sub> )	J <sub>o</sub> =7,52, J <sub>ab</sub> =8,8 J <sub>w</sub> =1,8	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O 341
16	181-182; 0,38 <sup>b</sup>	90	3086(CH-არომ); 2928 (NCH <sub>3</sub> ); 2839 (OCH <sub>3</sub> ); 1573(N=N);	205 (4,27) 240 (4,05) 290 (4,11) 398(4,13)	8,51 (4H, ღ); 7,41 (5H, ტ); 7,35 (6H, ტ); 7,68 (7H, ღ); 7,52 (bH, ღ); 7,52 (aH, ღ); 7,65 (b'H, ღ); 7,74(a'H, ღ); 3,89 (NCH <sub>3</sub> , c); 3,90 (OCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =7,52,, J <sub>ab</sub> =8,36	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClO 377/375
17	188-189 0,39 <sup>b</sup>	90	3054(CH-არომ); 2931 (NCH <sub>3</sub> ); 2871 (OCH <sub>3</sub> ); 1575(N=N);	206(4,13) 240 (3,92) 290 (3,90) 395(4,03)	8,50 (4H, ლღ); 7,33 (5H, ლტ); 7,39 (6H, ლტ); 7,60 -7,70 (7H, aH, a'H, b'H, m); 7,18 (bH, ღ); 3,86 (NCH <sub>3</sub> , c); 3,88 (OCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =7,52, J <sub>ab</sub> =8,8, J <sub>w</sub> =1,76	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> OBr 421/419
18	165-166 0,48 <sup>a</sup>	92	3050(CH-არომ); 2973(NCH <sub>3</sub> ); 2839(OCH <sub>3</sub> ); 1585(N=N); 1512,1319(NO <sub>2</sub> );	202(4,43) 240 (4,17) 287(4,21) 447 (4,26)	8,53 (4H, ღ); 7,39 (5H, ტ); 7,44 (6H, ტ); 7,71 (7H, ღ); 7,73 (aH, ღ); 7,20 bH, ღ); 7,83 (a'H, ღ); 8,32 (b'H, ღ); 3,90 (NCH <sub>3</sub> , c); 3,86 (OCH <sub>3</sub> , c); (CDCl <sub>3</sub> )	J <sub>o</sub> =8,0, J <sub>ab</sub> =8,8,4,	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 386
19	213-214 0,53 <sup>b</sup>	94	1570(N=N);	206; 253; 295; 400	8,53 (4H, ღ); 7,36 (5H, ტ); 7,41 (6H, ტ); 7,83 (7H, ღ); 7,70 (aH, ღ); 7,93 (a'H, ღ); 7,85 (b'H, ღ); 7,51 - 7,83 (bH, PhH, m); 3,89 (NCH <sub>3</sub> , c); (DMSO)	J <sub>o</sub> =8,4, J <sub>ab</sub> =8,8,	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl 423/421







## MODELS OF PHYSICAL PROPERTIES OF SOME BIOLOGICALLY ACTIVE ADAMANTANE CONTAINING ANILIDES AND NITROANILIDES

Giorgi Lekishvili, Badri Arziani, Khatuna Barbakadze\*, Nodar Lekishvili\*

*Tbilisi State Medical University*

*\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

### Introduction

The technique of quantitative structure-property relationship (QSRR/QSAR) has been in use for establishing reliable models of biological activities and physical-chemical properties of organic and element-organic molecules. The aim is to assist organic chemists to plan and to carry out purposeful synthesis of compounds with the given spectra of desirable characteristics.

The aforementioned approach is based on representation of molecular structures with numeric quantities. They are calculated via straightforward algorithms and are known as molecular descriptors. Among the latter, considerable attention is granted to the autocorrelation based descriptors.

Let us give a brief outline of the approach. Suppose  $s_1, s_2, \dots, s_n$  are variables, which present various molecular substructures. Most often, the paths of the corresponding molecular graphs are considered. As is clear,  $n$ , i.e., the number of the paths depends on the number of atoms, or, in the graph-theoretical context, on the number of vertices. However, to build statistically reasonable models, one needs to represent molecules with vectors (i.e., series of molecular descriptors) of the same length. Therefore, we introduce a set of the template variables,  $t_1, t_2, \dots, t_m$ , where  $m$  remains constant, i.e., is independent on the size of molecules of the dataset in question. The aforementioned substructures are characterized by special functions. An example is the product of numeric values of a physical property of the atoms of the substructure. That is, if we consider only paths as substructures, we have:

$$f(s_i) = p_i^0 p_i^1$$

Here,  $p_i^0$  is a physical property of the origin of the  $i^{\text{th}}$  path and  $p_i^1$  is that of the terminal vertex (atom) of the path. Examples of the physical property are sigma- and pi-charges, electronegativities, etc. Therefore, we arrive at a vector of the products of the physical properties of the paths,  $\mathbf{f}$ , which has dimensionality equal to  $n$ .

Autocorrelation vectors are defined as linear transforms of the  $\mathbf{f}$  vectors of the dimensionality  $n$  to the  $\mathbf{a}$  vectors of the dimensionality  $m$ . The transform is given by kernel matrices ( $\mathbf{K}$ ):

$$\mathbf{a} = \mathbf{fK}$$

Or, in the functional form,

$$a(t) = \int K(t, s) f(s) ds$$

The kernel matrix ( $\mathbf{K}$ ) has dimensionality  $(n, m)$ . The  $\mathbf{a}$  vector will always be of size  $m$ , and therefore, independent on the size of the molecule. The kernels are given via various functions. The kernel of 3D-MoRSE descriptor, for example, is given as follows:

$$K(t, s) = \frac{\sin tr(s)}{tr(s)}$$

Here,  $r(s)$  is the Euclidean distance.

**QSPR calculations:** We used MDL Isis Draw 2.5.SP4 to build molecular models. Afterwards, we concatenated the models into the dataset by use of EdiSDF 5.02. The textual format of the dataset was SDF. We used VCC-Lab e-Dragon web application for calculation of molecular descriptors. Statistica 6.0 was a tool of our choice for building PCA and PLS models.

### Results and Discussion

Among many available molecular descriptors at our disposal, we selected Radial Distribution Functions (RDF) [2], Crystal Structure Codes (MoRSE) [3], WHIM [4], GETAWAY [5], and traditional topological indices [6]. Our data set [7] contained 16 compounds.

In order to detect outliers i.e., the compounds, which did not belong to the modeling population, we performed PCA [8]. However, unlike to our previous contribution [9], we did not identify any of the investigating compounds as outliers.

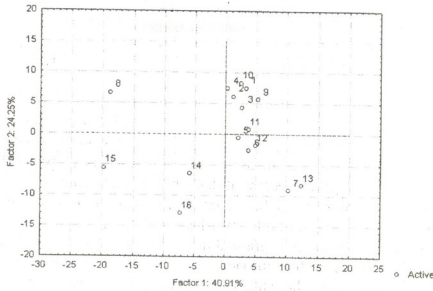


Fig. 2. The outlier detection by means of PCA. The descriptor used is GETAWAY.

As on can see (Fig 2), compounds 7, 8, 13, 14, 15, 16 [10] are situated somehow farther than the main group. This alone does not allow for their removal. For example, the Burden eigenvalues reveal that only compound 8 is an outlier, see Fig 3. When we used the Randic type invariants, none of the compounds left the main group (Fig 4).

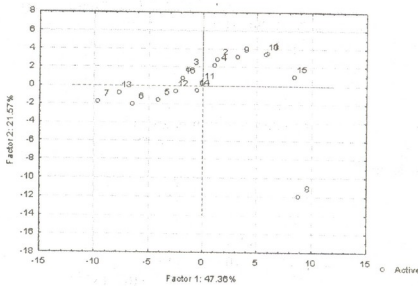


Figure 3. The outlier detection by means of PCA. The descriptors used are the Burden eigenvalues

Therefore, we decided to keep all of the compounds in the training dataset.

It is noteworthy that the Randic type invariants clearly output several clusters of compounds.



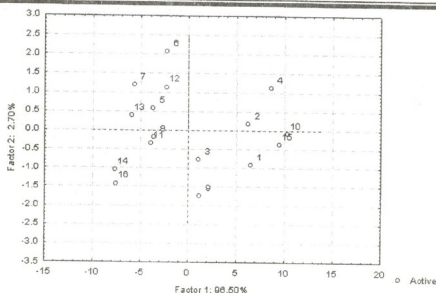


Figure 4. The outlier detection by means of PCA. The descriptors used are the Randic type invariants

Table 1. The statistical parameters of the model

Latent Var №	Increase R <sup>2</sup> on Y	Average R <sup>2</sup> on Y	Increase R <sup>2</sup> on X	Average R <sup>2</sup> on X	R <sup>2</sup> for mp	R <sup>2</sup> for R <sub>f</sub>	Sc. PRESS, mp	Sc. Press, R <sub>f</sub>	Average Sc. PRESS
1	0.391833	0.391833	0.286528	0.286528	0.577891	0.205776	2.254355	1.727976	1.991166
2	0.286881	0.678714	0.275862	0.562390	0.611797	0.745632	2.094057	1.922039	2.008048
3	0.033169	0.711883	0.206076	0.768466	0.666069	0.757697	1.780881	1.833227	1.807054
4	0.041860	0.753743	0.109336	0.877802	0.670454	0.837033	1.763578	1.837925	1.800751
5	0.121957	0.875700	0.023599	0.901401	0.886302	0.865099	1.268438	1.445234	1.356836
6	0.028227	0.903927	0.048229	0.949629	0.910597	0.897258	1.211559	1.240578	1.226068
7	0.025273	0.929201	0.030173	0.979802	0.912324	0.946077	1.198989	1.180627	1.189808
8	0.023788	0.952989	0.004540	0.984342	0.939416	0.966562	1.389769	1.137673	1.263721

Table 2. Experimental vs. calculated R/s.

№	mp, calc	R <sub>f</sub> , calc	mp, exp	R <sub>f</sub> , exp
1	184.9834	0.518455	178.5	0.60
2	126.5095	0.704182	134.5	0.65
3	142.8738	0.705937	134.5	0.73
4	102.3756	0.591046	121.5	0.42
5	154.5519	0.776873	152	0.80
6	128.6926	0.633454	128.5	0.65
7	171.7885	0.867685	173	0.86
8	167.9010	0.917788	169	0.91
9	193.2231	0.447994	206.5	0.40
10	166.1550	0.486902	166.5	0.50
11	178.3934	0.473237	160	0.41
12	170.2936	0.525245	181.5	0.53
13	198.3374	0.549713	240.5	0.77
14	175.8185	0.426382	176.5	0.45
15	226.3155	0.555867	226.5	0.55
16	183.8285	0.146642	194.5	0.17

Our final step was establishment of relationships between these descriptors and the retentions factors measured experimentally. Our studies show that best model was achieved by employing, again, the GETAWAY descriptors. We used PLS [11] as the number of predictors was much higher than that of cases. We used cross-validation to define the optimal number of latent variables. In our study, we used 13

compounds in training set and 3 for the cross-validation tests. Of course, the prediction power was lower in case of cross-validation. We modeled both melting points (mp) and retention factors ( $R_f$ ) within the same model, which, therefore, had 2 responses.

The results of modeling look impressive as the square of the average correlation coefficient was a high as 0.92. The PRESS was also good enough (Table 1). One can examine the experimental and calculated values (Table 2). A reader should take into account that compounds 4, 13, 16 produced the test (validation) set.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Chemoinformatics, a Textbook. J. Gasteiger, Th. Engel: Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
2. Hemmer M.C., Steinhauer V., Gasteiger J. *Vibrat. Spectr.*, 1999, 19, p. 151-164.
3. Schuur J., Gasteiger. *Anal. Chem.*, 1997, 83, p. 2398-2405.
4. Todeschini R., Lesagni M., Marengo E. J. *Chemom.*, 1994, 8, p. 263-273.
5. Consonni V., Todeschini R., Pavan L. J. *Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2002, 42, p. 682-692.
6. Todeschini R., Consonni V. *Handbook of Molecular descriptors*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
7. Denisova L.I., Kosareva V.M., Lopukhova K.E., Solonenko I.G. *Kh. F. Zh.*, 1975, 9, p. 18-21.
8. Otto M. *Chemometrics*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
9. Lekishvili G., Asatiani L., Zurabishvili D. *Georgia Chemical Journal*, 2004, 4, 3, p. 253-256.
10. Barbakadze Kh., Lekishvili N., Pachulia Z. Adamantane-containing biological active compounds: synthesis, properties and use. *Asian J. Chem.* (India, submitted).
11. Geladi P., Kowalski B. R. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 185, p. 1-17.

### ბიოლოგიურად აქტიური ზოგიერთი ადამანტანსაშემცველი ანილიდისა და ნიტროანილიდის ფიზიკური თვისებების (მასხასიამოვლების) მოდელირება

გიორგი ლეკიშვილი, ბადრი არზიანი, სათუნა ბარბაკაძე\*, ნოდარ ლეკიშვილი\*

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

\*ფ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

ბიოლოგიურად აქტიური 16 ანილიდისა და ნიტროანილიდის ფიზიკური თვისებების მოლეკულურ სტრუქტურებზე დამოკიდებულების მოდელის ასაგებად ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შევისწავლეთ "რაოდენობრივი დამოკიდებულება სტრუქტურა თვისებები" (QSPR). გამოვიყენეთ სხვადასხვა მოლეკულური დესკრიპტორები. მონაცემთა კრების გარემდებარეთა არსებობა შესწავლილ იქნა მთავარი კომპონენტების ანალიზის გამოყენებით (PCA). მოდელირების განსახორციელებლად გამოვიყენეთ ფარული სტრუქტურის პროექტირება (ნაწილობრივი უმცირესი კვადრატები, PLS). მოდელის ხარისხის დასადგენად გამოვიყენეთ ჯვარედინი ვალიდაცია. გამოკვლევების შედეგად დადგინდა, რომ საუკეთესო მოდელი მიღებულ იქნა GETAWAY დესკრიპტორების დახმარებით.

### МОДЕЛИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АДАМАНТАНОСодержащих АНИЛИДОВ И НИТРОАНИЛИДОВ

Г.Н.Лекишвили, Б.А.Арзиани, Х.А.Барбакадзе\*, Н.Г.Лекишвили\*

Тбилисский Государственный Медицинский Университет

\*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили

### РЕЗЮМЕ

Для построения моделей зависимости физических свойств 16-ти биологически активных адамантано-содержащих анилидов и нитроанилидов от их молекулярной структуры, на основе экспериментальных данных изучена количественная зависимость – "структура-свойства" (QSPR). Мы использовали несколько наборов молекулярных дескрипторов. Наличие выбросов в наборе данных, были изучены с помощью анализа главных компонентов (PCA). В качестве техники моделирования, мы применяли проектирование скрытых структур (PLS). Для установления качества моделей, использовали кросс-валидацию. Было установлено, что лучшие модели были получены с применением GETAWAY.



работы оптимального катализатора. Результаты показали, что его активность при непрерывной работе в течение 120 часов почти не меняется. При этом доля коксообразования была невелика (до 3%).

Катализаторы – исходный клиноптилолит и  $Fe^{3+}$ Кл были изучены методом ЭПР до и после проведения каталитического процесса. Спектры ЭПР были сняты на спектрометре X-диапазона при 20° (1·10<sup>-2</sup>тор.), при 20° (на воздухе) и при 77°. Во всех спектрах ЭПР, снятых при низкой температуре (77°К), проявляются сигналы с  $g=4,5$ , которые не обнаруживаются при записи 20°. В этой области налагается несколько сигналов. Имеются работы по выяснению состояния ионов  $Fe^{3+}$  в решетке и на поверхности природных алюмосиликатов. В работе [4] полосы поглощения с  $g=4,3$  в спектрах глин монтмориллонитового происхождения относят к ионам  $Fe^{3+}$ , сосредоточенным в октаэдрических слоях решетки. Большое значение имеет окружение ионов  $Fe^{3+}$ , например, цис- или транс-расположение гидроксильных групп в решетке. Характер локальных полей вокруг ионов  $Fe^{3+}$  определяет степень симметрии и линия поглощения может быть несколько смещена в зависимости от типа цеолита.

Но вдаваясь в подробный анализ расположения и состояния ионов  $Fe^{3+}$  в решетке клиноптилолита, можно достаточно уверенно отнести сигналы с  $g=4,5$  к ионам  $Fe^{3+}$ , входящим в его решетку.

Высокополевой сигнал с  $g=2,0-2,1$  можно отнести к имеющимся в клиноптилолите примесей ионов трехвалентного железа, аналогично с природными алюмосиликатами [5]. Ион трехвалентного железа в этом случае должен быть представлен в виде окиси железа (парамагнитная фаза). Во всяком случае, все исследователи (4,5) сигнал от  $Fe^{3+}$  с  $g=2$  относят к ионам, не входящим в решетку.

Кроме этих сигналов проявляется поглощение с  $g=2,3$ , которое можно отнести к ионам железа в ионообменной позиции. На это указывает и то, что после обработки исходного клиноптилолита раствором трехвалентного железа интенсивность поглощения этого сигнала увеличивается.

Интересно отметить, что после проведения катализа характер спектра (его ширина и  $g$ -фактор) сильно изменяются. Парамагнетизм увеличивается в отработанном цеолите на порядок по сравнению с исходным, что не может быть связано с увеличением концентрации  $Fe^{3+}$ , так как она остается без изменений, следовательно – рост парамагнетизма свидетельствует об образовании ферромагнитной фазы.

Предполагается, что изменение спектра отработанного катализатора связано с частичным восстановлением  $Fe_2O_3$  до  $FeO \cdot Fe_2O_3$  (ферромагнитная фаза). По нашему мнению, проведению реакции дегидратации способствует содержание обеих, парамагнитной и ферромагнитной, фаз.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Mauret P.M., Bordier E.* Deshidration du cyclohexanol, isomerisation et condensation du cyclohexene sur catalyseurs a base de silicalumline - *Compt. rend.*, 1968, v. 266, №314, p. 1078-1080.
2. Патент Японии №52-3933; 1977. Способ получения циклических олефиновых углеводородов.
3. *Мехтиев С.Д., Мусаев М.Р., Мамедов А.А.* Способ получения метилциклопентенов. А.с. СССР №695997, 1979.
4. *Манк В.В., Овчаренко Ф.Д., Карушкина А.Я., Васильев Н.Г.* Изучение состояния ионов  $Fe^{3+}$  в монтмориллоните методом ЭПР. *Колл. журн.*, 1975, т. 37, №4, с. 651-658.
5. *Wickman H.H., Klein M.P., Shirlei D.A.* Paramagnetic Resonance of  $Fe^{3+}$  in Polycrystalline Ferrichrome. *A.I. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, №6, p. 2113-2117

მეთილციკლოპენტენის მიღება მემონტიტური კატალიზატორების გამოყენებით

გულნარა ბალარჯიშვილი, ავთანდილ დოლიძე, ლია სამხარაძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ციკლოპექსანოლიდან მეთილციკლოპენტენების მაღალი გამოსავლით მიღების მიზნით გამოცდილია სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლიტების ბაზაზე მომზადებული მთელი რიგი კატალიზატორებისა. შერჩეულია ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის იონომიციკლის მეთოდით მიღებული კატალიზატორი  $Fe^{3+}Cl$ , რომლის თანაობისა შესაძლებელი გახდა ციკლოპექსანოლიდან ერთ სტადიად მეთილციკლოპენტენის 87%-იანი გამოსავლით მიღება. ანალიზური შედეგებია მიღებული გამსხვილებულ დანადგარზე. გამოკვლეულია, აგრეთვე ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი და  $Fe^{3+}Cl$ , ეს სპექტრალური მეთოდით.

PREPARATION OF METHYLCYCLOPENTENS BY USE OF CEOLITE CATALISTS

Gulnara Balarjishvili, Avtandil Dolidze, Lia Samkharadze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

A diversity of catalysts prepared on the basis of synthetic and natural zeolites are tested in order to receive the high outcome of methylcyclopentens from cyclohexanol. Catalyst  $Fe^{3+}Cl$  prepared by ion-exchange method from natural clinoptilolite, is selected, in the presense of which it became possible to obtain the 87 percentage outcome of methylcyclopentens by one stage. The same results are obtained on the large-scale plant. Natural clinoptilolites and  $Fe^{3+}Cl$  are also researched by EPR spectral method.



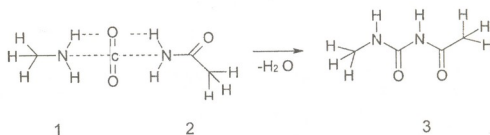
## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГОФМАНА

Дж.А.Кереселидзе, З.В.Пачулия\*, Т.Ш.Заркуа\*

Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

\*Сухумский государственный университет

Реакция образования N-метил-N'-ацетилмочевины, открытая А.Гофманом ещё 1882 году, содержит шесть стадий, с участием молекул брома, едкого калия и сложных интермедиатов [1, 2]. С целью упрощенного представления механизма этой реакции квантово-химическим неэмпирическим методом теории функционала плотности (ТФП) [3, 4], рассчитаны энергетические характеристики превращения модельной структуры из метиламина (1) и ацетамида (2) в N-метил-N'-ацетилмочевину (3), при участии двуокиси углерода. Расчёты проводили по программе „Природа“, разработанной Д.Н.Лайковым и Ю.Ф.Устынюком [5], с использованием приближения РВЕ [6] и функционала BLYP [7, 8].



В результате оптимизации геометрии в режиме координаты реакции связи CN и OH замыкаются и образуется продукт реакции Гофмана – N-метил-N'-ацетилмочевина (3), с выделением молекулы воды.

На рисунке 1 приведена энергетическая диаграмма или зависимость полной энергии (E) исследуемой реакции от координаты реакции  $R_{CN}$  ( $R_{OH}$ ). Из этого рисунка видно, что энергия активации реакции  $\Delta E^\ddagger = 198.1$ , а энергия – реакции  $E = -30.8$  кДж/моль.

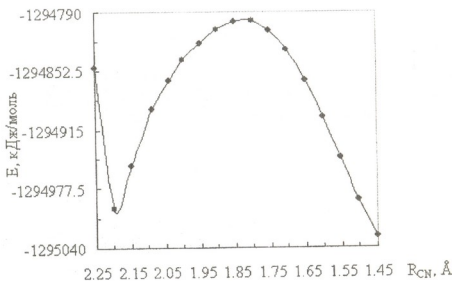


Рис.1. Зависимость полной энергии (E) от координаты реакции ( $R_{CN}$ )

Величина энергетического барьера находится в приемлемой области значений, а отрицательное значение энергии реакции указывает на её экзотермический характер. Эти данные позволяют сделать вывод в пользу адекватности предложенного моделирования.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann A.W., Ann., 1887, 144, 114; 1888, 146, 107.
2. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Том 1. М., Химия, 1966, с.594.
3. Hohenbrg P., Kohn W., Phys.Rev. B, 1964, 136, 864.
4. Kohn W., Sham L.J., Phys.Rev. A, 1965, 140, 1133.
5. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А., Изв. АН, Сер.хим., 2005, 804.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
7. Becke A.D., Phys.Rev. A, 1988, 38, 3098.
8. Lee C., Yang W., Parr R., Phys.Rev. B, 1988, 37, 785.

პოზმანის რეაქციის მექანიზმის კვანტურ-ძიმიური მოდელირება

ჯუმბერ კერესელიძე\*, ზურაბ ფაჩულია, თამარ ზარკუა  
 \*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კვანტურ-ქიმიური არაემპირიული სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიის მეთოდის გამოყენებით შემოთავაზებულია N-მეთილ-N'-აცეტილმარლოვანას სინთეზის მექანიზმის გამარტივებული მოდელი. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის აქტივაციის ენერგიის სიდიდე მისაღებ ფარგლებშია და იგი წარმოადგენს ეგზოთერმულ პროცესს. ეს მონაცემები მიუთითებენ შემოთავაზებული მოდელის ადეკვატურობაზე.

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF MECHANISM HOFFMAN'S REACTION

Jumber Kereselidze\*, Zurab Pachulia, Tamar Zarqua  
 \*Ivane Javakhishvili Tbilisi State university  
 Sokhumi State university

SUMMARY

Simplified model of mechanism of synthesis of N-methyl-N'-acetylurea by means nonempirical quantum-chemical density functional theory method is offered. Is shown, that the value of energy of activation is in acceptable area and the reaction is exothermic process. It explains adequacy to the offered model.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ  
ХОЛОДИЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзახია, Л.Г.Эприкашвили, В.М.Павлиашвили,  
Н.В.Пирцхალავა

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Рассмотрены некоторые аспекты использования цеолитов как синтетических, так и природных, в процессах глубокой осушки компрессорных масел.

В холодильных машинах в качестве рабочих сред используются масла, в основном, минерального или синтетического происхождения.

Масла, минеральные или нефтяные, имеют сложный химический состав и состоят из отдельных групп углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических, а также асфальто-смолистых веществ [1]. Товарный ассортимент таких масел включает более 130 наименований.

По своему назначению минеральные масла разделяются на смазочные и не смазочные. Смазочные масла, в свою очередь, подразделяются на несколько подгрупп, в том числе компрессорные, которые используются в качестве рабочих сред в холодильных машинах. Эти масла должны быть стойкими против окисления, иметь достаточно высокую температуру вспышки и хорошую подвижность при низких температурах.

В таблице 1 приведены некоторые свойства таких масел, выпускаемых в бывшем Советском Союзе.

Табл.1. Некоторые свойства минеральных масел для холодильных установок [2].

Показатели	ХФ 12-16	ХФ 22-24	ХА – 30	ХМ – 35
Вязкость, $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , ( $50^{\circ}\text{C}$ )	16	25	28	34
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,874	0,883	0,879	0,926
Температура, $^{\circ}\text{C}$				
текучести	-38	-52	-35	-32
вспышки	160	125	185	180
застывания	-40	-55	-38	-35
Кислотное число, мг	0,03	0,03	-	0,03
Молярная масса, $\text{г}/\text{моль}$	380	-	386	-

Масло ХФ-12 содержит до 0,02% присадки (параоксидифениламин), а масло ХФ-22, загущенную присадку винипол ( полимер винил-н-бутилового эфира) [1].

Масла синтетические – органические или элементоорганические соединения – по сравнению с высококачественными нефтяными (минеральными) маслами более стабильны при термическом окислении, обладают лучшей смазочной способностью и подвижностью при низких температурах. По своему происхождению подразделяются на следующие группы: 1. углеводородные, 2. сложные эфиры алифатического ряда, 3. полиалкиленгликоли, 4. полисилоксаны, 5. фторуглероды. Некоторые свойства синтетических масел, используемых в холодильной технике, приведены в таблице 2 [2].

Присутствие воды в холодильных маслах наиболее отрицательно сказывается на режиме работы холодильных машин. В значительной степени это сказывается на замерзании дроссельных устройств и в меньшей степени на протекание сложных физико-химических процессов. Вода попадает в холодильную систему разными путями и в различных формах, хотя и незначительно, но растворяется в маслах, что отрицательно влияет на их качество. В настоящее время допустимая





способности.

Для холодильной техники в бывшем Советском Союзе разработаны специальные цеолиты NaA-2, NaA-2M, NaA-2MШ, NaA-2КТ. Так, цеолит NaA-2MШ при температуре точки росы  $-70^{\circ}\text{C}$  обладает динамической активностью по парам воды 9,2% по сравнению с 12% для цеолита NaA общего назначения со связующим и 17% мас. для цеолита без связующего, но по прочности на раздавливание и истирание в значительной степени превосходит цеолит NaA. Для цеолитов NaA-2MШ и NaA-2КТ регламентируется виброизнос, что связано с формой и размерами гранул. В связи с этим целесообразно использование цеолитов шарикообразной формы с размерами гранул не более 1,5-3,0 мм.

В последние годы в ряде стран для осушки газов и жидкостей применяются природные цеолиты седиментационного происхождения, промышленные месторождения которых широко представлены на нашей планете [4].

В настоящее время для целей осушки, в основном, используются клиноптилолитсодержащие туфы, крупные месторождения которых имеются в Грузии, Азербайджане, Армении, на Украине, в Сибири и на Сахалине [4].

Для примера в таблице 4 приведены сведения об адсорбционной способности по парам воды клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Дзегви (Грузия).

Табл.4. Адсорбционная активность клиноптилолита ( месторождение Дзегви, Грузия) по парам воды ( в%,г/100г) [4].

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, Па (мм рт.ст.)									
	133 (1)	266 (2)	399 (3)	532 (4)	665 (5)	798 (6)	931 (7)	1064 (8)	1194 (9)	1330 (10)
20	6,7	8,4	9,4	10,1	10,6	10,9	11,2	11,4	11,6	11,7
40	5,1	7,0	8,1	8,8	9,3	9,6	9,9	10,0	10,1	10,2
60	4,2	5,9	7,0	7,5	8,0	8,3	8,5	8,6	8,7	8,8
80	3,3	5,0	6,0	6,6	7,0	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7

Как видно из таблицы 4, с увеличением давления адсорбционная активность по парам воды увеличивается почти вдвое, а с увеличением температуры, особенно при низких давлениях, значительно уменьшается. Природные цеолиты после их измельчения сортируются по сортам в зависимости от содержания цеолитной фазы в породе. К первому сорту отнесена фракция с содержанием целевого продукта не менее 80%, ко второму – не менее 60%.

Для глубокой осушки масел рекомендуется использование первого сорта. В таблице 5 приведены основные показатели, которых следует придерживаться при использовании клиноптилолита для осушки жидких хладоагентов.

Табл. 5. Некоторые характеристики клиноптилолитсодержащих туфов, используемых в практике обезвоживания жидких хладоагентов [4].

Показатели	
Внешний вид	Зёрна неправильной формы
Насыпная плотность, , г/см <sup>3</sup> в пределах	0,8-1,2
Фракционный состав ( размер зёрен), мм в пределах	1,0-2,5
Содержание целевой фракции,% не менее	85
Содержание фракции с размером зёрен менее 1,0 мм,% не более	-
Виброизнос,% не более	0,8
Статическая влагоёмкость,% не менее	Не нормируется
Динамическая влагоёмкость,% не менее	7,0
Потери при прокаливании,% не более	10,0

В настоящее время наиболее отработана технология обезвоживания холодильных масел с помощью синтетических цеолитов типа NaA в различных модификациях. Эксперимент был выполнен как в лабораторных, так и промышленных условиях [2,3,5-7].

Малое содержание влаги в минеральном масле ХФ 12-16 обуславливает линейную зависимость величины адсорбции от концентрации. Изотерма адсорбции воды из минерального масла ХФ 22-24 также линейна, для более гигроскопичного синтетического масла ХФ 22с-16 изотерма адсорбции выпукла по отношению к оси концентрации на цеолите NaA. Повышение температуры масла от 20 до 60°C приводит к увеличению как крутизны изотермы, так и кинетических факторов, что обуславливает получение на выходе из адсорбера более сухого продукта. Можно предположить, что с повышением температуры энергия связи молекул воды с молекулами компонентов масла убывает быстрее, чем энергия связи вода-цеолит. Вероятно это связано с тем, что молекулы воды в масле образуют ассоциированные комплексы, а повышение температуры вызывает разрушение этих комплексов.

Найдено, что в статических условиях синтетические цеолиты типа А могут обеспечить осушку жидких хладагентов до остаточной концентрации воды ~ 2 ppm.

В динамических условиях при температуре 60°C минимальная концентрация воды при выходе из адсорбера с цеолитом NaA без связующего составляет 15-60 ppm для масла ХФ 22с-16 и 10 ppm для масла ХФ 12-16. Уменьшение размера зерна цеолита при осушке холодильных масел приводит к значительному улучшению массопередачи.

Установлено, что эффективность осушки масел ХФ 12-16, ХФ 22-24 и ХФ 22с-16 посредством цеолита типа А без связующего существенно выше, чем при использовании цеолита NaA со связующим. Так, коэффициент использования статической ёмкости цеолита в динамических условиях ( $\eta = a_d / a_{ст}$ ) для цеолита NaA без связующего составляет около 76% , вместо 7,4% для цеолита NaA со связующим ( слой адсорбента высотой 0,7 м, температура 20°C, скорость потока  $2,5 \cdot 10^{-3}$  м/с, концентрация воды в масле на выходе из адсорбера 60 ppm). Всё это положительно влияет на глубину осушки, время защитного действия и динамическую активность. Следует отметить, этот цеолит обладает наибольшей адсорбционной ёмкостью во всём диапазоне влагосодержания масла. Установлено, что 60°C является наиболее оптимальной температурой для проведения осушки масла. В этих условиях для осушки 1 кг масла ХФ 22с-16 требуется 0,009 кг цеолита, а для масла ХФ 12-16 – 0,002 кг.

Широкое применение синтетических цеолитов для глубокой осушки масел экономически выгодно при многократном использовании регенерированных адсорбентов. Обычно для регенерации цеолитных адсорбентов испльзуют термический метод, заключающийся в нагревании слоя сорбента при продувке его воздухом или другим газом. Однако, при удалении высоковязких веществ, таких как масло, возникают трудности, т.к. масло, оставшееся на внешней поверхности и во вторичной пористой структуре гранул, в процессе термической десорбции закоксовывается, что снижает активность сорбента и ухудшает кинетику адсорбции.

Существуют различные методы удаления адсорбированного вещества с поверхности гранул цеолитов: обжиг в окислительной среде, отдувка водяным паром, отмывка растворителем. Все эти методы имеют свои плюсы и минусы.

Наиболее совершенным методом является отмывка адсорбированного масла с помощью растворителей, но и ему свойственен недостаток. Так, при использовании такого растворителя как трихлорэтилен, следы этого соединения, оставшиеся после длительной продувки адсорбента воздухом, разлагаются при тепловой регенерации на соляную кислоту и другие кислые продукты, которые разрушают кристаллическую структуру цеолита и, таким образом, снижают его адсорбционную активность. По скорости десорбции воды из цеолита в процессе его регенерации установлен определённый ряд:  $NaX > NaA > NaA-2M > KA$ .

При тепловой десорбции воды из цеолита, в процессе осушки жидкостей, требуются более жёсткие условия, чем в случае осушки газов. Так, для регенерации синтетического цеолита типа NaA без связующего, после осушки масла ХФ 12-18 необходимо проводить тепловую десорбцию в следующем режиме: температура 300-450°C, скорость подъёма температуры 150°C/ час, влажность продувочного газа с точкой росы 40±70°C, скорость подачи продувочного воздуха (азота) в течение первых двух часов 0,25 м/ с, а затем 0,08 м/с. Продолжительность регенерации 2,5-4,0 часа. Влажность масла после осушки составляет 2-8 ppm, что соответствует результатам, полученным при использовании свежего цеолита (таблица 6).

На ряде заводов и специализированных комбинатах России действуют установки по осушке минеральных и синтетических холодильных масел цеолитами типа А. Принципиальная схема установки приведена на рис.1. Масло, подлежащее осушке, подается насосом из сборника через ротаметр в адсорбционную колонку. Предварительно масло нагревается до температуры 60 °С с помощью вмонтированного в сборник электронагревателя. Осушенное масло после охлаждения направляется в сборник для последующей заправки холодильных машин.

Табл.6. Влияние температуры и влажности продувочного газа при регенерации цеолита NaA без связующего на глубину осушки минерального масла ХФ 12-18 [2].

Азот с точкой росы - 40°С			Азот с точкой росы - 70°С		
Температура регенерации, °С	Время регенерации, мин	Влажность масла после осушки, $C \cdot 10^{-4}, \% \text{ вес.}$	Температура регенерации, °С	Время регенерации, мин	Влажность масла после осушки, $C \cdot 10^{-4}, \% \text{ вес.}$
300	150	13	300	180	10
350	170	12	350	210	7
400	180	10	400	220	5
450	200	8	450	235	2

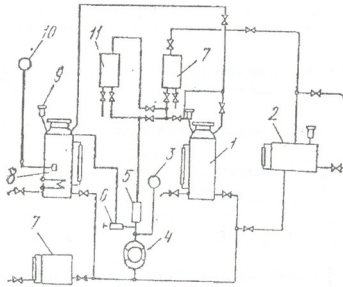


Рис.1 Принципиальная схема установки для осушки холодильных масел цеолитами: 1, 2, 8 – сборники; 3 – манометр; 4 – насос; 5 – ротаметр; 6 – предохранительный клапан; 9 – осушитель; 10 – контактный термометр; 7, 11 – адсорберы.

Масло может осушаться попеременно одним адсорбером или последовательно двумя адсорберами. При осушке холодильных масел цеолитами в динамических условиях, их статическая активность используется на 70-75%. На ряде заводов осушку масла ХФ 12-16 в динамических условиях проводят по следующей схеме: на первой ступени используется вакуум-сушильная установка, а на второй ступени – цеолитовый адсорбер (NaA без связующего). Масса цеолита в адсорбере – 18 кг, высота слоя 1900 мм, общая высота адсорбера 2100 мм, внутренний диаметр адсорбера 80 мм. Температура масла на входе в адсорбер 60 °С, скорость подачи потока масла  $2,5 \cdot 10^{-3}$  м/с. Концентрация воды в масле на выходе (5-8)  $\cdot 10^{-4}\%$ . Продолжительность работы без регенерации приблизительно 2 месяца.

На Харьковском заводе холодильных машин также действовала установка по осушке масла цеолитами NaA. Производительность установки 36 кг/ час, скорость подачи масла  $2,5 \cdot 10^{-3}$  м/с, высота адсорберов 1700 мм, диаметр 80 мм. В таблице 7 приведены некоторые обобщающие рабочие показатели промышленных установок, предназначенных для осушки холодильных масел синтетическими цеолитами.

Табл. 7. Некоторые рабочие показатели осушки масел на промышленных установках [3].

Масло	Высота слоя цеолита, м	Скорость потока масла, м/с.	Начальная концентрация, %, вес.	Просококовая концентрация, %, вес.
ХФ 12-18	0,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$60 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
	0,8			
	1,1			
ХФ 22с-16	0,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1200 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^{-4}$
	0,8			
	1,1			

В работах [8-10] показана возможность использования природного цеолита – клиноптилолитсодержащего туфа для глубокой осушки холодильных масел. В лабораторных условиях для осушки минеральных и синтетических масел ХФ 12-18 и ХФ 22с-16 были использованы клиноптилолитсодержащие туфы месторождений Закавказья и Украины, а также для сравнения синтетический цеолит NaA без связующего. Анализ результатов показал, что в динамических условиях клиноптилолиты всех месторождений по осушающей способности приблизительно в 2 раза уступают синтетическим цеолитам (таблица 8) [8].

Однако, проведенный эксперимент показал, что клиноптилолитсодержащие туфы способны обеспечить поглощение воды из масла в области концентрации менее  $1 \cdot 10^{-2}$ % вес. и, следовательно, могут быть использованы для глубокой осушки масел в динамических условиях.

Табл. 8. Минимальная концентрация воды в вес.% в маслах при осушке их клиноптилолитами различных месторождений и синтетическим цеолитом NaA без связующего [8].

Масло	Месторождения клиноптилолитсодержащих туфов				NaA без связующего
	Дзегви, Грузия	Хекордзула, Грузия	Ай-Даг, Азербайджан	Закарпатье, Украина	
ХФ 12-18	6	6	7	9	4
ХФ 22с16	13	12	16	22	8

Табл. 9. Адсорбция паров воды клиноптилолитом из воздуха  $\phi=0,75\%$ ,  $t=20^{\circ}\text{C}$  [8].

Адсорбент	Температура регенерации, $^{\circ}\text{C}$		
	200	300	400
	Величина адсорбции, вес.%		
Клиноптилолит ГССР(Дзегви)	10,5	10,5	11,0
Клиноптилолит ГССР(Хекордзула)	11,0	12,0	12,0
Клиноптилолит Аз. ССР	10,5	10,5	10,7
Клиноптилолит УССР(Закарпатье)	10,5	10,5	10,9
Цеолит NaA без связующего Партия № 200-3 МРТУ 6-01-906-66	17,4	21,7	22,0

Кроме того, в отличие от синтетических цеолитов, клиноптилолитсодержащие туфы менее чувствительны к температуре регенерации, тогда как для синтетического цеолита NaA без связующего, изменение температуры регенерации значительно влияет на величину адсорбции паров воды (таблица 9). Так, почти полная десорбция воды из клиноптилолита может быть осуществлена при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , а для полной регенерации синтетического цеолита NaA без связующего требуется температура  $400^{\circ}\text{C}$ . Этот факт существенно влияет на режим регенерации, позволяющий





осуществлять восстановление поглотительной способности по парам воды при более низкой температуре, что значительно уменьшает энергетические затраты на процесс осушки масел.

В целом при использовании клиноптилолитсодержащих туфов при осушке холодильных масел, следует придерживаться регламента, разработанного для процесса обезвоживания при помощи синтетических цеолитов, с несколько облегчённым режимом регенерации.

В заключение следует отметить, что для глубокой осушки холодильных масел могут в одинаковой мере использоваться как синтетические цеолиты, так и более дешёвые и малододефицитные природные цеолиты седиментационного происхождения.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1964, т.3, с.30-46.
2. Малкин Л.Ш., Колин В.Л. Осушка и очистка малых холодильных машин. М.: Лёгкая и пищевая промышленность. 1982, 148 с.
3. Малкин Л.Ш. Автореферат дисс. на соискание учёной степени к.т.н., М., 1969, 18 с.
4. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 224с.
5. Малкин Л.Ш., Колин В.Л., Кельцев Н.В., Самойленко В.И. Химия и технология топлив и масел 1970, №2, с. 22-23.
6. Малкин Л.Ш., Колин В.Л., Кельцев Н.В., Самойленко В.И. Химия и технология топлив и масел 1970, №12, с. 11-13.
7. Малкин Л.Ш., Колин В.Л., Кельцев Н.В., Самойленко В.И. Адсорбенты, получение, свойства и применение. Л-д.: Наука, 1971, с.232-236.
8. Малкин Л.Ш., Павлиашвили В.М., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. В сб. Природные цеолиты. Труды Советско-болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с.315-320.
9. Павлиашвили В.М., Малкин Л.Ш., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Известия АН ГССР, сер. хим., 1978, т.4, № 2, с.141-146.
10. Цицишвили Г.В., Павлиашвили В.М. Известия АН ГССР, сер. хим., 1981, т.7, № 2, с.167-170.

#### გეოლითების გამოყენება სამაცივრო ზეთების ღრმა გაშრობისათვის

თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ლუბა ეპრიკაშვილი, ვარლამ პავლიაშვილი,  
ნინო ფირცხალავა

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

განხილულია კომპრესორული ზეთების ღრმა გაშრობის პროცესებში როგორც სინთეზური, ასევე ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების ზოგიერთი ასპექტი.

#### APPLICATION OF ZEOLITES FOR DEEP DESICCATION OF REFRIGERATOR OIL

Teimuraz Andronikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Luba Eprikashvili, Varlam Pavliashvili,  
Nino Pirtskhalava

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

Some aspects of application of natural and synthesized zeolites in the deep desiccation process of compressor oil have been considered.

**წვევის წმენკვლენა ნახშირბადოვანი მასალის Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-თან  
ურთიერთქმედების კინეტიკასა და მქმანიწმენკვ მალალი ტემპერატურის  
პირობებში**

მელა წეროქე, ნიკოლოზ ლოლაქე, რევაზ ტაბიქე, ზურაბ ავალოშვილი, ნანა წეროქე\*  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
\*ქეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

მეტალთა წმენკვლების ნახშირბადთან ურთიერთქმედების პროცესს მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს ქიმიურ და მეტალურგიულ წარმოებაში. წმენკვლების ნახშირბადით აღდგენა ის ძირითადი მეთოდია, რომელიც გამოიყენება მეტალბებისა და შენადნობების მისაღებად.

სრულყოფილი ტექნოლოგიების შექმნისათვის აუცილებელია მიმდინარე რეაქციების მექანიზმის და კინეტიკის სიღრმისეული შესწავლა. როგორც ლიტერატურიდან ცნობილია, ლითონების წმენკვლებთან ნახშირბადის ურთიერთქმედების დროს მნიშვნელოვანი როლი შეიძლება ენიჭებოდეს ოქსიდების გადასვლას ორთქლის მდგომარეობაში და ამ ორთქლის გადატანას აღმდგენის ზედაპირზე. ძირითად აღმდგენ აგენტს ამ დროს წარმოადგენს არა ნახშირბადის აირადი ნარევი, არამედ, მყარი ნახშირბადი, რომლის ზედაპირზეც მიმდინარეობს აღდგენის პროცესი. ზოგიერთ ტემპერატურულ ინტერვალში (800-900<sup>0</sup>C) აღდგენის მექანიზმი რივი ლითონთა წმენკვლისათვის შესაძლებელია ნახშირბადის წმენკვლების მონაწილეობით განხორციელდეს. ყველა შემთხვევაში ლითონის წმენკვლასა და ნახშირბადს შორის ურთიერთქმედების პროცესის თერმოდინამიკა და კინეტიკა განპირობებული იქნება საწყისი რეაგენტების თვისებებით (რეაგენტების კრისტალური აღნაგობა, ქცევა მალალი ტემპერატურის პირობებში და ა.შ.) [1].

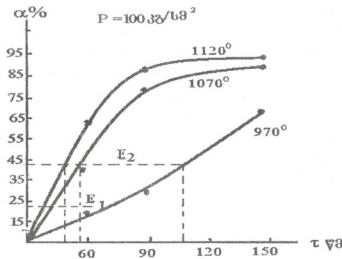
სტრუქტურების და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების განსაკუთრებული მრავალფეროვნებით გამოირჩევიან მყარი ნახშირბადოვანი მასალები. ისეთი ნახშირბადოვანი მასალები, როგორიცაა გრაფიტი, კოქსი, ქვანახშირი, შუშანახშირბადი და მური ძალიან განსხვავდებიან როგორც კრისტალური, ასევე ზემოლექულიური სტრუქტურებით. ამ ნახშირბადოვანი მასალების სტრუქტურული თავისებურებები უმეტეს შემთხვევაში გამოიხატება მათი მკვეთრად განსხვავებული რეაქციის უნარიანობით ერთი და იგივე პროცესში.

ჩვენს წინა სამუშაოში [2] ნაწვენები გვქონდა თვალსაჩინო განსხვავება ისეთი მასალების ქცევაში, როგორიცაა მური, კოქსი, ქვანახშირი რკინის ხენჯთან აღდგენის რეაქციისას თერმობარულ პირობებში. წარმოდგენილ სამუშაოში შესწავლილია Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+C რეაქციის ტემპერატურულ ინტერვალში 970-1120<sup>0</sup>C, P=100კგ/სმ<sup>2</sup> პირობებში, როცა რეაქციის მაქსიმალური ხანგრძლივობა შეადგენდა 150 წმ. რკინის ხენჯთან აღდგენის ხარისხი განისაზღვრა ფორმულით  $\alpha = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$ , სადაც  $m_1$  -

აღდგენილი რკინის რაოდენობაა გრ,  $m_2$  - რკინის შემცველობა საწყის კაწმში (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> სახით). თერმობარულ პირობებში მიმდინარე პროცესის ტექნოლოგია აღწერილია სამუშაოში [2].

ნახ. №1-ზე მოტანილია რკინის ხენჯის აღდგენის კინეტიკური მრუდი, როდესაც აღმდგენად გამოიყენებული იქნა კოქსი (КНПС). მონაცემები ცხადყოფენ, რომ შედარებით დაბალი ტემპერატურის პირობებში რეაქციის პროლექტიულობა ძირითადად დამოკიდებულია დროის ფაქტორზე. ტემპერატურის მომატება იწვევს რეაქციის სიჩქარის მკვეთრ ზრდას და ფაქტორულ პროცესი მთავრდება 90-100წმ-ში.

როგორც მოტანილი კინეტიკური მრუდებიდან ჩანს, პროცესის მიმდინარეობის ინტენსივობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ტემპერატურის მცირე ცვალილებასთანაც კი. ეს გარემოება მიუთითებს მიმდინარე პროცესის აქტივაციის ენერჯის (E) საკმაოდ მალალ მნიშვნელობებზე. მიღებულმა კინეტიკურმა მრუდებმა საშუალება მოგვცა გაგვეთვალა ნახშირბადით რკინის ხენჯის ლითონურ რკინამდე აღდგენის პროცესის აქტივაციის ენერჯები მიმდინარე რეაქციის სხვადასხვა სტადიისათვის, როდესაც  $\alpha_1 \approx 23\%$  და  $\alpha_2 \approx 44\%$  ტემპერატურულ ინტერვალში 970<sup>0</sup>C - 1120<sup>0</sup>C.



ნახ. 1. აღდგენის ხარისხის ცვლილება დროში სხვადასხვა ტემპერატურის პირობებში

რეაქციის აქტივაციის ენერგია განისაზღვრა [3] ნაშრომში აღწერილი მეთოდოლოგიით. E - ს განსაზღვრის სიზუსტე ანალიზის წონითი მეთოდის გამოყენებისას შეადგენდა 10-20%. გათვლებისათვის გამოყენებული იყო ცნობილი გამოსახულება

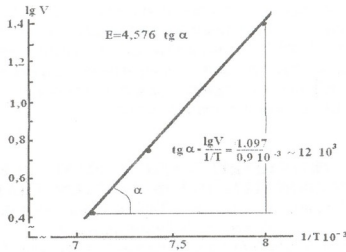
$$d \ln V / dT = E / RT^2$$

საერთო გამოსახულების გამარტივებით მიიღება

$$E = 4,576 \frac{\lg V}{1/T}$$

სადაც, V - ახალი ფაზის (მეტალური რკინის) წარმოქმნის სიჩქარე.

წარმოქმნის მასური სიჩქარე გამოისახება  $V = m/\tau$  სადაც, m - აღდგენილი რკინის მასა,  $\tau$  - აღდგენის რეაქციის ხანგრძლივობა. როგორც ცნობილია  $\frac{\lg V}{1/T} = \text{tg } \alpha$ , მაშინ  $E = 4,576 \text{ tg } \alpha$ , გამოსახული კალ/მოლ.



ნახ. 2. სიჩქარის lg-ის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდეზე

ნახ. 2-ზე მოტანილია რეაქციის სიჩქარის lg-ის დამოკიდებულება პროცესის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდეს (1/T) შორის. დამოკიდებულება ავებული იყო პროცესის საწყისი ეტაპისათვის  $\alpha$  -ს მცირე მნიშვნელობებისათვის (ნახაზი 1, E<sub>1</sub>).

თერმობარულ პროცესში მიმდინარე აღდგენის რეაქციის გათვლილმა აქტივაციის ენერგიამ პროცესის ამ ეტაპისათვის შეადგინა E<sub>1</sub> ≈ 55 კკალ/მოლ. მიღებული მნიშვნელობა საგრძობლად აღემატება ლიტერატურულ მონაცემებს რკინის ზენჯის ნაშვირბადით აღდგენის რეაქციისთვის,

რომელიც შეადგენს 15 კკალ/მოლ [2]. ანალოგიურად განსაზღვრულმა პროცესის აქტივაციის ენერჯია რეაქციის უფრო გვიანი ეტაპისათვის  $\alpha=44\%$  შეადგინა  $E_2 \approx 19$  კკალ/მოლ, რაც ფაქტურად ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს.

ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემები მეტყველებენ, რომ რკინის ზნეჯის ნახშირბადით აღდგენის რეაქციის პროცესი მაღალი წნევის ( $P=100$  კგ/სმ<sup>2</sup>) ზემოქმედების შედეგად მიმდინარეობს მკვეთრად განსხვავებული მექანიზმით და იგი დამახასიათებელია პროცესის საწყისი სტადიისათვის. სავარაუდოდ, პროცესის შემდგომი ეტაპი ( $\tau > 40$ წმ) მიმდინარეობს ცნობილი მექანიზმით, მხოლოდ მნიშვნელოვნად უფრო მაღალი სიჩქარეებით, რაც ჩვენი აზრით, განპირობებულია წნევის ზემოქმედების ფაქტორით.

აღწერილი პროცესების მექანიზმის სრულყოფილი ინტერპრეტაციისათვის აუცილებელია დამატებითი ექსპერიმენტული მონაცემები.

## ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М., изд. «Металлургия», 1976, 359 с.
2. Лолაძე Н.Т., Церодзе М.П., Пхალაძე Т.Б., Табидзе Р.Г. О роли структуры углеродного материала, используемого в качестве восстановителя при прямом восстановлении железной руды до металлического железа. Изв. НАН Грузии, серия химическая, 2008, т. 34, №2, с.225-228.
3. Лолაძე Н.Т. Алмазы и другие углеродные материалы. Тбилиси, изд. «Технический Университет», 2009, 330 с.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $Fe_3O_4$ С УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

М.П.Церодзе, Н.Т.Лолაძე, Р.Г.Табидзе, З.А.Авалишвили, Н.П.Церодзе\*

*Грузинский Технический Университет*

*\*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

Работа посвящена изучению кинетики взаимодействия закиси-окиси железа с углеродом в виде кокса в условиях высоких температур и давлений. На основании полученных кинетических кривых степени восстановления  $Fe_3O_4$  до металлического железа рассчитаны энергия активации процесса в диапазоне температур 970 – 1120<sup>0</sup>С. Значение энергии активации для начальной стадии реакции составило 55 ккал/моль, для более поздней стадии процесс характеризуется энергией активации порядка 19 ккал/моль. Полученные данные свидетельствуют о том, что фактор давления существенно меняет механизм процесса восстановления.

## INFLUENCE OF PRESSURE ON KINETICS AND MECHANISM OF INTERACTION PROCESS OF $Fe_3O_4$ WITH CARBON MATERIAL IN HIGH TEMPERATURE CONDITIONS

Medea Tserodze, Nikoloz Loladze, Revaz Tabidze, Zurab Avalishvili, Nana Tserodze\*

*Georgian Technical University*

*\*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### SUMMARY

Article concerns study of kinetics of  $Fe_3O_4$  interaction with carbon at high temperature and pressure. Activation energy of the  $Fe_3O_4$  reduction process to metallic Fe at temperatures in a range of 970-1120<sup>0</sup>С have been calculated on the basis of experimental kinetic curves. Value of activation energy for initial step of reaction is 55 kcal/mol, for the next step of reaction activation energy decreases till 19 kcal/mol. Received data shows that the factor of pressure significantly changes mechanism of reduction process.



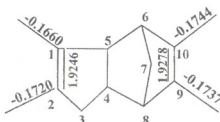


## ტრიმეთილსილანისა და ტრიციკლოდეკადენის ჰიდროსილილირების რეაქციის თეორიული გათვლა

თამარ თათრიაშვილი, ზურაბ ფაჩულია, ომარ მუქბანიანი  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ლიტერატურაში ცნობილია ტრიციკლოდეკადენის ჰიდროსილილირების რეაქციები ორგანო(ქლორ)ჰიდროსილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორის (სპაიერის კატალიზატორი, დიკობალტის ოქტაკარბონილი და სხვა) თანაობისას [1, 2] დადგენილია, რომ ორგანოქლორსილანში ჩამსაკვლელი ვგუფების ელექტრონული ბუნების მიხედვით, ტრიციკლოდეკადენის მოლეკულასთან მიერთება შეიძლება განხორციელდეს 1-2 ან 9-10 მდგომარეობაში. მაგალითად, მეთილდიქლორსილანის მიერთება დიციკლოპენტადენთან მიმდინარეობს 9-10 მიმართულებით, დიმიტილქლორსილანის კი 1-2 და 9-10 მიმართულებით, ხოლო ტრიმეთილქლორსილანის კი მხოლოდ 1-2 მიმართულებით [3].

ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 [4] მეთოდით გათვლილ იქნა ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე.

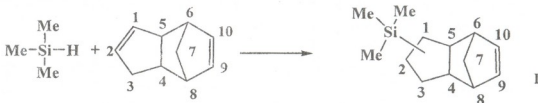


დიაგრამა: მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები ტრიციკლოდეკადენის მოლეკულაში

როგორც სქემიდან ჩანს, მუხტის ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა შეიმჩნევა 1-2 და 9-10 ნახშირბადის ატომებზე, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ისინი წარმოადგენენ ყველაზე მაღალ რეაქციისუნარიან ცენტრებს ელექტროფილური მიერთების მიმართ. ასევე მაღალი მნიშვნელობა გააჩნიათ 1-2 და 9-10 ბმის რიგებს. კერძოდ,  $P_{1,2}(\pi) = 1,9246$  და  $P_{9,10}(\pi) = 1,9274$  (სადაც ინდექსი  $\pi$  მიუთითებს ბმის რიგის კომპონენტს). ვინაიდან  $P_{9,10}(\pi) > P_{1,2}(\pi)$ , შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიერთება უფრო მოსალოდნელია  $P_{9,10}$  ბმის  $\pi$ -ელექტრონების მონაწილეობით. თუმცა ეს არ გამოირიცხავს, რომ მიერთება 1,2 ბმასთანაც განხორციელდეს.

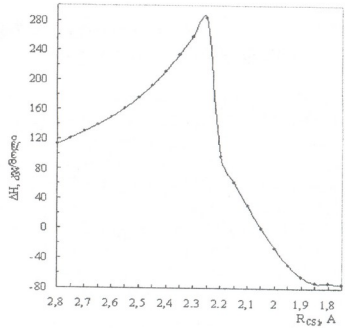
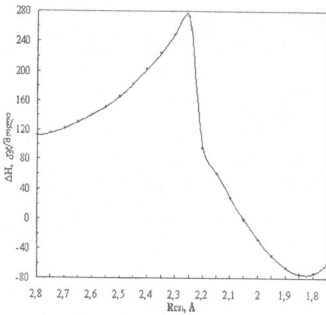
ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკადენთან მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდი AM1 ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის.  $[Me_3SiH]$  ტრიმეთილსილანის ჰიდროსილილირებისას ტრიციკლოდეკადენთან გათვლილ იქნა წარმოქმნის სიბოძის ( $\Delta H_f^\circ$ ), სისტემის ენერჯის ცვლილება ( $\Delta H$ )  $\equiv C-Si\equiv$  ბმის მანძილის ცვლილებისას ( $R_{C-Si}$ ), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ( $q_i$ ) ატომებზე, დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ).

პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში  $[Me_3SiH]$  ტრიმეთილსილანის ჰიდროსილილირება ტრიციკლოდეკადენთან 1,2-მიერთება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით.



ტრიციკლოდეკადენის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ( $C_1$  და  $C_2$ ) ატომებსა და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებული იქნა  $1,0\text{\AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში.  $R_{C-Si}$  მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის  $C_1$  ატომს შორის

ხდებოდა 0,05Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება  $R_{C_1-Si}$  მანძილზე სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია პირველ ნახაზზე.



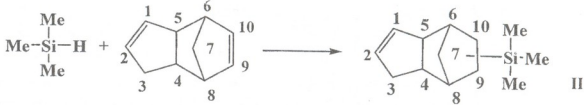
ნახაზი 1. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_1-Si}$  მანძილზე, ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკადინთან პიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში (1.2-მიერთება).

ნახაზი 2. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_2-Si}$  მანძილზე, ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკადინთან პიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში (1.2-მიერთება).

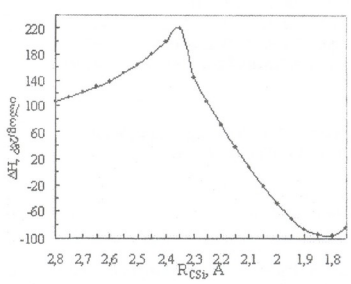
როგორც პირველი ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის  $C_1$  ატომთან  $R_{C_1-Si} = 2,25 \text{ \AA}$  მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი  $C_1$  და  $C_2$  ატომებს შორის ტრიციკლოდეკადინის მოლეკულაში მცირდება 1,913-დან 1,654-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ( $P_{Si-H} = 0,925-0,713$ ) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ( $R_{C_1-Si} = 0,012-0,088$  და  $P_{C_1-H} = 0,001-0,106$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის  $C_1$  ატომს შორის 2,20 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ( $P_{C_1-C_1} = 0,997$ ), და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის  $C_1$  ატომებს შორის აღწევს 0,861-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H} = 0,009$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_2$  მდგომარეობაში ( $P_{C_1-H} = 0,943$ ). იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით  $C_2$  ნახშირბადის ატომთან (ნახაზი 2).

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერჯია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერჯია  $C_1-Si$  მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ} = 160,97$  კჯ/მოლი, ხოლო  $C_2-Si$  მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ} = 171,24$  კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -187,04 და -187,33 კჯ/მოლის ტოლია.

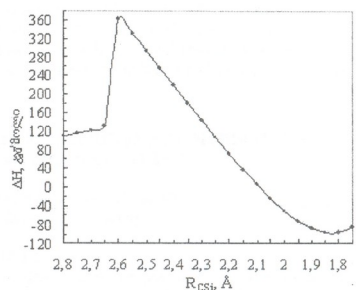
ჩვენს მიერ ასევე განხილულია 9,10-მიერთების მიხედვით მიმდინარე პიდროსილირების მიმდინარე რეაქცია ტრიმეთილსილანსა და ტრიციკლოდეკადინთან. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით, მოდელური II ნაერთის წარმოქმნით:



მე-3 ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის  $C_9$  ატომებს შორის  $R_{C_{9-Si}}$  მანძილზე. მანძილი სილიციუმისა და ნახშირბადის  $C_9$  ატომებს შორის აღებულ იქნა  $1,0\text{\AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროლექტში.  $R_{C_{9-Si}}$  მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის  $C_9$  ატომს შორის ხდებოდა  $0,05\text{\AA}$ -ის ინტერვალით.



ნახაზი 3. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_{9-Si}}$  მანძილზე, ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკაიდენტან ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში (9,10-მეორეობა).



ნახაზი 4. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_{10-Si}}$  მანძილზე, ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკაიდენტან ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში (9,10-მეორეობა).

როგორც მე-3 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის  $C_9$  ატომთან  $R_{C_{9-Si}} = 2,35 \text{\AA}$  მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი  $C_9$  და  $C_{10}$  ატომებს შორის ტრიციკლოდეკაიდენტანის მოლეკულაში მცირდება  $1,912$ -დან  $1,796$ -მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ( $P_{Si-H} = 0,925-0,839$ ) და შეიძწევა ახალი ბმების წარმოქმნა ( $R_{C_{9-Si}} = 0,012-0,059$  და  $P_{C_{10-H}} = 0,003-0,049$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის  $C_9$  ატომს შორის  $2,30 \text{\AA}$  მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა  $C_9 = C_{10}$  გადადის ერთმაგ  $C_9-C_{10}$  ბმაში ( $P_{C_{9-C_{10}}} = 1,002$ ) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის  $C_9$  ატომებს შორის აღწევს  $0,851$ -ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H} = 0,015$ ) და უერთდება ნახშირბადის  $C_{10}$  ატომს ( $P_{C_{10-H}} = 0,931$ ). თითქმის იგივე შედეგი იქნა მიღებული სილიციუმის ატომის  $C_{10}$  ნახშირბადის ატომთან მიერთებისას (ნახაზი 4).

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერჯია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერჯია  $C_9-Si$  მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ} = 112,55$  კჯ/მოლი, ხოლო  $C_{10-Si}$  მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ} = 255,26$  კჯ/მოლი ( $R_{C_{10-Si}} = 2,60$ ), რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად  $-204,28$  და  $-204,73$  კჯ/მოლის ტოლია.

აქტივაციის ენერჯიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიმეთილსილანის ტრიციკლოდეკაიდენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში 9,10-მეორეობა ( $C_9-Si$  და  $C_{10-H}$ ) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, რაც არ არის თანხვედრაში ბმრ საექტრულ მონაცემებთან.

აღნიშნული შრომა განხორციელდა ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი N6GNSF/ST06/4-070)

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Нозаидели А.И., Чоговадзе Т.В.* Сообщения АН ГССР, 1977, т. 87, с. 365.
2. *Нозаидели А.И., Хананшвили Л.М., Накаидзе Л.И., Чоговадзе Т.В., Цховребашиვი В.С., Волкова Р.В., Нозаидели Г.А.* Сообщения АН ГССР, 1978, т. 92, с. 341.
3. *Чоговадзе Т.В., Нозаидели А.И., Хананшвили Л.М., Накаидзе Л.И., Цховребашиვი В.С., Гусев А.И., Нестеров Д.Ю.* Доклады Академии Наук СССР. 1979, т. 246, №4, с. 891.
4. *Dewar M.I.S., Zeobish E.G., Healy E.F., Stewart J.S.* J. Am. Chem. Soc. 1985, v. 107, p. 3902.

## THEORETICAL CALCULATION OF HYDROSILYLATION REACTION OF TRIMETHYLSILANE WITH TRICYCLODECADIENE

Tamar Tatrishvili, Zurab Pachulia, Omar Mukbaniani  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State university*

## SUMMARY

By quantum-chemical half empiric AM1 method theoretical calculation of hydrosilylation reaction of trimethylsilane with tricyclodecadiene have been investigated. For fully characterization of hydride addition of trimethylsilane to tricyclodecadiene, for all initial, intermediate and final products the heats of formations ( $\Delta H_f$ ), change of energy ( $\Delta H$ ) of the system depending on the change of distance ( $R_{C-Si}$ ) between  $\equiv C-Si$  bonds, also the charges values on the atoms, dipole moments and bonds orders are calculated. The heats of formation and activation energy of hydrosilylation reaction were calculated and it was established that the hydride addition proceeds generally according to 9-10 direction. The obtained theoretical results are not in conformity with NMR spectral data.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ТРИМЕТИЛСИЛАНА К ТРИЦИКЛОДЕКАДИЕНУ

Т.Н.Татришвили, З.В.Пачулия, О.В.Мукбаниани  
*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили*

## РЕЗЮМЕ

Проведены теоретические расчеты полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 реакции гидридного присоединения модельного триметилсилана к трициклодекадиену. Для полной характеристики процесса гидросилилирования для всех начальных, промежуточных и конечных продуктов были рассчитаны теплоты образования ( $\Delta H_f$ ), изменения энергии системы ( $\Delta H$ ) в зависимости от изменения расстояния связи  $\equiv Si-C$ , найдены также значения зарядов на атомах, дипольные моменты и порядки связей. В результате расчетов были вычислены значения величины теплоты образования и энергии активации и установлено, что присоединение протекает в основном по 9-10 направлению. Результаты теоретических расчетов не находится в соответствии результатам ПМР спектральных данных.





## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ НА ЭНЕРГЕТИКУ ПРОЦЕССА ВАРКИ СТЕКЛА

Э.Л.Мацаберидзе, Н.Дж.Рачвелишвили, А.В.Сарухანიшвили, А.М.Ломидзе  
Грузинский технический университет

Современное состояние сырьевой базы для стеклоделия и насущная необходимость улучшения условий обитания человека привели к увеличению интереса к т.н. техногенному сырью.

Техногенное сырье представляет собой мультикомпонентные системы со своеобразным сочетанием составляющих их компонентов и является типичным представителем комплексных материалов, использование которых в стеклоделии может оказать положительное влияние на технико-экономические параметры производств и способствовать решению экологических вопросов в ряде регионов мира.

Комплексность техногенного сырья заключается в возможности заменить полностью или частично, дорогостоящие и порой дефицитные материалы, необходимые для производства стекла, снизить энерго- и материалоемкость производства, придать продукту ценные физико-химические и технологические свойства. Немаловажную роль играет и тот факт, что использование техногенного сырья выгодно и с точки зрения экологии.

В настоящей работе предлагаются некоторые соображения по поводу термодинамической оценки затрат тепла на получение стекла из композиций, содержащих комплексное (техногенное) сырье, основываясь на взглядах о возможности прогнозирования этих затрат энергии.

Вопросам расчета теоретически необходимых затрат тепла на варку стекла посвящено множество работ, из которых наше внимание привлекли методы, ранее предложенные нами [1,2].

В одной из них применен способ вычисления затрат тепла, условно принимая возможность получения стекла при 298К. К тепловому эффекту взаимодействий между компонентами композиции ( $\sum n\Delta H_{298}^0$ ) добавилось тепло, необходимое для повышения температуры стекломассы и отходящих газов до конечной температуры расплава ( $\bar{c}_p \int_{298}^T (T - 298)$  и  $(i_T - i_{298})$ ). Общие затраты предлагалось вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{затп} = \sum n\Delta H_{298,n}^* + \bar{c}_p \int_{298}^T (T - 298) + (i_T - i_{298}) \quad (1)$$

где  $n$  – мольная доля компонента,  $\bar{c}_p$  – средняя теплоемкость стекла в интервале температур  $T - 298$ , а  $i$  – энтальпия газов при  $T$  и 298К.

В другой работе [2] вначале рассчитывают затраты тепла, необходимые для нагрева до конечных температур, затем прибавляют величины тепловых эффектов взаимодействий:

$$\Delta H_{затп} = \sum n(H_T - H_{298})_{исх} + \sum \Delta H_T^* \quad (2)$$

В выражении (2)  $\sum n(H_T - H_{298})_{исх}$  – прирост энтальпии при нагреве исходных материалов, а  $\sum \Delta H_T^*$  – сумма тепловых эффектов.

Оба способа расчета дают близкие по значениям результаты (различие не превышает 3%-ов) и могут быть применены с целью оценки воздействия качественного состава исходной композиции на величину затрат энергии при получении стекла одного и того же оксидного состава.

О возможности подобного воздействия можно судить, не прибегая к расчетам и пользуясь данными, приведенными в статьях [1,2]. Приняв к сведению, что трехкомпонентная исходная композиция, дает три соединения (силикаты кальция и натрия) и содержит избыточное количество диоксида кремния, можно предположить существование такого комплексного сырья, которое содержит получаемые в результате взаимодействия силикаты.

Естественно, затрат энергии на их образование не потребуется – из теплового баланса «выпадает» необходимость затрат на взаимодействие и останется только статья затрат на нагревание.

Можно было бы удовлетвориться приведенным примером, дабы засвидетельствовать преимущество комплексного сырья, если бы не один важный, с точки зрения стеклоделия факт.

Нами допускается получение стекла в отсутствии газообразных продуктов, что приводит к добавочным затратам энергии на стадиях гомогенизации и осветления.

Допущенную некорректность возможно исправить взятием в качестве исходного сырья такого комплексного материала, который может сравниться с традиционными, выделяющими в результате твердофазных взаимодействий и в процессе диссоциации газообразные продукты. Одним из таких материалов является бедная содержанием марганца карбонатная руда (КР) – вскрышная порода добычи марганцевой руды Чиатурского месторождения.

Химический анализ КР обнаруживает наличие в нем следующих ингредиентов, превышающих 0,5 мас % «барьер», (масс %): SiO<sub>2</sub> 33,32 (0,5546)\*; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,21 (0,0609); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,77 (0,0048); CaO 7,78 (0,1387); MgO 1,91 (0,0474); MnO (20,43 (0,2880); Na<sub>2</sub>O 1,84 (0,0136); K<sub>2</sub>O 1,06 (0,0113); FeS<sub>2</sub> 3,79 (0,0316); CO<sub>2</sub> 20,69 (0,4701); H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 1,66 (0,9922); H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (0,0856).

КР представляет собой комплексный материал, слагающийся из множества минералов, основные из которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Минералогический состав КР (мольн. доли)

Минералы	Мольн. доли	Минералы	Мольн. доли
Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> (Ab)	0,0076	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O (Op)	0,0127
K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> (Or)	0,0062	SiO <sub>2</sub> (Q)	0,1727
CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (An)	0,0071	FeS <sub>2</sub>	0,0175
MgCO <sub>3</sub> (Mc)	0,0264	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0027
CaCO <sub>3</sub> (Cc)	0,0771	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (Kt)	0,0129
MhCO <sub>3</sub> (M'c)	0,1606		

Судя по оксидному составу, наиболее приемлемым был выбор в качестве стекла, получаемого с использованием КР, марблита следующего состава (масс %), не раз опробованного в полупромышленных условиях: SiO<sub>2</sub> 69,00; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,82; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,11; MgO 0,56; CaO 7,28; MnO 6,00; Na<sub>2</sub>O 13,69; K<sub>2</sub>O 0,31.

Для получения этого стекла использовались две исходные композиции, составы которых представлены в табл. 2 из расчета получения 100 гр стекла. Обе композиции обеспечивали вышеуказанный состав стекла и выделяли вполне равные количества газов. Это позволило использовать способ расчета, ранее предложенный нами [2], для сравнительного анализа затрат энергии в композициях I и II (см. уравнение 2).

Таблица 2. Составы исходных композиций

Материалы	Композиция с КР (I)		Композиция с традиционными материалами (II)	
	масс%	моль. к-ва	масс%	моль. к-ва
Бедная содержанием марганца карбонатная руда	29,37*	-	-	-
Кварцевый песок (Q)	59,21	0,9855	69,00	1,1485
Глинозем (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	-	1,82	0,0180
Пирит (FeS <sub>2</sub> )	1,1**	0,0093	1,11	0,0094
Гематит (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,23**	0,0014	0,23	0,0014
Кальцит Cc	8,92	0,0820	12,99	0,1298
Магнетит Mc	1,17**	0,0140	1,17	0,0140
Родохрозит M'c	9,72**	0,0846	9,72	0,0846
Кальцинированная сода Nc	22,98	0,2168	23,41	0,2209
Карбонат калия Kc	-	-	0,45	0,0033

\* КР, кроме указанных в таблице ингредиентов, вносит Ab 2,11 (0,004); Or 1,83 (0,0033); An 1,05 (0,0038); Cc 3,72 (0,0372); Op 0,65 (0,0068); Q 3,49 (0,0914); Kt 1,77 (0,0069). \*\* Вносятся КР

$\sum n(H_{1198} - H_{298})_{вск}$  рассчитывалась как сумма приростов энтальпии каждого из минералов (соединений), составляющих композиции I и II по уравнению:

$$H_T - H_{298} = (T - 298)a + \frac{T^2 - 298^2}{2}b + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)c',$$

\* В скобках указаны мольные количества

где  $T$  – абсолютная температура модификационного превращения или равная 1198K;  $a, b$  и  $c'$  – коэффициенты уравнения функции  $C_p=f(T)$ . В расчетах использовалась информация, представленная в [3-5]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Затраты тепла на нагрев исходных материалов композиций I и II

Композиция I			Композиция II		
Материалы	Число молей	$H_{1198}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ , ккал	Материалы	Число молей	$H_{1198}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ , ккал
Ab	0,0140	0,5222	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0180	0,5199
Or	0,0033	0,4648	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0014	0,0457
An	0,0038	0,1981	Kc	0,0033	0,1149
Cc	0,1192	3,2867	Cc	0,1298	3,5789
Mc	0,0140	0,3794	Mc	0,0140	0,3761
M'c	0,0846	2,0340	M'c	0,0846	2,0340
Nc	0,2168	4,6861	Nc	0,2209	4,7747
Q+Op	1,0837	16,3443	Q	1,1485	17,3237
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0014	0,0457	FeS <sub>2</sub>	0,0093	0,1651
FeS <sub>2</sub>	0,0093	0,1651	Σ	1,6298	29,2063
Kt	0,0069	0,5345			
число молей масса, кг		$H_{1198}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ , ккал	число молей масса, кг		$H_{1198}^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ , ккал
1,5470		28,9309	1,6398		29,2063
0,119			0,120		
84,35		289,309	95,31		292,063
1,19			1,20		
8435		28930,9	9531		29206,3
119			120		

Второе слагаемое уравнения (2) было выяснено после термодинамического анализа энергетической выгоды взаимодействий составляющих композиции I и II компонентов методом минимизации свободной энергии Гиббса.

В результате анализа были установлены вещественный состав композиций и затраты энергии на их образование (см. табл. 4).

Таблица 4. Затраты тепла на реакции взаимодействия

Композиция I		Композиция II		
Реакции взаимодействия	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал	Реакции взаимодействия	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал	
0,0069Kt+0,0069Nc+0,0276Q→0,0069Ab	0,18	0,0180Nc+0,0180Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 0,0180Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NA)	0,68	
0,0140Mc+0,0140Nc+0,0140Q → → Na <sub>2</sub> O·MgO·SiO <sub>2</sub> (NMS) 0,0140	0,30*	0,0140Nc+0,0140Mc+0,0140Q → → 0,0140 NMS	0,30*	
0,02384Nc+0,04768Cc+0,07152Q → → Na <sub>2</sub> O·2CaO·3SiO <sub>2</sub> (NC <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) 0,02384	1,20	0,0216Nc+0,0433Cc+0,0649Q → → 0,0216 NC <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,14	
0,02384Nc+0,07152Cc+0,14334Q → → 0,02384 Na <sub>2</sub> O·3CaO·6SiO <sub>2</sub> (NC <sub>3</sub> S <sub>6</sub> )	1,58	0,0216Nc+0,0648Cc+0,1296Q →0,0216NC <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	1,43	
0,084M'c+0,0846Q → 0,0846M'c	1,58	0,0217Nc+0,0217Q → 0,0217CS	0,46	
0,07361Nc+0,07361Q→0,07361Na <sub>2</sub> OxSiO <sub>2</sub> (NS)	1,46	0,0846 M'c+0,0846Q → 0,0846 M'S	1,46	
0,07461Nc+0,14292Q→0,07461Na <sub>2</sub> Ox x2 SiO <sub>2</sub> (NS <sub>2</sub> )	1,44	0,07825Nc+0,07825Q → 0, 07825NS	1,46	
		0,07825Nc+0,01457Q → 0, 07825NS <sub>2</sub>	1,58	
Количество соединений	Σ	0,0033Kc+0,0033Q → 0,0033K <sub>2</sub> Ox x SiO <sub>2</sub> (KS)	0,07	
		Количество соединений		
моль, части	масса, кг	моль, части	масса, кг	
0,8435	0,1	0,9531	0,1	
8,435	1	9,531	1	
843, 5	100	953,1	100	
			8580	

Совместное рассмотрение результатов, представленных в таблицах 4 и 5, показывает, что изменение качественного состава композиции за счет введения комплексного материала, при сохранении состава стекла и количества газообразных продуктов, приводит к уменьшению затрат энергии на 1116 ккал на варку 100 кг стекломарблита в периодической печи. Если учесть, что максимальная производительность такой печи до 5 тн/сут, а годовичная компания составляет до 300 дней, то годовая экономия газа при использовании комплексного сырья может составить около 2000 м<sup>3</sup>.

В заключение нельзя не отметить, что введение КР в композицию стекломарблита вышеуказанного состава снижает максимальную температуру варки на 10-20°C, что является существенным вкладом, помимо вышеуказанного, в экономию топлива.

Что же касается основной цели настоящей работы, то она достигнута, т.к. предоставлены, на наш взгляд, вполне обоснованные сведения о возможности использования расчета теоретически необходимых затрат тепла на варку стекла в качестве оценки воздействия комплексного (техногенного) сырья на энергетику этого процесса.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kröger C. *Glastechn. Ber.*, 1953, 26, № 7, p.202.
2. Матвеев М.А. и др. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие. Москва: Стройиздат, 1972. 240 с.
3. Бабушкин и др. Термодинамика силикатов. Москва: Стройиздат, 1986, с. 408.
4. Карпов И.К. и др. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Москва: Наука, 1968. 144с.
5. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Москва, 1967, с. 526.

კომპოზიციის უმაღლესობის თვისებრივი ბავლენის თერმოდინამიკური შეფასება  
მინის ხარშვის პროცესის ენერგეტიკაზე

ეკატერინე მაცაბერიძე, ნანა რაქველიშვილი, არჩილ სარუხანიშვილი, ალექსანდრე ლომიძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

ნაშრომში ნაჩვენებია მინის ხარშვისათვის თეორიულად საჭირო სითბოს ხარჯის გაანგარიშების მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა კომპლექსური (ტექნოგენური) ნედლეულის შემცველი კომპოზიციის გავლენის დადგენაში პროცესის ენერგეტიკაზე. თერმოდინამიკის საშუალებებით დადგენილია, რომ კომპლექსური ნედლეულის გამოყენებით მიღებულ კომპოზიციას შეუძლია შეამციროს ენერგეტიკული დანახარჯები საყოველთაოდ გამოყენებადი საწყისი მასალებით შედგენილ კომპოზიციასთან შედარებით მინის ერთი და იგივე შედგენილობისას.

### THERMODYNAMIC ESTIMATION OF INFLUENCE OF COMPOSITION QUALITATIVE CONSTITUTION ON GLASS MELTING ENERGETICS

Ekatерine Matsaberidze, Nana Rachvelishvili, Archil Sarukhanashvili, Aleksandre Lomidze  
Georgian Technical University

### SUMMARY

It's shown the possibility of the use of method of theoretically necessary heat expenditures calculation for glass melting for the estimation of complex (technogenic) raw material containing composition's influence on the energetics of these processes. By means of thermodynamics it's shown that injection of complex raw material in the composition may decrease energetic expenditures in comparison with composition which is obtained on the basis of usually used raw materials at the same glass constitution.



## CHEMICAL PREPARATION OF NANO-SIZED ZEOLITE MATERIALS. STUDY OF PRE- CRYSTALLIZATION PROCESSES

Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nato Mirdzveli, Maja Alelishvili,  
Manana Nijaradze, Marine Suladze

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### Introduction

Last years natural zeolites, mainly different forms of clinoptilolite have been widely applied in medicine. Zeolites are used as an oral contrast agent for magnetic resonance imaging [1], as anti-diarrheic drug [2], as antibacterial agent [3], as immobilisation matrixes for enzymatic peptides [4], as a glucose absorbents [5], for encapsulation of metalporphyrin phthalocyanamine and schiff-base complexes [6], as antiviral agent [7], as well as adjuvant in cancer therapy [8,9]. Due to good practical results, an absence of clear understanding of biological action mechanisms created no obstacles for wide application of natural zeolites. It is supposed, that sorption and ion exchange properties of zeolites, as well as their possible catalytic or inhibitory activity, especially towards several enzymes [10], are of great importance. In any case, a strong correlation between biological activity and the area of active zeolite surface has been shown experimentally, that dictates to apply highly dispersed forms of natural or modified zeolites. For example, multifunctional drug „Megamine“ [11] in a tablet of 1 g contains 750 mg of tribomechanically micronized clinoptilolite with particle size of approx. 80 nm. Collaboration between the Dutta, Waldman, Williams, and Long groups focuses on studying the correlation of surface physico-chemical properties with biological activity. Attention is paid for more information about the physical and chemical properties of fine and ultrafine particles during stages of their manufacture [12]. Preparation of highly dispersed natural zeolites is characterized by several shortcomings: parameters of prepared materials are in strong dependence on construction characteristics and operational regime of used mechanical device, and it is rather difficult to achieve for a good reproductability taking into consideration the content of impurities and the yield of target fraction. Properly, the interest for development of alternative ways to prepare highly dispersed forms of zeolites is well founded.

The aim of our research is to prepare highly dispersed forms of zeolites by an alternative way, particularly by chemical treatment. We are considering micronization not only as a way to increase active surface of zeolite sample, but also as tool of homogenization smoothing the difference between natural and synthetic zeolites. Methods of synthesis are well known in zeolite science and practice [13], including re-crystallization of natural zeolites, but a target of researchers, as usual, is production of well-formed and large-size crystals, a material with strongly expressed molecular-sieve properties. On contrary, our target is to produce crystals with sizes as small as possible, but remaining the same zeolite properties. Diminishing of crystal size is also possible by direct chemical treatment of natural samples, but the reasons of known practice, as a rule, are to create active centres and improve acid activity, to increase thermal stability, or to change porosity of the zeolite. We are going to use methods of direct treatment (secondary synthesis methods [14]) to solve another problem – to avoid or improve mechanical micronization of natural zeolites.

We suppose, that re-crystallization of natural zeolites will give possibility to produce pure zeolite materials with high reproductability, without impurities usual for natural samples, as „narrow fractions“ of nano-sized particles (in a range of 20-100 nm).

Preparation of nano-sized zeolite crystals by re-crystallization of natural zeolites in hydrothermal conditions gives possibility to regulate crystal sizes (degree of dispersion) in many ways. First stage of the process includes preparation of aluminosilicate gel on the basis of natural zeolite, second stage – gel treatment and/or aging, hydrothermal crystallization is to be carried out on the third stage, that is an imitation of zeolite-forming processes in nature [15].

Problem to be solved is to support both creation of crystallization nucleus and intensification of the target product growth, that needs optimization of conditions for crystallization stage (pH, temperature), as well as for gel preparation, treatment, and aging conditions taking into consideration chemical composition (sources of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cation content, and amount of the basic agent, sodium hydroxide or other), pH, temperature, duration of aging, etc.

### Experimental

The Tedzami clinoptilolite (CtT) was used as a source of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for gel preparation; general characterization of CtT is given in [16], chemical composition of used samples in the oxide representation –



corresponds to general characteristics of natural zeolites (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, nature and content of positively charged ions) applied in medicine [2-11]. Zeolite phase content in natural CtT samples is between 70-90%, the quartz and clay minerals are main impurities.

Dispergation of natural CtT samples was followed by the acid treatment carried out with the HCl-solutions with concentration in a range of 5 – 30%, aqueous solutions of NaOH with concentration of 14% and 20% have been added to acid-treated suspensions in the solid to liquid ratio of 1:5 with rapid stirring of gel during 30 minutes. Aging duration of gels was in a range of 1 to 72 days at room temperature.

Elemental analyses were carried out using a Spectromom 381L plasma spectrometer and a Perkin-Elmer 300 atomic absorption spectrometer. X-ray powder diffraction patterns were obtained from a DRON-2 diffractometer, employing the Cu-K<sub>α</sub> line and scanning at 1° per minute. IR spectra were recorded in the region 1600-400 cm<sup>-1</sup> in a Karl Zeiss UR-20 spectrometer, using the KBr pellet technique. Water adsorption capacity was measured in static conditions at 20°C, showing sorption in micropores (p/p<sub>s</sub>=0.40) at a level of 5 mmol/g for the natural CtT samples.

### Results & Discussion

Results of elemental analysis for acid-treated solid aluminosilicate mixtures are given in the Table 1. No significant removal of aluminium from the clinoptilolite crystalline structure takes place even at high concentration of the acid, largest value of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is attainable as a result of treatment by the HCl-solution with concentration of 20%.

In comparison with aluminium, removal of iron impurities is more effective, their content can be diminished by 30-40%. Removal of alkali and alkaline earth cations is specific: potassium content decreases 7.7 times, sodium content – 5.5 times, calcium content – 3 times, and magnesium content – 2.7 times. Calculated amount of compensating hydronium ions (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) is over 60% for CtT sample treated by 20% HCl-solution.

**Table 1.** Changes in chemical composition for aluminosilicate mixtures after acid treatment

Acid concentration	Oxide, % (mass)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	62.57	13.12	3.04	1.16	3.02	1.20	2.60	8.11
5%	62.65	12.72	2.80	0.93	2.85	1.15	2.45	8.37
10%	62.83	12.64	2.54	0.75	2.45	1.00	2.25	8.45
15%	64.01	12.59	2.00	0.20	1.85	0.75	2.00	8.63
20%	70.62	12.52	0.64	0.16	1.07	0.50	2.00	9.59
25%	69.64	12.48	0.58	0.15	1.00	0.47	1.88	9.49
30%	67.21	12.45	0.55	0.15	1.00	0.45	1.88	9.18

Taking into consideration, that as usual aluminosilicate mixtures with high silicon content in solid phase and presence of aluminium in liquid phase are characterized by high chemical activity in crystallization processes, the CtT treated by 20% HCl-solution was used in following preparations and experiments. X-ray powder diffraction patterns (characteristic d-spacings 8.84, 3.95, and 2.98 Å) and IR-spectra (inter tetrahedral deformational 527, 610, and 680, valence symmetrical 787 cm<sup>-1</sup>) show general collapse of the zeolite channel and microporous structure for washed and dried solid samples. Water adsorption capacity of micropores is under accuracy of measurements, at the same time total sorption capacity at normal pressure conditions is at a level of 3-4 mmol/g, typical for amorphous silicas.

The negative charge of aluminium in solid amorphous mixtures mainly is compensated by the calcium ions, as it takes place in natural zeolite sample. At the same time, content of alkali ions is lowered significantly, the hydronium ions (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) take considerable participation in compensation, yet IR-spectra are unable to give information about Al–OH groups due to large amount of Si–OH groups and corresponding strong absorption.

However, addition of basic NaOH-solutions for gel preparation change distribution of positive charges even in solid phase due to ion exchange processes in pre-crystallization systems. In routine zeolite synthesis practice targeted for preparation of monocationic forms, such systems are saturated by sodium or other (alkali, alkaline earth, transition, etc.) ions [17]. At a first stage of our study we going to repeat such method of approach, disregarding to remain the same ionic distribution as in natural samples, particularly concerning content of calcium, ensuring high sorption capacity against water molecules.

Quite so, investigated gel systems prepared by addition of the NaOH-solutions to amorphous aluminosilicate mixtures, have been saturated by sodium (Na/Si ratio over 4, Na/Al ratio over 10) with the pH value in a range of 8 – 8.5 (addition of 14% NaOH-solution), and of 9 – 9.5 (20% NaOH-solution), water content in both systems was nearly the same,  $H_2O/SiO_2$  ratio at a level of 43-45.

According to results of water adsorption capacity measurements at  $p/p_s=0.40$  (see Fig. 1), partial crystallization takes place at room temperature during entire process of aging.

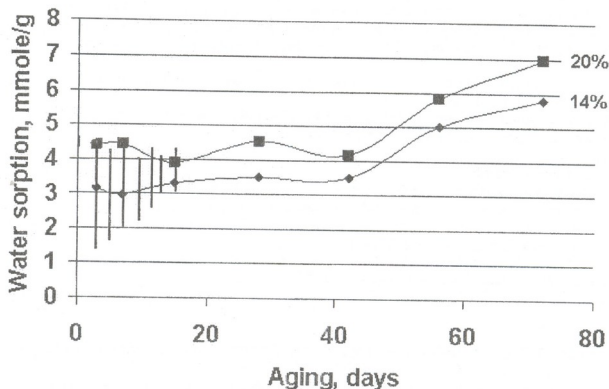


Fig. 1. Sorption of partially crystallized gels during aging

Structures with micropores seems to be formed after few hours, measurable sorption capacity at  $p/p_s=0.40$  is achieved on second day. Of course, the yield is too small during approximately two weeks, accuracy of measurements (shown by vertical lines on the Fig. 1) is rather low, but after three weeks of aging micropore-containing structures („embryos“) keep significant part of the gel-system volume. It seems that after approx. 40 days of aging such structures aggregate or acquire hydrophobic properties decreasing water sorption, but after few days sorption capacity is restored, and micropore structures continue development.

Solid material sampled for static sorption measurements remains X-ray and IR-spectra amorphous character, like for gels after acid treatment; total water sorption capacity mounts to 7-8 mmole/g.

### Conclusions

Acid treatment of natural clinoptilolite results in soft dealumination and strong decationation, the zeolite channel and microporous structure is collapsed generally.

Aging of gels prepared by addition of the NaOH-solutions to amorphous aluminosilicate mixtures promotes formation of structures characterized by possibility to absorb water molecules at the same pressure conditions, as zeolite channels and micropores, but remaining amorphous character according to X-ray and IR-spectra indexes.

To answer general question – have such nano-sized structures zeolitic character – results of detailed X-ray study are to be considered, that will be content of our next communication.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Yound S.W.* et al. Gadolinium zeolite as an oral contrast agent for magnetic resonance imaging. *Magnetic Res. Imaging*, 1995, v. 5, pp. 499-508.
2. *Rodriguez-Fuentes G.* et al. Enteric-antidiarrheic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolite*, 1997, v. 19, pp. 441-448.
3. *Maeda T., Nose Y.* A new antibacterial agent: antibacterial zeolite. *Art. Organs*, 1999, v. 23, pp. 129-130.
4. *Xing G.W.* et al. Enzymatic peptide synthesis in organic solvent with different zeolites as immobilisation matrices. *Tetrahedron*, 2000, v. 56, pp. 3517-3522.
5. *Conception-Rosabal B.* et al. Development and featuring of the zeolitic active principle FZ: a glucose absorbent. *Zeolites*, 1997, v. 19, pp. 47-50.
6. *Bedioui F.* Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metalporphyrin phthalocyanamine and schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coord. Chem. Review*, 1995, v. 144, pp. 39-68.
7. *Grce M., Pavelic K.* Antiviral properties of clinoptilolite. *Micr. Mes. Mater.*, 2005, v. 79, pp. 165-169.
8. *Pavelic K.* et al. Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in cancer therapy. *J. Mol. Med.*, 2001, v. 78, pp. 708-720.
9. *Katic M.* et al. A clinoptilolite effect on cell media and consequent effects on tumor cell in vitro. *Frontiers in Bioscience*, 2006, v. 11, pp. 1722-1732.
10. *Pavelic K.* et al. Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic effect. *J. Cancer Res. Clin. Onc.*, 2002, v. 128, pp. 37-44.
11. [www.megamin.ru](http://www.megamin.ru)
12. [www.chemistry.ohio-state.edu/~duta/](http://www.chemistry.ohio-state.edu/~duta/)
13. *Jancen J.C.* Synthesis of Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 2001, v. 137, pp. 175-228.
14. *Szostak R.* Secondary Synthesis Methods. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 2001, v. 137, pp. 261-298.
15. *Цицишвили В.Г.* и др. Фазовые превращения в алюмокремнегелях при синтезе фожазитов. *Известия АН Грузии, сер. хим.*, 1997, т. 23, № 1-4, с. 115-120.
16. *Tsitishvili V., Dolaberidze N., Aleshvili M.* et al. Adsorption and thermal properties of zeolitic rocks from newly investigated plots in Georgia. *Georgian Eng. News*, 1998, No 2(6), p. 61-65.
17. *Жданов С.Н., Хвоцев С.С. Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. Москва: «Химия», 1981, 260 с.

ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების ძიებითი მიზნა. წინასაპროცესული ცეოლითური პროცესები

ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატო მირძველი, მაია ალელიშვილი, მანანა ნიუარაძე, მარინე სულაძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნანოგანზომილებიანი ცეოლითური მასალების ქიმიური მიღების შესაძლებლობების კვლევის ფარგლებში განხილულია ზოგიერთი წინასაპროცესული ცეოლითური პროცესი – ალუმინსილიკატური გელების მიღება მოდეული ბუნებრივი ცეოლითის მარილმჟავის სხნარებით დამუშავების გზით, და სისტემების გელი – ნატრიუმის ჰიდროქსიდი დაბერება ოთახის ტემპერატურაზე. განსაზღვრულია ცეოლითის დეალუმინირებისა და დაკატიონირების ხარისხი ამორფული გელების მიღებისას, ნაჩვენებია მიკროფორიანი სტრუქტურის განვითარება გელების დაბერების პროცესში.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕОЛИТОВ. ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, Н.А.Мирдзвели, М.В.Алелишвили, М.О.Нижуарадзе, М.Б.Сулაძე

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

РЕЗЮМЕ

В рамках исследования возможностей химического получения наноразмерных цеолитов рассмотрены некоторые предкристаллизационные процессы – получение алюмосиликатных гелей путем обработки модельного природного клиноптилолита растворами соляной кислоты и старение систем гель – гидроксид натрия при комнатной температуре. Определена степень деалюминирования и декатионирования цеолита при получении аморфных гелей, а также показано развитие микропористой структуры в процессе старения гелей.



**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ  
НЕОДИМА И ЭРБИЯ С БЕНЗОИЛГИДРАЗИНОМ**

М.Г.Цинцадзе, Н.А.Майсурадзе, Г.М.Манвелидзе, Г.В.Цинцадзе  
*Грузинский технический университет*

Изучены электронные спектры поглощения этанольных растворов  $NdCl_3$  и  $ErCl_3$  с бензоилгидразином. Установлено, что в спиртовом растворе образуются комплексы состава  $NdCl_3 \cdot BH=1:3$  и  $ErCl_3 \cdot BH=1:4$ .

Для исследования условий комплексообразования и состава комплексов хлорида неодима и эрбия с бензоилгидразином были зарегистрированы электронные спектры поглощения растворов в этаноле  $NdCl_3$  и  $ErCl_3$  (безводные) с бензоилгидразином. Мольное соотношение в растворе хлорид лантаноида: бензоилгидразин менялось от 1:1 до 1:5.

Электронные спектры поглощения мелкодисперсного порошка были получены на приборе с высокой дисперсией – ДФС – 13 (линейная дисперсия для  $\lambda = 4800 \text{ \AA}$ ,  $d=4 \text{ \AA/мин}$ ).

Методика получения на приборе ДФС – 13 спектров мелкодисперсных порошков описана в работе [1]. Эта методика сводится к приготовлению суспензии в вазелиновом масле или таблетках, спрессованных из исследуемого вещества, с последующим закреплением таблетки в специальном держателе, который помещается в сосуд Дьюара с жидким азотом ( $T = 77 \text{ K}$ ). Образцы фотографируются на фотопленку или пластинку.

В качестве источника непрерывного спектра использовалась кинолампа (мощность 500вт).

Расшифровка спектров проводилась по линиям в спектре железа.

Электронные спектры поглощения растворов соединения лантаноидов были получены на приборе Specord в интервале 250-800 нм. Растворы комплексов различной концентрации по лантаноиду и ВН (от 0,1м до 0,025м) приготавливались в абсолютном спирте и спектры записывались в кварцевых прямоугольных кюветках; толщина слоя раствора составляла 1 см. В кювету сравнения заливался чистый абсолютный спирт или спирт с растворенным в нем ВН с соответствующей концентрацией.

Сравнение сдвигов полос поглощения в спектрах растворов и кристаллов позволило сделать выводы о строении комплексов.

Известно, что для большинства комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами не удается в электронных спектрах поглощения наблюдать существенные длинноволновые сдвиги полос и поэтому они могут быть измерены только на таких высокодисперсных приборах, как ИСП-67 или ДФС – 13.

В случае исследуемых соединений длинноволновые сдвиги максимумов полос поглощения были достаточно велики; для растворов комплексов их удалось с минимальной погрешностью измерить на приборе Specord uv-vis (точность определения положения максимума полосы поглощения составляла  $\pm 20 \text{ см}^{-1}$ ).

Сравнение сдвигов полос поглощения в спектрах растворов и кристаллов позволило сделать выводы о составе комплексов и местоположении исследуемых лигандов в нефелоксетическом ряду.

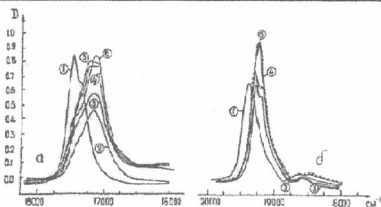
Значения силы осциллятора  $P$  (моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ см $^2$ ) рассчитывали по формуле:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \left[ \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \right] \int \epsilon(v) dv \quad [2]$$

где  $\eta$  - показатель преломления среды;  $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения, см $^{-1} \cdot$ моль $^{-1}$ ;  $v$  - волновое число, см $^{-1}$ .

В более упрощенном виде можно записать:  $P=4,6 \times 10^{-9} \cdot \Delta V_{1/2}$ , где  $\Delta V_{1/2}$  - полуширина исследуемой полосы поглощения (см $^{-1}$ ).

Концентрация ионов лантаноидов в растворе поддерживалась постоянной. Растворы хлоридов лантаноидов (Nd и Er) при добавлении бензоилгидразина не образуют осадков, однако их спектры поглощения отличаются от спектров поглощения хлоридов лантаноидов, как по структуре, так и по интенсивности полос поглощения (рис. 1а, б).



რის.1. ელექტრონული სპექტრები აბსორბირების რაგვარების ნდკლ<sub>3</sub> და ერკლ<sub>3</sub> (C<sub>Nd(III)</sub>=C<sub>Er(III)</sub>)·0,05M  
 ა+NdCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O(1), NdCl<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(0,1M):BH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(0,1M)=1:1(2), 1:2(3), 1:3(4), 1:4(5), 1:5(6);  
 ბ+ErCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O(1), ErCl<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(0,1M):BH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(0,1M)=1:1(2), 1:2(3), 1:3(4), 1:4(5)

იზერება ინტენსივობა პოლს აბსორბირების (J) და ოპტიკური სიმკვრივე (D), ოპირების პოლს აბსორბირების, სოორესტვობიერ პერეხობამ  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$  და  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ , დრ სოორესტვობიერ ნდ და ერ სოორესტვობიერ უზრეზივებოა პრე იზერინი სოორესტვობიერ კომპლეს რაგვარების ობსოლვრე ობსოლვრე 1:1 დო 1:3 დრ კომპლეს ნდ (შ) და ობსოლვრე 1:1 დო 1:4 დრ ერ (შ). ზნებნი D და P (სილა ოსცილბორე) უზრეზივებოა სოორესტვობიერ სოორესტვობიერ ზნებნი დრ რაგვარების ჰლორიდ ნეოდირე და ერბი რე ობსოლვრე. პრე დრეზივებოა უზრეზივებოა კონცენტრბორე BH ოპტიკური სიმკვრივე (D), რასკირბბნი სილა ოსცილბორე (P) პერეხობის, იზერინი პო სოორესტვობიერ პოლს აბსორბირების, ობსოლვრე იზერინი. ე ობსოლვრე 1 პრევიდენი იზერინი და ეხისინი ზნებნი  $\nu, \Delta\nu_{1/2}, E$  და P, ა ნ რის. 1ა, ბ პრევიდენი სპექტროგრამი რაგვარების სოორესტვობიერ ჰლორიდ ნდ (შ) და ერ (შ) და ჰლორიდ ობსოლვრე მებოლს ს BH ე რზნზ სოორესტვობიერ ე ობსოლვრე. კაკ სლუდრე იზ ობსოლვრე დრნი, მბსოლვრე ზნებნი D დრ ობსოლვრე ობსოლვრე ჰლორიდ ნეოდირე დრეზივებოა პრე სოორესტვობიერ კომპონენბორე ნდკლ<sub>3</sub>:BH=1:3 ა დრ ობსოლვრე ობსოლვრე ჰლორიდ ერბი D იმეოა მბსოლვრე ზნებნი D პრე სოორესტვობიერ კომპონენბორე ერკლ<sub>3</sub>:BH=1:4. დრეზივებოა, პრე დრეზივებოა ნ რის. 2 ა,ბ გრფიკი ზნებნი P და S დრ კომპლეს ჰლორიდ ნეოდირე და ერბი პოკბორეზივებოა, ობსოლვრე სლუკე ჰლორიდ ნეოდირე, ნ კრევი მბსოლვრე დრეზივებოა პრე ნდკლ<sub>3</sub>:BH=1:3, ა სლუკე ჰლორიდ ერბი – პრე ერკლ<sub>3</sub>:BH=1:4. იზ ობსოლვრე დრნი მბსოლვრე ზკლუბი, ობსოლვრე ჰლორიდ ნეოდირე პრესოორესტვობიერ მბსოლვრე ტრი მოლეკული BH, ა კ ჰლორიდ ერბი – ობსოლვრე ობსოლვრე.

ობსოლვრე 1. რეზულბორე სპექტროფოტომეტრიკის იზერინი სოორესტვობიერ ნეოდირე და ერბი ს BH ე ობსოლვრე

	პერეხობა	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$P \cdot 10^6 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	
Nd(III)(CB-იონ) NdCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O აკვბიონ	${}^2,4G_{7/2,5/2}$	17 353	-	-	-	-	
		17 330	240	9,8	-	10,819	
		NdCl <sub>3</sub> +BH	17 140	480	9,6	190	21,196
		NdCl <sub>3</sub> +2BH	17 100	460	13,6	230	28,778
		NdCl <sub>3</sub> +3BH	17 100	450	14,0	230	28,981
		NdCl <sub>3</sub> +4BH	17 100	440	14,4	230	29,140
		NdCl <sub>3</sub> +5BH	17 100	440	14,4	230	29,140
Er(III)(CB-იონ) ErCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O აკვბიონ	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	19 406	-	-	-	-	
		19 280	140	2,2	-	1,416	
		ErCl <sub>3</sub> +BH	19 250	220	6,8	30	6,881
		ErCl <sub>3</sub> +2BH	19 200	220	9,2	80	9,310
		ErCl <sub>3</sub> +3BH	19 250	240	10,0	30	11,040
		ErCl <sub>3</sub> +4BH	19 190	240	13,8	90	15,235
		ErCl <sub>3</sub> +5BH	19 190	240	14,0	90	15,456

ე ობსოლვრე 2 დრ სრბინი პრევიდენი სილ ოსცილბორე სერეხობიერ პერეხობის ობსოლვრე ნდ (III), ნო (III) და ერ (III) ე კომპლეს კაკ პო ნრნი, ტაკ პო ლიტერბორე დრნი [3]. კაკ სლუდრე იზ ობსოლვრე დრნი, ზნებნი P იმეოა ზნებნი 29,1x10 მოლ. ლ<sup>-1</sup>. სმ<sup>-2</sup> დრ ნდ (III) (პერეხობა  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$ ), და 15,4x10 მოლ. ლ<sup>-1</sup>. სმ<sup>-2</sup>, დრ ერ ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ), ნსოლვრე პოზივებოა პრე სრბინი ს

комплексами этих металлов с ЭДТА, ЭДТАБГК и H<sub>2</sub>O, что может указать на образование несколько более прочных комплексов в случае ВН.

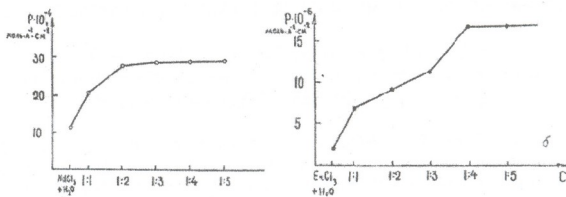


Рис. 2. График зависимости P от состава комплекса: а – NdCl<sub>3</sub>:BH=1:3 (<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>→<sup>2</sup>G<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>); б – ErCl<sub>3</sub>:BH=1:3 (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>)

Таблица 2. Значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов ионов в комплексах Nd(III), Ho(III), Er(III)

	Переход	P <sub>аква</sub> × 10 <sup>-6</sup> МОЛЬ Л <sup>-1</sup> СМ <sup>-2</sup>	P <sub>ЭДТА</sub> × 10 <sup>-6</sup> МОЛЬ Л <sup>-1</sup> СМ <sup>-2</sup>	P <sub>ЭДТАБГК</sub> × 10 <sup>-6</sup> МОЛЬ Л <sup>-1</sup> СМ <sup>-2</sup>	P <sub>LnCl3BH</sub> × 10 <sup>-6</sup> МОЛЬ Л <sup>-1</sup> СМ <sup>-2</sup>
Nd (III)	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	7,01	9,6	12,3	29,1
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>2</sup> G <sub>7/2,5/2</sub>	9,76	20,1	32,6	
Ho (III)	<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	6,00	9,5	30,0	
Er (III)	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	2,89	4,9	13,4	15,4

Результаты, полученные спектрофотометрическим исследованием хлоридов неодима и эрбия с бензилгидразином, позволили провести препаративные опыты по выделению координационных соединений лантаноидов с этим лигандом в твердом состоянии.

Действительно, были синтезированы координационные соединения хлоридов неодима и эрбия с бензилгидразином состава [NdCl<sub>3</sub>(BH)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, [ErCl<sub>3</sub>(BH)<sub>4</sub>]·1,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, что было подтверждено элементным анализом соединения в твердом состоянии.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Зайцева М.Г.* Автореферат канд. диссертации, Москва, 1976.
2. *Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. Москва: «Мир», 1967.
3. *Е.И. Целик, В.Т. Мищенко, Н.С. Полуэктов.* ДАН СССР, 217, №3, 593-596 (1974).

ბენზოილჰიდრაზინთან ნეოდიუმისა და ერბიუმის ქლორიდების კომპლექსირების კომპლექსური კომპლექსების ფორმირების უმჯობესი პირობების დადგენის მიზნით

მაია ცინცაძე, ნელი მაისურაძე, გულნარა მანველაძე გივი ცინცაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია ბენზოილჰიდრაზინთან Nd-ის და Er-ის ქლორიდების კომპლექსირებისა და კომპლექსების სპექტროფოტომეტრიული კვლევა ეთანოლურ ხსნარებში. დადგენილია, რომ სპირტხსნარებში წარმოიქმნება კომპლექსები NdCl<sub>3</sub> : BH=1:3 და ErCl<sub>3</sub> : BH=1:4

NEODYMIUM AND ERBIUM CHLORIDES COMPLEX FORMATION WITH BENZOYLHYDRAZINE AND SPECTROPHOTOMETRIC RESEARCH OF COMPLEX PATTERN.

Maia Tsintsadze, Neli Maisuradze, Gulnara Manveladze, GiviTsintsadze  
Georgian Technical University

SUMMARY

Is analyzed neodymium and erbium chlorides complex formation with benzoylhydrazine and spectrophotometric research of complex pattern in ethanol solution. Is specified that in alcohol solutions derives complexes: NdCl<sub>3</sub> : BH = 1:3 and BH = 1:4.

## ფიზიკური ქიმია

## ელემენტური ბორის ქანგვის პროცესის თერმოგრაფიკული კვლევა

თენგიზ მაჩალაძე, მარინე შავლაყაძე, მადონა სამხარაძე  
რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბორი ფანგბადთან წარმოქმნის რამდენიმე ფანგულს, რომელთაგან ყველაზე გავრცელებულია ბორის ანჰიდრიდი  $B_2O_3$ , რომელიც შედარებით ადვილი მისაღებია. სხვა ფანგულების მიღებას სპეციალური პირობები სჭირდება. ბორის ოქსიდები  $B_6O$ ,  $B_4O_2$ ,  $B_2O$ ,  $B_2O_2$ ,  $BO_6$ ,  $BO_2$  სრულად არ არის შესწავლილი. ზოგიერთი მათგანის  $B_4O_2$ ,  $B_2O$ -ის არსებობა დადასტურებული არ არის,  $BO$  და  $B_2O_2$  წარმოიქმნებიან მხოლოდ სპეციალურ პირობებში [1]. ბორის ანჰიდრიდი ცნობილია სამი მოდიფიკაციის სახით - მინისმაგვარი და ორი კრისტალური [2].

გამოვიკვლიეთ დიბორანის კრეკინგით,  $BCl_3$ -ის წყალბადით აღდგენით,  $KBF_4$ -ის ელექტროლიზით და ბორის ანჰიდრიდის მეტალური მაგნიუმით აღდგენით მიღებული ამორფული ბორი. ნიმუშები განსხვავდება ნაწილაკების ზომით და ფორმით, მოცულობაში განაწილებით, აგრეთვე აირადი და მეტალური მინარევების რაოდენობით.

ელემენტური ბორის ფანგვის პროცესი შევისწავლეთ თერმოგრაფიკული მეთოდით, დერივატორაფ  $Q-1500 D$ -ზე. ნიმუშებს ვახურებდით  $1000^\circ C$ -მდე  $10^6$  წთ სიჩქარით. სასწორის მგრძობიარობა  $100$ მგ/250 მმ, DTA გაღვანომეტრის მგრძობიარობა -  $250$   $\mu V$ , DTG-ს- $500$   $\mu V$ . ეტალონური ნივთიერება  $Al_2O_3$ . ამორფული ბორის ზოგიერთი ნიმუში მინარევების სახით შეიცავს აზოტს, მაგალითად, დიბორანის კრეკინგით მიღებული ამორფული ბორი შეიცავს  $2,1\%$  აზოტს, ხოლო  $B_2O_3$ -ის მეტალური მაგნიუმით აღდგენით მიღებული ამორფული ბორი შეიცავს  $2,3\%$  აზოტს. აზოტი ბორთან შედის რეაქციაში  $1200^\circ C$ -ზე მაღალ ტემპერატურაზე და  $1000^\circ C$ -მდე გახურებისას ნაერთს არ გვაძლევს [2]. ამიტომ  $1000^\circ C$ -მდე ამორფული ბორის გახურებით ჰაერის ატმოსფეროში მივიღებთ ერთადერთ პროდუქტს-ბორის ანჰიდრიდს.

ექსპერიმენტი ჩავატარეთ კერამიკის ტიველში ჰაერის ატმოსფეროში. ამ მიზნისათვის პლატინის ამპულის გამოყენება შეუძლებელია, რადგან  $850^\circ C$ -ზე მაღალ ტემპერატურაზე ბორი ენერგიულად რეაგირებს პლატინასთან [1].

ამორფული ბორის ყველა საკვლევი ნიმუშის თერმოგრამების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ  $1000^\circ C$ -მდე გახურებისას  $600-700^\circ C$  მახლობლად შეინიშნება ეგზოთერმული პიკი, რაც ფანგვის პროცესს შეესაბამება და სიდიდით საკმაოდ განსხვავებულია.

შეისწავლეს რა ბორის წვის პროცესი [3, 4] აეტორებმა ჩამოაყალიბეს ბორის ფანგვის და აორთქლების მოდელი. ბორის ფანგვის პროცესი განხილულია ორ ეტაპად. პირველ სტადიაზე  $25-460^\circ C$  ტემპერატურულ ინტერვალში რეაქცია სუსტად მიმდინარეობს და ბორის ნაწილაკები იფარებიან ბორის ანჰიდრიდის აფსკით. ფანგვის რეაქციის სიჩქარე ამ ტემპერატურულ ინტერვალში განპირობებულია ფანგბადის დიფუზიით ბორის ანჰიდრიდის დამცავ აფსკში. ბორის ნელი დაფანგვისას ბორის ანჰიდრიდის სისქე მატულობს და ფანგბადის დიფუზია გაძნელებულია. ტემპერატურის შემდგომი მომატება იწვევს ბორის ანჰიდრიდის დნობას. ამ დროს იწყება ბორის ფანგვის მეორე ეტაპი. ფანგბადი, რომელიც იხარჯება ბორის ფანგვაზე, დიფუნდირებს გამდნარი ბორის ანჰიდრიდის ფენაში. ტემპერატურის შემდგომი მატებით, გამდნარი ბორის ანჰიდრიდის სიბლანტე კლებულობს, შესაბამისად იზრდება ფანგბადის დიფუზიის კოეფიციენტი. გამდნარი ბორის ანჰიდრიდის აფსკის სისქე აღწევს თავის ზღვრულ მნიშვნელობას და სისქე აღარ იცვლება. სარეაქციო ზონაში ფანგბადის შეღწევის სიჩქარე მუდმივი რჩება და რეაქციის სიჩქარე დროზე აღარ არის დამოკიდებული.

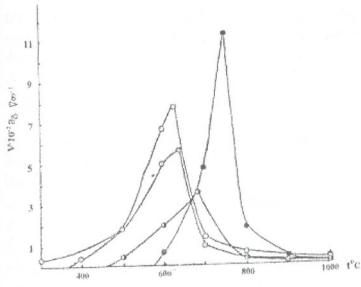
ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტის შედეგები კარგად ემთხვევა თეორიულ მოდელს [3,4].

ნ.ს. I მოცემულია სხვადასხვა ტემპერატურით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის რეაქციის სიჩქარის ცვლილება გახურებისას.

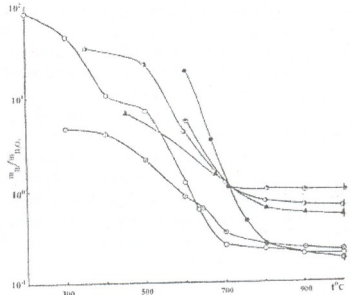
დიბორანის კრეკინგით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის სიჩქარე  $300-700^\circ C$  ტემპერატურულ ინტერვალში იზრდება  $0,3 \cdot 10^{-2}$ მგ/წთ-დან  $8 \cdot 10^{-2}$ მგ/წთ-მდე ერთ გრამ საკვლევ ნივთიერებაზე. შემდეგ



სიჩქარე მკვეთრად ეცემა  $0,8 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ-მდე, ხოლო  $800^{\circ}\text{C}$  შემდეგ ბორის ანჰიდრიდის წარმოქმნის სიჩქარე მუდმივია და უდრის  $0,5 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ.



ნახ. 1. ბორის ფანგვის რეაქციის სიჩქარის ცვლილება გახურებისას\*.



ნახ. 2. ბორის და ბორის ანჰიდრიდის მასის ფარდობის ცვლილება გახურებისას\*.

$\text{BCl}_3$ -ის აღდგენით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის პროცესი ზემოთ აღნიშნული სტემის მიხედვით მიმდინარეობს, და მაქსიმალურ სიჩქარეს  $5,6 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ აღწევს  $640^{\circ}\text{C}$ -ზე.

$\text{KBF}_4$ -ის ელექტროლიზით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის მაქსიმალური სიჩქარე მასის ერთეულზე -  $3,5 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ.  $700^{\circ}\text{C}$ -ს ზევით ბორის ანჰიდრიდის წარმოქმნის სიჩქარე მკვეთრად კლებულობს და  $800^{\circ}\text{C}$ -დან პრაქტიკულად მუდმივი რჩება.

$\text{B}_2\text{O}_3$ -ის თერმული აღდგენით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის სიჩქარე მკვეთრად იზრდება  $700^{\circ}\text{C}$ -დან.

ნახ. 2-ზე მოტანილია ბორის და ბორის ანჰიდრიდის მასების ფარდობის ცვლილების მრუდები ფუნქციებში ტემპერატურის ზრდასთან ერთად  $10^4/\text{წთ}$ -ში გახურების სიჩქარის პირობებში. ყველაზე მეტად იცვლება დიბორანის კრეკინვით მიღებული ამორფული ბორის ფუნქციების შემადგენლობა.  $200$ - $1000^{\circ}\text{C}$ -ის ტემპერატურულ უბანში თანაფარდობა  $\text{mB}/\text{mB}_2\text{O}_3$  მათთვის თითქმის სამი რიგით მცირდება.  $750^{\circ}\text{C}$ -დან  $1000^{\circ}\text{C}$ -მდე ფანგვის რეაქცია პრაქტიკულად დასრულებულია და შემადგენლობა მცირედ იცვლება, რაც მიუთითებს ყველა სახის ფუნქციის ფანგვის ერთნაირ მექანიზმზე.  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ს მაგნიუმ-თერმული აღდგენით მიღებული ამორფული ბორის ფანგვის სიჩქარე ინტენსიურად იწყებს ზრდას უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ( $600^{\circ}\text{C}$ ), ვიდრე დანარჩენი ნიმუშებისათვის, პიკი აღინიშნება უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ( $750^{\circ}\text{C}$ ), ხოლო თვით სიჩქარე  $750^{\circ}\text{C}$ -ზე  $1,5$ -ჯერ აღემატება სხვა ფუნქციების ფანგვის მაქსიმალურ სიჩქარეს (ნახ. 2). ნახ. 1 და ნახ. 2 მრუდების ანალიზიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ელექტროლიზური ამორფული ბორი ფანგვის რეაქციის საწყისი ტემპერატურის ( $500^{\circ}\text{C}$ ), აგრეთვე  $1000^{\circ}\text{C}$ -მდე ფახური შემადგენლობის ცვლილების სასიათის მიხედვით, ყველაზე ახლოსა კრისტალურ ბორთან [5]. ეს მიუთითებს ამორფულ ბორში კრისტალური ფაზის არსებობაზე. ამ მოსაზრებას ელექტრომიკროსკოპული სურათები ადასტურებენ. ფოტო I ასახავს ელექტროლიტური ამორფული ბორის ფუნქციების მორფოლოგიას. როგორც სურათებიდან ჩანს, ფუნქცილი შეიცავს  $20$ - $25$  მკმ ზომის კრისტალებს. მათში ასევე შეინიშნება ამორფული ბორის სფერული ნაწილაკების კოაგულანტები, რაც ასევე გააუღენას ახდენს მოცემული ნიმუშების ფანგვის საბოლოო ხარისხზე.

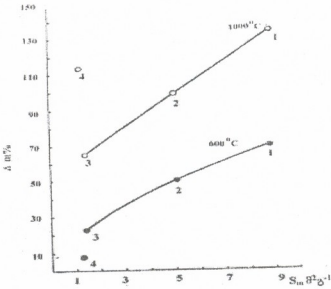
მაგნიუმ-თერმული აღდგენით მიღებული ამორფული ბორი,  $700^{\circ}\text{C}$ -მდე ისევე იფანგება, როგორც კრისტალური ბორი და ელექტროლიზური ამორფული ბორი, რომლებიც შეიცავენ კრისტალურ ფაზას.

\* ამორფული ბორი მიღებულია: ○ -  $\text{B}_2\text{H}_6$ -ის კრეკინვით; □ -  $\text{BCl}_3$ -ის აღდგენით; ● -  $\text{KBF}_4$ -ის ელექტროლიზით; ● -

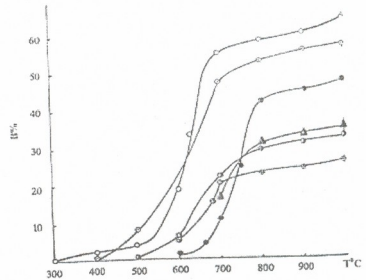
$\text{B}_2\text{O}_3$ -ის თერმული აღდგენით. კრისტალური ბორი: ▲ - α-B; □ - β-B

ამაზე მოუთხოვს ჟანგვის საწყისი ტემპერატურა ( $600^{\circ}\text{C}$ , ნახ. 2) და ჟანგვის სიჩქარე, რომელიც ტოლია  $4,5 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ ერთეულ მასაზე (ნახ. 1),  $\alpha$  და  $\beta$  მოდფიკაციის კრისტალური ბორისათვის  $V=3,5 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ. [5].  $700^{\circ}\text{C}$ -დან ჟანგვისას მაგნი-თერმული ბორი ამჟღავნებს ამორფული ბორის თვისებებს: ჟანგვის სიჩქარე მკვეთრად იზრდება  $V=11 \cdot 10^{-2}$  მგ/წთ-მდე და ფენილის ფაზური შემადგენლობა განაგრძობს ცვლას, რადგან  $700^{\circ}\text{C}$ -თვის მთელი კარბიდული ფაზა 25%-ით უკვე მილიანად დაფარულია ჟანგის ფენით, ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფა წყდება და მთელი ჟანგბადი იხარჯება ნივთიერების ძირითადი კომპონენტის - ამორფული ბორის სფერული ნაწილაკების დაფანგვაზე. ეს მოსაზრება ძირითადად დასტურდება ელექტრომიკროსკოპული სურათებით (ფოტო 2), სადაც საკმაოდ არათანაბარი განაწილებით გვხვდება ამორფული ბორის წერილდისპერსიული სფერული ნაწილაკები წახნაგოვანი ფორმით და კრისტალური ჩანართები.

ნახ. 3-ზე მოცემულია მასის ცვლილება სხვადასხვა ტემპოლოგიით მიღებული ამორფული ბორის ფენილის დაფანგვისას მათ სვედრით ზედაპირზე დამოკიდებულებით. მასის მატება დაფანგვისას იზრდება ფენილის სვედრითი ზედაპირის ზრდასთან ერთად. გამონაკლისს ამჟღავნებს წარმოადგენს მაგნიტერმული ტემპოლოგიით მიღებული ამორფული ბორი:  $600^{\circ}\text{C}$ -მდე ჟანგვის პროცესი მასში ნაკლები ინტენსივობით მიმდინარეობს, ვიდრე ეს მოსალოდნელი იყო მოცემული დისპერსულობის ამორფული ბორისაგან.  $T=1000^{\circ}\text{C}$ -ზე მაგნიტერმული ბორი დაფანგულია უფრო ინტენსიურად, ვიდრე ნაწილაკების დაახლოებით იგივე ზომის მქონე ელექტროლიზური და  $\text{BCl}_3$ -ის აღდგენით მიღებული ამორფული ბორი. საგარაუდოდ გრანულომეტრული მეთოდით განსაზღვრული ნაწილაკის საშუალო ზომა ( $d=1,85$  მკმ), საკმაოდ არაზუსტად გადმოსცემს თავისუფალი ბორის და ნახშირბადის ნაწილაკების რეალურ ზომას და მათ ქცევას. სხვადასხვა ნიმუშების დაფანგვისას მინარევების რაოდენობის არსებობას არ შეუძლია გავლენა იქონიოს ამ პროცესზე.



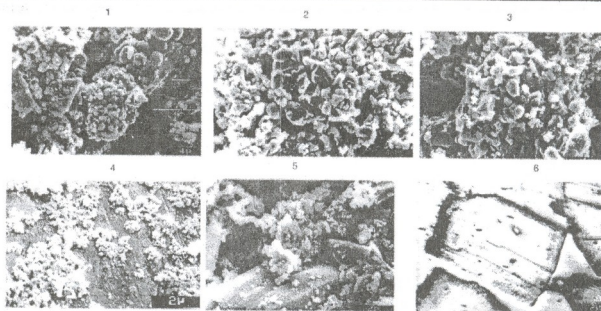
ნახ. 3. დამოკიდებულება საწყისი მასის ცვლილებასა და სვედრით ზედაპირს შორის



ნახ. 4. ელემენტური ბორის ჟანგვის ცვლილება  $100^{\circ}\text{C}$ -მდე გაზურებისას\*.

დობორანის კრეკინგით და  $\text{BCl}_3$ -ის აღდგენით მიღებული ამორფული ბორის ელექტრომიკროსკოპული სურათები მოტანილია ფოტოებზე 3 და 4. მინარევების მცირე შემცველობა, ფენილის მაღალი სვედრითი ზედაპირი, ბორის ნაწილაკების სფერული ფორმა, კოაგულანტების არარსებობა, განაპირობებენ პიროლიზური ბორის წონის მაღალ მატებას —  $\frac{\Delta m}{m_0} = 135\%$  და

პროცესის საწყის ტემპერატურას, რომელიც ტოლია  $T_{\text{საწყ.}}=300^{\circ}\text{C}$ . ფოტო 4-დან ჩანს, რომ  $\text{BCl}_3$ -ის აღდგენით მიღებული ამორფული ბორი ძირითადად შეიცავს სფერული ფორმის ბორის ნაწილაკებს, ზომით  $<1$  მკმ-ზე, მოცემული ტემპოლოგიით მიღებული ბორის შედარებით ნაკლები მასის მატება; ჟანგვის პროცესის საწყისი ტემპერატურაც მათთვის შედარებით მაღალია —  $T_{\text{საწყ.}}=400^{\circ}\text{C}$ .



ამორფული და კრისტალური ბორის მიკროფოტოები.

ამორფული ბორი მიღებული: 1.  $KBF_4$ -ის ელექტროლიზით; 2.  $B_2O_3$ -ის  $Mg$ -ით თერმული აღღვნიით; 3.  $B_2H_6$ -ის კრეკინგით; 4.  $BCl_3$ -ის  $H_2$ -ით აღღვნიით; 5.  $\alpha$ -ბორი; 6.  $\beta$ -ბორი

ნახ. 4-ზე მოყვანილია ელემენტური ბორის ფზვნილების დაფანგვის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. დაფანგვის ხარისხი არის ბორის რაოდენობა (%-ში) საწყისი ფზვნილის მასის ერთეულში, რომელიც შედის რეაქციაში ფანგბადთან:

$$\alpha = \frac{0,458 \Delta m_{(T^{\circ}C)}}{m_{0(B)}} \cdot 100\%$$

სადაც,  $\Delta m_{(T^{\circ}C)}$  -ფზვნილის მასის მატება მოცემულ ტემპერატურაზე;  $m_{0(B)}$ -წონაკში ბორის მასა (გაითვლება ქიმიური ანალიზის მონაცემებიდან); კოეფიციენტი-0,458 არის ბორის და ფანგბადის ატომური მასების შეფარდება.

როგორც ნახ. 4-დან ჩანს, კრისტალურ  $\beta$ -ბორში 1000°C-მდე ფანგბადთან რეაქციაში შედის საწყის ნარევი შემცველობის 25%(B) ბორი. ელექტროლიზური ამორფული ბორის და კრისტალური  $\beta$ -ბორის ფანგვის ხარისხი 32-35%-ია. სხვა ტექნოლოგიებით მიღებული ამორფული ბორი დაიფანგა უფრო ინტენსიურად: მაგნიტერმული - 45%-ზე მეტი ბორი,  $BCl_3$ -ის აღღვნიით მიღებული ამორფული ბორი-55%, ხოლო პირილიზურ ბორში დაიფანგა საწყის ფზვნილში არსებული ბორის 60%-ზე მეტი.

$\alpha$ -რომბოედრული მოდიფიკაციის კრისტალურ ბორში ადგილი აქვს 10%-მდე წონის კარგვას. ფოტო 6-ზე მოტანილი ელექტრომიკროსკოპული სურათი ადასტურებს ორთობორმყავას დეჰიდრატაციის პროცესის მიმდინარეობას:  $\alpha$  ბორის ნაწილაკები დაფარულნი არიან  $H_3BO_3$ -ის თეთრი აფსკით.

ელექტროლიზური კვლევებმა ძირითადად დადასტურა თერმული ანალიზის შედეგები: ბორის ნაწილაკების სფერული ფორმა, ზომით 1 მკმ, ფზვნილის ერთგვაროვნება, რაც განაპირობებს მის მაღალ ხვედრით ზედაპირს, მინარეგების მცირე შემცველობას, განსაზღვრავენ პირილიზური ამორფული ბორის ფანგვის მაღალ ხარისხს.  $BCl_3$ -ის აღღვნიით მიღებული ამორფული ბორი ძირითადად შეიცავს ბორის სფერული ფორმის ნაწილაკებს, ზომით <1 მკმ (ფოტო 4). მაგრამ ნიმუშები ძალზედ არაერთგვაროვანია, შეიცავენ კოაგულანტებს, დაფარულს ორთობორმყავას აფსკით. რაც შეეხება ელექტროლიზური და მაგნიტერმული აღღვნიის მეთოდებით მიღებულ ბორს, ისინი აშკარად შეიცავენ კრისტალურ ფაზებს.

კრისტალურ ბორში ადგილი აქვს 10%-მდე წონის შემცირებას. ელექტრომიკროსკოპული სურათები ადასტურებს ჩვენს მოსაზრებას  $H_3BO_3$ -ის დაშლის რეაქციის მიმდინარეობის შესახებ-  $\alpha$ -ბორის ნაწილაკები აქაც დაფარულია  $H_3BO_3$ -ის თეთრი აფსკით (ფოტო 6).

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды, Москва: Атомиздат, 1975, с. 376.
2. *Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г.* Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд АН Укр. ССР, 1960, с. 589
3. *King M.K.* Boron Particle Ignition in hot gaz Streams //Combustion Science and Tecnology. 1974, 8, 5-6, 255-273.
4. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. Москва: «Мир», 1978, 583 с.
5. *თ. მახალაძე, მ. შავლაკაძე მ. სამხარაძე* კრისტალური ბორის თერმოგრაფიკული კვლევა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2008, ტ. 8 №4, გვ. 361-364.

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО БОРА

Т.Е.Мачаладзе, М.Л.Шавлакадзе, М.Г.Самхарадзе  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

### РЕЗЮМЕ

Методом термogrавиметрии исследован процесс окисления элементарного бора полученный разными технологиями. Установлена температура начала процесса окисления и степень окисления элементарного бора при нагреве до 1000<sup>0</sup>С. В случае электролитического аморфного бора степень окисления ~30% от общей массы основного вещества, β—ромбоздрического бора ~25%, а α—ромбоздрического бора и аморфного бора полученного магнийтермическим восстановлением В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> восстановлением трихлорида бора водородом и крекингом диборана, от 35% до 60%. С помощью термического и электронооптического анализов показано, что в порошках бора, полученных электролизом КВF<sub>4</sub> и магнийтермическим восстановлением В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> имеется кристаллическая фаза, влияющая на характер процесса окисления.

## THERMOGRAVIMETRIC RESEARCH OXIDATION PROCESS OF ELEMENT BORON

Tengiz Machaladze, Marine Shavlakadze, Madona Samharadze  
*Institute of inorganic chemistry and electrochemistry of R.I.Agladze  
Kutaisi Akaki Tsereteli state University*

### SUMMARY

It has been studied oxidation process of element boron received various technology by Thermogravimetric Method. The first temperature and degree of amorphous and crystal boron oxidation process has been established with heating to 1000<sup>0</sup>С. oxidated ~30 % of electrolizical amorphous boron first, β — romboedrical of boron ~25 %, and α — romboedrical a boron, also received magnithermal reduction of В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, reduction with hydrogen of ВСl<sub>3</sub> and amorphous boron with cracking of boron dihydrides, from 35 % to 60 %. With thermal and electrooptical analysis show that the amorphous boron received with electrolyzes of КВF<sub>4</sub> and magnithermal reduction of В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> content crystal phase, which has influence on the oxidation process



## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-40 И МК-40 В СРЕДЕ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

И.С. Курцхалия, Н.А.Пирцхелиани, З.Ш.Симония, Д.А.Парцвания, Н.Е.Енукидзе

*Горный институт им. Г. Цулукидзе*

Представленная статья посвящена исследованию химической стойкости ионообменных мембран и является частью работы по разработке малоотходной технологии получения питьевой воды из артезианских сероводородосодержащих вод с помощью применения методов кавитации и электродиализа с ионообменными мембранами.

Актуальность вопроса обусловлена постоянным истощением запасов поверхностных пресных вод, ростом потребления подземных вод, значительное количество которых содержит сероводород (напр. в Грузии до 15%) и в связи с этим, необходимостью разработки более (по сравнению с классическими химическими и сорбционными методами) простых и экономически выгодных технологий и аппаратуры для очистки сероводородосодержащих вод с целью получения питьевой воды.

Применение электродиализа с ионообменными мембранами во многом зависит от химической стойкости мембран в данной среде. Химическая стойкость ионообменных мембран была изучена в среде сероводородосодержащих вод с концентрацией сероводорода 0,8 – 1,0 мг/л (раствор 1) и 6,0 – 6,5 мг/л (раствор 2). Испытания мембран проводились в стационарных условиях при 20 и 50°C. Критерием стойкости мембран было принято изменение основных физико-химических свойств – полной обменной емкости (ПОЕ), электросопротивления ( $\rho$ ) и селективности (S).

Определение указанных показателей проводилось по известным методикам ТУ-НИИПМ № П-336-64.

Метод измерения ПОЕ основан на количественном определении ионов, перешедших из контактируемого раствора на мембрану. Электросопротивление мембран определяется в электродиализной ячейке кондуктометрически.

Принцип метода измерения селективности ионообменных мембран заключается в определении концентрационного потенциала, возникающего при контакте мембран с двумя растворами различной концентрации. Используя уравнение Нернста, в котором мембранный концентрационный потенциал выражен через средние числа переноса в мембране и средние ионные активности во внешних растворах, расчетным путем находят число переноса и, следовательно, селективность исследуемых мембран.

Кинетические кривые изменения физико-химических свойств мембран МК-40 и МА-40 при контакте с исследуемыми средами (раствор 1, раствор 2) доказывают сложный характер воздействия среды на мембраны (рисунок 1). В процессе испытания химической стойкости ионообменных мембран под действием жидкой среды ожидается изменение физической структуры, химической активности ионогенных групп, а также деструкция всех компонентов мембран (1-3).

Временное снижение анионообменной мембраны в начальный период контакта с раствором 1 при 20°C (Рис. 1а) вызвано инактивацией ее активных групп. Из-за уплотнения мембраны, вследствие необратимой сорбции молекул примесей воды, в том числе и сероводорода в матрице ионита, активные группы становятся менее доступными для противоионов, уменьшается число действующих активных групп, и следовательно, их ПОЕ.

Постепенное уменьшение электросопротивления ( $\rho$ ) МА-40 (Рис.1а) при прочих равных условиях, может быть вызвано только увеличением подвижности противоионов внутри мембраны, что является следствием частичного разрушения инертной армировки мембраны или сшивающих мостиков ионита – изменение физической структуры. Это подтверждается и повышением ПОЕ и понижением селективности с момента уменьшения электросопротивления (Рис. 1а). Увеличение подвижности ионов перекрывает эффект уплотнения, и ПОЕ достигает начального значения. В

таких условиях в мембраны проникает и некоторое количество катионов, что отражается на уменьшении селективности мембран.

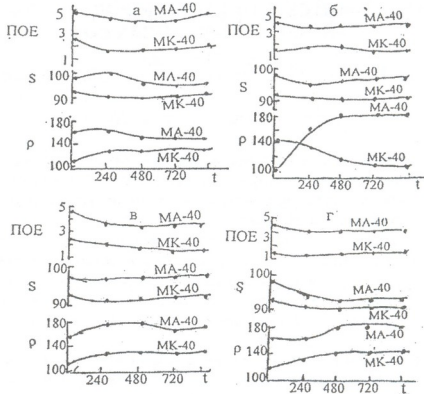


Рис. 1. Зависимость ПОЕ (мг.экв/г), селективность S (%) и удельного сопротивления  $\rho$  (ом.см) ионообменных мембран МА-40 и МК-40 от времени выдержки t (час) в среде раствора 1 (а,б) и раствора 2 (в, г). Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): а,в –  $20^{\circ}\text{C}$ ; б, г –  $50^{\circ}\text{C}$

Анализ данных, представленных на рис.1а, показывает, что для МК-40 эффект уплотнения сильнее, чем эффект изменения физической структуры, при длительном контакте с раствором 2. ПОЕ МК-40 уменьшается на 10 % и незначительно увеличивается электросопротивление, при этом селективность остается постоянной.

При  $50^{\circ}\text{C}$  из-за увеличения подвижности молекул происходит более сильное уплотнение мембраны, что проявляется резким увеличением электросопротивления МК-40, а это в свою очередь, вызывает увеличение селективности (Рис. 1б).

Снижение ПОЕ МА-40 и МК-40 при контакте с раствором 2 при  $20^{\circ}\text{C}$  (Рис. 1в) объясняется уплотнением структуры. В отличие от раствора 1 в растворе 2 ПОЕ мембран не восстанавливается. Это явление объясняется уменьшением подвижности молекул в концентрированных растворах, что в данном случае и предотвращает интенсивное проникновение молекул в матрицу мембраны и разрушение ее физической структуры.

Уплотнение мембран МА-40 и МК-40 отражается на кинетических кривых электросопротивления (Рис. 1в). Селективность мембран в течение всего опыта не изменяется.

Характер изменения свойств при  $50^{\circ}\text{C}$  такой же как при  $20^{\circ}\text{C}$  (Рис.1 г).

Анализ результатов испытания химической стойкости МА-40 и МК-40 в средах (раствор 1 и раствор 2) в стационарных условиях при 20 и  $50^{\circ}\text{C}$  показали, что несмотря на сложный характер изменения, их основные физико-химические свойства меняются в пределах допустимого – уменьшение ПОЕ и селективности, а также увеличения электросопротивления не превышают 10 %. Исключение составляет электросопротивление МК-40 в среде (раствор 2) при  $50^{\circ}\text{C}$ . Однако, при этом селективность повышается.

#### Выводы:

- Изучение химической стойкости ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в среде сероводородосодержащих вод, с концентрацией сероводорода в интервале 0,8 – 1,0 мг/л до 6,0 – 6,5 мг/л, в стационарных условиях при 20 и  $50^{\circ}\text{C}$  показали, что изменение основных физико-химических свойств мембран происходит за период 5 – 10 дней и имеет сложный характер. Температура не влияет на характер изменения.

➤ Докazано, что основные физико-химические свойства МК-40 и МА-40 при длительном контакте с сероводородосодержащими водами в стационарных условиях изменяется не более чем на 5 – 10 %. Следовательно, их можно рекомендовать в процессе электродиализной обработки сероводородосодержащих вод.

Работа выполнена по гранту STCU, project 4455

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Урусов К.Х., Пашиков А.Б. Кн. «Ионообменные мембраны в электродиализе». Сб. ст. Л. «Химия». 1970, с. 48-58.
2. Салдадзе К.М., Гвоздева С.Н. Кн. «Ионообменные мембраны в электродиализе». Сб. ст. Л. «Химия». 1970, с. 58-64.
3. Салдадзе К. М., Климова З.В и др. Кн. «Ионообменные мембраны в электродиализе». Сб. ст Л. «Химия». 1970, с. 65-75.

**იონგაცვლითი მემბრანების MA-40 და MK-40 ქიმიური მდგრადობის შესწავლა გოგირდწყალბადშემცველი წყლების არეში**

ციცინო კურცხალია, ნანა ფირცხელიანი, ზაირა სიმონია, დალი ფარცვანია, ნიკოლოზ ენუკიძე  
*ვრიგოლ წულუკიძის სახ. სამიო ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

შესწავლილია MA-40 და MK-40 ქიმიური მდგრადობა გოგირდწყალბადშემცველი წყლების არეში, სტაციონალურ მდგომარეობაში, 20 და 50°C ტემპერატურაზე. გოგირდწყალბადის კონცენტრაცია საკვლევ წყლებში არის 0,8-1,0 მგ/ლ (ხსნარი 1) და 6,0-6,5 მგ/ლ (ხსნარი 2). დადგენილია, რომ მემბრანების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლილება მიმდინარეობს პირველი 5-10 დღის განმავლობაში და აქვს რთული ხასიათი. ტემპერატურა არ მოქმედებს თვისებათა ცვლილების ხასიათზე. დადგენილია აგრეთვე, რომ მემბრანების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლილება (სრული გაცვლითი ტევადობისა და სელექტიურობის შემცირება, აგრეთვე ელექტროწინაობის გაზრდა) არ აღემატება 10%. შესაბამისად, MA-40 და MK-40 შეიძლება გამოყენებული იქნას გოგირდწყალბადშემცველი წყლების ელექტროდიალიზური დამუშავების პროცესში.

**STUDY OF CHEMICAL RESISTANCE OF MA-40 AND MK-40 ION-EXCHANGE MEMBRANES IN WATERS CONTAINING HYDROGEN SULFIDE**

Tsitsino Kurtshalia, Nana Pirtskhaliani, Zaira Simonia, Dali Partsvania, Nikoloz Enukidze  
*LEPL Grigol Tsulukidze Mining Institute*

**SUMMARY**

Chemical resistance of MA-40 and MK- 40 ion-exchange membranes in the stationary state in contact with waters containing hydrogen sulfide at 20°C and 50°C has been studied. Concentration of hydrogen sulfide in sample waters is 0.8-1.0 mg/l (solution 1.) and 6.0- 6.5mg/l (solution 2.). Change of physical and chemical characteristics of membranes takes place in the first 10 days and has complicated character. Temperature do not influence this change. Change of physical and chemical characteristics of membranes (absolute exchange capacity, reduction of selectivity and resistance) do not exceed 10 %. Accordingly, MA-40 and MK- 40 ion-exchange membranes can be applied for electrodiagnosis treatment of waters containing hydrogen sulfide.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И СМЕСИ ОКСИДОВ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – FeO, MnO – SiO<sub>2</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Д.И.Багдаვაдзе, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба, М.Т.Чумбадзе, З.Н.Цикаридзе, Р.С.Размадзе  
*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

Хром и его сплавы широко используются в современной технике. Хром обладает особыми антикоррозионными свойствами, входит в качестве легирующего элемента в большинство легированных и высоколегированных сталей и сплавов, в том числе на нежелезной основе. Поэтому увеличение доли производства легированного металла выдвигает задачу повышения качества производимых ферросплавов. Особое внимание уделяется развитию производства хромистых ферросплавов.

Для решения этих вопросов необходимо продолжить и расширить теоретические и экспериментальные исследования в области простых и сложных металлических и окисных систем на основе хрома [1].

Существующие технологические схемы производства ферросплавов хрома в ряде случаев не соответствуют современному уровню научно-технического прогресса и нуждаются в усовершенствовании. Поэтому первоочередной задачей является создание физико-химического фундамента технологических процессов получения ферросплавов углевосстановительным процессом [2].

В последние годы получили интенсивное развитие исследование химических и фазовых равновесий в многокомпонентных и многофазовых системах с использованием современных ЭВМ (полный термодинамический анализ – ПТА) [3–4]. Большой интерес представляет применение этого подхода [3] для изучения хромовых ферросплавных систем с целью прогнозирования условий получения хрома и хромовых ферросплавов.

Нельзя не отметить, что используемый нами метод термодинамического анализа (ПТА) дает возможность судить не только о равновесных условиях протекающих в системе процессов, но и о механизме взаимодействия компонентов в сложных системах и следовательно корректировать состав конечного продукта.

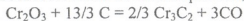
Расчеты для всех систем проведены на ЭВМ с применением программы ASTRA 4 [3] с учетом взаимодействия в инертной среде аргона. Они выполнены при общем атмосферном давлении (101 МПа) в интервале температур 800–2000 К, с шагом 50°. При расчетах в числе возможных конденсированных компонентов учитывали: C, Cr, Si, Fe, Mn, Mn<sub>3</sub>C, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>Si, MnSi, Mn<sub>3</sub>Si, CrMn<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, SiC, Fe<sub>3</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, SiC, CrSi, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi, FeSi<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; газообразных: Ar, O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Cr, Cr<sub>2</sub>, CrO, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrC<sub>2</sub>, Si, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, Fe, FeO, FeO<sub>2</sub>, Mn, MnO.

Сведений о полном термодинамическом анализе (ПТА) рассматриваемых систем нами не обнаружено.

Термодинамическое моделирование равновесных состояний указанных систем представлено в виде диаграмм.

**Проведен полный термодинамический анализ (ПТА) взаимодействия углерода с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при атмосферном давлении и в вакууме.**

Исходные составы соответствовали стехиометрии следующей реакции



Результаты полного термодинамического анализа при общем атмосферном давлении представлены на рис.1. Восстановление наблюдается при ~1200 К с образованием карбида хрома (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), количество которого растет до ~1400 К и достигает максимума (~53 мас.%), после чего плавно понижается. Параллельно Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко уменьшается и при ~1400 К полностью исчезает. Такая же закономерность наблюдается и при изменении концентрации углерода в системе. При ~1300 К в системе появляется Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, который увеличивается до ~2000 К достигая ~7 мас.%. Конденсированный Cr в системе появляется при ~1350 К и его количество до ~2000 К практически не изменяется (~1,75 мас.%).

Из рис.1 также видно, что при ~1200 К в газовой фазе наблюдается наличие CO, количество которого резко увеличивается до ~1400 К и далее остается постоянным. Следовательно можно предположить, что восстановление заканчивается при ~1400 К.





металлического хрома из-за его испарения. С 1800 К в системе выделяется  $Cr_7C_3$ , количество которого растет до 2000 К (~16 мас.-%-ов).

Результаты термодинамического анализа второй системы в интервале температур 1100 -2000 К показывают, что восстановление  $Cr_2O_3$  наблюдается с ~1200 К и его количество резко падает до 2000 К достигая 11мас.-%-ов. Количество  $Cr_7C_3$  плавно снижается до 1200 К (~ 60 мас.-%); выше этой температуры падает и в системе при 2000 К составляет ~3 мас.-%-ов. Наоборот количество  $Cr_7C_3$  увеличивается до ~1200 К (~ 3 мас.-%); далее резко повышается и при 1700 К достигает ~49 мас.-%-ов. При более высоких температурах 1700- 2000 К его количество падает до ~18 мас.-%-ов. Данная закономерность начиная с ~1200 К обусловлена восстановлением  $Cr_2O_3$ . В системе значительное повышение количества металлического хрома начинается выше 1300 К и при 2000 К достигает ~44 мас.-%-ов. В системе начиная с ~1800К в малом количестве образуется  $Cr_{23}C_6$ , который при 2000 К достигает ~10 мас.-%-ов.

Проведен термодинамический анализ системы 3 в интервале температур 1100-2000 К.

В этой системе количество  $Cr_2O_3$  до 1700 К не изменяется, а выше этой температуры начинается его восстановление; следовательно  $Cr_2O_3$  понижается и при 2000 К достигает ~10 мас.-%-ов. Параллельно  $Cr_7C_3$  до ~1700 К плавно уменьшается за счет его диссоциации; при более высоких температурах его количество резко понижается вследствие участия в восстановительном процессе. В системе  $Cr_{23}C_6$  (~5 мас.%) практически не изменяется до 1800 К далее с ростом температуры увеличивается до ~8 мас. %. Металлический хром в системе плавно повышается до 1700 К (~32 мас.-%); выше этой температуры его количество резко увеличивается и при 2000 К достигает ~56 мас.-%-ов.  $Cr_7C_3$  в системе выделяется в малом количестве и до 2000 К не изменяется.

Появление СО в газовой фазе для всех систем означает начало восстановления, количество которого непрерывно увеличивается до 2000 К.

Проведен полный термодинамический анализ (ПТА) карботермического восстановления смеси оксидов  $Cr_2O_3$  и  $SiO_2$  для следующих составов:



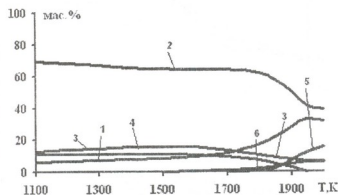
Расчеты выполнены при атмосферном давлении (101 МПа) в интервале температур 800-2000 К с шагом 50°.

На рис.4 представлена термодинамическая модель процесса углетермического восстановления смеси  $Cr_2O_3$  и  $SiO_2$  в интервале температур 800-2000 К для первой реакции. Восстановление хрома начинается при ~1200 К с образованием  $Cr_7C_3$  и газовой фазы СО; при ~1350-1400 К наблюдается выделение металлического хрома и  $Cr_7C_3$ . В системе количество  $Cr_2O_3$  резко снижается с ~1200 К и при ~1500 К оксид полностью исчезает. Примерно при 1650 К конденсированный углерод также исчезает.  $Cr_2Si_3O_9$  в системе образуется ниже 800 К и до ~300 К его количество не изменяется, а с повышением температуры при ~1400 К достигает максимума и далее резко уменьшается до 1650 К. Выше этой температуры плавно снижается и при ~2000 К достигает ~4 масс.%. При температурах ~1450 К в системе наблюдается наличие незначительного количества  $SiO_2$  (ниже 1%). Примерно до ~1700 К имеет место его увеличение и далее (до 2000 К ) плавное снижение (ниже 1%). В системе  $Cr_7C_3$  достигает максимума при ~1600 К (41 масс.-%). В условиях более высоких температур его количество уменьшается и при 2000 К оно равно ~5 масс.%. Количество  $Cr_7C_3$  и Cr растет начиная с ~1300 К и достигает максимума соответственно при ~1850 К и ~2000 К. В системе силициды хрома ( $Cr_7Si$ ,  $CrSi$ ,  $Cr_7Si_3$ ) выделяются с ~1600 К (особенно в большом количестве  $Cr_7Si$  и  $Cr_7Si_3$ ) и их количество возрастает до ~2000 К. При 2000 К образуется металлический раствор следующего состава: Cr – 87,33 масс.%; Si – 9,51 масс.%; C – 3,16 масс.-%.

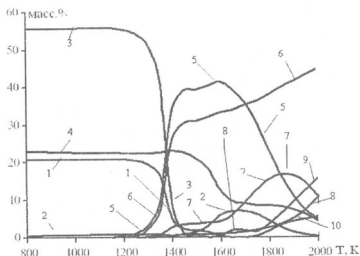
Аналогичная картина наблюдается и для реакции 2-4. Начало восстановления и образование Cr,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_7C_3$ , а также изменение количеств оксидов, выделение в системе силицидов хрома одинаковы для всех систем. Разница лишь в температурах и количествах образующихся компонентов.

Увеличение  $SiO_2$  в начальных составах шихт повышает количество образования SiC в системе, вследствие чего при высоких температурах снижается количество карбида хрома и для составов 2-4 при 2000 К карбид кремния полностью исчезает.

При 2000 К металлический раствор представлен следующим составом: состав 1. Cr – 87,33 масс.%; Si – 9,51 масс.%; C – 3,16 масс.-%; состав 2. Cr – 72,9 масс.%; Si – 27,1 масс.%; состав 3. Cr – 65,3 масс.%; Si – 34,7 масс.%; состав 4. Cr – 59, 35 масс.%; Si – 40,65 масс.-%.



რის.3. Зависимость содержания компонентов от температуры для системы 1: 1- C; 2- $Cr_7C_3$ ; 3- $Cr_3C_2$ ; 4- $Cr_2O_3$ ; 5- $Cr_{23}C_6$ ; 6- CO

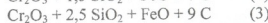
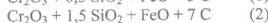
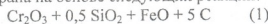


რის.4. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 1: 1- C; 2- $SiO_2$ ; 3- $Cr_2O_3$ ; 4- $Cr_2Si_3O_9$ ; 5- $Cr_3C_2$ ; 6- CO; 7- $Cr_7C_3$ ; 8- Cr; 9- $Cr_3Si$ ; 10- $Cr_5Si_3$ .

Приведены результаты ПТА взаимодействия компонентов в системе  $Cr_2O_3 - SiO_2 - FeO - C$  для составов близких производимых на практике хромистых ферросплавов.

Расчеты проведены при атмосферном давлении (101 МПа) в среде аргона, в интервале температур 300-2000 К, с шагом  $50^{\circ}$ .

Начальные составы шихт выбрана на основе следующих реакций:



Получены результаты температурной зависимости протекания равновесных процессов взаимодействия компонентов между собой, их диссоциаций и восстановления для реакции 1-4.

Для шихты 1 (рис.5) за счет взаимодействия между оксидами хрома и железа при относительно низких температурах образуется хромат железа ( $FeCr_2O_4$ ) максимальное количество которого (~ 63,5 масс.%) наблюдается в области 800 К. С повышением температуры происходит процесс его разложения и при ~1400 К хромат исчезает за счет образования оксидов хрома и железа.

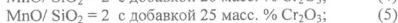
Наличие в системе силиката хрома ( $Cr_2Si_3O_9$ ) обнаружено уже при ~800 К (~11,5 масс.%) и с ростом температуры до ~1400 К его количество увеличивается до ~17 масс. %. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к его разложению на соответствующие оксиды и при ~2000 К силикат в системе практически исчезает (~1,8 масс. %).

$Cr_2O_3$  присутствует в системе при ~900 К (1,8 масс. %); с увеличением температуры до ~1350 К его количество достигает максимума (~37 масс. %); и далее, вследствие восстановления углеродом, резко уменьшается; при ~1450 К оксид в системе отсутствует. С этого момента наблюдается образование металлического хрома (1 масс.%) при 2000 К его содержание увеличивается до ~16 масс. %. Выделение металлического железа за счет карботермического восстановления его оксида происходит с ~1350 К и при ~2000 К его количество равно ~16 масс. %.

В системе  $Cr_3C_2$  образуется выше 1400 К и достигает максимума (~ 32,5 масс.%) при ~1600 К; далее за счет его участия в процессах восстановления и образования  $Cr_7C_3$ , снижается до ~ 4 масс. % (2000 К). Второй карбид хрома ( $Cr_7C_3$ ) начинает выделяться в системе при ~1750 К затем его количество уменьшается из-за участия в восстановительных процессах и при 2000 К он исчезает.

Силицид хрома  $Cr_3Si$  появляется в системе при ~1800 К и достигает максимума (10,9 масс. %) при 2000 К.

Выше ~1200 К имеет место заметное уменьшение количества углерода, за счет процессов восстановления и карбидообразования; при ~1600 К углерод полностью расходуется. CO в системе начинает выделяться выше ~1350 К и его количество растет с повышением температуры.



Расчеты выполнены на ЭВМ при атмосферном давлении (101 к Па) аргона в интервале температур температур 800-2000 К с шагом 50°.

Допущение образования металлического и шлакового растворов подобны описанным в [6]. Считали, что жидкий металлический раствор образуется при взаимном смешении и растворении металлов, силицидов, карбидов марганца и хрома, а также хромиды марганца; шлаковый – подобным же образом из оксидов марганца, кремния, хрома; силикатов марганца, хрома и хромита марганца.

В работе рассмотрены температурные области, в которых растворы (по данным [1]) находятся в расплавленном состоянии. Металлические растворы описаны элементарным составом.

Основные результаты ПТА приведены в виде диаграмм. Для всех составов определены соотношения конденсированных фаз (расплав шлака, металлического раствора и конденсированного углерода), состав металлического раствора, извлечение Mn, Si и Cr в металлический расплав в температурном интервале 1550 – 2000 К.

На рис. 6 показаны соотношения конденсированных фаз (расплав шлака, металлического раствора и конденсированного углерода) для всех шихт (1-5) в температурном интервале 1550-2000 К; для всех составов рост температуры способствует уменьшению количества шлака. Наиболее наглядно данная зависимость проявляется начиная с ~1700 К и при ~1800 К она полностью исчезает. Одновременно, с повышением температуры происходит увеличение количества металлического раствора и при ~2000 К в зависимости от состава шихты соответственно достигает ~80; ~82; ~84,6; ~87; ~89,5 масс.%. Конденсированный углерод для шихт 1-4 до ~1700 К и шихты 5 до ~1750 К уменьшается незначительно, а выше этой температуры увеличивается за счет образования отдельного конденсированного карбида кремния (SiC).

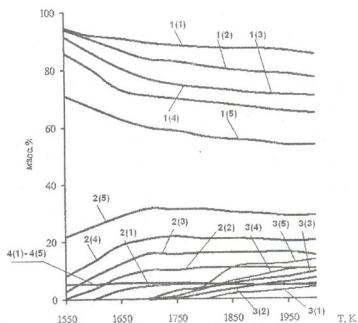


Рис.7. Состав металлического раствора для шихт 1-5: Mn-1(1)–1(5), Cr- 2(1)– 2(5), Si-3(1)– 3(5), C-4(1)– 4(5)

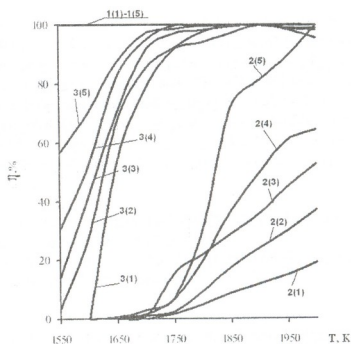


Рис.8. Степень извлечения для шихт 1-5: Mn-1(1)– 1(5), Si-2(1)– 2(5), Cr-3(1)-3(5)

На рис.7 представлен состав металлического раствора (шихты 1-5). Для них содержание марганца в сплаве в пределах температур ~1700 - 1850 К снижается. Далее до 2000 К состав сплава по марганцу изменяется незначительно. В отличие от марганца, кремний в сплаве появляется при ~1700 - 1800 К и с ростом температуры до 2000 К его количество увеличивается и соответственно в зависимости от состава шихты достигает ~4,2; 7,2; 9,55; 10,7 и 13,72 масс.%. Наличие хрома в сплаве обнаружено в интервале ~1550 - 1650 К; в пределах температур 1550-1800 К его количество увеличивается, а далее до 2000 К изменяется незначительно и достигает соответственно 5,4; 11; 16,3; 21; 31,52 масс.%.

На рис. 8 показано извлечение Mn, Si и Cr для шихт 1-5. Максимальное извлечение марганца для них наблюдается уже при 1550 К (99,8 масс.%). Для кремния извлечение при 2000 К соответственно составляет 19,10; 36; 36; 64; 99,8 масс.%; для хрома при ~1900 К (~99, 85 масс.%).



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Гасик М.И., Лякшиев Н.П., Емлин Б.И.* Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988, 784 с.
2. *Гасик М.И.* Современные проблемы теории и практики получения электроферросплавов углетермическим методом. В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука, 1977, с. 5-11.
3. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994, 352 с.
4. *Воронин Г.Ф.* Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах // В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. М. 1984, с.112-143.
5. *Чубинидзе Т.А., Ахобадзе В.А. Чубинидзе Н.Т, Маисурадзе Г.Д, Джалагония Д.Н.* Исследование технологического процесса получения хроммарганец кремнистые сплавов с применением богатой хромовой руды и высокосортных марганцевых концентратов. Химический журнал Грузии, т.5, №1, 2005, 13-17.
6. *Бородулин Е.К., Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* Моделирование равновесия в системе железо-углерод-кремнезем. ДАН СССР, 1981, 259, №3, 596-599.

$Cr_2O_3$ -ის და  $Cr_2O_3 - SiO_2$ ,  $Cr_2O_3 - SiO_2 - FeO$ ,  $MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$  ოქსიდების ნარევის

კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი

ჯონდო ბაღდავაძე, ინგა ჯანელიძე, ქეთევან უკლება, მარინა ჭუმბაძე, ზურაბ ციკარიძე, როლანდი რაზმაძე  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესრულებულია  $Cr_2O_3-C$ ,  $Cr_2O_3-Cr_7C_3$  (სამი შედგენილობისათვის),  $Cr_2O_3-SiO_2-C$  (ოთხი შედგენილობისათვის),  $Cr_2O_3-SiO_2-FeO-C$  (ოთხი შედგენილობისათვის),  $MnO-SiO_2-Cr_2O_3-C$  (ხუთი შედგენილობისათვის) სისტემების სრული თერმოდინამიკური ანალიზი.  $Cr_2O_3-C$ ,  $Cr_2O_3-Cr_7C_3$ ,  $Cr_2O_3-SiO_2-C$ ,  $Cr_2O_3-SiO_2-FeO-C$  სისტემების ანალიზის ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით (კომპონენტების შედგენილობის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება 800-2000 K ინტერვალში), ხოლო  $MnO-SiO_2-Cr_2O_3-C$  სისტემისათვის განსაზღვრულია კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაწილი, ლითონური ხსნარი და კონდენსირებული ნახშირბადი) ფარდობა, ლითონური ხსნარის შედგენილობა, ლითონურ ხსნარში Mn, Si და Cr ამოღების ხარისხი 1550-2000 K ტემპერატურულ ინტერვალში.

TERMODYNAMIC ANALYSIS OF CARBOTHERMIC RESTORATION OF  $Cr_2O_3$  AND OXIDES

MIXTURES  $Cr_2O_3 - SiO_2$ ,  $Cr_2O_3 - SiO_2 - FeO$ ,  $MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$

Jondo Bagdavadze, Inga Janelidze, Ketevan Ukleba, Marina Chumbadze, Zurab Tsikaridze, Roland Razmadze  
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

A complete thermodynamic analysis of systems  $Cr_2O_3-C$ ,  $Cr_2O_3-Cr_7C_3$  (three compounds),  $Cr_2O_3-SiO_2-C$  (four compounds),  $Cr_2O_3-SiO_2-FeO-C$  (four compounds),  $MnO-SiO_2-Cr_2O_3-C$  (five compounds) was fulfilled. The basic results for systems  $Cr_2O_3-C$ ,  $Cr_2O_3-Cr_7C_3$ ,  $Cr_2O_3-SiO_2-C$ ,  $Cr_2O_3-SiO_2-FeO-C$  are presented in the form of diagrams (dependence of components content on temperature range 800-2000 K) and for system  $MnO-SiO_2-Cr_2O_3-C$  it was established a ratio of condensed phases for all compounds of fusion mixture (melting of slag, metallic solution and condensed carbon), a composition of metallic solution, extractions of Mn, Si and Cr in metallic solution in the temperature range 1550 - 2000 K.

## ЦИКЛИЧЕСКИ-ДИМЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ

Дж.А. Кереселидзе, З.В.Пачулия\*, Т.Ш.Заркуа\*, М.С.Макаридзе\*\*, Э.Дж.Чургулия\*,  
Т.Дж.Кикалишвили\*

*Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили*

*\*Сухумский государственный университет*

*\*\*Горицкий государственный университет*

Прототропная таутомерия органических молекул является одной из причин поразительного разнообразия мира химических реакций. Механизм переноса протона в таутомерных превращениях изучался со времени конца XIX столетия и было принято, что перенос протона осуществляется по внутримолекулярному механизму. Однако, спустя более чем 100 лет появились работы, в которых предпочтение отдаётся межмолекулярному, циклически-димерному механизму переноса протона, а внутримолекулярный механизм оказался геометрически и энергетически невыгодным [1–6].

Благодаря высокому средству к протону карбонильного атома кислорода, наиболее изученным является кето-енольное таутомерное превращение. Чаще всего применялись спектрометрические и квантово-химические методы [5, 7–10]. Было установлено, что кетонная форма термодинамически более устойчива, чем енольная и что константа таутомерного равновесия ( $K_T$ ) обратно-пропорционально зависит от полярности растворителя ( $E_T$ ) [11–13].

Циклически-димерный механизм мы использовали для энергетического описания переноса протона в таутомерном превращении ацетоуксусного эфира (1):

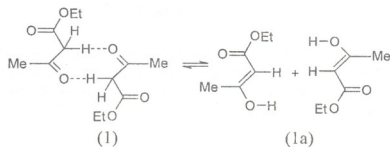
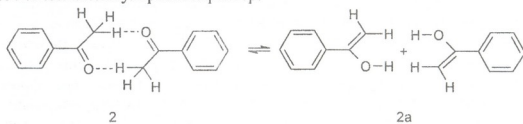


Схема 1

Энтальпия активации ( $\Delta\Delta H^\ddagger$ ) и теплота реакции ( $\Delta\Delta H$ ), рассчитанные квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [14], равны 91.1 и 32.2 кДж/моль соответственно.

Методом инфракрасной спектроскопии нами была показана правомочность циклически-димерного механизма переноса протона в кето-енольном таутомерном превращении на примере ацетофенона (2) [5]. В частности, в ИК спектре жидкого ацетофенона для метильной группы в области деформационных колебаний наблюдаются две полосы поглощения 1357 и 1445  $\text{см}^{-1}$ . Первая полоса относится к симметричному, а вторая – антисимметричному деформационному колебанию метильной группы ацетофенона. Вторая полоса имеет колебательно-вращательное строение и поэтому в растворе  $\text{CHCl}_3$  она исчезает из-за торможения вращения метильной группы вокруг связи C–C, вызванного образованием водородной связи с участием метильного протона. В разбавленном растворе эта полоса опять появляется, что указывает на исчезновение водородной связи и, тем самым, доказывает её межмолекулярный характер.



$$\Delta\Delta H^\ddagger = 120.4 \quad \Delta\Delta H = 41.0 \text{ кДж/моль}$$

Схема 2

Имин–енаминное таутомерное превращение, которое было обнаружено Лейером [15], также можно представить через циклически-димерный механизм:

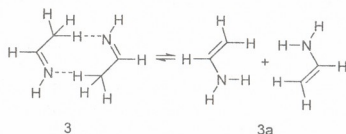


Схема 3

Особый интерес для синтеза производных индола, представляет частный случай имин–енаминной таутомерии – гидразон–енгидразиное превращение фенолгидразонов [16], который протекает через образование циклического димера (4), где  $R^1 = CO_2Et$ ;  $R^2 = H$ :

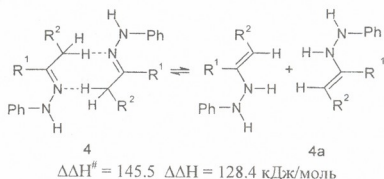
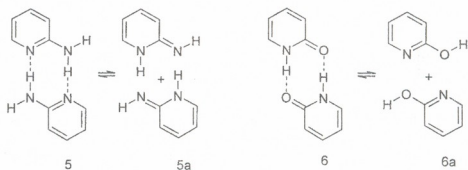


Схема 4

Циклически-димерный механизм переноса протона наглядно проявляется в азотсодержащих ароматических гетероциклах, в частности в пиридине, пиримидине и пурине. На схеме 5 показаны таутомерные превращения  $\alpha$ -амино-пиридина (5) и 2-пиридона (6), в которых перенос протона реализуется через циклические димеры [17].



$\Delta\Delta H^\ddagger = 148.8 \quad \Delta\Delta H = 109.1 \text{ кДж/моль (5)} \rightarrow (5a); \Delta\Delta H^\ddagger = 109.5 \quad \Delta\Delta H = 67.7 \text{ кДж/моль (6)} \rightarrow (6a)$

Схема 5

Аналогичные механизмы переноса протона в орто-производных пиридина были предложены испанскими авторами спустя два года [18].

В пиримидиновом нуклеотидном основании 2-окси-4-амино-пиримидине или цитозине (7) реализуются две разные таутомерные превращения (схема 6). Первое это лактам-лактимное (7)  $\rightarrow$  (7<sup>\*</sup>), а второе – амин-иминное превращение (8)  $\rightarrow$  (8<sup>\*</sup>), в которых протон переносится через циклические димеры с последующим превращением в кето-аминные формы (7<sup>\*\*</sup>), которые представляют собой продукты 1Н–3Н прототропной перегруппировки цитозина. Эта перегруппировка состоит из двух стадий: (7)  $\rightarrow$  (7<sup>\*</sup>) и (7<sup>\*</sup>)  $\rightarrow$  (7<sup>\*\*</sup>). Энтальпия активации  $\Delta\Delta H^\ddagger$  первой стадии составляет 164.9, а второй – 110.5 кДж/моль. Полный процесс является экзотермическим с выделением небольшой энергии –  $\Delta\Delta H = -4.9 \text{ кДж/моль}$ .

Есть еще один тип таутомерии – лактам-лактимное превращение через димер ( $8^*$ ), в результате которого образуется редкая енол-аминная форма ( $8^{**}$ ).

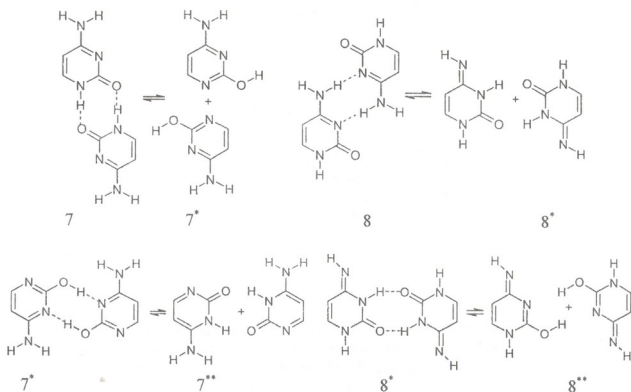
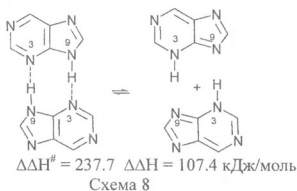
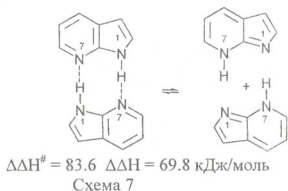


Схема 6

Рассмотренные возможные таутомерные превращения [19] в цитозине могут реализоваться в ДНК в качестве стеклинг взаимодействия.

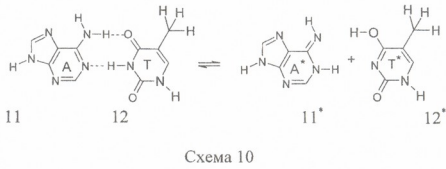
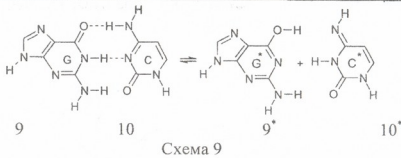
Известная 1Н-7Н перегруппировка в азаиндоле также реализуется через циклически-димерный механизм (схема 7) [20]. Существование двух таутомерных форм азаиндола было доказано спектрометрическим методом [21], а перенос протона инициировался облучением фемтосекундными лазерными импульсами [22].

Обобщением 1Н-7Н перегруппировки азаиндола можно считать 9Н-3Н перегруппировку в пурине, которая приведена на схеме 8 [23]. На подобие цитозина, 9Н-3Н перегруппировка в пурине может быть наблюдаена в ДНК в качестве стеклинг взаимодействия.

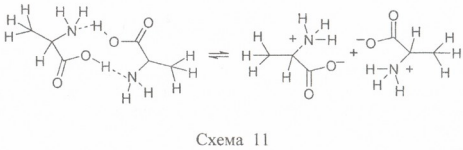


Процессы переноса протона в пиримидиновых и пуриновых производных, в частности в нуклеотидных основаниях, имеют важнейшее биологическое значение. В результате переноса протона в лактам-лактимном и амин-иминном таутомерных превращениях в комплементарных парах гуанина-цитозина (9-10) и аденина-тимина (11-12) образуются редкие лактимные ( $9^*$ ,  $12^*$ ) и иминные ( $10^*$ ,  $11^*$ ) таутомеры, по концентрации которых, согласно Лёвдину [24], можно оценить спонтанную мутацию в ДНК.

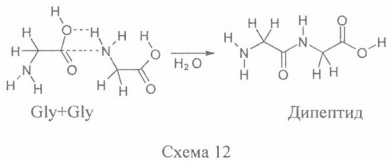




Известно, что аминокислоты в водном растворе находятся в цвиттерионной форме, которая образуется в результате отщепления кислотного протона и последующего присоединения к аминному атому азота. Такой перенос протона может реализоваться по циклически-димерному механизму, который показан на схеме 11 на примере аланина:



Перенос протона в четырёхчленном циклическом димере может способствовать образованию дипептида глицина, как простейшей аминокислоты (схема 12) [25].



Циклически-димерный механизм переноса протона был также использован в моделировании многостадийного биосинтеза пиримидиновых оснований нуклеотидов [26]. В этом биосинтезе (схема 13) перенос протонов через димеры оротовой кислоты (5a) и урацила (6a) значительно упрощает наглядность этих сложных стадий.

Под конец приводим пример применения циклически-димерного механизма для объяснения межмолекулярного характера процесса молекулярной перегруппировки. В частности, в перегруппировке Бекмана (схема 14) большинство стадий протекают через циклически-димерный механизм [27].

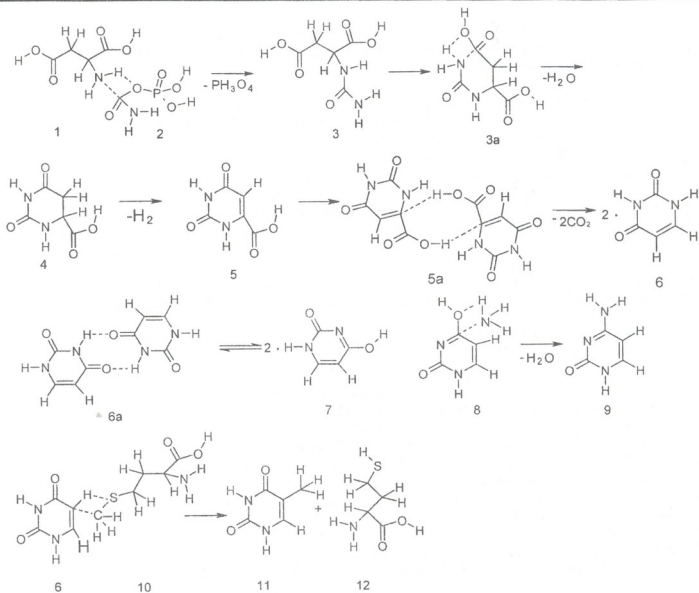


Схема 13

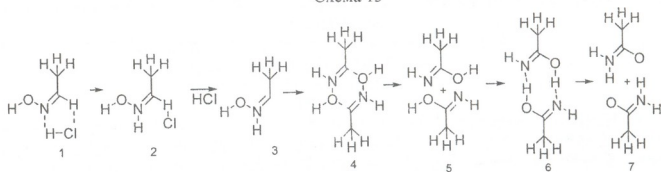


Схема 14

В заключении надо отметить, что циклически-димерные механизмы межмолекулярного переноса протона в прототропной таутомерии способствуют адекватному выбору условий проведения химических и биохимических реакций и проведения планомерного и целенаправленного синтеза, а также объяснения невалентных молекулярных взаимодействий и мутационных процессов. Можно также предположить, что в алфавитный состав ДНК участвуют и минорные формы прототропной таутомерии.

Данный проект осуществлен при финансовой поддержке национального научного фонда Грузии (Грант № GNSF/PRES08/4-323). Любая мысль, изложенная в данной публикации принадлежит авторам.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кухтенко И.И., Чижов Б.В., Погорелый В.К. Теорет. и эксперим. химия, 1974,10, 403.
2. Иванова Т.М., Бурштейн К.Я., Мирзах Л.И., Васильев А.Н., Гвоздецкий А.Н. Хим. гетероц. соед., 1989, 7, 981.
3. Gawinecki R., Raczyńska E.D., Rasala D., Styrzyc S. Tetrahedron, 1997, 53, 17211.
4. Andres J., Domingo L.R., Picher M.T., Safont V.S. Int.J.Quant.Chem., 1998, 66, 9.
5. Кereselidze Дж.А. Журн. физ. химии, 1998, 72, 144.
6. Sugawara T., Takasu I. Adv.Phys.Org.Chem., 1999, 32 219.
7. Moriyasu M., Kato A., Hashimoto Y. J. Chem., Soc., Perkin Trans. 2, 515 (1986).
8. Lee D., Kim C.K., Lee B.-S., Lee I., Lee B.C. J.Comput.Chem., 1997, 18, 56.
9. Su C.-C., Lin C.-K., Wu C.C., Lien M.-H. J.Phys.Chem. A, 1999, 103, 3289.
10. Masuda S., Minagawa K., Osoka H., Nanaka M. Nippon Kagaku Kaishi, 2000, 8, 585; Chem. Abstr., 2000, 133, 237545.
11. Пржедо В.В., Хищенко Н.Л., Суров Ю.Н. Укр. хим. журн., 1986, 52, 57.
12. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., Мир, 1991,763с.
13. Кereselidze Дж.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Дж., Чургулия Э.Дж., Макаридзе М.С. Успехи химии, 2002, 71, 1120.
14. Dewar M.I.S., Zoebish E.C., Healy E.F., Stewart J.P. J.Amer.Chem.Soc., 1985, 107, 3902.
15. Lawer R.W. Chem.Rev., 1963, 63, 489.
16. Кereselidze Дж.А. Хим. гетероц. соед., 1999, 6, 752.
17. Кereselidze Дж.А., Заркуа Т.Ш. Хим. гетероц. соед., 2000, 10, 1342.
18. Alkorta L., Elguero J. J.Org.Chem., 2002, 67, 1515.
19. Чургулия Э.Дж., Кereselidze Дж.А. Хим. гетероц. соед., 2005, 4, 564.
20. Кereselidze Дж.А., Пачулия З.В., Заркуа Т.Ш., Самсония Ш.А. Хим. Гетероц.соед., 2006, 7, 1062 .
21. Chou P.-T., Yu W.-S., Chen Y.-Ch., Wei Ch.-Y., Martinez Sh.M. J.Amer.Chem.Soc., 1998, 120, 12927.
22. Douhal A., Kim S.K., Zewail A.H. Nature (London), 1995, 378, 260.
23. Kereselidze J.A., Pachulia Z.V., Zarqua T.Sh., Churgulia E.J. J.Biol.Phys.Chem., 2004, 4, 215.
24. Löwdin P. Adv.Quant.Chem., 1976, 2, 213.
25. Kereselidze J., Makaridze M. J. Biol. Phys. Chem., 2003, 3, 89.
26. Kereselidze J., Pachulia Z. J. Biol. Phys. Chem., 2008, 8, 85.
27. Кereselidze Дж. А., Пачулия З. В. Теорет. и эксперим. химия, 2008,44, 144

პროტოტროპული ტაუტომერიის ციკლურ-დიმერული მექანიზმი

ჯუმბერ კერესელიძე, ზურაბ ფაჩულია\*, თამარ ზარკუა\*\*, მაკა მაკარიძე\*\*, ემა ჩურგულია\*, თინათინ კიკალიშვილი\*

ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

\*სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

\*\*გორის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

მიმოხილეთ სტატიაში, რომელიც ეხება კარბონილური და აზოტშემცველი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების პროტოტროპულ ტაუტომერიას, სისტემატიზირებული ავტორებისა და უცხოელი მეცნიერების მიერ ბოლო წლებში მიღებული შედეგები. ნახევრადემპირიული და არაემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდებით გამოთვლილი და აგრეთვე ინფრაწითელი სპექტრომეტრიის მეთოდით მიღებული მონაცემების საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ პროტონის გადატანა პროტოტროპული ტაუტომერიის პროცესებში ხორციელდება ციკლურ-დიმერული მექანიზმით.

CYCLIC-DIMERIC MECHANISM OF THE PROTOTROPIC TAUTOMERISM

Jumber Kereselidze, Zurab Pachulia, Tamar Zarqua, Maka Makaridze, Ema Churgulia, Tinatin Kikalishvili\*

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

\*Sokhumi State University

\*\*Gori State University

SUMMARY

In the review the results concerning prototropic tautomerism of carbonyl and nitrogen containing biologically active compounds are systematized received for last years by the authors and foreign scientists. On the basis of calculations, with use of semiempirical and non-empirical quantum-chemical methods, and also infrared spectrometry the concluded, that a proton transfer in process of the prototropic tautomerism is carried out on the cyclic-dimeric mechanism.

## MATHEMATICAL CHEMISTRY

## ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME GERMANIUM-CONTAINING SECONDARY PHENYLETHYLENIC ALCOHOLS

Giuli Otinashvili, Nino Basharuli, Mikheil Gverdtsiteli  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Quasi-ANB-matrix (ANB) belongs to the modified contiguity matrices of molecular graphs and can be constructed on the basis of molecular models. The diagonal elements of ANB-matrix are the sums of atomic numbers of those chemical elements, which molecular structural fragments ("quasi-atoms") contain. Nondiagonal elements are the multiplities of chemical bonds [1-2].

The germanium-containing secondary phenylethylenic alcohols [3] were investigated within the scope of quasi-ANB-matrix method. The simplest model was constructed for those compounds: R-X (1), where: X-is CHO<sub>2</sub>H-CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R can be CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>...



The corresponding ANB-matrix has the form:

$$\begin{vmatrix} Z_R & 1 \\ 1 & Z_X \end{vmatrix} \quad (2)$$

In the table the data of  $\lg(\Delta_{\text{ANB}})$ ,  $T_{\text{boil}}$  and  $\text{MR}_D$  are presented for these compounds.

R	$\lg(\Delta_{\text{ANB}})$	$T_{\text{boil}}$ (2mm) [3]	$\text{MR}_D$ [3]
CH <sub>3</sub>	3,14	123	86,41
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3,59	137	94,46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,80	169	105,76

Correlation equations are constructed:

$$T_{\text{boil}} = 69,7 \lg(\Delta_{\text{ANB}}) - 95,9 \quad (3)$$

$$\text{MR}_D = 29,24 \lg(\Delta_{\text{ANB}}) - 5,31 \quad (4)$$

Correlation coefficients  $r$  are correspondingly equal: 0,984; 0,986. Thus, in accordance with Jaffe's criterion, correlations are satisfactory.

## ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

- Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi,
- Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M. Algebraic-chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, 2007
- Гвердцители И.М., Барамидзе Л.В., Цикарадзе И.В. Журн. общей хим. т. 41, вып I, 1970

ბერმანიუმ-შემცველი ზოგიერთი მეორეული ფენილეთილენური კარბონოლუბის ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა

გეული ოტინაშვილი, ნინო ბაშარული, მიხეილ გვერდსითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

ქაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში აგებულია და შესწავლილია ორი კორელაციური განტოლება "აღნაგობა-თვისებები" გერმანიუმ-შემცველი მეორეული ფენილეთილენური კარბონოლუბისთვის. კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

## АЛГЕБРА-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫХ ФЕНИЛЭТИЛЕНОВЫХ КАРБИНОЛОВ

Г.Г.Отинашвили, Н.Г.Башарули, М.И.Гвердцители  
Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавახишвили

## РЕЗЮМЕ

В рамках метода квази-ПНС-матриц построены и изучены два корреляционных уравнения "структура-свойства" для германийсодержащих вторичных фенилэтиленовых карбинолов. Корреляции удовлетворительные.



MATHEMATICAL CHEMISTRY

MATHEMATICAL-CHEMICAL STUDY OF PROPIONIC ACID

Nino Kupatadze, Mzevinar Bedinashvili, Mikheil Gverdtsiteli  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Quasi-ANB-matrix (ANB) belongs to the modified contiguity matrices of molecular graphs and is constructed on the basis of molecular models. The diagonal elements of ANB-matrix are the sums of atomic numbers of those chemical elements, which molecular structural fragments contain("quasi-atoms"); nondiagonal elements are the multiplicities of chemical bonds. [1-2].

The esters of propionic acid are investigated within the scope of quasi-ANB-matrices method. The simplest model is constructed for those compounds: X – R (1), where: X is CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO; R can be CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, ...

The corresponding ANB - matrix has a form:

$$\begin{vmatrix} Z_X & 1 \\ 1 & Z_R \end{vmatrix} \quad (2)$$

In the table 1 the data of T<sub>boil</sub>, d<sub>4</sub><sup>20</sup> [3] and lg(Δ<sub>ANB</sub>) are presented for these compounds.

Table 1. T<sub>boil</sub>, d<sub>4</sub><sup>20</sup> and lg(Δ<sub>ANB</sub>) for the Esters of Propionic Acid

Compound	T <sub>boil</sub> , °C [3]	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> [3]	lg(Δ <sub>ANB</sub> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	79,9	0,915	2,54
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99,1	0,892	2,82
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	123,4	0,883	2,99
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	145,4	0,875	3,11
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	164,6	0,870	3,19

Correlation equations are constructed on computer:

$$T_{boil} = 121,1 \lg(\Delta_{ANB}) - 227,6 \quad (3)$$

$$d_4^{20} = -0,070 \lg(\Delta_{ANB}) + 1,093 \quad (4)$$

Correlation coefficients are correspondingly equal: 0,982; 0,984. Thus, in accordance with Jaffe's criterion [4], correlations are satisfactory.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi: Tbilisi University press, 1996
- Gastiger I., Engel T. (Editors) Chemical Informatics. Wiley-VCH, 2003
- Краткая химическая энциклопедия. Москва, 1971, том 4, с. 361
- გვერდსითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1982

პროპიონის მჟავას რთული მთერების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა

ნინო კუპატაძე, მზევინარ ბედინაშვილი, მიხეილ გვერდსითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რეზიუმე

ქვაზი-რნ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში აგებულია და შესწავლილია ორი კორელაციური განტოლება „სტრუქტურა-თვისებები“ პროპიონის მჟავის ეთერებისათვის. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ აღვლილი აქვს კარგი კორელაციები.

МАТЕМАТИКА-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.О.Купатадзе, М.Б.Бединашвили, М.И.Гвердцители  
Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода квази-ПНС-матриц построены и изучены два корреляционных уравнения “структура-свойства” для сложных эфиров пропионовой кислоты. Расчеты показали, что имеют место удовлетворительные корреляции.

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПЛОДОРОДИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ В ГРУЗИИ**

И.Т.Бурчуладзе, И.Н.Цомая\*, Н.О.Кикнадзе\*\*

*Ахалцихский институт**\*Министерство сельского хозяйства Грузии**\*\*Государственный университет Шота Руставели (Батуми)*

Почвенно-климатические условия Грузии и многоотраслевой характер сельского хозяйства обуславливают высокую эффективность минеральных удобрений. Каждый затраченный лари на внесение удобрений дает отдачу на 2 – 3 лари. По материалам агрохимического обследования, более 80% общей площади сельскохозяйственных угодий нуждается во внесении фосфорных удобрений, а более 65% - калийных удобрений. Для заполнения дефицита питательных элементов, необходимо внести 250-300 кг NPK на га пашни, а в последние годы вносится лишь 10 – 12 кг. Необходимо восстановление обследования сельскохозяйственных угодий и проведение мероприятий по повышению плодородия земель, что является гарантией получения высокой и качественной сельскохозяйственной продукции.

Грузия малоземельная горная республика, на душу населения приходится лишь 0,13 га пашни. Тем не менее, ее справедливо называют своеобразным почвенным музеем, так как здесь распространены почти все разновидности мировой почвенной классификации, начиная от красозёмов и желтозёмов влажных субтропиков Западной Грузии, и кончая горным чернозёмом, горно-лесными и горно-луговыми почвами. Многообразие почвенноклиматических условий определяет многоотраслевой характер развития сельского хозяйства с интенсивным выращиванием зерновых и кормовых культур, картофеля, чая, цитрусовых, плодовых, винограда и др. Отдача на каждый затраченный лари здесь составляет в среднем 2-3 лари, а с некоторыми культурами (чай, цитрусовые) – гораздо больше. Следует отметить, что в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, под руководством академика Г.В.Цицишвили, с 1980-х годов проводились интенсивные работы по применению в растениеводстве природных цеолитов, большие запасы которых имеются в нашей стране [1-3].

Однако, нельзя не отметить, что плодородие всех типов почв за последние 12–15 лет опустилось до критического уровня. Из-за отсутствия финансирования, прекращена химическая мелиорация кислых и солонцовых почв, осуществление противозерозонных мероприятий, слабо ведётся работа по рекультивации земель, нарушенных добычей полезных ископаемых. Один из решающих факторов падения почвенного плодородия является полное прекращение почвенно-агрохимических обследований сельхозугодий и на их основе внесение фосфорных, калийных, магниевых удобрений и микроэлементов, добыча и использование торфяных и других видов органических удобрений, посев бобовых культур и сидератов.

Согласно данным, проведённого в последние годы почвенно-агрохимического обследования основных типов почв, уровень их плодородия по сравнению с 1990 годом уменьшился в 2,0–3,0 раза. Содержание подвижных форм фосфора и калия сократилось на 80 и 65 % соответственно. Баланс этих элементов, а также гумуса(основного показателя плодородия) и микроэлементов во всех почвах отрицательный [4]. Если учесть, что от общей площади сельхозугодий страны 6,7% составляют солонцовые и засоленные почвы; 11% – кислые; 17,3% – болотные; 33% – эродированные, и к тому же 70 – 80% испытывают острый дефицит гумуса и основных элементов питания, нетрудно представить, в каком катастрофическом состоянии находится плодородие почв страны в целом.

Бурное развитие мелких фермерских хозяйств в Грузии, в результате проведённой земельной реформы (передачей земель в частную собственность и в аренду), еще более обострило эту проблему. Учитывая тяжёлое положение фермеров на данном этапе, не позволяющее им в достаточном количестве закупать и использовать высокоэффективные комплексные минеральные удобрения и осуществление ряда агротехнических мероприятий, отрицательно влияет на развитие сельского хозяйства. В связи с резким сокращением импорта и дороговизной комплексных минеральных удобрений, фермерские хозяйства ограничиваются односторонним внесением лишь азотных удобрений (аммиачной селитры), без обеспечения соответствующего агротехнического фона, что еще более усугубляет и без того сложную агроэкологическую ситуацию (избыточное накопление нитратов в почве, водоёмах, колодцах, сельхозпродукции) [5].

Не менее благоприятная обстановка сложилась и в использовании органических удобрений. Резкое сокращение объема заготовок и внесения органических удобрений вызвано, прежде всего, принятием



закон о запрещении добычи торфа в зонах Колхидской низменности, объявленных заповедниками. Однако, по мнению экспертов, имеется реальная возможность выделения на территории Колхиды нескольких га площади для добычи и переработки торфа и покрытия дефицита потребности существующих здесь фермерских хозяйств в органических удобрениях.

В связи с возросшей на данном этапе необходимостью соблюдения требования экологически безопасного применения удобрений, заслуживает всестороннего внимания разработанный в последние годы Грузинскими микробиологами новый тип «Бактериальноорганоминерального удобрения» (БОМУ), основными компонентами которых для жизнедеятельности микроорганизмов служат Ахалцихский бурый уголь и скопление отходов угля Ткибульских шахт (териконы). Экономический эффект от использования этого удобрения под овощные, зерновые (пшеница), кукуруза и чай, по данным ряда научно-исследовательских институтов, превышает эффективность совместного внесения простых форм удобрений (NPK). Причём, если внесение NPK на га обходится в 200 лари, то на внесение «БОМУ» приходится всего лишь 80 лари. Загрязнение почв и продукции токсичными элементами при этом не наблюдается.

Одним из основных резервов улучшения физико-химических свойств почв и охраны окружающей среды от загрязнения в целом, представляют промышленные месторождения цеолитов, запасы которых обнаружены в различных районах Западной и Восточной Грузии и практически доступны любому фермерскому хозяйству. Важным свойством природных цеолитов является их способность, при совместном внесении с минеральными удобрениями, повышать коэффициент использования последних в течение 3–4 лет. Согласно проведённым испытаниям, эффективность совместного применения цеолитов(5 т/га) на фоне N60P60K60 повысило урожай укропа и столовой свеклы на 29,0–31,0%. К тому же, внесение цеолитсодержащих удобрений уменьшает засорённость участков сорняками, усиливает устойчивость растений к различным родам заболеваний [6].

В целях сокращения доз азотных удобрений и эффективного использования фиксированного (биологического) азота, фермерам следует повышать его запасы путём посева однолетних и многолетних бобовых культур (соя, люцерна), а также зелёных удобрений (люпин, сераделла-биколор) и др., заделка которых в почву обогащает её органическим веществом и азотом. В качестве местных органических удобрений фермеры успешно могут использовать накапливающиеся в хозяйстве опавшие листья деревьев и кустарников, золы, бытовых отходов, предварительно засыпав их в небольшую яму и подвергнув компостированию.

В настоящее время в страну в основном завозятся высококонцентрированные сложные минеральные удобрения (аммофос, диаммофос, нитрофос, нитроаммофоска) и др., которые гораздо эффективнее и экологически безопаснее, чем простые минеральные удобрения (NPK). Регистрацию проходят перспективное органическое удобрение «эколог» немецко-испанского производства и другие виды органических удобрений нового поколения. Однако, без оказания соответствующей финансовой помощи и стимулирования фермерских хозяйств со стороны государства, подавляющее большинство, из-за несостоятельности, лишены возможности приобретать их. Так, например, закупка 1 тонны комплексного удобрения в среднем им обходится в 600 лари, не говоря о расходах по осуществлению других мероприятий для восстановления плодородия почв собственных участков. Решение столь важной проблемы в целом по стране усилиями одних фермеров, не может дать положительные результаты. Проблема восстановления и сохранения плодородия почв должна быть возведена в ранг государственной значимости и включена в число приоритетных программ развития народного хозяйства страны.

Одним из реальных условий её решения считаем создание специального государственного фонда из денежных средств, взимаемых ежегодно с фермеров в виде платежа (налога) за землепользование. Целенаправленное использование этих средств позволит, с одной стороны, выделять фермерам кредиты на приобретение комплексных удобрений и других средств химизации, малогабаритной техники, закупку семян бобовых и других посевных культур, а с другой стороны, обеспечит финансирование работ почвенноагрохимической службы, в деле восстановления работ по обследованию почв всех сельхозугодий, составлению паспортов полей, почвенных картограмм и рекомендаций применения удобрений, осуществлению мониторинга над загрязнением почвенной среды.

Осуществление этих задач на данном этапе не представляется возможным без дальнейшего совершенствования законодательной базы. Принятые в 1994 году закон «Об охране земель в Грузии» и 2003 году парламентом страны закон «О консервации почв, с целью восстановления и улучшения почвенного плодородия», пока не подкреплены в надлежащем порядке соответствующими подзаконными актами и механизмом реализации принятых решений [7,8]. Необходимо разработать новые законодательные земельные акты, строго и чётко регламентирующие деятельность фермеров и различных ветвей исполнительной власти, ответственных за охрану почв от истощения. Только совместными усилиями законодательной и исполнительной властей, фермерских хозяйств и при

активном участии соответствующих учреждений, возможно разрешить столь наболевшую проблему восстановления и сохранения плодородия почв в масштабе всей страны.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Сборник научных трудов «Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве». Тбилиси: «Мецნიერება», 1988, 146 с.
2. *ციციშვილი Г.В., Андроникашвили Т.Г., Кардава М.А.* Природные цеолиты в земледелии. Тбилиси: «Мецნიერება», 1993, 128 с.
3. *ციციშვილი Г.В., Андроникашвили Т.Г., Несторов Н., Лабутин В.Г.* Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тбилиси: «Мецნიერება», 1997, 143 с.
4. *Цомаи И.* Повышение плодородия почв, эффективное применение удобрений и проблемы охраны окружающей среды. Материалы научно-практической конференции «Экологические проблемы Черноморского Бассейна». Аджария, Чакви. октябрь, 2004
5. *Зардалишвили О.* Применение азотных удобрений и окружающая среда. Сборник научных трудов научной конференций «Химизация сельского хозяйства и охрана окружающей среды». Тбилиси, 1998
6. [www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru)- Цеолиты: свойства и области применения
7. Закон «Об охране земель в Грузии». 1994
8. Закон «О консервации почв, с целью восстановления и улучшения почвенного плодородия». 2003

**ACTUAL PROBLEMS OF SOIL FRUITFULNESS REHABILITATION AND SAFE ECOLOGICAL USAGE OF MINERAL FERTILIZERS IN GEORGIA**

Ioseb Burchuladze, Irine Tsomaya\*, Nino Kiknadze\*\*

*Akhaltikhe Institute*

*\*The Ministry of Agriculture of Georgia*

*\*\*Shota Rustaveli State University (Batumi)*

**SUMMARY**

Soil-climatic conditions of Georgia and diversified agricultural sector conditions high efficiency of mineral fertilizers. Each Lari used for fertilizers give output for 2-3 Lari. According to agro-chemical research of agricultural lands 80% of the total area needs introduction of phosphoric fertilizers, and 65% - potassium fertilizers. For filling the deficit of nutrition elements it is necessary to introduce 250-300kg of NPK per hector of field in fact, during the last few years there were only being introduced 10-12 kg , and the correlation in NPK is not being observed. In is necessary to restore research of agricultural lands and take measures for increasing the land fertility, as well as application of fertilizers based on scientific research. This will be strong guarantee for getting high agricultural products and for protection of the environment from pollution

**სიახლოების ნაყოფიერების აღდგენისა და მიწათმოქმედების პროგრესული აკადემიის მიერ უსაფრთხო გამოყენების აქტუალური პრობლემები საქართველოში**

იოსებ ბურჭულაძე, ირინე ცომაია\*, ნინო კიკნაძე\*\*

*ახალციხის ინსტიტუტი*

*\*საქართველოს სოფლის მეურნეობის სამინისტრო*

*\*\*შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ბათუმი)*

**რეზიუმე**

საქართველოს ნიადაგურ-კლიმატური პირობები და სოფლის მეურნეობის მრავალფეროვნება განაპირობებს მინერალური სასუქების მაღალ ეფექტურობას. სასუქის შეტანაზე დახარჯული ყოველი ლარი იძლევა 2-3 ლარის მოგების საშუალებას. აგროქიმიური გამოკვლევების მასალებით, საქართველოს ტერიტორიის საერთო ფართობის 80%-ზე მეტი საჭიროებს ფოსფოროვანი სასუქების, ხოლო 65%-ზე მეტი კალიუმიანი სასუქების შეტანას. საკვები ელემენტების დეფიციტის შესავსებად აუცილებელია სახნავი მიწების ყოველ ჰექტარზე 250-300 კგ-ს შეტანა, უკანასკნელ წლებში კი შედის მხოლოდ 10-12 კგ, რის შედეგადაც არ არის დაცული თანაფარდობა. აუცილებელია სასოფლო-სამეურნეო საფარგულების გამოკვლევების აღდგენა, მიწების ნაყოფიერების ამაღლების ღონისძიებების ჩატარება და სასუქების მეცნიერულ საფუძველზე გამოყენება, რაც მყარ საფუძველს აძლევს სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის მაღალი და ხარისხიანი მოსავლის მისაღებად.



**Fe(III) ჰიდროფოსფატის წყალხსნარის ფუნქციონირების თვისებების შესწავლა და მისი ზემოქმედების მიქსინოზის დაღვანა ვაზის სოკოს (ჭრატის) წინააღმდეგ**

ირმა ყარალაშვილი, ნაზიბროლა კლარჯიშვილი, ნარგოზა ჯაბაშვილი, ნოდარ ენდლაძე\*  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 \*ლყანჩაველის მეცნიერებათა დაცვის ინსტიტუტი

კაცობრიობა ცხოვრობს სხვადასხვა მიკროორგანიზმების და სოკების გარემოცვაში, რომელთა მიზეზით უამრავი დაავადება გავრცელებული ცოცხალ სამყაროში, მათ შორის მეცნარეებშიც. ხშირად სოკოვანი დაავადებები მეცნარეთა სხვადასხვა სახის დაზიანების მიზეზი ხდება, რასაც თან სდევს საგრძნობი ეკონომიკური ზარალი.

არსებული მდგომარეობით, მეცნარეთა სოკოვანი დაავადებებისაგან დასაცავად გამოიყენება მრავალი ქიმიური ნაერთი, მათ შორის ბენზოლის ჩანაცვლებული, თიოკარბონატები, ფტოთოლმიდები, სპილენძის ნაერთები და სხვ. აღნიშნულ ნაერთებს ბიოლოგიურ აქტიურობასთან ერთად ახასიათებთ მაღალი ტოქსიკურობა, კანცეროგენობა, ალერგიული ადამიანისა და ყველა ცოცხალი ორგანიზმის მიმართ. ამასთან ერთად აღინიშნება სოკოების ტოლერანტობა და რეზისტენტობა არსებული პრეპარატის მიმართ, აგრეთვე ტოქსიკური ფუნქციების გამოყენება ბუნებაში ქმნის ეკოლოგიური კატასტროფის საფრთხეს.

უკანასკნელ წლებში მეცნიერებაში განვითარება დაიწყო ახალმა მიმართულებამ ფოსფატური კომპოზიციური მასალების სახელოდებით [1], ეს არის არაორგანული ფოსფატური ნაერთების საფუძველზე მიღებული სპეციალური დანიშნულების მასალები. ლიტერატურული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ ფოსფატურ ნაერთთა უმრავლესობას ახასიათებთ ანტიმიკრობული და ფუნქციონირების თვისებები [2].

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა არატოქსიკური, მაღალეფექტური ფოსფატური ფუნქციონირების შექმნა. ამ მიზნით, შესწავლილი იქნა ჩვენს მიერ სინთეზირებული Fe(III) ჰიდროფოსფატის ხსნარის ფუნქციონირების თვისებები. Fe(III) ჰიდროფოსფატი წარმოადგენს ძნელადხსნად ქიმიურ ნაერთს. მისი ხსნადი ფორმით მიღება ზორციელდება ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიით.

აღნიშნული ნაერთის ფუნქციონირების კვლევის შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. Fe(III) ჰიდროფოსფატის წყალხსნარის ზემოქმედება სოკოზე

სოკო	ხსნარის კონცენტრაცია, %									
	ექსპოზიცია 6 სთ				ექსპოზიცია 12 სთ					
	0.1	0.5	1	2	5	0.1	0.5	1	2	5
Uncinula necator	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-
Guignardia bidwellii	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-

“+” – სოკოების არსებობა

ჩატარებული ტესტირების შედეგებიდან გამოდინარე, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ Fe(III) ჰიდროფოსფატის წყალხსნარს აქვს მკვეთრად გამოხატული ფუნქციონირების თვისებები, რის საფუძველზეც შეიძლება შეიქმნას ფუნქციონირების პრეპარატი(ფპ).

სოკოვანი დაავადებათა შორის ფართოდ გავრცელებულია ვაზის სოკო (ჭრატი). ვაზის ჭრატის წინააღმდეგ ბრძოლა და მეცნარის ავადმყოფობისგან დაცვა მიმდინარეობს სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით, მათ შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს ქიმიურ მეთოდს. ამჟამად სოფლის მეურნეობაში ვაზის ჭრატის წინააღმდეგ ფართოდ გამოიყენება ძვირადღირებული შაბამანი, რომელიც დიდი რაოდენობით შეიცავს გარემოს დამაბინძურებელ, ტოქსიკური თვისებების მქონე მეტალს - სპილენძს.

უკანასკნელ წლებში ფართო კვლევითი სამუშაოები მიმდინარეობს ვაზის ჭრატის წინააღმდეგ შედარებით იაფი, არატოქსიკური და მაღალეფექტური პრეპარატის შექმნის მიზნით. ამ მხრივ საყურადღებოა სტატიაში წარმოდგენილი Fe(III) ჰიდროფოსფატის [3] წყალხსნარის საფუძველზე

მომზადებული ფუნგიციდური პრეპარატი (ფპ). უნდა აღინიშნოს, რომ წარმოღვენილი პრეპარატი ეკოლოგიურად უსაფრთხოა, მისი შემადგენელი იონებია რკინა(III) და ფოსფატ-იონი. რკინა ცნობილია, როგორც ელემენტი, რომელიც მნიშვნელოვან როლს ასრულებს უნდატანასა და გარდაქმნაში, ასევე სხვა უჯრედულ პროცესებში. რაც შეეხება ფოსფატ იონს, იგი სისხლის, ძვლების და ყველა ცოცხალი უჯრედის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია და მონაწილეობს ყველა სასიცოცხლო პროცესში.

ფუნგიციდური პრეპარატის ტოქსიკურობის გავლენა ჭრაქის სპორების გაღვივებაზე [4] შეისწავლებოდა ლაბორატორიულ პირობებში. ცდები მიმდინარეობდა ა.შუმაკოვის, გ.გვერდნაძის, შ.ჭანიშვილის მეთოდების გამოყენებით. ლაბორატორიული ცდების შედეგები წარმოღვენილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. სხვადასხვა კონცენტრაციის საშუალო ხსნარის გავლენა სპორების გაღვივებაზე

№	პრეპარატის კონცენტრაცია, %	სპორების გაღვივება		
		24 სთ-ის შემდეგ, %	48 სთ-ის შემდეგ, %	60 სთ-ის შემდეგ, %
1	საკონტროლო	30,1	32,2	33,2
2	0,5	20,2	21,3	—
3	1,0	11,3	12,1	—
4	1,5	4,3	3,2	—
5	2,0	4,0	1,5	—

კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ ჭრაქის სპორების გაღვივება, როგორც მოსალოდნელი იყო, უფრო მეტია საკონტროლო წყლის წვეთში—32,2%, შედარებით ნაკლებია პრეპარატის 0,5% და 1,0%-იანი კონცენტრაციის ხსნარებში და კიდევ უფრო დაბალია 1,5% და 2%-იანი ხსნარებში.

პრეპარატის ბიოლოგიური ეფექტიანობის დადგენის მიზნით საველე ცდები ტარდებოდა მევენახეობა-მეღვინეობის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის საცდელ ბაზაზე. ცდები ჩატარებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით. ცდის სქემა: 1. საკონტროლო (შეუწამლავი); 2. ბორდოს სითხე (შაბიამანი) 1,0%-იანი (ეტალონი); 3. პრეპარატის 0,5%-იანი ხსნარი; 4. 1,0%-იანი ხსნარი; 5. 1,5%-იანი ხსნარი; 6. 2,0%-იანი ხსნარი. პრეპარატის შესურება ტარდებოდა აგრონომებით დადგენილ ვადებში მცენარის ფენოლოგიური ფაზების განვითარების მიხედვით. საველე პირობებში ჩატარებული ცდის შედეგები მოცემულია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. საველე პირობებში ჩატარებული ცდის შედეგები

№	ვარიანტი	ავადმყოფობის გავრცელება ფოთლებზე ყვავილობამდე, %		ბიოლოგიური აქტიულობა %	ავადმყოფობის გავრცელება ფოთლებზე ყვავილობის შემდეგ, %		ბიოლოგიური ეფექტურობა, %
		გავრცობა, %	განვითარება, %		გავრცობა, %	განვითარება, %	
1	საკონტროლო (შეუწამლავი)	40,5	80,7	—	50,2	49,6	—
2	ბორდოს სითხე	5,4	2,8	81,5	10,3	9,7	57,3
3	ფუნგიციდური პრეპარატი, 0,5%	8,7	3,6	60,6	12,7	20,1	35,2
4	"ფპ" 1,0%	6,1	3,0	65,7	10,6	18,1	50,2
5	"ფპ" 1,5%	5,0	2,5	73,5	8,3	10,6	68,4
6	"ფპ" 2,0%	4,6	2,2	91,4	6,8	7,3	75,5

როგორც ჩატარებული ცდები გვიჩვენებს, ფუნგიციდური პრეპარატი ცალკეული ვარიანტების მიხედვით, მეტნაკლებად ზღუდავს ჭრაქის გავრცელება-განვითარებას. შედარებით მაღალეფექტურია 1,5% და 2%-იანი კონცენტრაციის საშუალო ხსნარები. 1,5%-იანი ხსნარის შესურების დროს ავადმყოფობის გავრცელება საკონტროლოსთან შედარებით 41,9%-ით შემცირდა, ხოლო ეტალონთან (ბორდოს ხსნარი) შედარებით კი 2%-ით.

ლაბორატორიული და საველე ცდებით მიღებული შედეგებით შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ პრეპარატის 1,5%-იანი და 2%-იანი საშუალო ხსნარები შეიძლება გამოვიყენოთ ვაზის ჭრაქის წინააღმდეგ. პრეპარატი წყალში კარგად იხსნება, არ არის ტოქსიკური, ხასიათდება მცენარის ფოთლებზე კარგი დაწებების უნარით და არ იწვევს ფოთლების დაწვას.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Бикбулатов В.Р., Якупова Л.В. Композиционные материалы на основе фосфатных связующих. Некоторые особенности и закономерности их ползучести. Тезисы докл. Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники – 2006», Москва
2. Bejaoui H., Mathieu F., Taillandier P., Lebrihi A. Black aspergilli and ochratoxin A production in French vineyards. International Journal of Food Microbiology. Sep 2006, 111, p.S46-S52,
3. Корбридж Д. Фосфор – основы химии, биохимии, технологии. Москва «МИР». 1982, с. 423-424.
4. ყანჩაველი ლ. ზოგადი ფიტოპათოლოგია, გამომც. "განათლება", თბილისი. 1978, გვ.313-314

**STUDY OF FUNGICED PROPERTIES OF Fe(III) AQUEOUS HYDROPHOSPHATE SOLUTION AND ESTABLISHING ITS INFLUENCE AGAINST PLANT FUNGI**

Irma Karalashvili, Nazibrola Klarjeishvili, Nargiza Jabishvili, Nodar Endeladze\*  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*  
*\*L. Kanchaveli Institute of Plant Protection*

SUMMARY

Fungicidal properties of the Fe(III) aqueous hydro-phosphate solution have been studied. There were established toxic influence of various concentration of Fe(III) fungicide on the plant fungi. According to result, received preparation maybe used against the vine fungi.

**ИЗУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРА ГИДРОЛФОСФАТА ЖЕЛЕЗА И УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ НА ГРИБКОВЫЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ ВИНОГРАДА**

И.А.Каралашвили, Н.А.Кларджеишвили, Н.А.Джабишвили, Н.Енделадзе\*  
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*  
*\*Институт защиты растений им. Л.Канчавели*

РЕЗЮМЕ

Изучены фунгицидные свойства раствора гидрофосфата железа Fe(III). Установлено влияние токсичности фунгицида Fe(III) различной концентраций на грибковые заболевания винограда. В результате проведенных опытов, показана возможность применения раствора гидрофосфата железа, как фунгицидного препарата (ФП) против грибковых заболеваний винограда.

## ზოგბერთი 1,4-ნაზოთოქინონის როლი ბიოქიმიურ პროცესებში

ინო ქავთარაძე, როინ ჭვეღია, თამარ ქორქია, ლია გოგუა\*, ლელა ქელბაქიანი\*\*, ავთანდილ როლიძე, ქეთევან სარაჯიშვილი

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

*\*თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი*

*\*\*აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

სინთეზური და ბუნებრივი ქინონების ციტოტოქსიური და ქიმიური აქტივობა ზმირად დაკავშირებულია ფლაოფერმენტებით ქინონების აღღვენასთან. ქინონების ციტოტოქსიკურობა მიკუთვნება ჟანგითი სტრესის ტიპს. მათი აღღვენა შესაღლებელია მიმდინარობღდეს ერთელექტრონიანი, ორელექტრონიანი ან შერეული აღღვენის მექანიზმებით. ორელექტრონიანი აღღვენის გზა შეიღლება იყოს ქინონის ციტოტოქსიურობის შემცირების მექანიზმი, რასაც თან სღვეს შესაბამისი ჰიდროქინონის კონიუგატების წარმოქმნა და მისი შემღგომი ექსტრაქცია.

ამჟამად ინტენსიურად მიმდინარეობს ქინონების საფუძველზე ახალი ტიპის ნაერთების მიღება. ცალკე მიმართულებად ყალიბდება მეტალექსონური კომპლექსების სინთეზი და მათი ბიოქიმიური თვისებების შესწავლა [1]. უნიკალური თვისებების მქონე ნაერთები მიიღება როღდომით ქინონების დაჟანგვის საფუძველზე. ამ კლასის ნაერთები პერსპექტიულია როგორც ახალი სამკურნალო საშუალებების მისაღებად, ასევე ეკოღოგიურად სუფთა ენერგეტიკის სფეროში, კერძოდ, წყალბადის მიღების ტექნოღოგიებში. როღდომის ქინონური ნაერთები გამოირჩევიან ეფექტური კატალიზური თვისებებით, რაც ამ ნაერთებში დღივი ფორების (ფერმენტების ანაღოგიურად) არსებობით აიხსნება. აღსანიშნავია, რომ ეს უნიკალური სისტემებია მეტალის ატომების და ქინონების საფუძველზე. ეს კატალიზატორები განსაკუთრებით ეფექტურია ეწ. ნახშირბად-ნახშირბადის შუღლღების რეაქციებში. ამ მიმართულებით ისინი მიწნეული არიან კონცეპტუალური პროგრესის მქონე ნაერთებად. მყარ მღგომარეობაში ამ ნაერთების სტრუქტურული თვისებები განაპირობებენ ფორებში წყალბადის დაგროვებას, რის გამოც პერსპექტიულია მათი გამოყენება მყარი თბური ელემენტების დასამზადღდეს.

ქინონები მრავალმხრივი ბიოღოგიური აქტივობით გამოირჩევიან, მათ შორის ანტისიმსივნური თვისებებით. ცნობიღია მრავალი ექსპერიმენტის შეღღებები, რომლებიც მიუთითებენ მათი ანტისიმსივნური მოქმეღების მექანიზმების განსხვავებულობაზე.

ქინონები გავღვენას აზღვენ ღღმ-ის სინთეზის პროცესებზე [2]. ღღტალურმა ანაღიზმა უჩვენა, რომ მაგღლოდ, არიზღდინო ქინონების ანტისიმსივნური მოქმეღება ღღმ-ის აღკიღირების შეღღეს წარმოაღღვენს, რასაც ადასტურებს ( $H^1, P^{31}$ ) ბმრ სპექტრების მონაცემები. საყარაუღოდ, ღღმ-ის ელექტროფიღური ფუძეების აღკიღირება მწეღად უნდა განხორციღლებულიყო, თუმცა არიზღდინილის ციკლის განსწისას ამინოეთილის ჯგუფები სციღღება მას და აღღილი აქეს ღღმ-ის ამინოეთიღირებას. აღკიღირების ხარიწი 35%-ს აღწევს.

ქინონების ურთიერთქმეღება ნუკლეინის მჟავებთან მრავალმხრივია. 2,3-ქინონები ღღმ-თან სტაბიღურ აღუქტებს წარმოქმნიან. მათი აღმოჩენა შესაღლებელია ექსპერიმენტების ჩატარებით  $P^{32}$ -მონიშნულ ღღმ-ზე. ისინი ღღმ-ის მოღეკულაში მანამღდა შენარჩუნებული, სანამ არ მოხღება დაზიანებების რეპარირება. 4-კატეკოლესტროგენები ანუ 3,4-ქინონები წარმოქმნიან ღღმ-თან ღღპურიზირების აღუქტებს. მათი აღმოჩენა შესაღლებელია გაზური ქრომატოგრაფიის და ქრომატო-მას-სპექტრომეტრული მეთოღებით (GC/MS). ბმა წყღება პურიწულ ფუძესა (გუანინი ან აღღნინი) და ღღპოქსირიბოზის ნაწილ შორის, რის შეღღავ ღღმ-ში მოღება უბნები პურიწული ფუძეების გარეშე, რომლებიც არ ექვემღებარებიან შემღგომ რეპარირებას. ამ მექანიზმით ვითარღება გენოტოქსიკური დაზიანებები [3].

როგორც ბუნებრივი, ასევე სინთეზური ქინონები მონაწიღობენ უჯრეღებში მიმდინარე სხვადასხვა ტიპის აქტიური ჟანგბადის გენერაციაში. ეს ხორციღღება მათი სემიქინონებაში აღღვენის ღღროს. ეს აღღვენა მიმდინარეობს ნაღფH-ღამოკიღებული  $P^{450}$ -რეღექსაზით ან ნაღფH-ღამოკიღებული ქინონრეღექსაზით. სწორედ ეს სემიქინონები ურთიერთქმეღებენ მოღეკულურ ჟანგბადთან და



წარმოქმნიან სუპეროქსიდურ რადიკალებს. შემდგომში ისინი წყალბადის ზეჟანგამდე აღდგებიან, რომელიც რკინის იონების ან სხვა მოლეკულების გავლენით იწყებს ჰიდროქსიდის რადიკალების წარმოქმნას. ამის შედეგად ხორციელდება ლიპოპეროქსიდების წარმოქმნის ციკლის ინიცირება, დნ-ის მოლეკულა განიცდის კოვალენტურ მოდიფიკაციას ლიპოპეროქსიდებთან და ჰიდროქსიდის რადიკალებთან ურთიერთქმედებით, ან ქინონებთან კოვალენტურად დაკავშირებით [4].

საინტერესოა ქინონების ციტოსტატიკური აქტიურობა. მაგალითად ანტრაციკლინის ტიპის ქინონები გამოიყენება სიმსივნეების დამუშავებაში. ინტენსიური კვლევები მიმდინარეობს ახალი ქინოიდური ნაერთების სინთეზისა და მათი ციტოსტატიკური თვისებების შესწავლის მიმართულებით. ამ მხრივ განსაკუთრებით აღსანიშნავია 1,4-ნაფთოქინონის, აზანაფთოქინონის, ანტრაქინონის, ანტრაკენდიონის ნაწარმები. ქინონების ციტოსტატიკური მოქმედების მექანიზმს შემდეგი ორი ქიმიური თავისებურება ადასტურებს: ქინონები მონაწილეობენ როგორც ფერმენტული, ასევე არაფერმენტული მექანიზმით მიმდინარე ფანგვა-აღდგენით ციკლებში, რასაც თან სდევს ფანგვადის ატომების სხვადასხვა აქტიური ფორმებისა და რადიკალების წარმოქმნა; მეორე თავისებურებაა ბიოლოგიური ბუნების მქონე ნუკლეოფილურ ჯგუფებთან (მათ შორის ნუკლეინის მჟავების აზოტოვან ფუფქებთან) ურთიერთქმედება (ელექტროფილური არილირება).

ბუნებრივი ქინონების ერთ-ერთი საინტერესო წარმომადგენელია იუგლონი (5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი). იუგლონს მრავალმხრივი მოქმედების უნარი ახასიათებს: იგი წარმოადგენს ალელოპათიურ ავანტს, რეპელენტური, ფუნგიციდური ბუნებით ხასიათდება, აქვს სამკურნალო თვისებები, ასევე მონაწილეობს მცენარეულ და ცხოველურ უჯრედებში მიმდინარე რთულ ბიოქიმიურ პროცესებში [5]. იუგლონი გვხვდება ბერძნულ კაკალში *Juglans regia*-ში. მას კაკლის სხვა სახეობებიც შეიცავენ (მაგ. შავი კაკალი), ასევე ჰეკანის (*Carya illinoensis*) ფოთლები და ნაყოფი, ლაფანჭამიას (*Pterocarya fraxinifolia*) ფოთლები. ბუნებაში გავრცელებული იუგლონის ნაწარმა რიცხვი დიდი არ არის. მან დიდი ხნის წინ მიიქცია ყურადღება თავისი სამკურნალო თვისებებით. კაკლის მწვანე ნაყოფისა და ფოთლების ექსტრაქტები უხსოვარი დროიდან წარმატებულად გამოიყენება ხალხურ მედიცინაში კანის დაავადებების, დაბეტის, ჩირქოვანი დაავადებების სამკურნალოდ, აგრეთვე როგორც დასაცემინებელი საშუალება და სხვ. მიჩნეულია, რომ ამ ექსტრაქტების ერთ-ერთი აქტიური მოქმედი ნივთიერება იუგლონია.

ქინონების ანალოგიურად იუგლონს ახასიათებს ციტოსტატიკური აქტიურობა. ამ მხრივ საინტერესოა მისი გავლენის შესწავლა მიტოზური ციკლის სხვადასხვა ეტაპზე. იუგლონი იწვევს მიტოზური ციკლის მნიშვნელოვანი ცილოვანი კომპლექსის პარკულინის შეუქცევად ინჰიბირებას. გამოკვლევება უჩვენა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს სულფჰიდრილის ჯგუფების მოდიფიკაციას, რომლებიც მონაწილეობენ მეტაფაზიდან ანაფაზაში გადასვლის პროცესში. იუგლონის ზემოქმედებას განსაკუთრებით ადვილად განიცდიან ცისტინით მდიდარი ციტოპლაზმური ცილები. სულფჰიდრილური ჯგუფების ალკილირება იწვევს მათი სტრუქტურის სერიოზულ ცვლილებას და ამის შედეგად ისინი ანტიენერგ დეტერმინანტებს კარგავენ [6].

განსხვავებული შედეგებია მიღებული სხვა მკვლევარების მიერ. შესწავლილია იუგლონის გავლენა გლუტათიონ S-ტრანსფერაზაზე, NO-ს დაგროვებასა და ენოთიოლიუმის მდგომარეობაზე. ექსპერიმენტები ჩატარებულია თავისი აორტის ენოთიოლიუმზე. იუგლონის ტოქსიკური გავლენის მოხსნა ეფექტურად ხდება სუპეროქსიდ დისმუტაზის გავლენით, ხოლო ცისტინის წინამორბედი აცეტილცისტინი არ ამჟღავნებს არანაირ ეფექტს, ამასთანავე მცირდება NO-ს დაგროვების სიჩქარე. ეს მიუთითებს იუგლონის ციტოსტატიკურობისა და ციტოტოქსიკურობის მექანიზმების განსხვავებაზე.

საინტერესო შედეგებია მიღებული ქინონების ციტოტოქსიკურობაზე აზოტის ოქსიდის გავლენის შესწავლისას. ქინონების, მათ შორის იუგლონის ციტოტოქსიკურობის აუცილებელი პირობაა საწყისი ქინონის აღდგენა სემიქინონამდე, რომელიც შემდგომში ფანგვადს მოლეკულურ ფანგვადადმდე ( $O_2$ ) აღადგენს. მოდელურ სისტემაში შესწავლილია იზოლირებული დნ-ის იუგლონით დაზიანება. გამოყენებულია გლუტათიონით ან  $Fe^{+2}$ -ით აღდგენილი იუგლონი. იუგლონის ციტოტოქსიკურობა უფრო მაღალია ანაერობულ პირობებში, ვიდრე აერობულში. აზოტის ოქსიდი ორივე გარემოში ამცირებს ტოქსიკურობას. ეს გამოწვეულია აზოტის ოქსიდის ურთიერთქმედებით სემიქინონთან ერთელექტრონიანი მექანიზმით. აზოტის ოქსიდის ლიპოფილური მოლეკულა გაცილებით ეფექტურად იცავს ბაქტერიულ უჯრედს, ვიდრე ჰიდროფილური მოლეკულები. ამგვარად, იუგლონის ციტოტოქსიკური მოქმედების სამიზნეს წარმოადგენენ მემბრანები და არა დნ-ის მოლეკულები [7].

შესწავლილია იუგლონის მიმართ რეზისტენტული ორგანიზმები. შწერების *Actias luna* და *Callosamia iterature* ჯიშების შუა ნაწილის პისტოლოგურმა გამოკვლევამ აჩვენა, რომ იუგლონის გავლენით ქსოვილში განვითარებული ფანგვითი სტრესი კორელაციაშია ეპითელიუმის დაზიანებასთან და გლუტათიონის აღმდგენ პოტენციალთან (გლუტათიონის დაჟანგულ და აღდგენილ ფორმათა თანაფარდობა). დადგენილია, რომ იუგლონის გავლენით მნიშვნელოვნად იცვლება გლუტათიონის აღდგენილ და დაჟანგულ ფორმათა შორის თანაფარდობა, რაც იუგლონის მიმართ უჯრედის რეზისტენტობის განმსაზღვრელია [8].

დადგენილია, რომ იუგლონი ეფექტურად განიცდის დეტოქსიკაციას ლიგნინოლიტიკური სოკოს (*Pleurotus sajorajii*) გავლენით. საკვებ არეში 0,6 მმოლი იუგლონის დამატებისას ფერმენტული და არაფერმენტული ფანგვითი რეაქციების შედეგად გროვდება წყალბადის ზეჟანგი. პირველ ეტაპზე მიმდინარეობს ფერმენტული ფანგვა. ფანგვითი უნარის გამო იუგლონი რედუქტაზების საუკეთესო მუდანავს წარმოადგენს. აღდგენის შემდეგ იწყება აუტოფანგვის ინტენსიური პროცესები, რის შედეგადაც მიმდინარეობს აქტიური ფანგვადის სხვადასხვა ფორმების გენერირება, რაც იწვევს როგორც იუგლონის, ასევე სხვა ნაერთების დრმა არაფერმენტულ დაჟანგვას.

ნახევრადემპირული გამოთვლების საფუძველზე შესწავლილია ქინონების სხვადასხვა ტიპის ნახშირბადატომების რეაქციისუნარიანობა ქინონოქლოფილურ რეაქციებში: ცილების სხვადასხვა ტიპის გვერდით ჯაჭვებთან და ცილურა ჯგუფებთან. გამოთვლების საფუძველზე დადგენილია, რომ მაგალითად 1,4- და 1,2-პენზოქინონი წარმოადგენენ ძლიერ ჰაპტენებს. ისინი რეაგირებენ უჯრედის კედლის ცილებთან, რის შედეგადაც იზრდება მოდიფიცირებული ფრაგმენტის აღერგვა. ამ მექანიზმის მიხედვით ქინონით მოდიფიცირებული ფრაგმენტები წარმოადგენენ იმუნური სისტემის სამიზნეს.

შესწავლილია ბიოლოგიურ სითხეებში პიროლინქინოლინქინონი (PQQ) ბიოუკლოფილურ ავენტებთან სხვადასხვა ადუქტების წარმოქმნა. მათი განსაზღვრა და დახასიათება განხორციელებულია სხვადასხვა მეთოდებით. PQQ გლუკოზის დეჰიდროგენაზის კოფაქტორია. იგი საინტერესოა თავისი ძლიერი ანტიოქსიდანტური თვისებებით. მრავალ ქინონპროტინში PQQ არაკოვალენტური ბმებით უკავშირდება ცილის მოლეკულებს. მას ახასიათებს მაღალი რეაქციისუნარიანობა ნუკლეოფილური ჯგუფების მიმართ (მაგალითად ამინომჟაუნის), რის შედეგადაც წარმოიქმნება ოქსაზოლის ან იმიდაზოლის ნაწარმები შივის ფუნქციის გავლით. შემდგომში ფერმენტების აქტიურ ჯგუფში დეკარბოქსილირება ან ფანგვითი დეჰამინირება მიმდინარეობს. შივის ამ ნაწარმებს არ ახასიათებთ ფანგვა-აღდგენითი ან კატალიზური აქტივობა, მაგრამ მათ აქვთ დამკავი (მაგ. CCl<sub>4</sub>-ის ჰეპატოტოქსიკური მოქმედებისგან) და რადიკალების გაუვნებელყოფის ძლიერი უნარი და ასევე ძლიერი მასტიმულირებელი ეფექტი (ისინი იწვევენ დნმ-ის სინთეზის სტიმულირებას ადამიანის ფიბრობლასტებში, ასევე ნერვული უჯრედების ზრდას).

ქინონების არაფერმენტული რეაქციების როლი შესწავლილია დოფას (დიოქსიფენილანინი) მაგალითზე: ფანგვა-აღდგენითი მიმოცვლა დოფაქინონსა და 5-ციხტინდოფას შორის. ნუკლეოფილურ ჯგუფებთან ორთოქინონების მაღალი აქტიურობა განაპირობებს დოფას როლს მელანოგენეზისში. ეს პროცესი ქინონების ბიოსინთეზით იწყება. კერძოდ, ჯერ სდება თიროზინის თიროზინთან დაჟანგვა დოფაქინონამდე, ხოლო შემდეგ უკვე მრავალფეროვანი არაფერმენტული რეაქციები მიმდინარეობს, რომელთაც მელანინების წინამობედის წარმოქმნამდე მივყავართ [9].

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, იუგლონს ახასიათებს ფუნგიციდური აქტივობა. შედარებულია იუგლონის ფუნგიციდური უნარი სხვა კომერციულ პრეპარატებთან. მისი ეფექტურობის შეფასება წარმოება პრეპარატის მინიმალური კონცენტრაციით სასურველი ეფექტის მისაღწევად. იუგლონის ეფექტურობა შედარებულია შემდეგ პრეპარატებთან: კლოტრიმიპოზოლი, ტრიაკეტინი, ტოლნაფტატი, გინზოფილინი, თუთიის უნდცილენტიანი, სელენის სულფიდ. ფუნგიციდური ეფექტურობა შესწავლილია ორ დერმატოფიტზე *Trichophyton mentagrophytes* и *Microsporum gypseum*. გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ იუგლონის ფუნგიციდური აქტივობა თუთიის უნდცილენთან და სელენის სულფიდის მსგავსია.

იუგლონს ასევე ანტივირუსული მოქმედება ახასიათებს. განსაკუთრებით საინტერესოა მისი ანტივირუსული მოქმედება კუჭის წყლულის გამომწვევ ვირუსზე *Helicobacter pylori*. იუგლონის ანტივირუსული მოქმედების მექანიზმი შესწავლილია სამი უმნიშვნელოვანესი ფერმენტის აქტივობის მიხედვით: ცისტათიონის გამა-სინთაზა (*cystathionine gamma-synthase*), მალონილკოენიზმი A-ცილი-

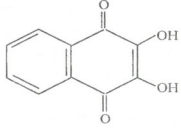
ტრანსაცილაზა (malonyl-CoA:acyl transacylase) და 2-ჰიდროქსიაცილ-ACP დეჰიდრატაზა (beta-hydroxyacyl-ACP dehydratase). დადგინდა, რომ ოუგლონი ამ ფერმენტების არაკონკურენტული ინჰიბიტორია O-სუცინილ-L-ჰომოსერინისა და მალონილ-CoA-ს მიმართ, ხოლო კროტონილ-CoA-ს მიმართ კი იგი კონკურენტულ ინჰიბიტორს წარმოადგენს. ასევე მიღებულია 2-ჰიდროქსიაცილ-ACP დეჰიდრატაზასა და ოუგლონის კრისტალური კომპლექსი, სადაც მიუიითებს ფერმენტ-სუსტრატულ ტოპოლოგიურ შესატყვისობაზე. აქედან გამომდინარე, გასაგები ხდება ოუგლონის ანტიბაქტერიული მოქმედების მექანიზმი [10].

ოუგლონს სხვა ქინონების მსგავსად შეუძლია მონაწილეობა მიილოს ელექტრონების ტრანსპორტირების ჯაჭვში. ყველაზე მნიშვნელოვანია მისი გავლენა სუნთქვით პროცესებზე. შესწავლილია ოუგლონის გავლენა ქსოვილების მიერ ფანგბადის შთანთქმის უნარზე. ექსპერიმენტები ჩატარებულია სიმინდის იზოლირებულ ფესვებზე და სიმინდიდან გამოყოფილ მიტოქონდრიებზე. ფესვების ოუგლონის (500 მკმოლი) ხსნართან 1 სთ-ის განმავლობაში ინკუბაციის დროს, ფანგბადის შთანთქმა მცირდება 90%-ით. ფანგბადის შთანთქმა ნაკლებად მცირდება ოუგლონის დაბალი კონცენტრაციების შემთხვევაში (250 მკმოლი და 20 მკმოლი). კალიუმის ქლორიდის არეში (არაორგანული ფოსფოროვანი ნაერთების გარეშე) ოუგლონი ასტიმულირებს მიტოქონდრიებში ფანგბადის შთანთქმას მალატისა და პირუვატის ნარევის, ან სუქცინატის დაფანგვისას. ფოსფორის თანაბობისას 3 მკმოლი ოუგლონი გამოიწვია სამმაგი ინჰიბირება სუქცინატის, მალატისა და პირუვატის ნარევის დაფანგვისას. ეს შედეგი გვიჩვენებს, რომ ფანგბადის შთანთქმის შემცირება კორელაციაშია ატფ-ის სინთეზის ინჰიბირებასთან ანუ ფოსფორილირების ციკლში NADPH-ის (ნაფH-რედუქტაზა) დაფანგვისას ელექტრონის გადაცემის ინჰიბირებასთან.

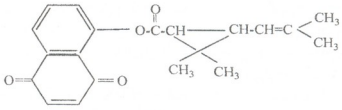
ქინონები, როგორც აქტიური ქიმიური ნაერთები მონაწილეობენ გეოქიმიურ პროცესში. ცნობილია ქინონების როლი ხის მერქნის ლიგნიფიკაციისა და დელიგნიფიკაციის პროცესებში [11]. ოუგლონი პერსპექტიულია ქლოროფანული პესტიციდების დეპოლიგენირებისათვის ანუ გარემოს პოლიგენსაზშირწყალბადური დამაბინძურებლების დეგრადაციის პროცესში გამოსაყენებლად. ოუგლონის გავლენით პექსაქლორეფანი გეოგრაფიკული თანაბობის გარდაიქმნება ტეტრაქლორეფანად [12, 13].

ჩატარებულია კვლევები ქინონების გავლენის შესასწავლად რეკომბინანტულ დიაფორაზას აქტივობაზე. დიაფორაზა დიმერული ფლაოვინიზიმი. იგი წარმოადგენს ქინონების, არომატული ნიტრონაერთების ერთელექტრონიანი მექანიზმით აღდგენის კატალიზატორს. დიაფორაზა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ვიტამინ K-ს მეტაბოლიზმში, კონეზი Q-ს ანტიოქსიდანტური ფორმის რეგენერაციაში. ეს ფერმენტი იცავს უჯრედს ქინონების, მათ შორის ბენზოპრენქინონის ტოქსიკური ზემოქმედებისგან.

სარეაქციო ნარევი შეიცავდა Anabaena-ს რეკომბინანტულ ფერელოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზას (pH=7.0; NADPH-ის შემცველობა - 200 მკმოლი). NADPH-ის ფანგვის შეფასება განხორციელდა სპექტროფოტომეტრულად 340 ნმ-ზე ( $\Delta E_{340}=6.2$  მლმოლი<sup>-1</sup>სმ<sup>-1</sup>). რეკომბინანტული DT-დიაფორაზას კატალიზური აქტივობა შესწავლილია 50 მკმოლი ციტოქრომ C-ს და 200 მკმ NADPH-ის შემცველობისას (pH=7.0). კატალიზური აქტივობა განისაზღვრა სპექტროფოტომეტრულად 550 ნმ-ზე ( $\Delta E_{550}=20$  მლმოლი<sup>-1</sup>სმ<sup>-1</sup>). კინეტიკური გამოკვლევები ჩატარდა UV-VIS სპექტროფოტომეტრზე Hitachi-557, კალიუმის ფოსფატურ ბუფერში (pH = 7.0). ფერმენტის კონცენტრაცია შეადგენდა 10 მკმოლს, ხოლო ქინონის - 30 მკმოლს. კვლევებისათვის გამოყენებულია ჩვენს მიერ სინთეზირებული შემდეგი ქინონური ნაერთები: იზონაფთაზარინი (I), ოუგლონილქრისტანტმატი (II), იზონაფთაზარინილქრისტანტმატი (III), აცეტილიოუგლონი (IV):

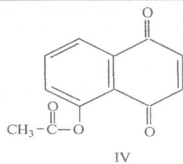
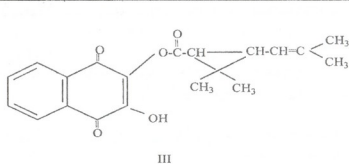


I



II





მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. 1,4-ნაფთოქინონების კატალიზური აქტივობა

N	ნაერთი	რეკომინანტული <i>Anabaena</i> ფერდოქსინ:NADP <sup>+</sup> რედუქტაზა (pH 7.0, 200 მკმოლი NADPH-ის დაჟანგვა, ΔE <sub>340</sub> =6.2 მლმოლი <sup>-1</sup> სმ <sup>-1</sup> )		რეკომინანტული თავის DT-დიაფორაზა (pH 7.0, 50 მკმოლი ციტოქრომ-C-ს აღდგენა 100 მკმოლი NADPH-ის თანაობისას, ΔE <sub>550</sub> =20 მლმოლი <sup>-1</sup> სმ <sup>-1</sup> )	
		<i>k<sub>cat</sub></i> წმ <sup>-1</sup>	<i>k<sub>cat</sub>/K<sub>m</sub></i> , მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>	<i>k<sub>cat</sub></i> წმ <sup>-1</sup>	<i>k<sub>cat</sub>/K<sub>m</sub></i> , მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>
I	იზონაფთაზარინი	16.6	8.3 × 10 <sup>4</sup>	16.8	7.44 × 10 <sup>5</sup>
II	იუგლონილქრიზანტემატი	23.8	2.5 × 10 <sup>5</sup>	20.8	1.59 × 10 <sup>6</sup>
III	იზონაფთაზარინილ-ქრიზანტემატი	1.43	5.72 × 10 <sup>3</sup>	9.52	inhibicija 1.46 × 10 <sup>5</sup>
IV	აცეტილიუგლონი	166.6	7.57 × 10 <sup>5</sup>	50.6	2.24 × 10 <sup>6</sup>

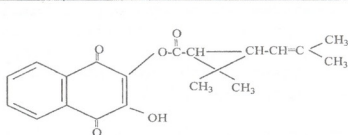
შესწავილ კატალიზურ რეაქციებში ნათლად ჩანს სტერიული ფაქტორების როლი. ვანდერ-ვაალსური რადიუსის გავლენა რეაქციების სიჩქარეზე შესწავლილია NQO1 ფერმენტის მაგალითზე [14].

დადგენილია, რომ დიაფორაზის ინჰიბირება შესაძლებელია ქინონების მაღალი კონცენტრაციების შემთხვევაში ქინონის სტრუქტურული თავისებურებიდან გამომდინარე, როგორც მიღებულმა მონაცემებმა აჩვენა, დიაფორაზის აქტივობა მკვეთრად მცირდება იზონაფთაზარინილქრიზანტემატის შემთხვევაში. ამ დროს იყენება ენზიმის აქტიური ცენტრის ფუნქციონალური ჯგუფი, ან ადგილი აქვს ენდონურ მიერთებას ნუკლეოფილური მექანიზმით, რაც იწვევს შეუქცევად ინჰიბირებას. თუ ურთიერთქმედება დასრულდა მხოლოდ კომპლექსის წარმოქმნით, სხვადასხვა დეტერმინანტის ან ალბუმინის დამატება მოქმედებს როგორც პროტექტორი და ამცირებს ქინონებით ინჰიბირების ეფექტს. ანალოგიური სურათია ფერდოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის შემთხვევაში.

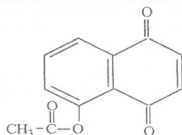
როგორც ჩანს, ქინონური ნაერთების ფანგვითი უნარი მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ჩამნაცვლებლის არსებობასა და მის ზომაზე. ამ მხრივ საინტერესოა იუგლონილქრიზანტემატის და აცეტილიუგლონის ფანგვითი უნარის შედარება. როგორც ექსპერიმენტის მონაცემებიდან ჩანს, აცეტილიუგლონის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა თითქმის ერთი რევით აღემატება იუგლონილქრიზანტემატის რეაქციის სიჩქარის მუდმივას. ეს ეფექტი განპირობებულია ქრიზანტემის მჟავის ნაშთის სტერიული ეფექტით. იგივე სურათია იზონაფთაზარინისა და მის ქრიზანტემატს შორის. ამასთან, სტერიული ეფექტი უფრო მკვეთრად არის გამოხატული ფერდოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის შემთხვევაში. ამ მხრივ საინტერესოა ადრე მიღებული შედეგები [15]. როგორც ცხრილი 1 ჩანს, ფერდოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის სისტემაში იუგლონის, აცეტილიუგლონის, იუგლონილქრიზანტემატის ფანგვითი უნარი შესაბამისად ტოლია: 242(წმ<sup>-1</sup>), 166.6(წმ<sup>-1</sup>), 23.8(წმ<sup>-1</sup>).

სხვადასხვა ქინონების ფანგვა-აღდგენითი ბიოქიმია მრავალი ფაქტორით განისაზღვრება: მაგალითად, ფანგვა-აღდგენის ციკლში ზემოლეკულური სტრუქტურების გავლენით შუალედური პროდუქტების სტაბილიზაციის პროცესზე, ელექტრონებისა და პროტონების გადაადგილების სტრუქტურული ფაქტორზე, ჩამნაცვლებლების ელექტრონულ თვისებებზე, კოვალენტური და არაკოვალენტური ურთიერთქმედების პარამეტრებზე. შესწავლილია ქინონების ფანგვა-აღდგენითი თვისებები აცეტილიუგლონისა და დიმეთილსულფოქსიმი. დადგენილია, რომ შიდამოლეკულური





III



IV

მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. 1,4-ნაფთოქინონების კატალიზური აქტივობა

N	ნაერთი	რეკომბინანტული <i>Anabaena</i> ფერედოქსინ:NADP <sup>+</sup> რედუქტაზა (pH 7.0, 200 მკმოლი NADPH-ის დაფანგვა, ΔE <sub>340</sub> =6.2 მლმოლი <sup>-1</sup> სმ <sup>-1</sup> )		რეკომბინანტული თავისი DT-დიაფორაზა (pH 7.0, 50 მკმოლი ციტოქრომ-C-ს აღდგენა 100 მკმოლი NADPH-ის თანაობისას, ΔE <sub>550</sub> =20 მლმოლი <sup>-1</sup> სმ <sup>-1</sup> )	
		$k_{cat}$ წმ <sup>-1</sup>	$k_{cat}/K_m$ , მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>	$k_{cat}$ წმ <sup>-1</sup>	$k_{cat}/K_m$ მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>
I	იზონაფთაზარინი	16.6	$8.3 \times 10^4$	16.8	$7.44 \times 10^5$
II	იუგლონილქირიზანტემატი	23.8	$2.5 \times 10^3$	20.8	$1.59 \times 10^6$
III	იზონაფთაზარინილ-ქირიზანტემატი	1.43	$5.72 \times 10^3$	9.52	$inhibicija$ $1.46 \times 10^5$
IV	აცეტილიუგლონი	166.6	$7.57 \times 10^5$	50.6	$2.24 \times 10^6$

შესწავლილ კატალიზურ რეაქციებში ნათლად ჩანს სტერიული ფაქტორების როლი. ვინდერვალსური რადიუსის გავლენა რეაქციების სიჩქარეზე შესწავლილია NQO1 ფერმენტის მაგალითზე [14].

დადგენილია, რომ დიაფორაზის ინჰიბირება შესაძლებელია ქინონების მაღალი კონცენტრაციების შემთხვევაში ქინონის სტრუქტურული თავისებურებიდან გამომდინარე. როგორც მიღებულმა მონაცემებმა აჩვენა, დიაფორაზის აქტივობა მკვეთრად მცირდება იზონაფთაზარინილქირიზანტემატის შემთხვევაში. ამ დროს იფანგება ენზიმის აქტიური ცენტრის ფუნქციონალური ჯგუფი, ან ადგილი აქვს ენდონურ მიერთებას ნუკლეოფილური შექანიზმით, რაც იწვევს შეუქცევად ინჰიბირებას. თუ ურთიერთქმედება დასრულდა მხოლოდ კომპლექსის წარმოქმნით, სხვადასხვა დეტერგენტის ან ალბუმინის დამატება მოქმედებს როგორც პროტექტორი და ამცირებს ქინონებით ინჰიბირების ეფექტს. ანალოგიური სურათია ფერედოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის შემთხვევაში.

როგორც ჩანს, ქინონური ნაერთების ფანგვით უნარი მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ჩამნაცვლებლის არსებობასა და მის ზომაზე. ამ მხრივ საინტერესოა იუგლონილქირიზანტემატის და აცეტილიუგლონის ფანგვით უნარის შედარება. როგორც ექსპერიმენტის მონაცემებიდან ჩანს, აცეტილიუგლონის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა თითქმის ერთი რავით აღემატება იუგლონილქირიზანტემატის რეაქციის სიჩქარის მუდმივას. ეს ეფექტი განპირობებულია ქირიზანტემის მჭავის ნაშთის სტერიული ეფექტით. იგივე სურათია იზონაფთაზარინისა და მის ქირიზანტემატს შორის. ამასთან, სტერიული ეფექტი უფრო მკვეთრად არის გამოხატული ფერედოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის შემთხვევაში. ამ მხრივ საინტერესოა ადრე მიღებული შედეგები [15]. როგორც ცხრილი 1 ჩანს, ფერედოქსინ: NADP<sup>+</sup> რედუქტაზის სისტემაში იუგლონის, აცეტილიუგლონის, იუგლონილქირიზანტემატის ფანგვით უნარი შესაბამისად ტოლია: 242(წმ<sup>-1</sup>), 166.6(წმ<sup>-1</sup>), 23.8(წმ<sup>-1</sup>).

სხვადასხვა ქინონების ფანგვა-აღდგენითი ბიოქიმია მრავალი ფაქტორით განისაზღვრება: მაგალითად, ფანგვა-აღდგენის ციკლში ზემოლექულური სტრუქტურების გავლენით შუალედური პროდუქტების სტაბილიზაციის პროცესზე, ელვტრონებისა და პროტონების გადაადგილების სტრუქტურული ფაქტორზე, ჩამნაცვლებლების ელექტრონულ თვისებებზე, კოვალენტური და არაკოვალენტური ურთიერთქმედების პარამეტრებზე. შესწავლილია ქინონების ფანგვა-აღდგენითი თვისებები აცეტონიტრილსა და დიმეთილ-სულფოქსიმში. დადგენილია, რომ შიდამოლეკულური

წყალბადური ბმების ასოციირება იწვევს რადიკალანიონისა და დინიონის სტაბილიზირებას. გარეწყალბადური ბმები გავლენას ახდენენ ასოციირებული კომპლექსის გეომეტრიაზე და აქედან გამომდინარე, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ჯგუფების შეკურთვისებებს. ამას ადასტურებს ნაფთოქინონების ნაწარმების შედარება, რომელიც მოცემულია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. 1,4-ნაფთოქინონების ჟანგვა-აღდგენითი თვისებების დამოკიდებულება წყალბადური ბმების წარმოქმნის უნარზე

ქინონი	$E_7^1$ (ვოლტი)	$K_{cat}$ ( $\text{წმ}^{-1}$ )	VdWvol ( $\text{\AA}^3$ )
1,4-ნაფთოქინონი	-0.15	431±25	168.1
5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი (იუგლონი)	-0.09	242±17	179
2,3-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი (ნაფთაზარინი)	-0.41	232±25	179

დადგენილია წრფივი კორელაცია ჩამნაცვლებლის ელექტროაქცეპტორულ ან ელექტროდონორულ თვისებებსა (ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი) და კატალიზური რეაქციის მუდმივას შორის (როდესაც VdWvol მნიშვნელოვნად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან). აქედან გამომდინარე, აცეტილოუგლონსა და იუგლონილქინონზანტემატში ელექტროაქცეპტორული ჩამნაცვლებლის ბუნება პრაქტიკულად ერთნაირია, ანუ  $E_7^1$  მნიშვნელობა თითქმის მსგავსია და მკვეთრი განსხვავება მათ ჟანგვით უნარში მხოლოდ სტერიული ფაქტორის გავლენით აიხსნება. ანალოგიური დასკვნის გამოტანა შეიძლება იზონაფთაზარინისა და იზონაფთაზარინილქინონზანტემატის პარამეტრების შედარებისას.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, ქინოიდური საფუძვლის ჟანგვა-აღდგენითი უნარი სტერიული ფაქტორის გავლენით შეიძლება მნიშვნელოვნად შეიცვალოს. ცხადია, ეს მიდგომა სამართლიანია ფერმენტულ სისტემებში, სადაც მოლეკულათაშორისი ტოპოლოგია განსაკუთრებულ როლს ასრულებს.

საწყისი ქინონები მიღებულია ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდებით [16-19]. მათი ბიოქიმიური გამოკვლევა ჩატარებულია ქვილინოსის ბიოქიმიისა და იმუნოლოგიის ინსტიტუტებში დოქტორ ნარმანტას სენას ხელმძღვანელობით, რისთვისაც მას დიდ მადლობას მოვასწენებთ.

## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. B.I. Kharisov; M.A.Méndez-Rojas; A.D.Garnovskii; E.P.Ivakhnenko; U.Ortiz-Méndez. J. Coordination Chem., V. 55, N.7, pp. 745-770
2. Tze-chen Hsieh; Xiaohual Lu ; Zhirong Wang; Joseph M. Wu. Medic. Chem., 2006, V.2, N. 3, pp. 275-285
3. E. Cavalieri, E. Rogan. Ann N Y Acad Sci., 2002, 959, pp. 341-54
4. Joachim G. Liehr. Endocrine Rev., 2000, 21(1), pp.40-45
5. A.Medentsev, A.Arinbasarova, V. Akimenko. Microbiologia, 2002, 71(2), pp.176-182
6. C. Fila, C. Metz, P. Sluijjs. J. Biol. Chem., 2008, V.283, Is.31, pp.21714-21724
7. R. Zhang, O. Hirsch, M. Mohsen, A. Samuni. Arch. Biochem. Biophys., 1994, 312. pp. 385-91.
8. R.L.Thiboldeaux, R.L. Lindroth, J.W.Tracy. Comp. Biochem. Physiol. Pharmacol. Toxicol. Endocrinol., 1998, 120(3), pp.481-487
9. E.J.land, C.A.Ramsden, P.A.Riley. J. Photochemistry and Photobiology, B, Biology, 2001, V.64, N2-3, pp. 123-135
10. Yun Hua Kong, Liang Zhang, Zheng Yi Yang, Cong Han, Li Hong Hu, Hua Liang Jiang, Xu Shen.Acta Pharmacol Sin., 2008 , 29 (7) , pp. 870-876
11. S. M. Shevchenko. Russ. Chem. Rev., 1992, 61, pp.105-131
12. R. Doong, H.Chiang. Env.Scien. and Thecnology, 2005, V.39, N.16, pp.7460-7468.
13. R. Hanoch, H. Shao, E. Butler. Chemosphere, 2006, V.63, N.2, pp.323-334.
14. Zilvinas Anusevicius, Jonas Sarlauskas, Narimantas Cenas. Arch. Biochemistry and Biophysics, 2002, 404, pp.254-262
15. Henrikas Nivinskas, Sigita Stakeviciene, Jonas Sarlauskas, Ronald L. Koder, Anne-Frances Miller, Narimantas Cenas. Arch. Biochemistry and Biophysics, 2002, 403, pp.249-258

16. N.kavtaradze, I.Jinikashvili, A.Dolidze, R.Chedia. The synthesis of pyrethroide compounds on the basis of 1,4-naphthoquinones and 4-hydroxycoumarin. Proceedings of Iv.Javakhishvili Tbilisi State University. 361, Chemistry, 2006, 29-34
17. I.Jinikashvili, N.kavtaradze, A.Dolidze, R.Chedia. The acylation of certain derivatives of 1,4-naphthoquinone and 4-hydroxycoumarin with chlorine anhydride of chrysanthemic acid. Georgian Engineering News, 2006, 1, 251-254.
18. N.Kavtaradze, T.Kurtskhalia, T.Korkia, T.Shatakishvili, R.Chedia, A.Dolidze. The synthesis of juglonilchrysanthemate. Georgia Chemical Journal, 2005, 5, 6, 561-564.
19. N.Kavtaradze, L.Dolidze, A.Kiriakidi, M.Khachidze, L.Mtskhvetadze, I.Jinikashvili. Some problems of synthesis of 2-(1-naphthylmethyl)imidazoline(naphthizin). Georgian Engineering News, 2005, 1, 100-102.

## ROLE OF SOME 1,4-NAPHTHAQUINONES IN BIOCHEMICAL PROCESSES

Nino Kavtaradze, Roin Chedia, Tamar Korkia, Lia Gogua\*, Lela Kelbakiani\*\*, Avtandil Dolidze, Ketevan Sarajishvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

*\* Tbilisi State Medical University*

*\*\*Akaki Tsereteli State University*

### SUMMARY

Synthetic and natural quinones play an important role in complex processes proceeding in living organisms. Many-sided biological activities of quinones and the mechanisms of their conducts are considered: cytotoxic and cytostatic activity, fungicidal activity, antiviral and anticarcinogenic influence, participation in the chain of electrons transportation, influence on the synthesis of DNA and respiratory processes. Impact of quinones on the activity of Recombinant Diaphorase, which represents the single-electron reduction catalyst of quinones and aromatic nitrocompounds is studied. This enzyme protects cells from citotoxicity of quinones including benzopyrenoquinone. Juglone, isonaphthazarine, juglonil chrysanthemate, isonaphthazarinil chrysanthemate, juglonil acetate are synthesized and examined. It is found that oxidation-reduction ability of quinone bases is considerably changed under the action of steric factor.

## РОЛЬ НЕКОТОРЫХ 1,4-НАФТОХИНОНОВ В БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Н.А.Кавтарадзе, Р.В.Чедия, Т.В.Коркия, Л.Д.Гогуа\*, Л.В.Келбакиани\*\*, А.В.Долидзе,

К.Г.Сараджишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

*\* Тбилисский Государственный Медицинский Университет*

*\*\*Государственный Институт им. А.Церетели*

### РЕЗЮМЕ

Синтетические и природные хиноны играют важную роль в сложных биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Рассмотрена разносторонняя биологическая активность хинонов и механизмы их действия: цитотоксичная и цитостатическая активность, фунгицидная активность, антивирусное и антиканцерогенное воздействие, участие в цепи транспортирования электронов, влияние на синтез ДНК и процессов дыхания. Изучено действие хинонов на активность рекомбинантной диафоразы, которая является катализатором восстановления хинонов и ароматических нитросоединений одноэлектронным механизмом. Этот фермент защищает клетку от токсичного воздействия хинонов и бензпиренхинона. В исследованиях использованы синтезированные нами соединения – юглон, исонафтазарин, юглонилхризантемат, исонафтазаринилхризантемат, ацетилюглон. Установлено, что окислительно-восстановительная способность хиноновых основ значительно меняется под действием стерического фактора.

**ბრუნტისა და ზედაპირული წყლების დაბინძურება და მათი კვლევა**

მაია სტეფანიშვილი, ქეთევან ქოჩიაშვილი, რუსუდან ურიდია, უუჟუნა პეტრიაშვილი\*,  
ლიბარტ ლოლიძე  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*  
*\*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი*

თანამედროვე მსოფლიოში ეკოლოგიური სისტემების წონასწორობის შენარჩუნებისათვის მნიშვნელოვანია სხვადასხვა ქიმიური პროდუქტებით გარემოს დაბინძურების მზარდი დონის სისტემატური შესწავლა. ამ მხრივ ერთერთი ძირითადია გრუნტის და ზედაპირული წყლების დაბინძურება და მათი კვლევა.

დაბინძურებული წყლები წარმოადგენენ ნივთიერების რთულ პეტროგენულ სისტემებს, რომლებიც არსებობენ ხსნად და უხსნად, კოლოიდურ მდგომარეობაში [1].

დაბინძურებული წყლები არსებითად იყოფიან სამ ჯგუფად: საყოფაცხოვრებო, სამრეწველო და ნიაღვრის (წყლის). ისინი განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან წარმოშობით, შემადგენლობით და ბიოლოგიური აქტივობით.

დაბინძურებულ წყლებთან ერთად ქიმიური და ნავთობქიმიური კომპლექსები ყოველწლიურად წარმოშობენ მნიშვნელოვანი რაოდენობით გოგირდ-, ქლორ-, ფოსფორ- და აზოტნაერთებს, ასევე სხვა ორგანულ და არაორგანულ ნაერთებს.

ასევეებენ წყლის დაბინძურების სამ ტიპს: ბიოლოგიურს, ქიმიურს და ფიზიკურს. წყლის ბიოლოგიური დაბინძურების წყაროს წარმოადგენენ მიკროორგანიზმები, და ორგანული ნივთიერებები. წყლის ქიმიური დაბინძურება განისაზღვრება მასში სხვადასხვა მომწამვლელი ნივთიერებების მოხვედრით. მათ შორის შეიძლება იყოს ქიმიური წარმოების ნარჩენები, ნიადაგიდან - აგროქიმიკატები, ატმოსფეროდან - გამონაბოლქვი.

წყლის ფიზიკურ დაბინძურებას განაპირობებს მასში რადიაქტიური ნარჩენების მოხვედრა [2].

ცხრილი 1. წყლის დაბინძურების წყაროები

მინერალური სასუქების და არაორგანული მარილების წარმოება	არაორგანული მჟავები, ტუტეები, მარილები (ფტორიდები, სულფიდები, ფოსფატები და სხვ.)
ძირითადი ორგანული და ნავთობქიმიური სინთეზის წარმოება.	ცხიმოვანი მჟავები, არომატული ნაერთები, სპირტები, ალდეჰიდები და სხვ.
სინთეზური ფისების, პოლიმერების, სინთეზური ბოჭკოების წარმოება.	ბოჭკოები, გოგირდოვანი ნაერთები, ქლორიდები და სხვ.
ცელულოზის და ქლორიდების წარმოება.	ბოჭკოები, გოგირდოვანი ნაერთები, ქლორიდები და სხვ.
ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნები, საწვავი, თერმოგადამამუშავებელი წარმოება.	ნავთობპროდუქტები, ცხიმოვანი ფისები, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები და სხვ.
ფერადი მეტალურგიის წარმოება	ტყვია, სპილენძი, თუთია ქრომი, კადმიუმი, ვერცხლისწყალი.

ჩვეულებრივ განასხვავებენ დაბინძურების ექვს ჯგუფს: 1 - ეკოლოგიურად სრულფასოვანი, გამოიყენება დასაღვად, რეკრეაციისათვის, თევზის მრეწველობისათვის, მეღვინეობისათვის; 2 - ეკოლოგიურად სრულფასოვანი, არ გამოიყენება დასაღვად, რეკრეაციისათვის, თევზის მრეწველობისათვის, მეღვინეობისათვის; 3 - ეკოლოგიურად სრულყოფილი, გამოიყენება წინასწარ გასუფთავებული, თევზის მრეწველობისათვის, მეღვინეობისათვის; 4 - ეკოლოგიურად არაღამაქყოფილებელი, გამოიყენება თევზჭერისათვის, მეღვინეობისათვის; 5 - ეკოლოგიურად არაღამაქყოფილებელი, მისი გამოყენება შეიძლება მხოლოდ ტექნიკური მიზნებისათვის; 6 - ეკოლოგიურად არაღამაქყოფილებელი, გამოიყენება მხოლოდ ტექნიკური მიზნებისათვის, გასუფთავების შემდეგ.



დაბინძურებული წყლები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან დაბინძურების წარმოშობით, შემადგენლობით და ბიოლოგიური აქტივობით. მათი გასუფთავების მეთოდებია: მექანიკური, თერმული, ფიზიკურ-მექანიკური, ელექტრო-ქიმიური, ბიოქიმიური, ხოლო გასუფთავების საშუალებებია: კრისტალიზაცია, ექსტრაქცია, კოაგულაცია, რექტიფიკაცია, იონური გაცვლა, აბსორბცია, გამოხდა, ელექტროდიალიზი და სხვ [3].

გრუნტის წყლების დაბინძურება გარემოზე სამხედრო ზეგავლენის მნიშვნელოვანი ნაწილია. ბევრ სახელმწიფოში მსხვილი სამხედრო აეროდრომების და ტანკოდრომების ტერიტორიაზე აღნიშნულია გრუნტის წყლებში ნავთობპროდუქტების ნარჩენების გაფონვა, რაც იწვევს ადგილობრივი მოსახლეობის უკმაყოფილებას. როგორც წესი, ყველა ყოფილ სამხედრო ბაზაზე ხდება გრუნტის წყლების შემოწმება დაბინძურებაზე.

არსებობს მრავალი მეთოდი, რომელიც უზრუნველყოფს გრუნტის წყლების გასუფთავებას. შემუშავებულია მეთოდები, რომლებიც ქმნიან რექტიფულ ბარიერს, რომელშიც გადის წყალი და იწმინდება დაბინძურებისაგან. ასეთი გამასუფთავებელი ბარიერები საკმაოდ ეფექტურია და ხშირ შემთხვევაში გამოიყენება ყოფილი სამხედრო ბაზების გრუნტის წყლების სისტემატიური გაწმენდისათვის.

აშშ-ში, განსაკუთრებით მსხვილ სამხედრო აეროდრომებზე აღინიშნა გრუნტის წყლების მნიშვნელოვანი დაბინძურება და გამოყენებულია ე.წ. ბიოსლერპინგის პროცესი. მეთოდის არსი მდგომარეობს ჭაბურღილების სისტემის მოწყობაში, საიდანაც ხდება ჰაერით ვენტილაცია, შემდეგ ვაკუუმტუმბოთი დაბინძურებული ფენის ამოღება, ხოლო დარჩენილი დაბინძურების ბიორემედიაციისათვის ხდება მიკრობიოლოგიური პრეპარატებისა და საკვები არეების ჩატუმბვა. ასეთი მეთოდიკა შესაძლებლობას იძლევა ეფექტურად მოხდეს დაბინძურებული გრუნტის წყლების გაწმენდა და მიკრობიოლოგიური რემედიაცია [4].

ეთუ-ს გრანტი ჩატარებულია კოპიტნარის და ვაზიანის ყოფილი სამხედრო აეროდრომის დაბინძურებული ზედაპირული და გრუნტის წყლების შესწავლა (სიღრმე 0,5-2მ) ქრომატომაქსიპექტრო-მეტრული მეთოდით GC/MS HP 689 0/5973, რომელიც შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ძალზე მცირე დაბინძურებაც კი, მოხდეს მათი თვისობრივი და რაოდენობრივი შეფასება ევროსტანდარტების შესაბამისად. დაღინდა (ცხრილი 2), რომ კოპიტნარის ტერიტორიაზე ჯამური ნავთობური ნახშირწყალბადების შემცველობა წყალში შეადგენს 2-18 მგ/ლ, ხოლო ვაზიანში 13-30 მგ/ლ ფრგლებშია, რაც დაუშვებელია. აღსანიშნავია, რომ ვაზიანის აეროდრომი მეტად დაბინძურებულია. დადასტურებულია წყლებში პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების, ასევე მონოციკლური არომატიკის და ფენოლების არსებობა.

ამდენად, გრუნტის წყლების დაბინძურების ხასიათის შესწავლის საფუძველზე შესაძლებელია ფიტო- და ბიორემედიაციული მეთოდის გამოყენება.

ცხრილი 2. ნავთობპროდუქტებით დაბინძურებული წყლები

ჯამური შემადგელობა 1 ლიტრში	კოპიტნარის აეროდრომი	ვაზიანის აეროდრომი
PDH – ნახშირწყალბადები, მგ/ლ	2-18	13-30
PAH – პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები, მგ/ლ	0	9
BTEX – ბენზოლი, ტოლუოლი, ქსილოლები, ეთილბენზოლი, მგ/ლ	0	8.5
აქროლადი ჰალოგენნახშირწყალბადები, მგ/ლ	0	0
ფენოლები, მგ/ლ	2-3	9-10

**ქსეპერმინტული ნაწილი**

ქრომატომაქსიპექტრომეტრული ანალიზისათვის წყლის დამუშავება წარმოებდა შემდეგნაირად: აღებულ იქნა წინასწარ გაფილტრული 1 ლ საანალიზო წყლის ნიმუში, დაემატა 20 მლ ჰექსანი (ან ჰექსანი), მოთავსდა კოლბაში, დაიდგა სანჯღრეველაზე 30 წთ-ის განმავლობაში, შემდეგ ხსნარი გადატანილ იქნა გამყოფ ძაბრში, მანამ, სანამ არ მოხდა გამხსნელის და წყლის განშრევა, შემდეგ

ცალკე ჭურჭელში გადატანილ იქნა ექსტრაქტიც და წყალიც. წყალი ბრუნდება გამყოფ ძაბრში და ემატება 10 მლ გამსხნელი, ხსნარის კარგად შენჯღრევის შემდეგ, იგი კვლავ დაყოვნდა ვიდრე არ მოხდა წელისა და გამსხნელის განშრეება. ამის შემდეგ საანალიზო ხსნარიდან აღებულ იქნა ჰექსანის ფენა, დაემატა პირველ ექსტრაქტს (ექსტრაქტს არ უნდა გაჰყვეს წყალი). შემდეგ გატარდა მიღებული ხსნარი ფრულოზელზე პოლარული ნაერთების მოშორების მიზნით. მიღებული ნიმუში ტარდება ქრომატომასსპექტრომეტრზე.

### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод. М.: Химия, 1985, 255 с
2. Найдено В.В., Житянный В.Ю. Материалы семинара «Процессы и сооружения для разделения взвесей при очистке природных и сточных вод» М.: ДНТП, 1980, с. 63-67
3. Экологические проблемы: что происходит, кто виноват, что делать? /Под ред. В.И. Данилова-Данильяна. - М.: Издательство МНЭПУ, 1997, с. 22
4. Wilson, James, Ground Water. Jur. Academy of Natural Science of Philadelphia, 1982, p. 34-36

### CONTAMINATION AND INVESTIGATION OF SURFACE AND GROUND WATERS

Maia Stepanishvili, Ketevan Kochiashvili, Rusudan Uridia, Jujuna Petriashvili\*, Liparit Dolidze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
\* Georgian Technical University

### SUMMARY

The samples of surface and underground water (0,5-2 m) taken from the territory of former military airfields of Kopitnari and Vaziani have been studied. Total composition of oil hydrocarbons, as well as of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols is determined. According to results, pollution in Vaziani is much more than in Kopitnari.

### ЗАГРЯЗНЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ГРУНТОВЫХ ВОД

М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Р. Уридия, Ж.Д.Петриашвили\*, Л.А.Долидзе  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
\* Грузинский Технический Университет

### РЕЗЮМЕ

Изучены образцы поверхностных и грунтовых вод (0,5-2 м), взятых на территории бывших военных аэродромов Копитнари и Вазияни. В этих образцах определен суммарный состав остаточных нефтяных углеводородов, а также моно- и полициклических ароматических углеводородов и фенолов. Установлено, что загрязнение в Вазияни гораздо выше, чем в Копитнари.



**მცენარეული ანტიოქსიდანტების შმსსგმ**

ნათია ბარბაქაძე, მაია სტეფანიშვილი, ქეთევან ქორიაშვილი, ნათია მარაძე,  
უუჟუნა პეტრიაშვილი\*

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

*\* საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი*

უკანასკნელი კვლევების მიხედვით, ორგანიზმში თავისუფალი რადიკალებისაგან გამოწვეულ ნგრევით სამუშაოებს ანტიოქსიდანტები ეწინააღმდეგებიან. ისინი ამაღლებენ ორგანიზმის მდგრადობას არახელსაყრელი ფაქტორების ზემოქმედებისაღმძიმ და ანელებენ დაბერების პროცესს.

ანტიოქსიდანტის მოქმედება ეფუძნება უნარს, გახლიჩოს განშტოებული ჯაჭვური ფანგვით პროცესები. განიხილავენ ანტიოქსიდანტების მოქმედების ორ მექანიზმს: 1. ანტიოქსიდანტის მოლეკულა, რომელიც შეიცავს წყალბადის მოძრავ ატომს, რეაგირებს დასაფანგი ნივთიერების აქტიურ ნაწილთან, რის შედეგადაც წარმოქმნება ნაკლებაქტიური რადიკალი; 2. ანტიოქსიდანტის მოლეკულა რეაგირებს დაჟანგვის შუალედურ პროდუქტთან – ჰიდროპეროქსიდთან, რომლის დაშლასაც მივყავართ ჯაჭვის განტოტვამდე, სტაბილური ნაერთის წარმოქმნით.

პირველი მექანიზმის მიხედვით მოქმედებენ მეორადი არომატული ამინების და ფენოლების ნაწარმები (უკანასკნელნი უფრო ეფექტურები არიან), მეორე მექანიზმით კი ფოსფიტების და სულფიდების ორგანული ნაწარმები [1,2].

ყველაზე გავრცელებული ანტიოქსიდანტები არიან:

- რესვერატროლი-5-[(E)-2-(4-ჰიდროქსიფენილ-ეთანოლი)]ბენზენ-1,3-დიოლი;
- N –ფენილ-2-ნაფტილამინი;
- N –(4-ჰიდროქსიფენილ)-2-ნაფტილამინი;
- N –იზოპროპილ- N' –ფენილ-1,4-ფენილდიამინი;
- 4-ჰიდროქსიდიფენილამინი;
- 2-ჰიდროქსი-1,3-ბის-(4-ფენილამინოფენოქსი)პროპანი;
- N,N –დი-მეორეული-ბუტილ-1,4-ფენილენდიამინი;
- N –(1,3-დიმეთილბუტილ) – N –ფენილ-1,4-ფენილენდიამინი;
- 2,2,4-ტრიმეთილ-1,2-დიჰიდროქინოლინის ოლიგომერი;
- 2,6-დი-მესამეული-ბუტილ-4-მეთილფენოლი;
- 2,2-მეთილენ-ბის-(6-მესამ-ბუტილ-4-მეთილფენოლი);
- ტრი-(პ-ნონილფენილ)-ფოსფიტი;
- 1-ნაფტოლი

ძირითადი მიზეზი, რის გამოც მრავალ მცენარეულ პროდუქტს შესწევს უნარი გაახანგრძლივოს სიცოცხლე მდგომარეობის იმაში, რომ ისინი შეიცავენ დიდი რაოდენობით ძლიერმოქმედ ანტიოქსიდანტებს. მათი სიბერე კი სხვა არაფერია, თუ არა დაჟანგვა.

მცენარეები წარმოადგენენ ანტიოქსიდანტების მთავარ წყაროს. აქ მათი ნაკრები ბევრად უფრო ფართოა, ვიდრე ცხოველთა და ადამიანთა უჯრედებში. ხილი, ბოსტნეული და თხილი ასევე ეხმარებიან ორგანიზმს თავისუფალ რადიკალებთან ბრძოლაში. ბუნებრივი, ნატურალური ანტიოქსიდანტების მაქსიმალური რაოდენობა აღინიშნება მცენარეთა კანში, ფესვში და ასევე კურკებში, სადაც ძირითადად გენეტიკური ინფორმაცია ინახება. სპეციალისტების მტკიცებით ანტიოქსიდანტების ყველაზე დიდ რაოდენობას შეიცავს შავი ქლიავი, მოცვი, წითელი ლობიო, არტიშოკი, კაკალი, თხილი, ნუში [3,4].

ანტიოქსიდანტები – პოლიფენოლები იძენად მნიშვნელოვანი არიან, რომ მიიღეს სახელწოდება – P ვიტამინი. P ვიტამინი შედის ბევრი მცენარის შედგენილობაში ძალზე მნიშვნელოვანი რაოდენობით. რამოდენიმე ასეული გრამი (100-500) ზოგიერთი მცენარისა შეიცავს P ვიტამინის დოზირებულ რაოდენობას, რომელთა მეშვეობითაც შესაძლებელია გულის, სისხლძარღვების, თვალის და რივი სხვა ორგანოთა დაავადებების მკურნალობა. ბუნებრივ და ნატურალურ ანტიოქსიდანტებს უნარი აქვთ გაახანგრძლივონ სიცოცხლე და მოახდინონ მრავალი დაავადების პროფილაქტიკა [5].

ძლიერ ანტიოქსიდანტურ მოქმედებას ავლენენ პროანოტიცინიდიები, პოლიფენოლები, რომლებიც შედიან ფიჭვის ფესვის, ყურძნის წიპწის, მოცვის, თხილის და ზოგიერთი სხვა მცენარის შედგენილობაში. გარდა ფლავენოიდებისა, აღნიშნული მცენარეების უმეტესი ნაწილი შეიცავს უნიკალურ ნერთ-რესვერატროლს, რომელიც მიეკუთვნება ფიტოალექსინებს - ნივთიერებებს, რომლებსაც მცენარეები სტრესის პროცესში გამოიმუშავენ. ცნობილია ის ფაქტიც, რომ ადამიანის ორგანიზმს შესწევს უნარი აწარმოოს საკუთარი ანტიოქსიდანტები გლუტათიონპეროქსიდაზის და სუპერ-ოქსიდისმუტაზის სახით. ბუნებრივ ანტიოქსიდანტებს მიეკუთვნებიან ასევე ბეტა-კაროტინი (ვიტამინი A) და სელენი.

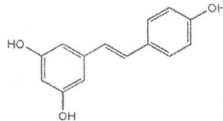
ითვლება, რომ ყველაზე ეფექტური ნივთიერებები - ბიოფლავენოიდები, რომლებიც უკეთ ეწინააღმდეგებიან დაბერების პროცესს, აკუმულირებიან მცენარის შეფერილ ნაწილებში. აქედან გამომდინარე, უფრო სასარგებლოა ის პროდუქტები, რომლებიც მუქად არიან შეფერილინი. ქიმიური ანალიზის გარეშეც კი შეგვიძლია მივირთვათ ყველაზე სასარგებლო პროდუქტები: ხილი, ბოსტნეული, კენკრა და სხვა [6].

პოლიფენოლები, ძირითადად ფლავანოიდები პოტენციური მცენარეული ანტიოქსიდანტები არიან. ისინი იცავენ და გარდაქმნიან სხვა ანტიოქსიდანტებს, მაგალითად, ვიტამინი E. მრავალმა ეპიდემიოლოგურმა კვლევამ აჩვენა, რომ სიმსივნური დაავადებებისას პოლიფენოლების დიდი რაოდენობით მიღება იწვევს დაავადების დამარცხებას. ერთ-ერთი კვლევის შედეგების მიხედვით თეაფლავინ-3-მონობალატი პოლიფენოლი, რომელიც აღმოჩენილია ჩაიში, ამუხრუჭებს კიბოს უჯრედების განვითარებას, ვიდრე არ მოხდება უჯრედების აღდგენა. ეს ამტკიცებს იმას, რომ პოლიფენოლები იცავენ ცოცხალ ორგანიზმს სიმსივნისაგან. პოლიფენოლები აგრეთვე იცავენ ორგანიზმს გულის დაავადებებისაგან. ერთ-ერთი გზა, რისი მეშვეობითაც პოლიფენოლები იცავენ გულს, არის პროტეინის ენდოთელინ-1-ის წარმოქმნის შეშუპება, ეს უკანასკნელი აფერხებს ყანუბადის მიწოდებას გულსაკენ. ისინი აგრეთვე ბოჭკოვან ისეთ მეტალბა იონებს, როგორებიცაა: ტყვია, რკინა, სპილენძი და იცავენ ორგანიზმს მათი აღსორბებისაგან და შემდგომში თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნისაგან. ხილსა და ბოსტნეულში აღმოჩენილია პოლიფენოლთა მაღალი შემცველობა, რაც დამოკიდებულია მცენარის კულტივაციაზე, გამოყოფის მეთოდებსა და იმაზე, თუ ხილის რა ნაწილი გამოიყენება (ფოთლები და მცენარის ზედა ნაწილი). ფლავანოიდების დღიური ნორმა 150-300 მგ-ის ოდენობით შესაძლებელია მიღწეულ იქნას რეკომენდირებული ხილის და ბოსტნეულის 5 ულუფის მიღებით ყოველდღიურად [7].

E ვიტამინის (ტოკოფეროლი) ძირითადი ფუნქციაა იყოს ანტიოქსიდანტი. მისი დიდი რაოდენობა აღმოჩენილია: სოიას, სიმინდის, თხილის, ავოკადოს ზეთში, ყურძენში, მანგოში. იგი ხელს უწყობს სისხლში ცხიმების დონის რეგულირებას, რის მეშვეობითაც სისხლძარღვები, გული და მთლიანად ორგანიზმი უკეთ ებრძვიან თავისუფალი რადიკალების შეტევებს.

გარდა E ვიტამინისა მცენარეებში მოიპოვებიან კაროტინოიდები და ფლავანოიდები (ფიტოსტეროიდები ან მცენარეული პოლიფენოლები). ფლავანოიდები გამოირჩევიან ძლიერი ანტიოქსიდანტური თვისებებით, გარდა ამისა ისინი აქტიურ მდგომარეობას უნარჩუნებენ და დაშლისაგან იცავენ E ვიტამინს.

ერთ-ერთ ძირითად ანტიოქსიდანტს წარმოადგენს რესვერატროლი-5-[(E)-2-(4-ჰიდროქსიფენილ)-ეთანოლი] ბენზენ-1,3-დიოლი.



რესვერატროლი არის ფიტოალექსინი, რომელსაც ზოგიერთი მცენარე გამოიმუშავეს. იგი აგრეთვე მიღებულია ქიმიური სინთეზის გზით. ის იძლევა ანტი-სიმსივნურ, ნეიროპროტექტორულ და სიცოცხლის გამახანგრძლივებელ ეფექტს, რაც ცხოველებზე (კონკრეტულად ვირთხებზე) იქნა გამოკვლეული. რესვერატროლი ასევე ნააოვნია თხილის ნაჭუჭში და წითელი ყურძნის კანში [8-10].





პარვარდის სამედიცინო სკოლის მეცნიერი დევიდ სინკლერი აღნიშნავს, რომ რესვერატროლი ამალგებს ცილის ე-წ. SIRT-1 აქტივობას.

რესვერატროლი არის ნაოხნი სხვადასხვა ოდენობით ყოლოში, თუთიაში, მიწის თხილში, ანანასში. აღნიშნული ნივთიერება პირველად გამოყოფილ იქნა პერუს პარკოსნის (ლევგუმე) *Cassia quinquangulata*-დან 1974 წელს.

რესვერატროლის შედარებითი შემცველობა ზოგიერთ საკვებ პროდუქტში (მგ) ერთნაირ მოცულობაში: მიწის თხილი (ნელი) – 0,01-0,26; მიწის თხილი (მოხარშული) – 0,32-1,28; მიწის თხილის კარაქი – 0,04-0,13; წითელი ყურძენი – 0,24-1,25.

რესვერატროლი პოლიფენოლური ფიტოალექსინია. ის არის სტილბენოიდი, სტილბენის ნაწარმი და გამოუმუშავდება მცენარეებში ენზიმ სტილბენსინთეზას მეშვეობით. იგი არსებობს ორი სტრუქტურული იზომერის: ცის (Z) და ტრანს (E) -იზომერის სახით. ტრანს-რესვერატროლი შესაძლოა გარდაიქმნას ცის-იზომერულ ფორმად ადულების ან ულტრაიისფერი დასხივების შედეგად.

რესვერატროლი აბრკოლებს სიმსივნის წარმოქმნის სამივე სტადია: ინიცირებას, განვითარებას და პროგრესირებას. თანამედროვე კვლევები ადასტურებს, რომ რესვერატროლი ააქტიურებს SIRT-1 და PGC-1α და ხელს უწყობს მიტოქონდრიის ფუნქციონირებას [11-14].

დ. სინკლერის მიხედვით, რომელიც ცდებს თავებზე ატარებდა, ინდივიდები, რომლებიც რესვერატროლს ღებულობდნენ 15%-ით უფრო ხანგრძლივად ცოცხლობდნენ ვიდრე ის ინდივიდები, რომლებიც რესვერატროლს დანამატის სახით არ ღებულობდნენ. რაოდენობა, რომელიც კვლევებში გამოიყენებოდა დაახლოებით 2,2 მგ/კგ შეადგენდა სხეულის წონაზე გადაანგარიშებით [15].

მეცნიერების მიერ გამოყოფილია მცენარეული პოლიფენოლები, რომელთაც იყენებენ სხვადასხვა დაავადებათა პროფილაქტიკისათვის. მათ შორის აღსანიშნავია თხილიდან და კაკლიდან გამოყოფილი ანტიოქსიდანტები. მათი ფოთლები, ნაყოფი და ნაჭუჭი შეიცავს იუგლონს, პიდროიუგლონს, მრთილავ ნივთიერებებს, კაროტინს, ლიპიდებს, გლიკოზიდებს, შაკარს, ლიმონის და ვაშლის მჟავებს.

#### კაკლის მიწისხედა ფიტომასის ქიმიური შემადგენლობა (*Juglans regia* L.)

ფრაქცია	აზოტის და ნაცრის ელემენტების შემცველობა, %										ჯამი	
	N	Si	Ca	Mg	P	K	Na	Fe	Mn	S	ელემენტები	
											N გარეშე	N-ით
ფოთლები	2,77	0,23	3,23	0,41	0,14	1,33	0,03	0,03	0,01	0,14	5,55	8,32
წვრილი ღერო	0,97	0,18	3,43	0,21	0,1	0,52	0,02	0,02	0,01	0,04	4,52	5,49
მსხვილი ღერო	0,75	0,13	3,4	0,27	0,04	0,32	0,02	0,02	***	0,01	4,21	4,96
ზრო	0,25	0,09	0,2	0,07	0,02	0,09	0,01	0,01	***	.....	0,49	0,74
ქერქი	1,11	0,71	3,41	0,24	0,07	0,38	0,02	0,02	***	.....	4,85	5,96

\*\*\* კვალი, ..... არ განისაზღვრებოდა

ამ მცენარეების ანტიოქსიდანტური თვისებები განპირობებულია მათში A, E და C ვიტამინის შემცველობით, ასევე თუთიით და სპიდენით. ზოგადად, მათი ქიმიური შემადგენლობა პროცენტულად ამგვარია: წყალი-31%, ცხიმო-31-70%, ცილები 18-25%, ექსტრაქტული ნივთიერებები 10-15%.

ლ. ტაბაღის და მისი თანამშრომლების მიერ ლაბორატორიული კვლევისას გამოკვლეულ იქნა თხილის (*Pistachio*) და რაოდენობაში ტენის შემცველობა, რომელიც მერყეობდა 4.8-3.8 % ზღვრებში. თხილის (*Pistachio*) უმეტეს ნაწილში წნევის დაცემა იზრდებოდა ჰაერის ნაკადის, ტენის შემცველობის და სიმკვრივის ზრდასთან ერთად [16].

რ. კსოურის და მისი თანამშრომლების კვლევების მიზანია შეისწავლონ ბიოლოგიური (სახეობა, ორგანო და განვითარების ეტაპი) გარემოს და ტექნიკური ფაქტორების გავლენა ტუნისის პალოფიტების ფენოლურ შემცველობასა და ანტიოქსიდანტურ აქტივობაზე [17].

საქართველოში ანტიოქსიდანტების ერთ-ერთ ნედლეულს წამოადგენს კაკალი და თხილი, რის გამოც არჩევანი შეეჩერეთ სწორედ ამ მცენარეების ნედლეულის გამოყენებაზე ქიმიურ-ბიოლოგიური კვლევებისათვის. ჩვენი ლაბორატორიის თანამშრომლების მიერ ადრე გამოყოფილია იუგლონი ადგილობრივი კაკლის ნაყოფის მშვენიერ გარსიდან, ასევე შემუშავებულია ნაფტალინიდან იუგლონის სინთეზის რაციონალური მეთოდი [18,19].

## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Petri G, Lemberkovics E.* Instrumental analysis of medicinal plants and their drug products. PMID: 7942042, Acta Pharm Hung. 1994, 64 (3), p. 87-93;
2. *Farina A, Ferranti C, Marra C* (2006). "An improved synthesis of resveratrol". *Nat. Prod. Res.* 20 (3): 247-52. DOI:10.1080/14786410500059532. PMID 16401555;
3. *Juan C., Zinedine A., Molto J.C., Idrissi L. and Manes J.* Aflatoxins levels in dried fruits and nuts. *J. Food Control*, V. 19, I. 9, September 2008, p. 849-953;
4. *Marier JF, Vachon P, Gritsas A, Zhang J, Moreau JP, Ducharme MP* (2002). "Metabolism and disposition of resveratrol in rats: extent of absorption, glucuronidation, and enterohepatic recirculation evidenced by a linked-rat model". *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 302 (1): 369-73. PMID 12065739;
5. *Kharazipour H., Carsten G., Huttermann K.* Polyphenols for compounded materials. *J. Polymer degradation and stability. Biodegradable Polymers and Macromolecules*, V. 59, I. 1-3, January 1998, p. 237-243;
6. *Sinclair David.* "SCIENCE OF AGING", *PBS*, Pbs.org, March 2005. Retrieved on 2007-06-22;
7. 17-th Annual World Congress on Anti-Aging Med. 2009 Orlando, Florida, USA. ;
8. *Walle T, Hsieh F, DeLegge MH, Oatis JE, Walle UK* (2004). "High absorption but very low bioavailability of oral resveratrol in humans". *Drug Metab. Dispos.* 32 (12): 1377-82. DOI:10.1124/dmd.104.000885. PMID 15333514;
9. *Eiro J, Arranz JA, Fraiz N, Sanmartin ML, Quezada E, Orallo F* (2005). "Effect of cis-resveratrol on genes involved in nuclear factor kappa B signaling". *Int. Immunopharmacol.* 5 (2): 393-406. DOI:10.1016/j.intimp.2004.10.006. PMID 15652768;
10. *Chun YJ, Kim MY, Guengerich FP* (1999). "Resveratrol is a selective human cytochrome P450 1A1 inhibitor". *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 262 (1): 20-4. DOI:10.1006/bbrc.1999.1152. PMID 10448061;
11. *Parker JA, Arango M, Abderrahmane S, Lambert E, Tourette C, Catoire H, Néri C.* Resveratrol rescues mutant polyglutamine cytotoxicity in *C. elegans* and mammalian neurons. *Nature Genetics* 2005 ; 4 : 349-50. PMID 15793589;
12. *Delmas D, Lancon A, Colin D, Jannin B, Latruffe N.* "Resveratrol as a chemopreventive agent: a promising molecule for fighting cancer". *Current Drug Targets* (4). PMID 16611030;
13. Resveratrol Improves Mitochondrial Function and Protects against Metabolic Disease by Activating SIRT1 and PGC-1 $\alpha$ . *Cell*, Vol 127, 1109-1122, 15 December 2006;
14. *Lagouge M, Argmann C, Gerhart-Hines Z, et al* (2006). "Resveratrol improves mitochondrial function and protects against metabolic disease by activating SIRT1 and PGC-1 $\alpha$ ". *Cell* 127 (6): 1109-22. DOI:10.1016/j.cell.2006.11.013. PMID 17112576;
15. *Rimas Andrew.* "MOLECULAR BIOLOGIST DAVID SINCLAIR, MEETING THE MINDS", *Boston Globe*, boston.com, 2006-12-11. Retrieved on 2007-06-22;
16. Department of Food Science in Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Beheshti Avenue, Gorgan 49138-15739, Iran;
17. *Ksouri R. et al.*, *Journal of Biotechnological Chemistry* 2008, p. 331.
18. ნაჭეთარაძე, თ.ჭორჭია, მათათარიშვილი, ქსარაკიშვილი, რჭყელაია, ადლოლიძე. იუგლონის მიღების მეთოდების შდარებითი დაზისათუბა ეკოლოგიური ფაქტორების გათვალისწინებით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, 34, 4, 446-452.
19. *Kavtaradze N., Nonikashvili N., Samsonia T., Chedia R., Dolidze A.* About juglone synthesis. *Proceedings of the Georgian Academy of Sciences, Chemical series*, 2004, 30, 1-2, 73-77

## ABOUT PLANT ANTIOXIDANTS

Natia Barbakadze, Maia Stepanishvili, Ketevan Kochiashvili, Natia Machaidze, Zhuzhuna Petriashvili\*  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*  
\* Georgian Technical University

## SUMMARY

One of the most important natural antioxidant from the plants is resveratrol. It's insertion as supplementary prolongs the life. The investigations of antioxidant, which are in content of local plants, are going on seriously. The major raw materials are the wastes of nut processing.

## О РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТАХ

Н.Г.Барбакадзе, М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Н.Н.Мачаидзе, Ж.Д.Петриашвили\*  
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*  
\* Грузинский Технический Университет

## РЕЗЮМЕ

Из растительных антиоксидантов наиболее значительным является ресвератроль, введение которого в качестве добавки увеличивает продолжительность жизни. Интенсивно проводятся исследования антиоксидантов, содержащихся в различных местных растениях, в частности, перспективным сырьем являются отходы переработки орехов.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКЕ КАРДАННЫХ ВАЛОВ

Малхаз Г. Хуцишвили

*Грузинский технический университет*

Важнейшим технологическим процессом при изготовлении карданных валов автомобиля является сварное соединение трубной заготовки из стали 20 с вилкой и шлицевой втулкой стали 35.

Увеличение пробега автомобиля до капитального ремонта ставит задачу увеличения отдельных его узлов, в частности, карданной передачи.

По технологии изготовления карданного вала, сварка производится после окончательной механической и термической обработки. Поэтому особо высокие требования предъявляются к уменьшению до минимума остаточных сварочных деформаций. Как показали заводские данные [1], снижение остаточных деформаций – развод вилки до  $0,01 \times 10^{-3}$  м и несоосность отверстий  $\varnothing 39_{-0,010}^{+0,027}$  в проушинах вилки до  $0,004 \times 10^{-3}$  м при соблюдении других технологических процессов увеличить срок службы карданной передачи до  $500 \times 10^6$  м.

Базовыми способами сварки карданных валов являются: дуговая сварка в  $\text{CO}_2$ , сварка трением и лазерная сварка.

Дуговая сварка в  $\text{CO}_2$  характеризуется простотой и стабильностью технологического процесса, дешевой применяемого оборудования. Однако, на оптимальных режимах не обеспечивается удовлетворительная точность изготовления карданного вала. Развод вилки кардана составляет  $(0,07-0,1) \times 10^{-3}$  м, и в результате срок службы карданной передачи не превышает  $(70-100) \times 10^6$  м. К недостаткам также относится низкая производительность. Время рабочего цикла сварки с учётом предварительных операций сборки и правки составляет 70 с. Скорость сварки - 0,01 м/с, время сварки – 20 с.

При сварке трением сварное соединение образуется в твёрдой фазе. Температура нагрева металла стыка от тепла, локально выделяемого при трении торца вилки с трубой, не превышает  $1100^\circ\text{C}$ . Время сварки составляет 9 с, а время изготовления карданного вала 45 с. Меньшее тепловложение при сварке трением позволяет снизить остаточные деформации вилки до  $(0,02 - 0,03) \times 10^{-3}$  м и соответственно, срок службы карданных валов увеличивается до  $(250+300) \times 10^6$  м.

К недостаткам сварки трением относятся: карданные валы, имеющие длину трубной части менее  $400 \times 10^{-3}$  м невозможно сваривать, так как такие трубы не имеют достаточной площади для зажима в сварочном приспособлении; уровень остаточных сварочных деформаций превышает необходимое минимальное значение  $(0,01 \times 10^{-3})$  м.

Кардинальным средством снижения остаточных сварочных деформаций является использование высококонцентрированных источников нагрева при сварке, например луча непрерывного  $\text{CO}_2$  - лазера [2]. Срок службы карданной передачи в этом случае возрастает до  $500 \times 10^6$  м пробега. Однако употребляемые стыковые соединения имеют следующие недостатки: затруднена наводка на стык, биение и большие допуски вызывают несплавление; колебание присадочной проволоки (Св – 08Г2С диаметром  $\varnothing = 1 \times 10^{-3}$  м); требуется дополнительная термообработка расфокусированным лучом.

Был предложен и разработан способ лазерной сварки карданных валов прорезным швом. Соединение такого типа имеет следующие преимущества по сравнению со стыковым соединением: исключение зазора в соединении, отрицательно влияющего на формирование и прочность шва, путём подбора размеров деталей в сопряжении труба – хвостовик при существующей точности изготовления деталей; снижение требований по точности наведения лазерного луча на свариваемый стык; уменьшение доли участия в формировании шва высоколегированного материала хвостовика, обладающего низкой технологической прочностью [2].

В результате проведенных экспериментов определены оптимальные параметры технологического режима лазерной сварки, обеспечивающего стабильное формирование прорезного сварного шва: выходная мощность лазера 4,8 кВт, скорость сварки  $2,75 \times 10^{-2}$  ( $\pm 10\%$ ) м/с; фокусное расстояние линзы 0,16 ( $\pm 10\%$ ) м, дефокусировка  $10^{-3}$  ( $\pm 30\%$ ) м. При этом по сопротивлению усталости карданные валы, выполненные лазерной сваркой прорезным швом, не уступают образцам, выполненным лазерной сваркой стык, и выше на 30% серийных карданных валов, выполненных дуговой сваркой в  $\text{CO}_2$ .

Однако, проведенное исследование [2] показало, что при сварке прорезными швами в режиме кинжального плавления наблюдается колебание глубины проплавления. Для предотвращения этого, сварку производили с расположением фокальной плоскости над изделием, что, в свою очередь, резко снижает эффективность лазерной сварки [3].



Анализ технологических факторов, существенно влияющих на эффективность проплавления при сварке лучом лазера, таких как давление и состав защитного газа и расположение фокальной плоскости подтвердил, что они определяют характер плазменных процессов и тем самым влияют на процесс в целом.

Нестабильность глубины проплавления и образование полостей в корневой части шва по мнению одних авторов определяются гидродинамическими явлениями, а других – изменением во времени режима испарения материала.

В работах [4–6] показано, что с помощью газовых потоков можно увеличить эффективность проплавления, стабилизировать глубину проплавления и наконец, управлять параметрами шва.

В первую очередь определяли условия оптимальной фокусировки. Для достижения высокой эффективности процесса плотность мощности на поверхности изделия должна быть достаточной для реализации режима развитого испарения.

Параметры, определяющие оптимальное расположение фокальной плоскости на установке ЛТИ-2 постоянны или меняются незначительно, поэтому оптимальное расположение фокальной плоскости можно принять постоянным. Его определяли экспериментальным путем и для средней мощности  $P = 4,8 \times 10^3$  Вт приняли  $\Delta = 0$  м.

Так как максимальная стабильная мощность, генерируя лазером, было ограничено и составлял  $4,8 \times 10^3$  Вт, то важным компонентом режима являлся скорость сварки. Варьирование скорости в пределах  $(15-28) \times 10^{-3}$  м/с показало, что зависимость ширины прорезного шва от скорости сварки при использовании дополнительных газовых потоков является линейной функцией. Поэтому подбором скорости сварки можно получить необходимую ширину прорезного шва. Исследованиями установлено, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик прорезного шва должна быть  $b \geq 1,5 \times 10^{-3}$  м. Учитывая, что при высоких скоростях сварки, по данным работ [7, 8], возможно получение более качественных сварных соединений, обладающих хорошими механическими свойствами, технологической прочностью и низкими остаточными деформациями. Для проведения дальнейшего сравнительного анализа принята скорость сварки  $V_{ca} = 27,8 \times 10^{-3}$  м/с. При этом минимальная необходимая мощность для обеспечения требуемой ширины прорезного шва составила  $P = 4,5 \times 10^3$  Вт, что не превышало максимальной стабильной мощности лазера ЛТИ-2.

В зависимости от режима экспериментально уточнялись параметры дополнительных газовых потоков: расход аргона  $-Q_{sp} = 5,1 \times 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с; диаметр трубки  $d = 1,2 \times 10^{-3}$  м; расстояние от трубки до изделия  $S = 4 \times 10^{-3}$  м; частота подачи газа  $- \omega = 3,8$  Гц; угол подачи газа  $- \Theta = 70^\circ$ .

В соответствии с разработанной технологией сваривали опытную партию карданных валов. На рис.1 приведена микроструктура поперечного сечения прорезных швов, полученных с использованием дополнительных импульсных газовых потоков и без них.

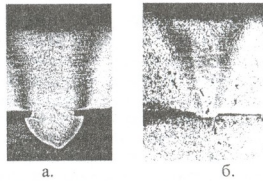


Рис. 1. Микроструктура прорезных швов в поперечном разрезе: а – использованием дополнительных импульсных газовых потоков; б – без применения дополнительных газовых потоков;  $P = 4,5 \times 10^3$  Вт;  $V_{ca} = 27,8 \times 10^{-3}$  м/с;  $\delta = 3,5 \times 10^{-3}$  м.

Кроме того, что газовые потоки обеспечивают требуемую ширину прорезного шва, они исключают поры в шве. Такое эффективное влияние газовых потоков можно объяснить следующим образом: благодаря дополнительных импульсных газовых потоков существенно расширяется корневая часть канала и исключается образование тупого угла наклона задней стенки на разделе фаз жидкость – пар. Поэтому во время взрыва в корневой части газовые потоки имеют свободное пространство для расширения. На рис. 2 приведены продольные сечения прорезных швов карданного вала с использованием дополнительных импульсных газовых потоков и без них. Таким образом, полностью исключаются такие дефекты, как полости в шве.





რის. 2. Продольные сечения прорезных швов карданного вала: а - без применения дополнительных газовых потоков; б - с применением дополнительных импульсных газовых потоков

Для сравнения стабильности проплавления с использованием газовых потоков и без них использовалось среднее отклонение глубины проплавления  $A_{cp}$ , которое рассчитывалось по формуле (1)

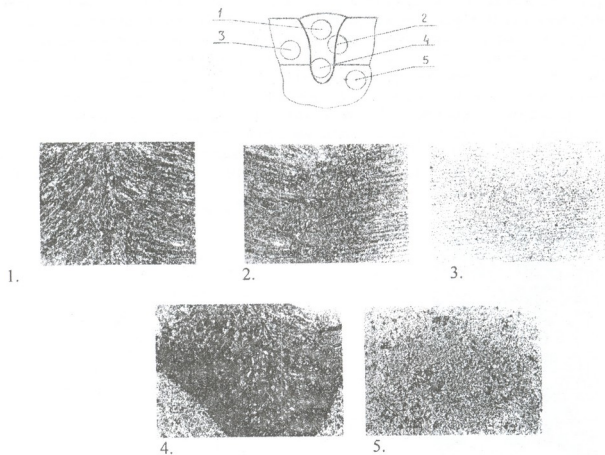
$$A_{cp} = \frac{1}{n_{\text{пик}}} \sum_{i=0}^{n_{\text{пик}}} [A_i]; \quad (1)$$

где  $A_{cp}$  – среднее отклонение глубины проплавления;  $n_{\text{пик}}$  - количество пиков.

Среднее отклонение глубины проплавления, а не среднее отклонение ширины прорезного шва использовали потому, что во-первых, без дополнительных газовых потоков не всегда обеспечивается нужная ширина прорезного шва и, во-вторых, по продольным сечениям швов гораздо проще и точнее судить о стабильности процесса.

Результаты экспериментов позволили установить, что дополнительные газовые потоки увеличивают ширину прорезного шва на 40% и повышают стабильность проплавления на 80%.

Металлографические анализы проводили на образцах карданного вала, изготовленного из Ст.20 и Ст.35. Сваривали карданные валы на скоростях  $13,9 \times 10^{-3}$  м/с,  $22,2 \times 10^{-3}$  м/с и  $27,8 \times 10^{-3}$  м/с. Для обеспечения максимальной эффективности процесса изменяли некоторые параметры дополнительных газовых потоков. Например, при скорости сварки  $V_{\text{св1}}$  устанавливали –  $\Theta_{\text{ср}} = 5,4 \times 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с;  $d = 1,3 \times 10^{-3}$  м;  $S = 5 \times 10^{-3}$  м;  $\omega_{\text{с}} = 3,0$  Гц; а при  $V_{\text{св2}}$  –  $S = 5 \times 10^{-3}$  м;  $\omega_{\text{с}} = 3,5$  Гц.



რის. 3. Микроструктура прорезного шва;  $\times 100$ : 1 – верхняя часть шва; 2 – граница проплава верхней части шва; 3 – основной металл – труба; 4 – корневая часть шва; 5 – основной металл - вилка.

Для изготовления шлифов брали образцы в различных сечениях спирального шва из пяти карданных валов, сваренных на разных скоростях.

Металлографический анализ показал, что микроструктура сварных швов при скорости сварки  $V_{св1}=13,9 \times 10^{-3} \text{ м/с}$  отличается грубым транскристаллитным строением, крупным зерном. При скоростях сварки  $22,2 \times 10^{-3} \text{ м/с}$  и  $27,8 \times 10^{-3} \text{ м/с}$  размер зерен более благоприятный. На рис. 3 приведена микроструктура сварного соединения прорезного шва, сваренного на скорости сварки  $27,8 \times 10^{-3} \text{ м/с}$ .

Исходная структура участка 3: феррит+перлит, нормальная отожженная структура; твёрдость 21-25 HRc.

Исходная структура участка 5: отпущенный сорбитообразный перлит, твёрдость 21-24 HRc.

На границе проплава верхней части периферийной зоны сварного шва (участок 2) наблюдается троостсорбитная структура, твёрдость 49-52 HRc.

В верхней части сварного шва (участок 1) наблюдается сорбитообразная структура, твёрдость 37-41 HRc.

В корне шва (участок 4) наблюдается троостомартенситная структура за счёт резкого охлаждения, твёрдость 57-61 HRc.

При рассмотрении характера роста дендритов можно отметить, что у линии сплавления оси дендритов составляют прямой угол с подложкой, а к оси шва меняют направление роста и стыкуются под определенным углом. Такой характер роста дендритов считают благоприятным для улучшения технологической прочности [7].

Таким образом, металлографические исследования сварных соединений карданного вала, полученных с применением дополнительных газовых потоков позволили установить, что поры и другие крупные макродефекты в металле шва не наблюдаются. При исследовании микроструктуры и микротвёрдости наблюдается хорошее соотношение между структурой и микротвёрдостью в различных участках металла шва и периферийной зоне.

Прочность карданных валов и стабильность качества сварных соединений оценивали по статическому скручиванию и по усталости испытаниям.

Сравнительный анализ характеристик проводили для карданных валов, сварённых дугой в  $\text{CO}_2$ , лазерным прорезным швом без применения газовых потоков и лазерным прорезным швом с использованием дополнительных импульсных газовых потоков. Для анализа не использованы характеристики карданных валов, сваренных трением, так как отмечалась невозможность сварки коротких карданных валов. Следует также отметить, что использовали карданные валы с толщиной трубы  $3 \times 10^{-3} \text{ м}$ , так как лазерная сварка без применения дополнительных газовых потоков при толщине трубы  $3,5 \times 10^{-3} \text{ м}$  не обеспечивает необходимую ширину прорезного шва. На рис. 4 представлены карданные валы перед испытаниями, сваренные различными способами сварки.

Статические испытания на скручивание выполняли на установке с постоянной скоростью нагружения крутящим моментом. Статическая прочность прорезного шва считалась удовлетворительной, если она не разрушалась во время пластических деформаций трубы вала. Статические испытания показали высокую прочность сварных соединений. Разрушение всегда наблюдалось по трубе вдали от шва, при этом значение крутящего момента составило  $3,5 \times 10^3 \text{ Н.м}$ .

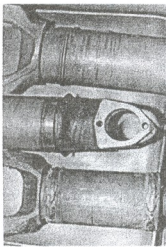


Рис. 4. Внешний вид сваренных карданных валов: а – трением; б – лазерным прорезным швом, с применением импульсных газовых потоков; в – дуговая сварка в среде  $\text{CO}_2$

Мкр,  $10^3 \times \text{Н} \times \text{м}$

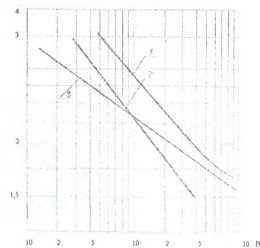


Рис. 5. Кривые сопротивления усталости карданных валов: 1 – лазерная сварка с прорезным швом применением дополнительных газовых потоков; 2 – лазерная сварка с прорезным швом; 3 – дуговая сварка в  $\text{CO}_2$

Испытаниям по усталостина специализированном стенде «Шенк» подвергли 16 карданных валов, доведя их до разрушения при нагружении знакопеременным крутящим моментом с характеристикой цикла  $r = -1$ . На рис. 5 приведена кривая усталости, рассчитанная по методу наименьших квадратов [8]. Для сопоставления различных способов технологии сварки на том же рисунке нанесены кривые усталости образцов карданных валов, изготовленных лазерной сваркой прорезным швом без применения дополнительных газовых потоков и дуговой сваркой в среде  $CO_2$ . Из сопоставления следует, что при лазерной сварке прорезными швами с применением дополнительных газовых потоков сопротивление усталости растёт и существенно выше карданных валов, выполненных дуговой сваркой в  $CO_2$ .

Таким образом, комплекс исследований и стендовых испытаний дают гарантию высоких эксплуатационных характеристик карданных валов, выполненных лазерной сваркой прорезными швами с применением дополнительных импульсных газовых потоков.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Зарубин А.Г., Червонобродов П.Л. К вопросу об оценочных параметрах долговечности агрегатов // Конструирование, исследование, технология и экономика производства автомобиля. М., 1978, вып. 8, с. 196 – 211.
2. Лазерная сварка проплавным швом карданного вала автомобиля ЗИЛ / В.М.Андряхин, А.Г.Григорьянц, В. Я. Герб и др. // Сварочное производство. 1985, № 8, с. 10 -12.
3. Шовкопляс В.М., Аврамченко П.Ф., Кирсей В.И. Влияние условий фокусировки на Образование швов // Автоматическая сварка. 1980, №11, с. 19 -20.
4. А.С.1103436 СССР, МКИВ 23К 26/14. Способ лазерной сварки / Г.Г.Чернышов, М.Г.Хуцишвили, А.Г. Григорьянц, В.В.Иванов. №3555743/25-27. Заявл. 21.02.83.
5. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.:Машиностроение, 1989, с. 304
6. Хуцишвили М.Г. Колебание глубины проплавления при сварке лучом лазера и возможность её стабилизации с помощью газовых потоков // Сб. Статей II республиканской научно технической конференции «Сварка в народном хозяйстве Грузии». Тбилиси, 1990, с. 34-40.
7. Горячие трещины при сварке жаропрочных сплавов / М. Х. Шоршоров, А. А. Ерохин, Т.А. Ченышова и др. М.: Машиностроение, 1973, 216 с.
8. Школьник Л.Н. Методика усталостных испытаний. Справочник. М.: Металлургия, 1978, с. 26 – 33.

აირღული ნაპაღმების მამოქმენება კარღანის ლიღვის ლაზერული შეღღმების ღროს

მაღზხ სუციშილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

განხილულია კარღანის ლიღვის შეღღმების შესაღლო ვარიანტები: რაკალური შეღღლება  $CO_2$ -ში; ხაზუნით შეღღლება და ჩაჭრით ნაკერთ ლაზერული შეღღლება. ნაჩვენებია მათი უარყოფითი მხარეები. დასაბუთებულია აირული ნაკადების გამოყენების უპირატესობანი კარღანის ლიღვის ლაზერული შეღღლების ღროს. გამოკვლევების საფუძველზე შემუშავებულია აირული ნაკადების გამოყენებით კარღანის ლიღვის ლაზერული შეღღლების ტექნოლოგია. დამატებითი იმპულსური აირული ნაკადების გამოყენება საშუალებას გვაძლევს ყველა ტიპის ლიღვებზე უზრუნველყოფილ იქნას ჩაჭრით ნაკერის მინიმალური სიღანე ( $1,5 \times 10^{-3}m$ ), გამოირიცხება ნაკერში სიღრუების წარმოქმნა და უმჯობესდება ჩანღობის სტაბილურობა 80% -ით. შენაღულ კვანძებს აქვთ მაღალი საექსპლუატაციო თვისებები და ზრღიან კარღანის ლიღვის მომსახურეობის ხანგრღლივობას.

#### USE OF GASEUS FLOWVS IN LASER WELDIND OF CARDAN SHAFT

Malkhaz Khutsishvili

Georgian Technical University

#### SUMMARY

Possible options of cardan shaft welding is considered: arched welding in  $CO_2$ ; Friction welding and laser welding with soldered joint. Disadvantages of both options are described. Superiority of gaseous flows in laser welding of cardan shaft is justified. Based on research, technology of laser welding of cardan shaft is worked out. Use of additional impulsive gaseous flows enables us to provide minimal width ( $1,5 \times 10^{-3}m$ ), of soldered joint on all types of shafts, and avoid development of cavities, (rupture, fissure) and improved is stability of mealting inside for 80%. Soledered joints are characterized with high exploitation features, which provides long duration of the cardan shaft.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**ПОВЕРХНОСТНАЯ СТОЙКОСТЬ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫЙ КОМПОНЕНТ**

А.Ш.Канделаки, М.Г.Квавадзе, Ш.А.Дидбаридзе, Ш.А.Канделаки

*Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели*

За последние годы в химии, биологии и медицине все большую актуальность приобретает изучение проблем, связанных с использованием магнитных воздействий [1,2].

Известно, что магнитные жидкости являются устойчивыми коллоидными растворами частиц магнитного материала. При наложении электромагнитного поля, магнитная жидкость устремляется в область его наибольшей напряженности. Эта особенность может быть использована в подшипниках качения с целью обеспечения их длительной работы.

Цель настоящего исследования – определение возможности применения магнитного поля для предотвращения растекания смазочных масел, содержащих магнитный компонент. В качестве магнитного компонента использовали природный магнетит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который дробили на вибромельнице до размера частиц 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> мкм. В качестве жидких основ масел были взяты различные пробы турбинных масел (таблица 1), а стабилизацию частиц в маслах осуществляли в присутствии стабилизаторов, которые добавляли в количестве 1-3 % мас.

Таблица 1. Основные показатели образцов турбинных масел

№	Наименование показателей	Образцы масел				
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>
1	Вязкость кинематическая, при 50 <sup>0</sup> С, ССт	21	22	30	45	55
2	Кислотное число, в мг КОН на 1 г масла	0,20	0,30	0,35	0,45	-
3	Температура вспышки, <sup>0</sup> С (в открытом тигле)	180	181	182	190	195
4	Температура застывания, <sup>0</sup> С	-15	-15	-10	-10	-
5	Зольность в %	0,003	0,003	0,005	0,020	0,040

Поверхностная стойкость образцов смазочных масел с магнитным компонентом оценивали по краевым углам смачивания [3], краевой угол находили по основным размерам капель масел, наносимых по твердой поверхности стальных пластин – высоте *h* и диаметру основания *d*:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Параметры капли *h* и *d* измеряли при помощи окуляр-микрометра [3]. Капли масел наносили на поверхность стальных пластин, помещенных в магнитное поле, которое было направлено перпендикулярно к горизонтальной подложке. Параллельно проводили измерения краевых углов этих же масел без наложения магнитного поля.

В таблице 2 приведены результаты измерения при комнатной температуре краевых углов смачивания образцов масел, содержащими магнитный компонент, поверхности пластин из стали – 3 (среда некоррозионная, V 9). Каждое определение представляет собой среднее из 5 параллельных. Пластины с нанесенными на их поверхность каплями масел помещали в магнитное поле напряженностью 4000 А/М. При измерении поверхностной стойкости, тех же композиций масел без наложения магнитного поля, установлена почти полная их растекаемость: краевые углы смачивания близки к нулю.



Таблица 2. Поверхностная стойкость масел, содержащих 10 % магнитного компонента.

№	Смазочное масло	Краевые углы смачивания в градусах, при времени, час		
		5	15	55
1	Турбинное – 22 н (ა)	20	20	19
2	Турбинное – Л (ბ)	23	22	20
3	Турбинное – УТ (გ)	25	23	21
4	Турбинное – Т (დ)	28	25	23
5	Турбинное – ТР (ე)	30	30	25

**Примечание:** Краевые углы смачивания масел без наложения магнитного поля близки к нулю

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что при воздействии магнитного поля растекаемость смазочных масел, содержащих магнитный компонент, резко уменьшается: краевые углы смачивания остаются постоянными по величине в течение длительного времени. Добавление в эти же масла более 30 % мас. магнетита показало, что капли масел в магнитном поле той же напряженности теряют форму сегмента, и на их поверхности вытягиваются выступы вдоль направления силовых линии магнитного поля.

Таким образом, воздействием поля на смазочные материалы, содержащие тонкодисперсный магнетит, можно значительно увеличить их поверхностную стойкость и, следовательно, применение этих же масел, способных взаимодействовать с магнитным полем, позволит увеличить работоспособность узлов трения.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кнунянца И.Л. Химическая энциклопедия. Москва: «Советская энциклопедия». 1990, т. 2, с. 626
2. Канделаки А.Ш., Квავაძე М.Г., Кандელაკი М.А. О воздействии слабых магнитных полей на биологические системы. Georgian Engineering News. 2007, No 3, с. 88-90
3. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Москва: «Химия». 1987, с. 23

მაგნიტური კომპონენტის შემცველი ხაზნი ხმთების ზედაპირული მდგრადობა ანზორ კანდელაკი, მარენი ყვავაძე, იზოლდა დიდბარიძე, შალვა კანდელაკი  
 ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

გამოკვლეულია  $Fe_2O_3$ -ის შემცველი ხაზნი ზეთების ზედაპირული მდგრადობა მაგნიტურ ველში მოთავსებულ ფოლადის ფორფიტებზე, რომელიც დაფიქსირებულია სიბრტყეზე წვეთების ადჰეზიის მიხედვით. ლაბორატორიული ექსპერიმენტებით ნაჩვენებია, რომ მაგნიტიტის ზეთში ოპტიმალური დისპერსულობის ხარისხი  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  მკმ არეშია.

#### SURFACE CONDITION OF LUBRICANT OILS CONSISTING MAGNETIC COMPONENTS

A.SH.Kandelaki, M.G.Kvavadze, I.S.Didbaridze, Sh.A.Kahdelaki  
 The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

#### SUMMARY

The method of obtaining emodin-anthron based on reactions of acetylation, reduction and hydrolysis, is developed. Emodin-anthron is provided for application in dermatology.

## КАТАЛИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛЬВАНА ИЗ ФУРФУРОЛА

И.И.Микадзе, Т.Г.Алавидзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Г.Учанейшвили, О.С.Байдошвили, З.С.Амиридзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

В фармацевтической промышленности сильван (2-метилфуран) является исходным веществом для синтеза производных 3-гидроксипиридина, на основе которого производят лекарственные средства «Мексидол» и «Этоксипин» [1-2].

Наиболее перспективным путем получения сильвана является каталитическое гидрирование фурфурола на металлосодержащих катализаторах. В качестве активной фазы применяется никель, медь, кобальт, железо или их смеси. Лучшие результаты получаются при гидрировании фурфурола в паровой фазе в условиях нормального давления в присутствии медьсодержащих катализаторов. Основным продуктом реакции в указанном выше процессе, является сильван и фурфуриловый спирт. В небольших количествах образуются продукты более глубокой гидрогенизации фурфурола. Установлено, что на направление реакции влияет природа катализатора, температура процесса и скорость пропускания фурфурола [3].

В промышленности гидрирование фурфурола проводят в паровой фазе на катализаторе типа хромита меди и сплавленном, алюмомедном катализаторе [4-6]. Более активным из них является хромит меди. Однако, последний имеет существенные недостатки: низкая механическая прочность, спекаемость при активации и значительное снижение активности в течении процесса.

В представленной работе изучено гидрирование фурфурола в присутствии медь-цинк-алюминиевого катализатора низкотемпературной конверсии СО водяным паром (НИАП-06-03, Россия). Установлено влияние мольного соотношения водород:фурфурол на селективность процесса и конверсии фурфурола, а также влияние объемной скорости подачи паро-газовой смеси (водород+фурфурол) на ход процесса.

**Экспериментальная часть.** Промышленный катализатор НИАП-06-03 широко применяется в производстве синтеза аммиака и представляет собой сложное оксидное соединение меди, цинка и алюминия с добавлением специального цемента, придающего прочность гранулам при гидротермальном твердении.

Таблица 1. Техническая характеристика катализатора (ТУ 113-03-2013-2001)

Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы от темно-коричнево-серого до светло-зеленого цвета
Размеры, мм	
а) диаметр	5,0 ± 0,5
высота	4,0 + 15,0
б) диаметр	3,5 ± 0,5
высота	4,0 + 15,0
Насыпная плотность, кг/Дм <sup>3</sup>	0,9 1,4
Механическая прочность, МПа	2,5
Химический состав, % масс.	
CuO	48,0 ± 3
ZnO	22,5 ± 2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0
CaO	7,0 ± 3
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	25

Технический фурфурол перед гидрированием подвергали фракционной разгонке для очистки от примесей, с отбором фракции выкипающей при 158-160°C ( $n_D = 1,5262$ ,  $d_{20}^4 = 1,1596$ ).

Исследования проводили в лабораторном проточном реакторе. Предварительное восстановление катализатора проводили при температуре 250<sup>0</sup>С и расхода водорода 2Дм<sup>3</sup>/мин в течение 5 часов.

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ.

**Обсуждение результатов.** Реакция гидрирования фурфурола в силван проходит через стадию образования фурфурилового спирта, который является основным продуктом в условиях недостатка водорода в смеси и высокой скорости пропускания фурфурола над катализатором. Поэтому, было изучено влияние мольного отношения водорода к фурфуролу в пределах от 3,1 до 11,3 моль/моль при температуре 250<sup>0</sup>С объемной скорости подачи паро-газовой смеси 1,5 моль/м<sup>3</sup>.с.

*Результаты экспериментов приведены в таблице 2.*

Из таблицы 2 видно, что в продуктах реакции содержится силван, фурфуриловый спирт, вода и примеси (тетрагидросилван, метилпропилкетон, амиловый спирт, пентанол-2), а также непревращенный фурфурол.

Следует отметить, что при сравнительно малых соотношениях водорода к фурфуролу (от 1,5 до 1,75), гидрирование фурфурола происходит с высокой конверсией (84,8-94,9%), в продуктах реакции содержится до 92% фурфурилового спирта и до 6% мас. продукты более глубокой гидрогенизации.

Таблица 2. Влияние технологических параметров на гидрирование фурфурола на медь-цинк-алюминиевом катализаторе (НИАП-06-03)

t, <sup>0</sup> С	γ моль/моль	V моль/м <sup>3</sup> .с	Выход продуктов реакции, % мас.					C, %мас.	S, %мас.
			силван	фурф. спирт	вода	сумма приме- сей	непрореаги- ровавший фурфурол		
250	3,1	1,5	65,8	9,2	15,6	6,0	3,4	96,6	84,8
250	5,2	1,5	72,2	3,8	16,2	6,4	1,4	98,6	89,8
250	7,2	1,5	79,4	0,3	16,8	3,1	0,4	99,6	96,6
250	9,1	1,5	73,6	0,28	16,1	9,8	0,2	99,8	89,9
250	11,3	1,5	76,1	0,2	16,2	7,4	0,1	99,9	92,4
230	7,2	1,5	61,7	3,65	16,2	2,8	16,7	84,3	93,5
240	7,2	1,5	66,1	2,4	16,3	3,4	8,4	91,6	94,2
260	7,2	1,5	78,1	0,2	17,3	5,1	0,2	99,8	94,7
270	7,2	1,5	70,5	0,1	17,3	16,0	0,1	99,9	83,9
250	7,2	0,5	55,5	0,2	16,9	22,9	0,2	99,8	76,9
250	7,2	1,0	58,5	0,3	15,8	8,2	0,34	99,6	91,5
250	7,2	1,25	64,6	0,4	16,1	4,7	0,4	99,6	94,9
250	7,2	1,75	57,2	4,9	11,3	3,1	2,8	97,2	92,0
250	7,2	2,0	21,7	31,3	10,2	2,2	12,1	87,9	66,2
250	7,2	3,0	9,2	48,7	4,8	0,6	32,0	68,0	50,7
250	7,2	6,0	5,0	52,2	2,4	0,6	48,0	52,0	47,2

γ – Расход водорода моль/моль фурфурола;

V – Объемная скорость подачи газовой смеси (водород+фурфуол), моль/м<sup>3</sup>.с;

C – Конверсия, % ;

S – Селективность, %.

При повышении содержания водорода в смеси до 7,2 мол., выход силвана увеличивается и достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение водорода вызывает гидрирование образующегося силвана и тем самым уменьшение селективности процесса.

Изучение влияния температуры на гидрирование фурфурола на указанном катализаторе показал, что при повышении температуры от 230<sup>o</sup> до 270<sup>o</sup>С, конверсия фурфурола достигает почти предельной величины. В пределах 230-260<sup>o</sup>С селективность образования сильвана достигает 94-96% и падает до 84% при 270<sup>o</sup>С, что связано со значительным выходом побочных продуктов.

При 250<sup>o</sup>С реакция гидрирования фурфурола в сильван протекает наиболее селективно (96,6%).

Изучение влияния объемной скорости подачи реакционной смеси при 250<sup>o</sup>С показывает, что выход сильвана и фурфурилового спирта зависит от скорости пропускания реакционной смеси над катализатором. При низких объемных скоростях подачи сырья, содержание примесей увеличивается в пределах 8-23%. В зависимости от объемной скорости, выход сильвана проходит через максимум (84%) при 1,5 моль/м<sup>3</sup>.сек. При высоких (2,0-6,0) скоростях подачи сырья, падает конверсия фурфурола от 88 до 52, а также селективность образования сильвана 47-66%.

Таким образом, из приведенных данных следует, что испытанный катализатор НИАП-06-03 является активным и селективным катализатором гидрирования фурфурола в сильван. Оптимальными условиями гидрирования фурфурола в сильван является температура 250<sup>o</sup>С, отношение водорода к фурфурулу 7,2 моль/моль, объемная скорость подачи фурфурола 1,5 моль/м<sup>3</sup>.с. В этих условиях достигается высокая конверсия фурфурола 99%, высокая селективность 94%, и высокий выход сильвана.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Москва: «Медицина». 1994
2. Справочник Видаль, Лекарственные препараты. Россия, Москва: «АстраФармСервис». 2006
3. *Бельский И.Ф., Шуйкин Н.И.* Успехи Химии. 1963, с. 32.
4. *Залатарев Н.С., Латвис П.П., Буйков А.А. и др.* Химико-фарм. журнал. 1972, с. 52
5. *Колесников И.М. и др.* Журнал физической химии. 1978, №2, с. 52
6. *Колесников И.М., Рахимкулов А.Г., Патеряхин В.А. и др.* Журнал физической химии. 1982, №10, с. 56

### სილვანის კატალიზური სინთეზი ფურფუროლიდან

ირმა მიქაძე, თემურ ალავიძე, რუსუდან ცისკარიშვილი, თეიმურაზ უჩანეიშვილი, ოთარ ბაიდოშვილი, ზურაბ ამირიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

შესწავლილია ფურფუროლის ჰიდრირება სპილენძ-თუთია-ალუმინის კატალიზატორზე (НИАП-06-03). გამოკვლეულია ტემპერატურის, წყალბადი:ფურფუროლის მოლური თანაფარდობისა და მოცულობითი სიჩქარის გავლენა პროცესის მიმდინარეობაზე. დადგენილია სილვანის მიღების ოპტიმალური პირობები.

### CATALYTIC SYNTHESIS OF SYLVAN FROM FURFUROL

Irma Mikadze, Temur Alavidze, Rusudan Tsiskarishvili, Teimuraz Uchaneishvili, Otar Baidoshvili, Zurab Amiridze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

### SUMMARY

Hydration of furfural on cooper-zinc-aluminium catalyst (НИАП-06-03) have been studied. Inflyance of temperature, molar ratio of hydrogen/furfural and flow rate on reaction process have been investigated. Optimal conditions for receiving sylvan were established.





## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И АПРЕТИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Д.И.Гвенцадзе, Э.Г.Маркарашвили, Л.Д.Гвенцадзе, Г.С.Миндиашвили, О.В.Мукбаниани

*Тбилиский государственный университет им. Иване Джавахишвили*

Фенол-формальдегидная смола (ФФС) – один из многотоннажных полимеров в мире среди терморезистивных полимеров, производство которой с каждым годом растет на 4-7% и при этом расширяется область ее применения в качестве связующей смолы для получения термостойких клеев и термостойких материалов трибологического назначения [1].

Проблема улучшения свойств композиционных материалов на основе ФФС до сих пор остается актуальной [2,3]. Нами было показано, что свойства композиционных материалов, в том числе и трибологические, значительно улучшались модифицированием материалов на основе ФФС кремнийорганическими соединениями (апретами), содержащими группу тиенила.

Известны фенольные композиционные материалы, в состав которых введены наполнители минерального характера, такие, как карбонат кальция, барит, андезит, окислы различных металлов [4]. Используемые вещества улучшают прочность материалов и удешевляют их.

Целью данного исследования является изучение влияния резе используемого в качестве полимерного наполнителя минерального сырья Грузии – цеолита, в частности клиноптилолита, на свойства фенольных композиционных материалов, полученных на основе ФФС. В качестве модифицирующей добавки (апрета) был использован кубовый остаток производства тетраэтоксисилана (ТЭОС).

При изучении трибологических свойств, наряду с цеолитом был применен порошок, полученный из отходов графитового электрода марки ГМЗ. Размер зерен порошка не превышал 50 мкм. Клиноптилолит измельчался в вибромельнице в течение 30 мин и размер его зерен также составлял 50 мкм.

С целью изучения свойств композитов, разработанных на базе фенолформальдегидной смолы и клиноптилолита, были изготовлены композиции с 25, 50 и 75 мас% наполнениями, с применением кубовой остатка производства ТЭОС. Порошок клиноптилолита был предварительно измельчен в вибромельнице в течение получаса, а затем обработан растворенной в толуоле остаточной жидкостью производства ТЭОС с 3 и 5% модифицированием. Полученная смесь была высушена в сушильном шкафу при температуре 60°C, после чего были изготовлены композиции перемешиванием с фенолформальдегидной смолой в планетарной мельнице. Их формирование происходило в соответствующей прессформе при давлении 50 Мпа и температуре 170 ± 5°C, толщиной до 1 мм и задержкой в 1 мин.

Методом отмеривания–взвешивания были определены удельные веса полученных образцов (бруски диаметром 15 мм), прочность на сжатие (по международному стандарту ИСО-60-73 (А)) после отшлифовки поверхностей и водопоглощение.

Трибологические показатели (коэффициент трения и линейный износ) получены в условиях сухого трения на машине трения ИМ-58 по стандарту «Обеспечение износостойкости» ГОСТ 23.210.80, где испытуемый образец представлял втулку с размерами 28 x 20 x15 мм, которая с чугунным контртелом составляла пару трения при нагрузке P=0,7 МПа.

Скорость трения на машине возрастала ступенчато от 0, 25 м/мин до 1,88 м/мин. Перед экспериментом и на каждой ступени, образцы композита взвешивались по истечении определенного времени (1 или 0,5 ч) для фиксирования разности весов (износа). На надлежащей шкале милливольтметра фиксировались коэффициент трения и температура трения. Результаты исследования физико-механических свойств образцов представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, модифицирование остатками производства ТЭОС улучшает свойства разработанных композитов, возрастает их удельный вес и прочность. При этом водопоглощение уменьшается или остается на прежнем уровне. Следовательно, можно предположить, что

модификатор выступает и в роли пластификатора, улучшая технологические свойства во время консолидации.

Таблица 1. физико-механические свойства полученных композитов

Состав композита	Удельный вес, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$ , МПа	Водопоглощение, %
ФФС+25 мас% немодифицированного клиноптилолита	1246	119	0,11
ФФС+25мас% модифицированного клиноптилолита с 3 мас% остатками производства ТЭОС	1271	160	0,12
ФФС+25 мас% модифицированного клиноптилолита с 5 мас% остатками производства ТЭОС	1315	183	0,13
ФФС+50мас% немодифицированного клиноптилолита	1571	168	0,38
ФФС+50 мас% модифицированного клиноптилолита с 3 мас% остатками производства ТЭОС	1592	190	0,29
ФФС+50 мас% модифицированного клиноптилолита с 5 мас% остатками производства ТЭОС	1603	195	0,25
ФФС+75 мас% немодифицированного клиноптилолита	1668	103	2,03
ФФС+75 мас% модифицированного клиноптилолита с 3 мас% остатками производства ТЭОС	1715	113	1,61
ФФС+75 мас% модифицированного клиноптилолита с 5 мас% остатками производства ТЭОС	1795	154	1,81

При наполнении клиноптилолитом максимальные прочности получаются, когда уровень наполнения составляет 50 мас%, однако модифицирование остатками производства ТЭОС вызывает рост прочности во всем диапазоне наполнения. При этом оптимальное содержание модификатора составляет 5 мас%, в то время как 75 мас% наполнение приводит к снижению прочности сжатия немодифицированного композита до 103 МПа, а 5 мас% модифицирование повышает эту величину на 50% (154 МПа).

Таблица 2. Физико-механические свойства изготовленных композиций

Состав композита	Удельный вес, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$ , МПа	Водопоглощение, %
ФФС+50 мас% немодифицированного клиноптилолита + 25 мас% графит	1427	75	2,60
ФФС+50 мас% модифицированного клиноптилолита с 3 мас% остатками производства ТЭОС + 25 мас% графит	1602	84	1,82
ФФС+50 мас% модифицированного клиноптилолита с 5 мас% остатками производства ТЭОС + 25 мас% графит	1735	94	1,78

Определенный интерес вызвало воздействие модификатора на трибологические свойства композитов. Связи с этим нами были разработаны композиты на основе клиноптилолита с

добавлением графита, чтобы получить антифрикционные материалы с низким коэффициентом трения. Физико-механические свойства изготовленных композиций, содержащих фенолформальдегидную смолу – 25 мас%, клиптоптитолита – 50мас% (немодифицированного или модифицированного) и 25 мас% графита, представлены в табл 2.

Из таблицы 2 видно, что наличие графита в композите приводит к снижению удельного веса и прочности материала с аналогичным уровнем наполнения (75 мас%) с некоторым ухудшением водопоглощения, что объясняется воздействием слоистой структуры графита на формирование материала. Влияние модификатора проявляется и в этом случае: растут удельный вес и прочность, а показатель водопоглощения уменьшается.

Экспериментальные результаты трибологических исследований представлены в таблицах 3, 4 и 5.

Таблица 3. Трибологические свойства композитов

Скорость трения, м/мин	ФФС, 50 мас% чистого клиноптитолита, 25 мас% графита		
	Температура на поверхности трения, Т°С	Коэффициент трения, f	Линейный износ, $\Delta h \cdot 10^{-3}$ мкм
0,25	45	0,27	0,93
0,38	70	0,27	1,96
0,62	72	0,14	1,26
0,87	78	0,14	1,02
1,25	100	0,12	1,40
1,88	135	0,12	3,27

Таблица 4. Трибологические свойства композитов

Скорость трения, м/мин	ФФС, 50 мас% модифицированного клиноптитолита с 3 мас% остатками производства ТЭОС, 25 мас% графита		
	Температура на поверхности трения, Т°С	Коэффициент трения, f	Линейный износ, $\Delta h \cdot 10^{-3}$ мкм
0,25	48	0,30	0,31
0,38	60	0,25	0,27
0,62	75	0,15	0,75
0,87	80	0,14	0,83
1,25	95	0,10	0,63
1,88	120	0,09	0,63

Таблица 5. Трибологические свойства композитов

Скорость трения, м/мин	ФФС, 50 мас% модифицированного клиноптитолита с 5 мас% остатками производства ТЭОС, 25 мас% графита		
	Температура на поверхности трения, Т°С	Коэффициент трения, f	Линейный износ, $\Delta h \cdot 10^{-3}$ мкм
0,25	50	0,24	0,57
0,38	60	0,13	0,34
0,62	70	0,11	0,57
0,87	70	0,08	0,42
1,25	80	0,06	0,42
1,88	100	0,05	0,57

Из таблиц 3, 4, 5 следует, что трибологические свойства композиции во многом определяются введением модификатора. В исследованном диапазоне скоростей трения, модификатор снижает развитие на поверхность трения температуры при росте скорости, что обуславливает уменьшение

коэффициента трения и в конечном счете приводит к росту износостойкости материалов. Введение модификатора в количестве 5 мас% в 3 раза снижает коэффициент трения при высоких скоростях, а износостойкость при этом увеличивается почти в 6 раз. Низкий коэффициент трения композита обусловлен наличием твердой графитовой смазки, трибологические параметры которой стимулируются примененным нами модификатором (улучшается образование пленки и др.).

Таким образом, можно заключить, что модифицирование композиционного материала остаточной жидкостью производства тетраэтоксилана вызывает рост его прочности в изученном диапазоне наполнения. Примененный модификатор также улучшает прочность и трибологические свойства композита, полученного бинарным наполнением клиноптилолита и графита. При этом снижается коэффициент трения на поверхности контактирующей пары, уменьшается температура и повышается износостойкость материала.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Гвоздев Д.В. и др.*, Пластмассы, 1980, №1, с. 28
2. *Зайцев А.Л., Осипов В.А.* Трение и износ, 2004, т. 25(6), с.548
3. *Гвенцадзе Л., Мукбანიანი О., Вардოსანიძე Ц., Гвенцადзе Д.* Керамика, 2006, 1(15), с. 24.
4. *Кноп. А., Шейб. В.* Фенольные смолы и материалы на их основе. Москва: Химия, 1983, с. 280.

### ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისის და აკრემტირებული კლინოპტილოლიტის ბაზაზე მიღებული კომპოზიტების ფიზიკურ-მექანიკური და ტრიბოლოგიური თვისებების კვლევა

დავით გვენცაძე, ელიზა მარკარაშვილი, ლია გვენცაძე, გულნარა მინდიაშვილი, ომარ მუკბანიანი  
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

შესწავლილია ტეტრაეთოქსილისილანის წარმოების ნარჩენი, თხევადი მამოდიფიცირებელი დანამატის გავლენა ფენოლ-ფორმალდეჰიდის ფისის და საქართველოს ბუნებრივი ნედლეულის – კლინოპტილოლიტის შემავსებლის ბაზაზე მიღებული კომპოზიტური მასალის ფიზიკურ-მექანიკურ და ტრიბოლოგიურ თვისებებზე. ნაჩვენებია, რომ მოდიფიკატორის 3-5%-ის (მას) დამატებით მნიშვნელოვნად იზრდება კომპოზიტის სიმტკიცე და აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას 50% შევსებისას. აღნიშნული მოდიფიკატორის გამოყენება ბინარული შევსების დროს კლინოპტილოლიტ-გრაფიტი, აუმჯობესებს კომპოზიტების სიმტკიცესა და ტრიბოლოგიურ თვისებებს, ამცირებს ხახუნს (3-ჯერ), ზრდის ცვეთამდეგობას (6-ჯერ) და შესაძნეველ ამცირებს ზედაპირზე განვითარებულ ტემპერატურას.

### INVESTIGATION OF PHYSICAL-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITES, OBTAINED ON THE BASES OF PHENOLIC RESIN AND HARD-SIZED CLINOPTILOLITE

Davit Gventsadze, Eliza Markarashvili, Lia Gventsadze, Gulnara Mindiashvili, Omar Mukbaniani  
Ivane Javakishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

Influence modifying additives as a liquid of the industrial rests of tetraethoxysilane (TES) on physical-mechanical and tribological behavior of composites on base of phenolic resin, filled by mineral raw material of Georgia - clinoptilolite was investigated. It was shown, that the modifier in quantity of 3 and 5 weight % appreciably improves strengthening properties of composites, achieving the maximal parameters at 50 weight % of filling. Application of this modifier improves also strengthening and tribological properties of the composites filled by binary filling clinoptilolite and graphite. Reducing coefficient friction constant (3 times), raising wear resistance (6 times), it is appreciable remissive the advanced temperature on a surface of friction.





ქიმიური ტექნოლოგია

განახლებადი მცენარეული რესურსების სამრეწველო გამოყენება  
II. მცენარეული წყაროების გამოყენება ენერჯის მისაღებად

ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

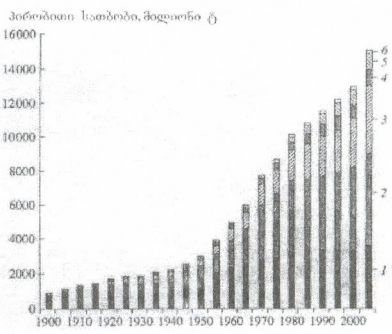
მოწინავე ქვეყნების გამოცდილების მაგალითზე ნაჩვენებია ბიომასიდან (საყოფაცხოვრებო ნარჩენები, ტოპინამბუი, რაფსი) ენერგეტიკული რესურსების – ბიოგაზის, ბიოეთანოლის და ბიოდიზელის საწვავის მიღების ეფექტურება საქართველოს პირობებში

ენერგეტიკული სექტორისთვის ერთ-ერთი გლობალური პრობლემა რესურსების გამოძებნა. ბუნებრივ სათბობო ენერგეტიკულ რესურსებს ყოფენ ორ ჯგუფად. ესენია: არაგანახლებადი და განახლებადი ალტერნატიული ენერჯის წყაროები; არაგანახლებადი რესურსებია ტრადიციული (თხევადი და აირადი ნახშირწყალბადები, ნახშირები, მაღალნარისხიანი ურანის საბადოები) და არატრადიციული რესურსები. უკანასკნელში იგულისხმება მძიმე, მაღალი სიბლანტის ნავთობები, ბუნებრივი ბიტუმი, ნახშირის საბადოების ბუნებრივი გაზი, დაბალკალორიული, მაღალი ნაცრიანობის ნახშირები, ტორფები, ურანის ღარიბი მადნები და სხვა [1].

განახლებად რესურსებში იგულისხმება პიღრო-, გეოთერმული, ზღვის მოქცევების ენერჯია, მზის, წყალბადის, ქარის, ბიომასის თერმობირთვული სინთეზის ენერჯია.

21-ე საუკუნეში მსოფლიო ენერგომომარებაში ყველაზე დიდია ნავთობის წილი, რომელიც შეადგენს 40%, ნახშირების-27%, გაზის-23%, ატომური ელექტროენერჯის-7%, პიღრო-, მზის და ქარის ენერჯია-3%. სხვადასხვა ქვეყნებში ამ სახის ენერჯიების მოხმარების წილი სხვადასხვაა.

მსოფლიოში ენერგორესურსების მოხმარების სტრუქტურა დროში მნიშვნელოვნად შეიცვალა (ნახაზი 1, [1]); ჩანს, რომ უკანასკნელ ერთ საუკუნეში ენერჯის წყაროების რაოდენობა ორიდან ექვსამდე გაიზარდა. მე-20 საუკუნეში არსებული ენერგორესურსების მოპოვების მოცულობა იზრდება, თუმცა მათ განსხვავებული წილი აქვთ საერთო ბალანსში. გაიზარდა ნახშირების წილი, შემცირდა ნავთობის წილი, მას ცვლის ბიტუმი და ნავთობისა და გაზის ახალი წყაროები. 21-ე საუკუნეში გაიზარდა ენერჯის განახლებადი წყაროების წილი, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს მცირე ენერგეტიკის განვითარებისთვის.



ნახ. 1. მეოცე საუკუნეში მსოფლიოში მოხმარებული ენერჯის განაწილება წყაროების მიხედვით (პირობითი სათბობის მილიონი ტ) [1].

1 – ნახშირი, საწვავი ფიქლები, ტორფი; 2 – ნავთობი და ნავთობბრუნეუქლები; 3 – გაზი;

4 – პიღროენერჯია; 5 – ატომური ენერჯია; 6 – ბიომასა, ქარის, გეოთერმული და სხვა სახის ენერჯია

ჩვენს ქვეყანაში შესაძლებელია განახლებადი მცენარეული რესურსების გამოყენება ბიოგაზის, ბიოეთანოლისა და ღიზელის საწვავის მისაღებად.

ნავთობის ენერჯის ალტერნატიულ წყაროდ განიხილება ნახშირი, ბუნებრივი გაზი და უკანასკნელ წლებში - ბიომასა [2], აგრეთვე მყარი საყოფაცხოვრებო ნარჩენები.

დღეისათვის მერქანი და მყარი საყოფაცხოვრებო ნარჩენები, რომლებიც მოიცავს აგრეთვე არაბიოდეგრადირებად პოლიმერულ მასალებს, მაგალითად, პოლილიფენილებს, რომელთა წარმოება 150 მილიონ ტ/წ, მნიშვნელოვანი ენერგეტიკული რესურსია, განსაკუთრებით - დიდი ქალაქებისთვის.

მსოფლიოს მოსახლეობის ნახევარი გათბობისთვის იყენებს შუას (განსაკუთრებით ბიომასა); დასავლეთის ქვეყნებში (პოლანდია, აშშ, საფრანგეთი) ტარდება ღრისძიებები საქალაქო ნარჩენებთან ენერჯის მისაღებად. აშშ-ში მუშაობს 1000-ზე მეტი ობიექტი, რომელიც სათბობად იყენებს მერქანს და რომელიც უზრუნველყოფს ელექტროენერჯით ქარხნებს და დასახლებებს. დიდ ბრიტანეთში ჩაღას და შინაური ფრინველების ჩალის საგებს წვევით ელექტროსადგურებში, რომელთა სიმძლავრე 36 მგავატს აღწევს. ვარაუდობენ, რომ 2015 წლისთვის აშშ-ში მერქნის წილი ენერგეტიკულ ბალანსში იქნება 15%.

აშშ-ში ფირმა Changing World Technologies-ში მოწოდებულია საინტერესო ტექნოლოგია ცივილიზაციის ორგანული ნარჩენების ნავთობსა და გაზში გადასამუშავებლად თერმული დეჰიდრონიზაციით. პროცესის მქ 85%-ია; ყველაზე დიდი გამოსავლიანობით (40-74%) ნავთობი მიიღება პლასტმასის, ბიომასის და ბიომასალების (საკანალიზაციო წყლები), მძიმე ნავთობპროდუქტების (ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნების ნარჩენები), ავტომობილის ნამუშევარი საბურავების და სამედიცინო მასალების (მათ შორის მავნე ნივთიერებების შემცველი) გადამამუშავებისას. ასეთი გზით მიღებული ნავთობი ღირს 8-12 დოლარი/ბარელი [3].

ბიომასა მოიცავს ცხოველური და მცენარეული წარმოშობის ნებისმიერ ნივთიერებას, რომელიც შედის როგორც ცოცხალ, ასევე არაცოცხალ ორგანიზმებში. საკვები, მერქანი, მცენარეთა და ცხოველთა ორგანული ნარჩენები - ეს ყველაფერი ბიომასის სახეობებია. ბიომასა წარმოადგენს ენერჯის დაგროვების ფორმას. მაგალითად, საკვების შემადგენელი ნახშირწყალი, ცილა, ცხიმი ადამიანის ორგანიზმს ამარაგებს ენერჯით; მერქანს ადამიანი დიდი ხანია იყენებს სათბობად.

ბიომასა ენერჯის ეკოლოგიურად სუფთა წყაროა. დღეისათვის ბიომასის გადამამუშავების პრობლემა აქტუალურია ნავთობქიმიური სინთეზისთვის ძვირფასი ნახევრად პროდუქტების მისაღებად, როგორცაა ბიოეთანოლი, სინთეზ-გაზი, ბიოდიზელის საწვავი [4]. ეს იძლევა შესაძლებლობას დაიზოგოს ნამარხი ნახშირწყალბადოვანი საწვავების საგრძნობი რაოდენობა.

ბიომასა არის CO<sub>2</sub>-ის ფოტოსინთეზით აღდგენის პროდუქტი, ამიტომ მის გამოყენებას საწვავად აქვს უპირატესობა ნავთობთან, ნახშირთან და ბუნებრივ გაზთან შედარებით. ბიოსფეროში ბიომასის შემცველობა შეადგენს 800 მილიარდ ტონას, ყოველწლიურად ხდება მისი 200 მილიარდი ტონით განახლება. მეოცე საუკუნის ბოლოს ენერგორესურსების მოხმარების სტრუქტურაში მნიშვნელოვანი ცვლილებები მოხდა - ენერგორესურსების საერთო მოხმარების ზრდის პირობებში ნავთობის მოხმარება ნაკლებად გაიზარდა (1974 წლიდან დაახლოებით 2.4-ჯერ), ვიდრე განახლებადი რესურსების მოხმარება (ამავე დროიდან 4-ჯერ), საერთოდ - ნავთობის ადგილს იკავებს ნახშირი და განახლებადი რესურსები, რომელშიც იგულისხმება ბიომასაც [5]. განახლებადი მცენარეული ნედლეული ქიმიური და სათბობის მრეწველობის მნიშვნელოვანი რესურსია.

მცენარეული განახლებადი რესურსებიდან, როგორც მყარი ასევე თხევადი ენერგომატარებლების შემცველებიდან, ნახშირწყალბადების მიღება პერსპექტიული მიმართულებაა, განსაკუთრებით ლოკალური ენერგეტიკული პრობლემების გადაჭრისათვის [6].

ბიომასის გამოყენების მაგალითებია მცენარეების: ჰევეა, რძიანა, კოპაია გამოყენება; მსგავსად ჰევესი, რომელიც ბუნებრივი კაუჩუკის მცენარეული წყაროა, არსებობს ნავთობის "შემცველი" მცენარეების ოჯახები (რძიანასებრთა, თუთისებრთა, ბამბაცისებრთა, ფაყარისებრთა, რთულყვავილოვანთა), რომლებიც შეიცავს ლატექსს. მაგალითად, ფილიპინებზე იზრდება მცენარე Euphorbia lathyris (რძიანა), რომელიც სუფთა ნავთობის შემცველია და მისი ანლაიმონოფეტული ნაყოფი - კაკალი ასანთით აღდება [4].

ვირჯინა და ადმონსაველთა მზიაში მოზარდი ორწლიანი Euphorbia lathyris სახეობის მცენარის ლატექსი შეიცავს 8-12% ნახშირწყალბადებს ტერპენების სახით [7], რომლებსაც გამოყოფენ ექსტრაქციით მშრალი მცენარედან და რომელთა გარდაქმნა შემდგომ შვიდობდა ეთილენში, პროპილენში და სხვ. ყოველ ჰექტარზე გამოსავლიანობა შეადგენს 4000 ლ, რომელიც გააორმაგეს კიდევ სელექციის მეშვეობით. ექსტრაქციის შემდგომ დაირჩიეთ ცელულოზას შემცველ მასას საწვავად იყენებენ.

ცნობილ ქართულ ბოტანიკოსს ა. მაყაშვილს თავის წიგნში - "ბოტანიკური ლექსიკონი" (1961 წ., თბილისი.: საბჭოთა საქართველო. გვ. 60, 101) შეტანილი აქვს ლათინური სახელწოდების Euphorbia lathyris შესატყვისი ქართული ტერმინი - რძიანა, ჯულაბი და აგრეთვე იგივეა აღნიშნული ნ. წუწუნავას ცნობილ გამოცემაში ("საქართველოს სამკურნალო მცენარეები". 1966. თბილისი.: განათლება. გვ. 136), უნდა

ვივარაუდობთ, რომ საქართველოშიც შეიძლება არსებობდეს აგრეთვე მსგავსი, ლატექსის მომცემი მცენარე; სასარგებლო იქნებოდა მისი მოძიება და ტექნიკური დანიშნულებით გამოყენება.

ასევე ამაზონის ტროპიკული მცენარე კოპაიბა, პარკოსანთა ჯგუფის წარმომადგენელი, 30 მ სიმაღლის და 1 მ დიამეტრის ხე; მისი მერქნის დასერვისი შედევ აგროვებენ დაახლოებით 20 ლ/სით სითხეს, რომელიც შედგენილობა ანოსოსა დიზელის საწვავთან და სატერითო ავტომანქანის დიზელში მისი შეკუმშვისას ანთება ზღბა ზრბამალურად. საერთოდ, ნათობაშემცველი მცენარეები ძირითადად ტროპიკებსა და სუბტროპიკებში იზრდება, სადაც გარემოს ტემპერატურა არის 22-25°C.

**ბიოდიზელის საწვავის მიღებისთვის პოტენციური წყაროა მერქანი და მცენარე რაფსი (შაღვი) (*Brassica oleifera biennis Metzg.*).** ბიოდიზელის სათბობის მისაღებად მერქნის გამოყენება რაციონალურია იმ ქვეყნებისთვის, სადაც დიდი რაოდენობით არის ტყის მასივები; თუმცა აღსანიშნავია, რომ აშშ-ში გამოყვანილია სწრაფად მოზარდი ალვის ხისა და ტირიფის ვიშები, რომელთა სიმაღლია მისამტი წელიწადში 5 მ-ია და რომლებიც იძლევა ჰა-ზე 15 ტ მშრალ მასას, საიდანაც შეიძლება 10 ტ თხევადი საწვავის მიღება. ბიომასაზე მომუშავე დიზელის ელექტროსადგურები ეკოლოგიურად სუფთაა, რადგანაც იქ ბალანსი CO<sub>2</sub>-ის მიმართ ნულოვანია. "ენერჯეტიკულ" პლანტაციას იძლევა მცენარე რაფსი; მას XXI საუკუნის კოლტურას უწოდებენ [8]. რაფსი ზეთის მომცემი მცენარეა. მსოფლიოში დღეისათვის მის უკავია 22-24 მილიონი ჰა ფართობი. ყოველი ჰა-დან რაფსი იძლევა 1,1 ტ ზეთს, მაშინ როცა სოია (*Glycine hispida* (Moench) Maxim.) იძლევა 0.290 ტ და მუხესუშორია (*Helianthus annuus*) – 0.6 ტ [9] ზეთს. რაფსის ზეთის, როგორც ავტომობილის საწვავის, გამოცდამ გერმანიაში "Folkswagen"-ზე დაადასტურა მისი ეკონომიურობა - ყოველ 100 კმ განარბენზე დაინარჯა 4-5 ლ რაფსის ზეთი. ყოველი ლ რაფსის ზეთი როგორც უფრო აფიათ, ვიდრე ბენზინი (1 დოლარი/ლ). გერმანიაში მოქმედებს 15 ათასამდე ზეთის ავტოგასამართი სადგურა.

რაფსის ნათესების 2/3 აზიდის ინდოეთზე, ჩინეთზე და კანადაზე; ევროპის კონტინენტზე (საფრანგეთი, დიდი ბრიტანეთი, ჩეხია, დანია, ფინეთი, პოლონეთი, გერმანია) მისი ნათესები შეადგენს 4 მილიონ/ჰა, საშუალო მოსავლიანობით 24- 26 ც/ჰა [10]. დიდ ბრიტანეთში რაფსს უკავია 1.5 მილიონი ჰა. ავსტრალიაში დიზელის საწვავის 3% შეადგენს ბიოდიზელის საწვავი. Petroleum Review-ის მონაცემებით დასავლეთ ევროპა უკვე დღეს აწარმოებს 700 ათას ტ/წ მცენარეული წარმოშობის დიზელის საწვავს; 2010 წ ეს ციფრი გაიზრდება 8.3 მილიონ ტ/წ-დე [4]. აშშ-ში ვარაუდობენ ბიოდიზელის საწვავით მიეღი დიზელის საწვავის 20%-ის ჩანაცვლებას და მის გამოყენებას ვეგებში, ქალაქის ავტობუსებში და სატვირთო ავტომობილებში. მცენარეული საწვავის წარმოებაში ჩაბმულა უდიდესი სამრეწველო კომპანია (Cargill Inc., აშშ, Lurgi AG). რუსეთის ფედერაციაში გეგმავენ წელიწადში 300 ათასი ტონა რაფსის გადამუშავებას.

რაფსის მოყვანა ეკონომიკურად რენტაბელურია, თუ მისი მოსავლიანობა შეადგენს 10 ც/ჰა. დღეისათვის ეს დონე მიწლეულია და გადაჭარბებულია – 20-30 ც/ჰა. თესლში ზეთის შემცველობა 45-50%-ია, შედარებისთვის შევინიშნავთ, რომ მუხესუშორის თესლში ზეთის შემცველობა 57%-ია. თხევადი CO<sub>2</sub>-ით ზეთის ექსტრაქციის შემდეგ დარჩენილი კოპტორი (50-60%) ცხოველების მაღალნარისიანი საცვლად რადგანაც ის 65% ცილას, 3% ცხიმს, 23% ნახშირწყალს და 8% ბოჭკოს შეიცავს [7, გვ. 202]. მეცხოველობაში რაფსი გამოიყენება მუვანე მასის სახითაც.

რაფსი აუმჯობესებს ნიადაგის თვისებებს და წარმატებულია მისი თესლბრუნვაში ჩართვა. რაფსი ერთწლიანი მცენარეა, დეროს სიმაღლე 1.5 მ-დეა. მის მაღალმოსავლიან, საშემოდგომო სახეობას თესვენ სექტემბერში, მარცვალი მწიფდება ივნისის თვეში, საგაზაფხულო რაფსს თესვენ მარტში და ყვავილობს აგვისტოს თვეში.

საქართველოში რაფსის ნათესებზე დაკვირვებას აწარმოებენ მიწათმოქმედების სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის სარიოტლოგის საცდელ სადგურში და მარტყოფის მეცხოველეობის მუერნობაში [11]; რაფსი აგრეთვე გაზაფხულის პირველი ღალის მომცემი თაფლოვანი მცენარეა. რაფსის ნათესები იძლევა ფუტკრის ოჯახისთვის ნექტარს და ყვავილის მტვერს.

რაფსი არის საუკეთესო ზეთოვანი, საკვები და თაფლოვანი მცენარე; ვვარაუდობთ, რომ ჩვენშიც არსებობს რაფსის ზეთის დიზელის საწვავად გამოყენებისთვის დიდი პერსპექტივა.

**ბიოგაზი.** განასხვავადი ნედლეულიდან სათბობის მიღების უფრო ძველი მიმართულება ბიოგაზის მიღება; ის გულისხმობს საყოფაცხოვრებო ნარჩენების, მეფრინველეობის და მეცხოველეობის ნარჩენების გადამუშავებას, რომლის შედეგადაც მიიღება ბიოგაზი; ბიოგაზის შედგენილობაა: CH<sub>4</sub> ~80-20% მოც., CO<sub>2</sub> ~20-40%, H<sub>2</sub> ~ 1%, მინარევები: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>. ბიოგაზის მიღებას საფუძვლად უდევს მეთანური დედილი. ეს პროცესი არის ორგანული ნარჩენების საწვავად გარდაქმნის ყველაზე ეფექტური ანაერობული ბიოლოგიური კონვერსია; მისი უპირატესობებია ტექნოლოგიური სიმარტივე და ეკონომიურობა. მიკროორგანიზმების კულტურებთან შერეული ნახშირწყლების სრული დაშლისას და CH<sub>4</sub>-ის წარმოქმნისას გაზში შენარჩუნებულია იმ ენერგიის 85%, რაც შეიძლება მიგველო სუბსტრატის სრული წვისას.



მეთანოგენური ბაქტერიები სხვა ბაქტერიებთან ერთად მეთანად გარდაქმნის სოფლის მეურნეობის და კვების მრეწველობის ნარჩენებს (ლაქტატი), ჩალას, ბამბის, სელის, ქსოვილების, ხის გადამამუშავებელი მრეწველობის ნარჩენებს, ასუფთავებს კომუნალურ ჩამრეცხ წყლებს, გარდაქმნის ტორფს ბიოგაზში და სხვა.

ბიოგაზის შემადგენელ ნარეგს  $CO_2$ -ს აცილებენ პოლიმერული მემბრანული კონტაქტორებით [ა.ვ. ტომიანის სახ. მოსკოვის ნავთობქიმიური სინთეზის ინსტიტუტი, 2005]; პოლიმერულ მემბრანაში  $CO_2$  გადის, იქ ქიმიური ან ფიზიკური აბსორბენტით შთანთქმება და აბსორბენტთან ერთად მემბრანის გარეთ გამოდის. ნახშირბადის 80-90% ბიოგაზის სახით მოცილების შემდეგ ბიომასიდან რჩება მაღალეფექტური ფოსფორშემცველი მინერალური სასუქი.

აშშ-ში ბიოგაზს უჭირავს ბიოსაწვავებში მეორე ადგილი. იქ ყველა საჭირო ადგილას მოქმედებს მყარი ნარჩენების ბიოგაზში უსუნოების და მისი შემდგომი ენერგეტიკული უტილიზაციის სისტემა. გერმანიაში ბიოგაზზე მიღის ენერგეტიკის 15%. ევროპის ქვეყნებში ფუნქციონირებს 800-დე ბიოენერგეტიკული კომპლექსი; 2010 წლისთვის ევროკავშირის ქვეყნებში ბიომეთანის გამოყენებით მიღებული იქნება 15 მილიონი ტ ნავთობის ექვივალენტი ენერჯია. ბიოგაზის მრეწველობაში მსოფლიო ლიდერია ჩინეთი, რომელიც ეწევა ბიოგაზის და მასზე მომუშავე ძრავების ექსპორტს.

საქართველოში ბიოგაზის მიღების სისტემების ფართო მასშტაბით დანერგვა შეამსუბუქებდა ენერგეტიკულ სარგებს.

ბიოეთანოლი. ბიომასა წყარო არა მარტო ბიოგაზის მისაღებად, არამედ საწვავის სხვა სახეობის-ეთილის სპირტის ( $C_2H_5OH$ ) მისაღებად [12,13]. ბიომასის ეთანოლში გარდაქმნა მდგომარეობს შემდეგში: ჯერ ლიგნოცელულოზურ ბიომასას ფერმენტაციით გარდაქმნა შაქრებად (გლუკოზა, ქსილოზა), რომელიც შემდეგ მიკრობიოლოგიური პროცესებით იძლევა ეთილის სპირტს,  $CO_2$ ; გარდა ეთილის სპირტისა მიიღება ზუთილის, იზობარბილის სპირტები, ფენოლი და სხვ. ნივთიერებები. ფერმენტაციის პროცესს აფერხებს წარმოქმნილი სპირტი. სპირტის 5-8% შემცველობისას დღეისათვის ცნობილია მიკროორგანიზმებიდან ვერცერთი ვერ მუშაობს; მიკროორგანიზმებზე მაინვიბირებელი მოქმედება ბუთანოლის თანაობისას უკვე მისი 1% შემცველობისას იწყება. ამიტომ სარეაქციო მასიდან მუდმივადაა საჭირო სპირტის მოცილება, რასაც ტრადიციულად აღწევდნენ გამოხდით (რექტიფიკაციით); მაგრამ ეს ძალზედ აძვირებს პროდუქტს. გაცილებით იაფა სპირტის მიმართ სელექციური ე.წ. პერვაპორაციული მემბრანების გამოყენება [14], რომელიც მეშვეობით სპირტს აცილებენ ე.წ. პერვაპორაციული მემბრანების ბიორეაქტორის რეჟიმში. მაგალითად, ნანოფორიანი, ჰიდროფობური, პოლიმერული მინის- პოლიტრიმეთილსილილპროპილის და პოლიდიმეთილსილილმეთილენის გამოყენებით შესაძლებელია ეთანოლის კონცენტრირება ერთ საფეხურად 6-დან 54%-დე და ბუთანოლის- 1-დან 48%-დე [რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ნავთობქიმიური სინთეზის ინსტიტუტი, 2005].

26%-დე ეთილის სპირტს უმატებენ ბენზინს და 3%-დე - დიზელის სათბობს; ამ ნარეგებს იყენებენ ავტომობილებში საწვავად ძრავის გადაკეთების გარეშე; საჭიროების შემთხვევაში შეიძლება ავტომობილების ძრავის გადაკეთება სუფთა სპირტზე მუშაობისთვის. ეთილის სპირტის თანდასწრებით იზრდება საწვავის ოქტანური რიცხვი.

ბიომასა ნედლეულია სხვადასხვა სახის საწვავის მისაღებად-საავტომობილოდან საავიაციომდე. აღმოჩნდა, რომ ეთანოლი სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით შეიძლება გარდაქმნას იზოგაზოლების ალკანებად (ე.ი. ძრავის საწვავის მაღალექტანურ კომპონენტებად), ასევე კატალიზატორისაგან დამოკიდებულებით - არაგანტოტელ ნახშირწყალბადებად (ნავთის იმიტაციად). ეთილის სპირტის ძრავის საწვავად (ბენზინად) გარდაქმნის პროცესის მქმ მაღალად და 85% შეადგენს; ამ პროცესისთვის მისაღება 20%-დე წყლის შემცველი სპირტიც. თვლიან, რომ 2010 წლისთვის მსოფლიოში სათბობის 7% “შწვანე” იქნება.

მსოფლიოში ყველაზე დიდი რაოდენობით ეთილის სპირტს აწარმოებს აშშ და ბრაზილია (თითოეული 13 მილიარდ ლ/წ მეტში). ბრაზილიაში სპირტს ლებულოზე ფერმენტაციით ლერწმის შაქრიდან, სორგოსა (Sorghum spec.) და მანიოკისაგან (Manihot esculenta); უკანასკნელი ორის მარცვლებსა და ბოლქვებში სასაშემლის შემცველობა შესაბამისად 60-77 და 22-31% ტოლია, რაც აღემატება კარტოფილში (12-22%), ხორბალსა და სიმინდში სასაშემლის შემცველობას (55-72%) [7, გვ. 204]. აშშ-ში საწვავად გამოსაყენებელი ეთილის სპირტს ლებულოზე სიმინდიდან, ავსტრალიაში კი, სადაც აგრეთვე დიდი ყურადღება ექცევა ბიომასის გამოყენებას, მანიოკიდან. საერთოდ დღეისათვის ეთანოლის 95% ლებულოზე მცენარეული ნედლეულიდან. 1 ტ ეთანოლის მიღებას ჰჭირდება 3,2 ტ ხორბალი.

როგორც უკვე აღინიშნა, ნახშირწყლები (შაქრიანი, სასაშემლი და სხვ.) ფერმენტაციით შეიძლება სპირტში გარდაქმნას. ამ პროცესის გამოყენების შემთხვევაში გარკვეული რეგონისთვის უმნიშვნელოვანესია შესაბამისი მცენარეული ნედლეულის გამოძებნა. მაგალითად, ტოპინამბოზი (Helianthus tuberosus), მიწავეშლა, ბოლქვები აგროებს ინულინებს-ნახშირწყლებს (ფრუქტანებს) შედარებით დაბალი (<100



პოლიმერიზაციის ხარისხით. თანაც ეს მცენარე შესანიშნავად ხარობს სხვა მცენარეებისთვის სრულიად გამოუსადეგარ და უფარვის ნიადაგებში; იძლევა 250 ც/ჰა მოსავალს, საიდანაც მიიღება 2500 ლ სპირტი მიიღება ან 8140 მ3 ბიოგაზი, რაც 10%-ით მეტია, ვიდრე სიმინდის სილოსისაგან მიღებული ბიოგაზის მოცულობა.

ტოპინამბური მზესუმზისებრთა სახეობას მიეკუთვნება. იზრდება 2-3 მ სიმაღლის, იკეთებს ტუბერებს მასით 400-500 გ, რომელიც შეიცავს 78% წყალს, 20%-დე ნახშირწყლებს (ამთიან 40% მოდის ინულინებზე), 2.4% ცილას, 0.4% ცხიმს, 1.6% ბალასტურ ნივთიერებებს, აგრეთვე A და C ვიტამინებს, Ca, Fe და Na; მიწისზედა ნაწილში არის ზეთის შემცველი მზესუმზირასნაირი ყვავილელი, ამიტომ მცენარის მწვანე მასა საუკეთესო საკვებია ცხოველების და ფრინველებისთვის. არის ყინვა- და გვალვამძლე მცენარე.

ოციოდე წლის წინ მიღებულია ტოპინ-მზესუმზირა – მიწაგაშლასა და მზესუმზირას პიბრიდი; ის არის საუკეთესო ფოტომელიორანტი და გამოირჩევა აგრეთვე საუკეთესო ფოტოსინთეზური აქტიურობით – ერთ ჰა-ზე ნათესი მცენარე სავეგეტაციო პერიოდში იძენივე ფანბაღს იძლევა, რამდენსაც 1 ჰა მუხის ტყე. მიწის საკეთილეს ვრთხელ დათესილი 10-15 ფ იზრდება და იძლევა მოსავალს [15]. XX საუკუნის 90-იან წლებში საქართველოს აგარულ უნივერსიტეტში მიმდინარეობდა მუშაობა ამ კულტურის აგროტექნიკაზე.

ტოპინამბური წარმატებით შეიძლება გამოყენებული იქნეს ჩვენში, როგორც ბიოეთანოლის და საწვავის მიღების წყარო.

ამგვარად, ეკონომიკურად ძლიერი ქვეყნების გამოცდილების მაგალითზე შეიძლება ვივარაუდოდ, რომ საქართველოს მცენარეული რესურსები (რაცაა ანუ შალვი და ტოპინამბური) და საყოფაცხოვრებო ნარჩენები, შეიძლება წარმატებით გამოვიყენოთ ენერგეტიკული რესურსების – ბიოგაზის, ბიოეთანოლის და ბიოდიზელის მისაღებად.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лавров Н.П. Вестник Российской Академии наук, 2006, т. 76, № 5, с. 398.
2. Allen J.P., Feher G., Yeates T.O., et al. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1987, v. 84, p. 5730-5734.
3. Lemley B. Anything into oil. Discover, 2003, v. 24, No 5.
4. Голыцин М.В., Голыцин А.М., Прошина Н.М. Альтернативные энергоносители. Москва: «Наука», 2004. с. 159.
5. Wassermel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, p. 491.
6. Nartini N., Schell J. (Eds.) Plant Oils as Fuels. Present State of Science and Future Development. Berlin: Springer, 1998, p. 276.
7. Rohstoffpflanzen der Erde. Autorenkollektiv unter Leitung von Prof. Dr. Gunther Natho. Leipzig-Berlin.: Urania, 1986, s. 226.
8. Левин И.Ф. Папс – культура XXI века. Казань: «Экспресс-плюс», 2005. с. 186.
9. Энциклопедический словарь юного земледельца. Москва: «Педагогика», 1983, с. 367.
10. Чопенко В. Папсовый «двигатель». Международный общественно-политический еженедельник «Зеркало недели», 2004, 11-17 сентября.
11. ჩემი მამული. საქართველოს მემამულეთა გაზეთი. 2007, № 4, გვ.10; 1996, №7, გვ.8.
12. Zanin G.M., Santaha C.C. et al. Appl. Biochem. Biotechnol., 2001, v. 84-86, p. 1147.
13. Фримантл М. Химия в действии. Москва: «Мир», 1991, т. 1, гл. 5, с. 206.
14. Шарикова Т.Г., Андриухова М.В., Комарова Л.Ф., Оскорбин Н.М. Журнал прикладной химии, 1998, т. 71, № 10, с. 1612.
15. ჩემი მამული. საქართველოს მემამულეთა გაზეთი. 1992, № 9, გვ. 6; 1998, № 5, გვ. 8; 1998, № 9, გვ. 10.

### INDUSTRIAL APPLICATION OF RENEWABLE VEGETABLE RAW MATERIALS II. USE OF VEGETABLE RAW MATERIALS FOR ENERGY PRODUCTION

Tsiuri Ramishvili, Vladimer Tsitsishvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

By experience of progressive countries effectiveness of biomass (wastes, topinambur, raps) for production of energy sources – biogas, bioethanol, and biodiesel fuel in Georgia has been shown.

### ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Ц.М.Рамিশвили, В.Г.Цицишвили  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

#### РЕЗЮМЕ

На примерах опыта передовых стран показана эффективность применения биомассы (бытовые отходы, топинамбур, рапс) для получения в Грузии энергетических ресурсов – биогаза, биоэтанола и биодизельного топлива.



## ქიმიური ტექნოლოგია

## თბილისის თბონერგეტიკული მოწყობილობის საიმედოობის და ეფექტურობის ამაღლება ინჰიბიტორების გამოყენებით

ნელი ყალბეგაშვილი, გულნარა ბალარაშვილი, დალი იოსელიანი  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

თბონერგეტიკული მოწყობილობის და მათი ექსპლუატაციის საიმედოობის ამაღლების მრავალი მეთოდი არსებობს, მაგრამ კონდენსატორების, ორთქლენერგატორების და განსაკუთრებით, ორთქლზე მიმუშავებულ ტურბინების გამძინარე ნაწილების ოპტიმიზაციის პროცესი, დღესაც მეტად აქტუალურია [1].

ერთ-ერთ მთავარ პრობლემას, რომელსაც ადვილი აქვს თანამედროვე თბონერგეტიკული დანადგარების ექსპლუატაციისას, წარმოადგენს მეტალთა კოროზია. აღნიშნული დანადგარების დეტალები და კვანძები, როგორც წესი, მუშაობენ ხისტ პირობებში და მათი მასალები განიცდიან კავიტაციურ, კოროზიულ და ეროზიულ ცვეთას. კოროზიულ-ეროზიული ცვეთა ხდება მეტალზე წყლის ან ტენიანი ორთქლის გასწვრივი გადინებისას.

უკრიტიკული წნევის ენერგობლოკების მუშაობის ეფექტურობის შემცირების და მათი დაზიანების მიზეზი შეიძლება იყოს აგრეთვე მოწყობილობების შიდა ზედაპირებზე და ტურბინის გამძინარე ნაწილში დანალექების და მინადლების გაჩენა. ჩვენს მიერ ჩატარებული იქნა ტურბინის ფრთებიდან აღებული დანალექების სრული ქიმიური ანალიზი, რომლის მიხედვით მინადლების შემადგენლობა იყო შემდეგი: (Ca+Mg) – 5 5,7%, Cu – 3,2 6,8, Fe – 3,8 11,7%, Si – 73 85%.

ტურბინის გამძინარე ნაწილში მარილებისა და კოროზიის პროდუქტების გამოლევა იწვევს ტურბინის მარეგულირებელ საფეხურში წნევის გაზრდას, მაღალი წნევის ცილინდრის ლითონის კოროზიას და ტურბინის სიმძლავრის შემცირებას. ორთქლისა და წყლის ტრაქტში მარილებისა და კოროზიის პროდუქტების გამოლევა აუარესებს თბოგადცემის პროცესს და ზრდის ტრაქტის ჰიდრავლიკურ წინაღობას. ეს კი იწვევს ელექტრული ენერგიისა და საბოთის გადახარჯვას. დანალექები შეიძლება წარმოიქმნას აგრეთვე ორთქლის ტურბინის კონდენსატორში.

ზემოთ აღნიშნულ მივლენების თავიდან აცილების თვალსაზრისით ერთ-ერთ პერსპექტიულ მეთოდს წარმოადგენს ინჰიბიტორების (მიკრო დანამატების) გამოყენება, რაც გამოირიცხავს მოწყობილობის შეცვლასთან ან რემონტთან დაკავშირებულ გაწირვებს.

უშიშვნელოვანეს ინჰიბიტორებს წარმოადგენენ ამინები, რომელთა გამოყენების შესახებ დღეისათვის მრავალი ექსპერიმენტული და თეორიული მასალა დაგროვილი [2]. ცნობილია, რომ ამიაკი, მორფოლინი და ციკლოპექსილამინი მეტალებს იცავენ მხოლოდ CO<sub>2</sub>-საგან, ხოლო აფსკარომოქმენელი ამინები მთლიანად იცავენ კონდენსატის სისტემას ნახშირორგანული და ჟანგბადური კოროზიისაგან. აფსკარომოქმენელ ამინს მიეკუთვნება ოქტადეცილამინი, რომელიც ჩვეულებრივ, შეიცავს მეორეულ და მესამეულ ამინებსაც; დიოქტადეცილამინს (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>NH და ტრიოქტადეცილამინს (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>3</sub>N, რომლებიც დამცავ ფენას ქმნიან 5-205°C, ეფექტურები არიან pH=4,0-8,6 დროს. თუ pH>8,6, მაშინ ამინური ფენა იწყებს დაშლას, ამიტომ არასასურველია ორთქლში მათი დიდი რაოდენობით არსებობა [3]. აფსკის დამცველი უზარიალობა განპირობებულია მეტალის ზედაპირზე მონომოლეკულური შრის სახით აღსორბირებული ფენის წარმოქმნით.

მეორეული და მესამეული ამინები ნაკლებ ეფექტურები არიან. ოქტადეცილამინს აქვს უნარი აღსორბირდეს მეტალის ზედაპირზე მათი სისუფთავის მიუხედავად მონომოლეკულური აფსკის სახით; ასეთი აფსკი განსაზღვრული კონცენტრაციით, მნიშვნელოვნად იცავს მეტალს კოროზიულ-ეროზიული ცვეთისაგან. მეცნიერების მიერ გამოცდილულ იქნა ოქტადეცილამინის ტოქსიურობა [4] და დადგენილია, რომ ის არატოქსიკური ნეოთიკეპია.

თბილისის თბონერგეტიკული მოწყობილობების გამონალექებისაგან და კოროზიისაგან დაცვის მიზნით ლაბორატორიულ პირობებში ცდები ჩატარებული იქნა კონტურში, რომელიც შედგება ტუმბოსაგან, თერმოსტატისაგან, მკეპავი წყლის ბაქისაგან და კონტინერისაგან ნიმუშებისათვის. ნიმუშები დამზადებული იყო ფ3 და ფ20, თითბერისაგან და ლეგირებული ფოლადისაგან 12X1Mფ და 12X2Mფ. კონტურში წყლის ტემპერატურა 100°C შეადგენდა. წყლის დანამატების სახით გამოყენებული იყო მორფოლინი, პიპერიდინი, ჰიდრაზინი, ამიაკი, ოქტადეცილამინი და ოქსითილენდიფოსფორმეკვა. ფოლადი-3 (ფ3), ფოლადი-20 (ფ20) და თითბერის ნიმუშების ფორმა იყო რგოლისებური, ზომებით: D=32მმ; d=8მმ, ხოლო ფირფიტების ფორმის ლეგირებული ფოლადის ნიმუშების ზომა 50X20X1 მმ, საცირკულაციო წყლის საერთო სიხისტზე შეადგენდა 7 მგ/ქმ<sup>2</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ის კონცენტრაცია – 16 მგ/ლ<sup>-1</sup>. ცდის შედეგები ფასდებოდა ერთის მხრივ საცირკულაციო წყალში, ხოლო მეორე მხრივ ნიმუშების 5%-იანი მარილმყავით

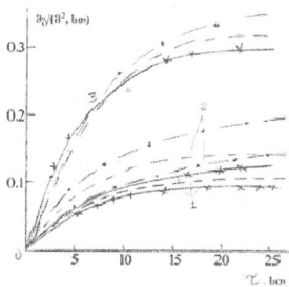


დამუშავების შემდეგ მიღებულ ხსნარში სიხისტის და  $\text{SiO}_2$ -ის კონცენტრაციის განსაზღვრით. ცდის ხანგრძლივობა შეადგენდა 240 სთ. საცირკულაციო წყლის წყალბადური მაჩვენებელი იცვლებოდა 8,0-დან 9,0-მდე. დანამატები მიეწოდებოდა იმ რაოდენობით, რომ კონტურში საცირკულაციო წყალში ყოფილიყო სასურველი წყალბადური მაჩვენებელი.

კოროზიაზე გამოსადეგი ნიმუშების მომზადებას ვახდენდით შემდეგი თანმიმდევრობით: მექანიკური დამუშავება და დანომრვა, გახეხვა ქაღალდის სახეხით, ცხიმის მოცილება აცეტონით და გარეცხვა თბილი წყლით. ამის შემდეგ ფოლადის ნიმუშებს ვათავსებდით 5%-იან მარილმჟავას ხსნარში, თითბერის ნიმუშებს – 5%-იან გოგირდმჟავას ხსნარში. მჟავიდან ამოღების შემდეგ ნიმუშებს ვრეცხავდით დისტილაციით, ეთილის სპირტით, შემდეგ ვამშრალავდით ფილტრის ქაღალდით და ვათავსებდით ექსიკატორში 20-24 სთ. ბოლოს ნიმუშები ვწონდით.

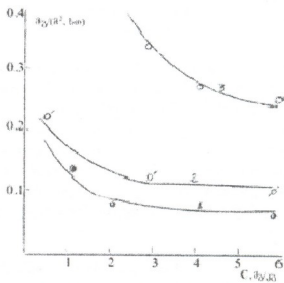
ზემოთ ჩამოთვლილი პროცედურების შემდეგ ნიმუშები შეგვქონდა საექსპლუატაციო კონტურის კონტეინერში. ექსპერიმენტის თითოეული ციკლის დამოკიდებულების შემდეგ ნიმუშებს ვამუშავებდით იგივე თანმიმდევრობით და ბოლოს მათ ხელმოვრდ ვწონდით ანალიზურ სასწორზე. მეტალის მასის დანაკარგი საშუალებას გვაძლევდა გამოვვეთვალა კოროზიის სიჩქარე.

მჟავას ხსნარში, გარდა საექსპერიმენტო ნიმუშებისა, თავსდებოდა საკონტროლო ნიმუშებიც. მათი მასის დანაკარგი შეადგენდა 0,0001-დან 0,0002 გ-მდე კოროზიის პროცესში კი იკარგებოდა 0,0025-დან 0,005 გ-მდე. ამრიგად, დამუშავების გამო დანაკარგი შეადგენდა 8%-ს, რაც დასაშვებად ითვლება [2].



ნახ. 1. მიკროდანამატების თანაობისას გამოკლევის სიჩქარის დამოკიდებულება დროისაგან  
 — ოქსითილენდიფოსფორმჟავა,  
 — ოქტადეცილამინი.

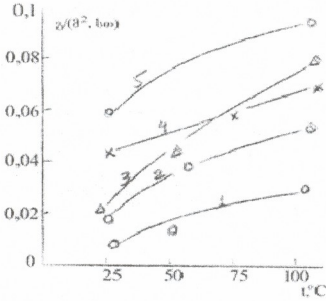
1 — თითბერი; 2 — ფოლადი 20; 3 — ფოლადი 3.



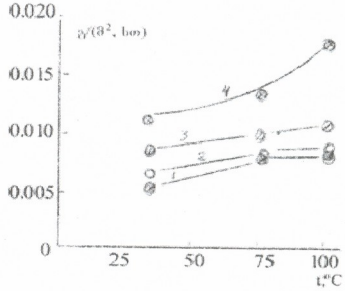
ნახ. 2. გამოკლევის სიჩქარის დამოკიდებულება ოქსითილენდიფოსფორმჟავას კონცენტრაციისაგან 24სთ 100.

ჩატარებულმა ლაბორატორიულმა გამოკვლევებმა აჩვენეს, რომ ყველაზე საუკეთესო ინჰიბიტორს (მორფოლინს, პიპერიდინს, პიდრაზინს, ამიაკს, ოქტადეცილამინს და ოქსითილენდიფოსფორმჟავას შორის), წარმოადგენს ოქსითილენდიფოსფორმჟავა (ნახ. 1). მას რამდენაღმე ჩამორჩება ოქტადეცილამინი. პიდრაზინსა და ამიაკთან შედარებით ოქსითილენდიფოსფორმჟავა და ოქტადეცილამინი 20%-ით, ხოლო ნიტრალურ (დანამატების გარეშე) არესთან შედარებით ~50%-ით ამცირებენ გამოკლევის პროცესს ფოლადი-20-ის ზედაპირზე. როგორც ჩატარებულმა საშუალებმა აჩვენეს ოქსითილენდიფოსფორმჟავას ოპტიმალურ კონცენტრაციას, რომლის დროსაც გამოიქვეა მინიმალურა წარმოადგენს 5მგ/კვ (ნახ. 2).

მიკროდანამატების თანაობისას მეტალების კოროზიის შესწავლის მიზნით ჩატარებულმა ლაბორატორიულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ კოროზიის სიჩქარე დამოკიდებულია თვით მეტალზე, ტემპერატურაზე, ინჰიბიტორზე და ამ უკანასკნელის კონცენტრაციაზე. ნახაზზე 3 წარმოდგენილია ფ20 კოროზიის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან მიკროდანამატების თანაობისას და მათ გარეშე. გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ როგორც მოსალოდნელი იყო, ტემპერატურის გაზრდით იზრდება მეტალის კოროზიის სიჩქარე. ფ20-ის კოროზიის ფარდობითი ცვლილება (შემცირება) ოქსითილენდიფოსფორმჟავას დამატებისას 50%-ს შეადგენს, ხოლო ოქტადეცილამინის დამატებისას – 70,5%-ს. თითბერის კოროზიის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან მიკროდანამატების თანაობისას და მათ გარეშე მოცემულია ნახაზზე 4.



ნახ. 3. ფოლადი 20 კოროზიის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან მიკროდამატების თანაობისა და მათ გარეშე: 1 - ოქტადეცილამინი 5 მგ/ლ; 2 - ოქსითილენდიფოსფორმეჟა, 5მგ/ლ, 3 - ამიაკი, pH=9,0, 4 - ჰიდრაზინი pH=9,0, 5 - მიკროდამატების გარეშე



ნახ. 4. თითბერის კოროზიის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან მიკროდამატების თანაობისა და მათ გარეშე: 1 - ოქტადეცილამინი; 2 - პიპერიდინი, 3 - ამიაკი, 4 - მორფოლინი.

როგორც ნახაზიდან 4 ჩანს, ოქტადეცილამინის თითქმის არ ჩამოუვარდება პიპერიდინი, მაგრამ უნდა აღინიშნოს, რომ პიპერიდინი მომწამვლელი ნივთიერებაა და დამახასიათებელი მკვეთრი სუნი აქვს, ამდენად, ექსპლუატაციურად მეტად არამოსახერხებელია.

ჩატარებულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ყველაზე საუკეთესო მიკროდამატს კოროზიის შესამცირებლად წარმოადგენს ოქტადეცილამინი, ხოლო გამოკვლევების შესამცირებლად - ოქსითილენდიფოსფორმეჟა. ამდენად, იმისათვის, რომ წყალბოთლის ტრაქტი დაცული იყოს როგორც კოროზიის, ისე გამოლექვის პროცესებისაგან, მიზანშეწონილად მიგვაჩნია ოქტადეცილამინის (5 მგ/კგ) და ოქსითილენდიფოსფორმეჟას (2 მგ/კგ) ერთობლივი დამატება მიკროდამატების სახით.

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *Чербецкий Н.С.* Повреждения лопаток паровых турбин//Энергохозяйство за рубежом, 1983, №1, с. 10-12.
2. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии, М, Химия, 1977, с. 350.
3. *D. Bass, G.G. Sindery.* "Corrosion technology", vol. 4, №7, pp. 230-234, 1967.
4. *Kahler H.J., Brown J.K.* "Combustion", 1954, vol. 25, №1, pp. 21-24.

**INCREASE OF EFFICIENCY AND RELIABILITY OF THERMAL POWER FACILITIES OF TBILISI SDPP BY USE OF INHIBITORS**

Neli Kalabegashvili, Gulnara Balarjishvili, Dali Ioseliani  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

**SUMMARY**

In order to increase the reliability and efficiency of thermal power facilities of Tbilisi SDPP (steam generator, turbine, and condenser), the results of carried out laboratory analysis show that addition of octadecylamine (5 mg/kg) and oxyethylidenediphosphonic acid (2 mg/kg) as microadditions in the water-steam path significantly reduces the corrosion of power facilities and precipitation on their surfaces.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И НАДЕЖНОСТИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ТБИЛГРЭС ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ**

Н.Г.Калабегашвили, Г.И.Баларджишвили, Д.К.Иоселиани  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

**РЕЗЮМЕ**

С целью повышения надежности и эффективности теплоэнергетического оборудования ТбилГРЭС (паровой генератор, турбина, конденсатор), в результате проведенного лабораторного исследования было установлено, что добавление октадециламина (5 мг/кг) и оксэтилендифосфорной кислоты (2 мг/кг) в виде микродобавок в водно-паровой тракт, существенно уменьшает коррозию энергетического оборудования и выпадение осадков на его поверхности.



**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**ОТБЕЛИВАНИЕ ХЛОПКОВЫХ ЛИПИДОВ ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ АДСОРБЕНТАМИ**

М.Г.Сирадзе, И.Б.Гоксадзе, И.Г.Бердзенишвили  
*Грузинский технический университет*

В настоящее время на отечественных предприятиях для отбеливания хлопкового, соевого, льняного и других масел используется активированный асканит Озургетского активационного завода. Однако, многократный опыт масложировых предприятий свидетельствовал о том, что отбеливание хлопковых масел асканитом было малоэффективно.

С целью повышения цветности хлопковых липидов мы испытали для отбеливания образцы природных и синтетических сорбентов (бентониты и цеолиты).

Образцы бентонитов, полученные в камеральных условиях, содержали следующие окиси металлов: SiO<sub>2</sub> – 67,6%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,67%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,37%; CaO – 2,4%; MgO – 1,75%. Содержание свободной кислоты – 0,1%, pH водной суспензии – 3,22.

Гранулометрический состав приведен в таблице 1

Таблица 1. Гранулометрический состав природных бентонитов

Размер сита, микрон	400	315	200	160	100	63	50	<50
Остаток на сите, %	0,5	0,8	1,0	2,0	6,7	60,0	22,5	7,1

Была исследована сорбционная способность природных и синтетических (цеолиты) сорбентов. Для сравнения использовали также асканит и активированный уголь марки „А”.

В исследованиях по отбеливанию использовано нейтрализованное хлопковое масло. Отбелку проводили по общепринятой методике при 90°C в течение 20-30 мин [1]. После этого масло при 70°C отфильтровывали от отбелочной глины и определялся цвет на цветомере „Ловибонд” [2]. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты отбелки при температуре 90°C

Значения уровня цветности	Нейтрализованное масло до отбелки	Вид сорбента и количество, % к массе масла							
		активированный уголь		асканит		бентониты		цеолиты	
		0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Единицы цветности:									
красных	21	14	13	18	16,5	11,0	9,5	12,5	11,0
желтых	125	35	35	105	105	35	3,5	35	35
красных	27	-	15	-	22,5	-	15	-	17,0
желтых	125	-	40	-	105	-	35	-	40
красных	13	8	6	12,5	10,0	7,0	5,5	8,0	7,5
желтых	50	35	35	40	40	35	35	35	35

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что по эффективности отбеливания природные бентониты и синтетические цеолиты находятся практически на уровне действия активированного угля. При этом достаточен расход их в количестве 0,5% от массы масла для достижения стандартного цвета как в красных, так и в желтых единицах цвета. Эффективность действия асканита значительно ниже: даже при расходе в 1% не достигается стандартный цвет хлопкового масла, при этом в значительном количестве сохраняются пигменты в масле, обуславливающие 105 желтых единиц. Отбеливающая способность асканита почти в 1,5 раза ниже по сравнению с действием природных и синтетических сорбентов.

В работе изучено влияние природы адсорбентов на удаление пигментов группы хлорофилла. По результатам следует, что природные и синтетические бентониты проявляют значительную

селективность к пигментам группы хлорофилла, особенно ярко проявляет это действие синтетический сорбент (таблица 3).

Таблица 3. Селективность выведения хлорофиллов

Наименование опыта	Групповой состав, % ( $\times 10^{-4}$ )				Сумма, % ( $\times 10^{-4}$ )
	X <sub>a</sub>	X <sub>b</sub>	Ф <sub>a</sub>	Ф <sub>ab</sub>	
Масло нейтрализованное	0,5	1,6	7,5	3,4	13,0
Масло отбеленное: асканитом	-	1,5	3,9	2,4	7,8
природным бентонитом	-	0,1	1,3	1,7	3,1
синтетическим сорбентом	0,4	1,8	0,3	-	2,5

Результаты исследований, приведенные в таблице 3, свидетельствуют о том, что оба испытанных сорбента (природные бентониты и цеолиты) характеризуются повышенной сорбционной способностью по отношению к феофитинам по сравнению с асканитом.

Аналогичные исследования по повышению цветности хлопковых липидов отечественными и импортными адсорбентами проводились в работе М. Сирадзе и других авторов [3].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности (Под редакцией Сергеева А.Г. и Ржехина В.П. – Ленинград, ВНИИЖ, 1964, т. III, с. 41-45.
2. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности (Под редакцией Сергеева А.Г. и Ржехина В.П. – Ленинград, ВНИИЖ, 1967, т. I, кн. 1, с. 386.
3. М. Сирадзе, Х. Дидიძე, М. Бекаури, И. Гогсадзе и др. Повышение цветности хлопковых липидов отечественными и импортными адсорбентами. Хим. ж. Грузии, 2006, 3(6), с. 331-334

ბაზის ლიპიდების გათეთრება ბუნებრივი და სინთეზური აღსორბენტებით

მანანა სირაძე, ირმა გოქსაძე, ირინა ბერძენიშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

გამოვლენილია სინთეზური და ბუნებრივი (ბენტონიტები, ცეოლიტები) სორბენტების გათეთრების მაღალი უნარი. დადგენილია, რომ სინთეზური და ბუნებრივი აღსორბენტები უფრო ძლიერ აქტივობას ამჟღავნებენ პიგმენტების ვკვსუის - ქლოროფილების მიმართ. ფეოფიტინების მოცილების ხარისხი ცეოლიტების გამოყენების შემთხვევაში საკრძობლად აღდია, ვიდრე ასკანიტის გამოყენების დროს.

BLEACHING OF COTTON LIPIDS WITH NATURAL AND SYNTHETIC ADSORBENTS

Manana Siradze, Irma Gogsadze, Irina Berdzenishvili  
Georgian technical university

SUMMARY

High bleaching capacity of natural and synthetic sorbents (bentonites and zeolites) is shown. It is stated that natural and synthetic sorbents show high activity relative to chlorophyll group pigments. The degree of preparation of pheophytins using zeolites is a little more than in case of ascanite using.

## ქიშური ტექნოლოგია

## ახალი მინის ბოჭკო "ლონა"-ს დამზადების ტექნოლოგიური პარამეტრები და ოპისმბები

კახაბერ ბაკურაძე, ელისაბედ ბუაძე, ემირ ბაკურაძე  
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქუთაისი

საფეიქრო მრეწველობა ყოველთვის იყო და დარჩება ყველა ნორმალურად განვითარებული ქვეყნის ეკონომიკური და სტრატეგიული მნიშვნელობის ერთერთ ძირითად დარგად, რომელიც ფართო ასორტიმენტის საყოფაცხოვრებო დანიშნულების ნაკეთობების წარმოების გარდა სულ უფრო აფართოვების თავისი გამოყენების სფეროს ტექნიკური დანიშნულების საფეიქრო მასალების შექმნით, როგორც კომპოზიციური მასალების წარმოების ძირითადი საფუძველი [1].

დარგის განვითარების პერსპექტივები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ახალი სახის მდიდარი თვისებების ნედლეულის ძიებასა, მათგან ბოჭკოების გამომუშავებასა და გამოყენებაზე, ახალი ტექნოლოგიების დანერგვასა და მოქმედების ახალი პრინციპის მანქანა-დანადგარების შექმნაზე. მაღალი ფიზიკო-მექანიკური, თერმო და აგრესიული გარემოსადმი მგრადი ბოჭკოების სამრეწველო არენაზე გამოჩენა მნიშვნელოვან გარდაქმნებს იწვევდა და იწვევს მრეწველობის და ტექნიკის მრავალ დარგში, როგორც ეს გამოიწვიეს არამიდულმა, ნახშირბადულმა, ბოროვლფრამის და სხვა სახის ბოჭკოებმა.

მრავალი მიმართულების კვლევითი პროგრამების რეალიზაციის მიუხედავად აღნიშნავენ, რომ ამ დარგში მსოფლიო მასშტაბით მუშაობა არასაკმარისია [1]. აშშ-ს მეცნიერთა ასეთი შეფასება ნათლად მიუთითებს ამ მიმართულებით შესრულებული დადებითი შედეგების ახალი კვლევითი საშუაოს დიდ აქტუალობაზე. ყოველი ახალი სახის ბოჭკოს მიღება თუ არსებულის თვისებების გაუმჯობესება დიდი პერსპექტივა მრეწველობის სხვადასხვა დარგში მათი გამოყენების გზაზე ბავშვთა სათამაშოებიდან დაწყებული კოსმონავტიკით დამთავრებული [2].

საფეიქრო კომპოზიციური მასალების წარმოებაში ყველაზე დიდი ხვედრითი წილი მოდის მინის ბოჭკოზე, რომელიც კვლავ რჩება ლიდერის როლში. ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა ზესტაფონის ფეროქსანდრობა და ქუთაისის ლითონის ქარხნების მდიდარი შემადგენლობის საწარმოო ტექნოლოგიური ნარჩენებისაგან, მაკორექტირებელი შემადგენლის (კვარცის ქვიშა) დამატებით ახალი სახის მინის ბოჭკოს მიღების ტექნოლოგია. გამოვიმუშავეთ სხვადასხვა ინდექსის მინები, რომელთაგან ფორმირებული იქნა შესაბამისი ბოჭკოები. მათგან კი რეკომენდირებულია ოპტიმალური შემადგენლობის მინები და ბოჭკო მათი სამრეწველო წარმოებისათვის [3, 4].

ბოჭკოს თვისებების და გამომუშავების სტაბილურობის უზრუნველსაყოფად აუცილებელია სწორად იქნას შერჩეული ნაზავის კომპონენტთა ოპტიმალური შემადგენლობა, მისი ფორმირების ტექნოლოგიური პარამეტრები და გამომუშავების რეჟიმი.

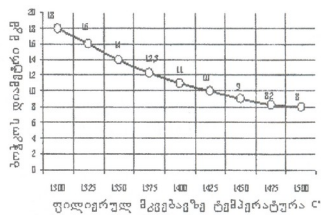
ნაზავიდან ბოჭკოს გამოსამუშავებელი საღობო ლუმელის ფილიერის ტემპერატურა განაპირობებს მის თვალაკებიდან გამოშვებული ლობილის ტემპერატურის მუდმივობას, ამიტომ ლობილის დებიტი და ბოჭკოს თვისებები ძირითადად ამ ფაქტორზეა დამოკიდებული. თვალაკური ტემპერატურის 1300°C ტემპერატურაზე გახურებით ლობილი ნორმალურად დენადი ხდება, რომლის დებიტი 1300–1480°C ტემპერატურულ ინტერვალში დღე-ღამეში 300–1300 კგ-მდე აღწევს (ნახაზი 1), ხოლო ელემენტალური ბოჭკოს დიამეტრი – სიწვრილე კი 18-დან 8 მკმ-მდე მცირდება (ნახაზი 2).

თვალაკურ მკვებაზე ლობილის დონე განაპირობებს მის ზედაპირზე სტატიკური დაწნევის სიდიდეს, მისი ნახერტებიდან გამოშვებული ლობილის დებიტს და ბოჭკოს თვისებებს. ფილიერზე ლობილის დონე 125–150 მმ-მდე გაზრდა იწვევს დებიტის მომატებას და ბოჭკოს თვისებების გაუმჯობესებას. ბოჭკოს სიწვრილე მწირდება 18-დან 8 მკმ-მდე, ნახ. 3. 150 მმ-ზე მეტად ლობილის დონის გაზრდა იწვევს ლობილის დებიტის შემცირებას, ნახ. 4 და ბოჭკოს ხარისხის გაუარესებას.

აღნიშნული აჩსნება იმით, რომ ფილიერზე ლობილის დონის მომატება იწვევს დაბალ ფენებში თერმომდგრადობის მნიშვნელოვან შემცირებას. ამ დროს ლობილის სიბლანტე იზრდება, რაც იწვევს დებიტის შემცირებას და ბოლოს ჩამოღინების შეწყვეტას [3].



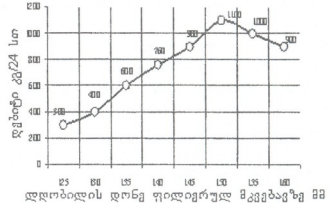
ნახ. 1. თვალაკური მკვებავის ტემპერატურაზე ლილის დეიტის დამოკიდებულება



ნახ. 2. ბოჭკოს სიწვრილის დამოკიდებულება თვალაკურ მკვებავის ლილის დონეზე



ნახ. 3. თვალაკური მკვებავის ტემპერატურაზე ელემენტარული ბოჭკოს დამოკიდებულება



ნახ. 4. დეიტის დამოკიდებულება თვალაკურ მკვებავის ლილის დონეზე

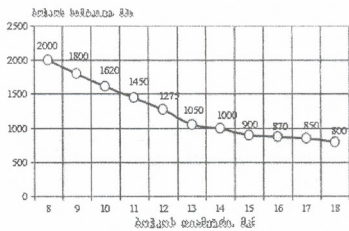
ბოჭკოს ძირითად განმსაზღვრელ პარამეტრს წარმოადგენს მისი სიმკვლე და სიწვრილე, როგორც ჩვენი კვლევის შედეგები გვიჩვენებს [4], ჩვენს მიერ გამომუშავებული სხვადასხვა ინდექსის ბოჭკოს სიმკვლე მის დამოკიდებულებით იცვლება ზღვრებში 800–1900 მპა, ნახ.5.

არსებითი მნიშვნელობა ენიჭება აგრეთვე ბოჭკოს ქიმიურ და ტემპერატურულ მდგრადობას. აღნიშნული თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა რომ, გამომუშავებული ბოჭკოები ფლობენ მაღალ მჟავამდგრადობას და ტემპერატურამდგრადობას. ბოჭკოებს ჩატარდათ თერმული დამუშავება 400-500°C ტემპერატურაზე ორი საათის დაყოფებით, აგრეთვე გამოვცადეთ აგრესიულ არეში (IN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). ბოჭკოები, რომელნიც ფლობდნენ გავრდილ მჟავამდგრადობას მათი საწყისი სიმკვლე შემცირდა მხოლოდ 11%-ით. თერმული დამუშავების 500°C გავრდილ არ იმოქმედა ოპტიმალური შემადგენლობის ბოჭკოებზე, რომელთა საწყისი სიმკვლე შემცირდა მხოლოდ 3–7%-ით, ხოლო სხვა ინდექსის მინების ბოჭკოებისათვის ეს სიდიდე იცვლება 11–20%-ის ფარგლებში, მაშინ როცა იგივე პირობებში მსოფლიოში ცნობილი ალიუმინობორსილიკატური ბოჭკოს სიმკვლე მცირდება 30–40%-ით [1].

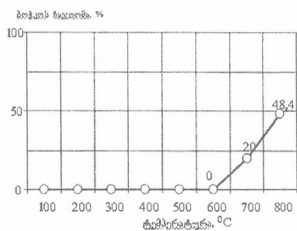
ოპტიმალური შემადგენლობის მინებისაგან გამომუშავებულმა ბოჭკოებმა შეინარჩუნეს დიდი ქიმიური მდგრადობა IN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ხსნარში დამუშავების შემდეგ, რომელთა დამოკიდებულება მცირდება 7–9%-ით, ხოლო სიმკვლე საწყისთან შედარებით იზრდება. აღნიშნული მოქმედება შეიძლება აისახოს ბოჭკოს მოელ სიგრძეზე სიწვრილის შემცირებით და მიკროლექტების ლიკვიდაციით. ანალოგიურ დასკვნებს აკეთებენ აშშ-ს მეცნიერებიც [1].

ბოჭკოს თბოსაიზოლაციო თვისებების შესწავლის მიზნით გამოკვლეული იქნა მისი ჩაჯდომის სიდიდის დამოკიდებულება გახურების ტემპერატურაზე დატვირთვის ქვეშ. ჩატარებული ცდების საფუძველზე აგებული გრაფიკი ნახ.6. გვიჩვენებს, რომ ბოჭკოს ჩაჯდომა იწყება 600°C-ზე ტემპერატურაზე, რომელიც 700°C-ზე აღწევს 20%-ს, ხოლო 750°C-ზე 48%-ს.





ნახ. 5. ბოჭკოს სიმტკიცის დამოკიდებულება მის სიწვრილეზე



ნახ. 6. ბოჭკოს ჩაჯდომის სიღრმის დამოკიდებულება მის გახურების ტემპერატურაზე

ამგვარად ჩვენს მიერ მიღებული ახალი მინის ბოჭკო ფილბს მაღალ ფიზიკო-მექანიკურ თვისებებს, ქიმიურ და ტემპერატურულ მდგრადობას. მისგან გამოყუთავებული საფეიქრო მასალები – როვინგი, ძაფი, ქსოვილი, ტრიკოტაჟი, უქსოვადი მასალები და სხვა შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული თბოსაინჟინერაციო მასალების, მრეწველობის გამონაბოლქვი აირების გამფილტრავი ეკოლოგიური სახელოების, თერმომდგრადი მუყაოს, შენობის სახურავის დამფარი ბრტყელი და რელიეფური მასალების და მათ ფუძეზე სხვადასხვა სახის კომპოზიციური მასალების დასამზადებლად.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Любина Дж. Справочник по композиционным материалам. Москва: «Машиностроение». 1988.
2. Чу Т.В., Ко Ф. Тканые конструкционные композиты. Москва: «Мир». 1991.
3. Бакурაძე კ., Бакурაძე ე. Исследование возможности применения производственных отходов для получения волокнообразующих стекол и изучение их свойств. Georgian Engineering News, ISSN 1512-0287 GFID, июнь 2007.
4. Бакурაძე კ., Бакурაძე ე., Буадзе ე. Актуальность синтеза стекловолокон нового состава. Киев, Вестник КНУТД. 2008, №5.

TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF DEVELOPMENT AND PROPERTY OF NEW FIBER GLASS “LONA”

Kakhaber Bakuradze, Elisabed Buadze, Emir Bakuradze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

In work the technological parameters of development and property of new fibre glass “LONA”, received from rich under the contents remains of metallurgical and chemical factories are submitted. The fibre has high thermal stability, is steadfast in aggressive environment, and is characterized by high physico-mechanical properties. Use of a new kind of fibre glass is perspective in many industrial branches and engineering.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫРАБОТКИ И СВОЙСТВА НОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНА “ЛОНА”

К.Э.Бакурაძე, Е.П.Буадзе, Э.И.Бакурაძე  
Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

РЕЗЮМЕ

В работе представлены технологические параметры выработки и свойства нового стекловолокна “Лона”, полученного из богатых по содержанию отходов металлургических и химических заводов. Волокно обладает высокой термостойкостью и устойчивостью к агрессивной среде, характеризуется высокими физико-механическими свойствами. Использование нового вида стекловолокна перспективно во многих производственных отраслях и технике.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, საქართველოს სახელმწიფო და პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიების ლაურეატს, პროფესორს

კოხტა ჯაფარიძე

შეუსრულდა დაბადებიდან 80 წელი.



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, საქართველოს სახელმწიფო და პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიების ლაურეატი, პროფესორი კოხტა ჯაფარიძე დაიბადა 1929 წლის 4 მაისს ქ. ონში, პროფესორ გიორგი ჯაფარიძის ოჯახში. მისი დედა — თინათინ ჩიკვაძე იყო განათლებული და სათნო აღამანი, რამაც დიდად განაპირობა მისი ორი ვაჟის, კოხტა და ვაჟა ჯაფარიძეების პიროვნული თვისებები.

1947 წ. კოხტა ჯაფარიძემ წარმატებით დაამთავრა თბილისის ვაჟთა მე-2 საშუალო სკოლა. ამავე წელს შევიდა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, იყო სტალინის სახელობის სტიპენდიანტი და 1952 წელს წარჩინებით დაამთავრა აღნიშნული ფაკულტეტი ორგანული ქიმიის სპეციალობით. ამავე წელს ჩაირიცხა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის

ასპირანტურაში და მივლინებულ იქნა ქ. მოსკოვში, სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური ქიმიის ინსტიტუტში. 1955 წ. დაამთავრა ასპირანტურის კურსი პროფ. ნ. შიშკოვის ხელმძღვანელობით.

კ. ჯაფარიძის პირველი ნაშრომები მიძღვნა სილიციუმორგანული ნაერთების სტრუქტურის დადგენის საკითხებს. მან პირველმა სსრკ-ში გამოიყენა ელექტრონების დიფრაქციის მეთოდი არად ფაზაში ორგანული ნაერთების მოლეკულათა გეომეტრიული აგებულების განსასაზღვრად. 1956 წ. დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია თემაზე: “ზოგიერთი ციკლური სილიციუმორგანული ნაერთის მოლეკულების სტრუქტურის ელექტრონოგრაფიული კვლევა”.

კ. ჯაფარიძის მიერ მიღებული სტრუქტურული მონაცემები არაერთხელ მოიხსენიება სილიციუმორგანული ნაერთებისადმი მიძღვნილ სტატეგებსა და მონოგრაფიაში (მაგ. აკად. ა. პეტროვის და თანაგვორების მონოგრაფიაში «Синтез кремнийорганических мономеров», Изд. АН СССР, М.1961, стр. 426, რომელშიც განხილულია კ. ჯაფარიძის მიერ ჩატარებული კვლევის შედეგები).

შემდეგ კოხტა ჯაფარიძე მუშაობდა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ჯერ ასისტენტად, შემდეგ დოცენტად, პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში ჯერ უმცროს მეცნიერ თანამშრომლად და შემდეგ უფროს მეცნიერ თანამშრომლად, წლების მანძილზე კითხულობდა ლექციების კურსს თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში.

1961 წლიდან — დღემდე კოხტა ჯაფარიძე მუშაობს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის კიბერნეტიკის ინსტიტუტში განყოფილების გამგედ და 1962 წლიდან წლების მანძილზე დირექტორის მოადგილედ სამეცნიერო ნაწილში. ამჟამად, იგი არის ინსტიტუტის ქიმიურ-ობიექტურ კვლევათა ლაბორატორიის მთავარი მეცნიერ თანამშრომელი. მისი სამეცნიერო მოღვაწეობა მიმართულია იმ ნივთიერებათა და მასალათა მიღების, გამოკვლევისა და გამოყენებისადმი, რომლებიც ქმნიან კიბერნეტიკული სისტემების დამუშავების ახალ პრინციპების შექმნის საფუძვლებს.

აკადემიკოს კ. ჯაფარიძის ხელმძღვანელობით შესრულებულია 9 საკანდიდატო და 3 სადოქტორო დისერტაცია. ფართო პროფილის ქიმიკოსმა კ. ჯაფარიძემ მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანა ახალ მიმართულებებში, რომლებიც წარმატებით ვითარდება წლების მანძილზე კიბერნეტიკის ინსტიტუტში. მან პირველმა საქართველოში დაიწყო ორგანულ ნაერთთა ფოტოქიმიური კვლევა, კერძოდ, შექცევადი

ფოტოქიმიური პროცესების შესწავლა. კ. ჯაფარიძის მეცნიერული ინტერესები მოიცავს ნეოთერებათა სინთეზს, მათი აღნაგობის მახასიათებლების კვლევას თანამედროვე მეთოდების გამოყენებით და აგრეთვე ქიმიური პროცესების და სისტემების მოდელირების საკითხებს.

პეტეროციკლების სტრუქტურის შესწავლის გამოცდილებამ, რომელიც მოიცავდა მოდელირებას და მათემატიკურ გათვლებს, განაპირობა კ. ჯაფარიძის ინტერესი ქიმიური პროცესების და სისტემების საკითხებისადმი და სპიროქრომების მოლეკულის პეტეროციკლური ფრაგმენტების აგებულების გავლენის შესწავლისადმი მათ ფოტოქიმიურ, თერმოდინამიკურ, კინეტიკურ და სპექტრულ მახასიათებლებზე.

კ. ჯაფარიძემ შეასრულა საინტერესო სამუშაო ქიმიური რეაქციების მოდელირების საკითხზე, რომელშიც ნაჩვენებია რეაქციების სტატისტიკურ-ალბათური მოდელირების შესაძლებლობა არაგანმარტოებული ქიმიური რეაქციის მაგალითზე. კ. ჯაფარიძემ თანამშრომლებთან ერთად გამოაქვეყნა ორი სამუშაო თვისებითი ქიმიური ანალიზის მათემატიკური მოდელირების საკითხებზე.

კ. ჯაფარიძის სამეცნიერო შრომებიდან უმნიშვნელოვანესია სამუშაოთა ციკლი, რომელიც მოიცავს სპიროპირანების (სპიროქრომების) სინთეზისა და გამოკვლევის საკითხებს. ამ სამუშაოთა ნაწილი შესრულდა საფრანგეთში ფიზიკურ-ქიმიური ბიოლოგიის ინსტიტუტში (პარიზი), სადაც კ. ჯაფარიძემ იმყოფებოდა ხანგრძლივ სამეცნიერო მივლინებაში. (ამ კვლევის შედეგები გამოაქვეყნდა ჟურნალში "Comptes Rendus Acad. Sc."), ხოლო ძირითადი კვლევები ჩატარდა კიბერნეტიკის ინსტიტუტში.

კ. ჯაფარიძის სადოქტორო დისერტაციამ თავმოყრილი და განზოგადოებულია სპიროპირანების სინთეზისა და თვისებების კვლევისადმი მიძღვნილი ავტორისა და მისი მოწაფეების შრომები. იგი წარმოადგენს ფუნდამენტურ და ამომწურავ შრომას, რომელიც მიმართულია კარდინალური ამოცანის გადასაწყვეტად — სრულყოფილი ფოტოქრომული სისტემების შესაქმნელად. ასეთი რთული ამოცანის გადაჭრა მითხოვდა ავტორისაგან კვლევის თანამედროვე მეთოდების მთელი არსენალის გამოყენებას, კერძოდ, სპექტროსკოპიას სპექტრის ულტრაიისფერ, ხელულ და ინფრაწითელ უბნებში, ბ.მ.რ. და მას-სპექტროსკოპიას, ფოტოქიმიური და კინეტიკური მეთოდების გამოყენებას, ფართო მიზანდასახული სინთეზის ჩატარებას. უნდა აღინიშნოს, რომ პროფ. კ. ჯაფარიძემ, რომელიც კარგად ფლობს თანამედროვე ორგანული სინთეზის მეთოდებს, ნაყოფიერი შრომა გასწია სპიროქრომების ყოველმხრივი შესწავლის დარგში.

კ. ჯაფარიძემ თანამშრომლებთან ერთად მიიღო რამდენიმე ასეული სპიროქრომენი და ჩატარა მათი მრავალმხრივი გამოკვლევა. პირველად იქნა შესწავლილი ინფრაწითელი და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) სპექტრების ცვლილება ფოტოქრომული ციკლის დროს. ინფრაწითელ და ბ.მ.რ. სპექტრების საფუძველზე დადგინდა სპიროქრომენის მოლეკულის აღნაგობის ზოგიერთი დეტალი და აგრეთვე კავშირი სპექტრულ მახასიათებლებსა და სპიროქრომენების სტაბილურობას შორის. პირველად ჩატარდა დაკვირვება სპიროქრომენების ფოტოქრომიკა კრისტალურ და ამორფულ მდგომარეობაში. ელექტრონული სპექტრების შესწავლის საფუძველზე დადგინდა, რომ სპიროქრომენების მრავალი თვისება განპირობებულია მოლეკულური ასოციატებით. ნაჩვენებია, რომ არსებული წარმოდგენები სპიროქრომენების ქიმიურ და ფოტოქიმიურ გარდაქმნაზე მცდარია, რომ შექცევად გარდაქმნებს განიცდის ამ ნაერთების მხოლოდ შუფერილი ფორმა. მიკვლეულია სპიროქრომენების სინთაზით სტაბილიზაცია, რაც განაპირობებს ფოტოქრომული სისტემის მით უფრო მეტ სტაბილურობას, რაც უფრო ხანგრძლივ იქნებიან ისინი ხმარებაში. ნაჩვენებია, რომ სიმეტრიული სპიროქრომენების სინთეზისას წარმოიქმნება რიგი პროდუქტებისა, მათ შორის ფოტოქრომული ნეოთერებისა, რომლებიც შეცდომით ითვლებოდა სპიროქრომენების იზომერებად.

გაზვიადების გარეშე შეიძლება ითქვას, რომ თავისი გამოკვლევებით კ. ჯაფარიძემ შეიტანა მნიშვნელოვანი წვლილი ფოტოქრომიის შესწავლის საქმეში, განსაკუთრებით კი სპიროქრომენების თეორიის და გამოყენების დარგში ყველა იმ მიმართულებით, რომელშიც აკად. კ. ჯაფარიძემ ეწევა მეცნიერულ კვლევას, იგი პოულობს საკითხის გადაწყვეტის თავისებურ, ორიგინალურ გზას და ავლენს საკვლევი სისტემების ყველაზე ნატივ კანონზომიერებებს. მიზანსწრაფულობამ და ლოკიკობამ ამოცანის დასმასა და გადაწყვეტაში, მას საშუალება მისცა მაღალ, თანამედროვე დონეზე ჩატარებული კვლევების ყველა ასპექტი წარმოედგინა ერთიანი "დელოლოგიის" საფუძველზე და ეჩვენებინა ფოტოქრომული ნაერთების ქცევის სრული სურათი ხევადასხვა ფიზიკურ პირობებში. ფოტოქრომული ნაერთების სინთეზისა და გამოკვლევის შედეგები ასახულია მონოგრაფიაში "სპიროქრომენები" (რუსულად, გამომცემლობა "ქეცნიერება" 1979 წ.), რომელიც სამაგიდო წიგნად იქცა ამ დარგში მომუშავე სპეციალისტებისათვის.



მსოფლიოში მრავალი სამეცნიერო ცენტრი მუშაობს სპიროპირანების სინთეზისა და კვლევის დავებში მათი ნანოტექნოლოგიებში გამოყენების მიზნით. გამოდის ამ საკითხისადმი მიძღვნილი ასეულობით შრომა. მაგალითად, რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის 2008 წლის ანგარიშში ახალი ტიპის სპიროპირანების მიღება და კვლევა ერთერთ პროორიტეტულ შედეგად არის მიჩნეული.

თვითორგანიზებადი სუპრამოლეკულური სისტემების შექმნის მიზნით, აკად. კ. ჯაფარიძის ხელმძღვანელობით, სპიროპირანები შეისწავლებოდა სხვადასხვა ტიპის გარემოში – თხევად და მყარ მატრიცებში. განსაკუთრებით საინტერესო აღმოჩნდა კომპოზიციები, რომლებიც შედგება ქოლესტერული თხევადი კრისტალისა და სპიროპირანისაგან. ასეთ ნარევეში გარკვეულ პირობებში ხდება თვითორგანიზება და სუპრამოლეკულური სისტემის წარმოქმნა, რაც სპექტრის ხილვით უბანში ბრევის არეკვლის ზოლის ანომალურ თვისებებში ვლინდება. ფოტონილექციის შედეგად სისტემა კარგავს ამ თვისებებს. მოვლენა აიხსნა სპიროპირანის გლობულარული მოლეკულების უნართი მოახდინონ ქოლესტერული თხევადი კრისტალის სეგრეგაცია. მეროცინინის კოლანარულ მოლეკულებს ეს უნარი არ გააჩნია. მოვლენა დამტკიცდა გლობულარული და კოლანარული ადნაობის არაფოტოქრომული მოლეკულების თხევადკრისტალურ გარემოში შესწავლით. სპიროპირანის ნანონაწილაკების პრაქტიკაში გამოსაყენებლად სასურველია ფოტოქრომული კომპოზიციის მყარ გარემოში განთავსება კიბერნეტიკის ინსტიტუტში მიკვლევითი ეფექტის შენარჩუნებით. ამ მიზნით შემუშავებულია მიკროკავსულობის მეთოდის სპეციალური ტექნოლოგია, რომლის საშუალებითაც პოლიმერულ მატრიცაში ხდება ფოტოქრომული თხევადკრისტალური კომპოზიციის მიკროკავსულობა.

კ. ჯაფარიძის მეცნიერული ნაღვაწი ასახულია ასზე მეტ სამეცნიერო სტატიაში, 1 მონოგრაფიასა და 15 საავტორო მოწიბაში. იგი არჩეულია ევროპის ფოტოქიმიური საზოგადოების წევრად.

კ. ჯაფარიძე შესანიშნავი ოჯახის მამაა. მისი მეუღლე იყო პროფ. ნელი საყვარელიძე, განათლებული, უადრესად სათნო ქალბატონი, რომელიც წლების მანძილზე მოღვაწეობდა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში და ემსახურებოდა ქართველი ახალგაზრდობის აღზრდის საქმეს. მათ ორი შვილი ჰყავთ – თამარი და გიორგი. თამარი არის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პუბლიცარული ფაკულტეტის ინგლისური ფილოლოგიის განყოფილების პროფესორი, ბრიტანული სკოლა – „აკადემიურის“ ერთერთი დამფუძნებელი და დირექტორი. გიორგი – აშშ ვილანოვას უნივერსიტეტის სრული პროფესორი. კონტა ჯაფარიძეს ჰყავს ერთი შვილიშვილი და ორი შვილთაშვილი.

აღსანიშნავია ბატონ კონტა ჯაფარიძის სამეგობრო წრეც. მისი თანაკლასელების უმეტესობა ცნობილი პიროვნებაა – აკადემიკოსები: გვიი სანაძე, ვაჟა ოკუჯავა, ნოდარ ბერიკაშვილი; აკადემიის წევრ-კორესპონდენტები: ირაკლი ელიავა, ალექსანდრე ვეახარია; მსახიობი გიული ჭოხონელიძე და ჟურნალისტი ნიკოლოზ ჩერქეზიშვილი.

ბატონი კონტა ჯაფარიძე არის შესანიშნავი მეცნიერი, ფრიად ერუდირებული და განათლებული, ჭეშმარიტი ინტელიგენტი და კარგი პიროვნება. იგი დიდი სიყვარულით და ღრმა პატივისცემით სარგებლობს კოლეგებს, თანამშრომლებს და აღზრდილებს შორის. ეუსურვებთ მას ჯანმრთელობას, დღევრძელობას და სულიერ სიმშვიდეს.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის  
ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

სსიპ კიბერნეტიკის ინსტიტუტის კოლექტივი

ჟურნალ “მაცნე, ქიმიის სერიის” სარედაქციო კოლეგია

## CONGRATULATION

Department of Chemistry and Chemical Technology of the Georgian National Academy of Sciences, the staff of Institute of Cybernetics, and the Editorial Board of Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, chemical series, congratulates Professor Kohta Japaridze, wonderful person, well known scientist, Doctor of Chemical Sciences with jubilee of 80<sup>th</sup> anniversary.

## ПОЗДРАВЛЕНИЕ

Отделение химии и химической технологии Национальной Академии наук Грузии, коллектив Института кибернетики и редакционная коллегия химической серии Известий Национальной Академии наук Грузии поздравляют известного учёного, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Кохту Георгиевича Джапаридзе со славным юбилеем – 80-летием со дня рождения.



## ПОЗДРАВЛЕНИЕ

Михаилу Ивановичу Гасику  
80 лет



30 июня 2009 года исполняется 80 лет со дня рождения Михаилу Ивановичу Гасику, академика НАН Украины, заместителя председателя Приднепровского научного центра НАН Украины, Иностранного члена Российской Академии наук, Почетного члена Национальной Академии наук Республики Казахстан, Иностранного члена АН Грузии, заслуженного деятеля науки и техники Украины, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины (НметАУ).

М.И.Гасик закончил Днепропетровский металлургический институт (ныне НметАУ) в 1954 году и с тех пор вся его научная и педагогическая деятельность непрерывно связана с этим высшим учебным заведением.

В 1973 году М.И.Гасик возглавил кафедру электрометаллургии ДметИ. В 1976 году при его активном, непосредственном участии в ДметИ организован электрометаллургический факультете, первым деканом которого он был 12 лет.

Начало научной деятельности Михаила Ивановича связано с проведением исследований на кафедре электрометаллургии и Запорожских заводах: «Днепроспецсталь», ферросплавном, алюминиевом и абразивном комбинатах и др. предприятиях региона. В 1957-60 г.г. им разработаны теоретические основы и технологические режимы принципиально нового процесса производства особонизкоуглеродистого и низкоазотистого феррохрома вакуумтермическим способом и на его основе выплавки в дуговых печах особонизкоуглеродистых коррозионностойких хромоникелевых сталей с бором для специального назначения.

Многоплановые теоретические и экспериментальные исследования и опытно-промышленное освоение вакуумтермического феррохрома, коррозионностойких сталей для трубной промышленности обобщены в кандидатской (1961 г.) и докторской (1969 г.) диссертациях.

М.И.Гасик руководит научными разработками по совершенствованию технологии производства высокомарганцевой стали Гальфильда для отливок крестовин и сердечников стрелочных переводов магистрального железнодорожного транспорта. Результаты обобщены в монографии «Металлургия высокомарганцевой стали» (1990 г.).

За разработку инновационных технологий производства марганцевых ферросплавов в условиях Никопольского горно-электрометаллургического комплекса, ему в 1998 г. в соавторстве с другими учеными присуждена Государственная премия Украины.

В 1982 г. М.И. Гасик избран членом-корреспондентом, а в 1990 г. – академиком Национальной академии наук Украины.

В 1983 году выходит первое издание учебника «Электрометаллургия ферросплавов» в соавторстве с Б.И.Емлин. В 1988 г. избран учебник «Теория и технология производства ферросплавов», в авторском коллективе М.И.Гасик, Н.П.Лякишев и Б.И.Емлин. По сравнению с первым изданием этот учебник характеризуется более глубокими физико-химическими основами процессов и анализом расширенного сортамента производимых ферросплавов. Учебник получил высокую оценку коллективов вузов и издан в переводе в КНР.

Научно-техническая общественность высоко оценила изданную в Москве и США Н.Я.Лякишевым и М.И.Гасиком монографию «Металлургия хрома».

За фундаментальную научную монографию «МАРГАНЕЦ» М.И.Гасик удостоен в 1997 г. премии им.Е.О.Патона НАН Украины.

В 2005 году М.И.Гасик и Н.П.Лякишев переиздали учебник «Физикохимия и технология электроферросплавов» с грифом Министерства образования и науки Российской Федерации и Украины.

Самостоятельно и в соавторстве М.И.Гасиком опубликовано более 600 научных работ в т.ч. 21 монография, 8 учебников, 11 учебных пособий. Новизна и промышленная полезность его разработок защищены более 250 авторскими свидетельствами, а также десятками патентов Украины, России, США и др. государств. Внедрение разработанных технологий обеспечило значительными экономическими эффектами.

М.И.Гасик был членом экспертного совета по металлургии ВАК СССР, членом секции металлургии Госкомитета по Ленинским и Государственным премиям. Особо следует отметить многолетнюю связь М.И.Гасик с учеными металлургами Грузии. Им, в творческом содружестве со специалистами Грузинского Технического университета и института металлургии и материаловедения им.Ф.Н.Тавадзе проводило многоплановые и широкомасштабные исследования по совершенствованию технологических процессов производства марганцевых ферросплавов, он принимал активное участие по подготовке научных кадров грузинских металлургов. В этой связи 2002 году он был избран иностранным членом НАН Грузии.

М.И. Гасик – член редколлегии ряда журналов «Сталь», «Современная электрометаллургия», «Электрометаллургия», «Металлургическая и горнорудная промышленность», «Теория и практика металлургии», а также редакций ряда научных сборников.

М.И.Гасик является крупным ученым, внесшим огромный вклад в развитие мировой науки, в области электрометаллургии стали, ферросплавов и электротермических неорганических материалов, генерируя научные идеи и организуя научно-педагогическую деятельность школы электрометаллургов, пропагандируя научные знания, путем проведения постоянных научно-технических конференций, развития и приумножая славные достижения известной украинской школы электрометаллургов.

Научная общественность Грузии, друзья и коллеги по работе сердечно поздравляют Михаила Ивановича с юбилеем, желают ему доброго здоровья, творческого долголетия, счастья и семейного благополучия.

Отделение химии и химической технологии НАН Грузии  
Грузинский технический университет  
Институт металлургии и материаловедения им.Ф.Н.Тавадзе  
Редколегия Известий НАН Грузии, химическая серия

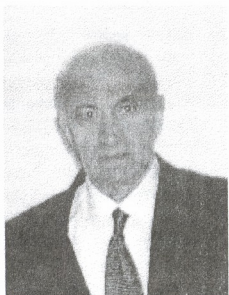
80ლტვა

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, ჟურნალ "მაცნე, ქიმიის სერიის" სარედაქციო კოლეგია ულოცავს უკრაინის ეროვნული აკადემიის წევრს, ტექნიკის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორს, საქართველოს ეროვნული აკადემიის უცხოელ წევრს, გამოჩენილ მეცნიერს მიხეილ გასიკს დაბადებიდან 80 წლისთავს.

CONGRATULATION

Department of Chemistry and Chemical Technology of the Georgian National Academy of Sciences, Georgian Technical University, F.Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Editorial Board of the Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences congratulates Mikail Gasik wonderful person, outstanding scientist, and teacher Doctor of Technical Sciences, Professor, Member of Ukrainian National Academy of Sciences Foreign Member of Georgian National Academy of Sciences with jubilee of 80<sup>th</sup> anniversary.

## პროფესორი მერაბ (ჯუმბერ) კერესელიძე 70 წლისაა



ცნობილ ქართველ ფიზიკოს-ქიმიკოს, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პროფესორს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორს მერაბ კერესელიძეს დაბადებიდან 70 წელი შეუსრულდა. მისი მეცნიერული მოღვაწეობა დაიწყო საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ი. ჯუღაშვილის სახ. ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში, უმცროსი მეცნიერ თანამშრომლის თანამდებობაზე, სადაც მის მიერ დანერგილ იქნა ბუნებრივ ნაერთთა თვისებრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრის სპექტრომეტრული მეთოდები. შემდეგ მისი მეცნიერული კვლევები დაკავშირებული იყო მ. ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის ფაქიზი ქიმიური ტექნოლოგიის ინსტიტუტის ორგანული ქიმიის კათედრის თემატიკასთან, სადაც პროფ. ს. ბოგატკოვის ხელმძღვანელობით შეასრულა საკანდიდატო ნაშრომი და წარმატებით დაიცვა 1975 წელს. საკანდიდატო დისერტაცია ეხებოდა კარბონილურ ნაერთთა რეაქციისუნარიანობის აღწერას კვანტურ-ქიმიური და სპექტრომეტრული მეთოდებით.

1979 წელს იგი მუშაობას იწყებს ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრაზე წამყვან მეცნიერ თანამშრომლად, სადაც კათედრის სამეცნიერო ჯგუფთან ერთად თეორიული და ექსპერიმენტული მეთოდებით იკვლევს ეფიმერის ინდოლიზაციის მექანიზმს. მიღებული შედეგები გამოქვეყნებული იქნა ისეთ ავტორიტეტულ და იმპაქტ-ფაქტორის ჟურნალებში, როგორც არის Химия гетероциклических соединений, Журнал органической химии, Изв.АН СССР(России), сер.хим. და Журнал физической химии. შესრულებული კვლევების შედეგად ჩამოყალიბდა ინდოლიზაციის თვისებრივად ახალი მექანიზმი და რეგისიულექციურობის კრიტერიუმი, რომელიც საფუძვლად დაედო მის სადოქტორო დისერტაციას (1995). იმავე წელს არჩეულ იქნა ორგანული ქიმიის კათედრის პროფესორად.

1999 წელს მერაბ კერესელიძე მიწვევით გადადის ფიზიკური ქიმიის კათედრაზე პროფესორის თანამდებობაზე და აქტიურ პედაგოგიურ მოღვაწეობას ეწევა. იგი კითხულობს ნიუთონების აღნაგობის, კვლევს ფიზიკური მეთოდების და კვანტური ქიმიის ლექციების კურსს, აქტიურად აგრძელებს სამეცნიერო კვლევებს და ღებულობს მნიშვნელოვან შედეგებს. კერძოდ, დადგინდა იქნა პროტონის გადატანის ციკლურ-დამერული მექანიზმი, რაც მოვიანებით დადასტურდა ესპანელი და სხვა ავტორების მიერ. პროფესორი მერაბ კერესელიძე, სხვა უცხოელ მეცნიერებთან ერთად ითვლება ამ მექანიზმის ავტორად. მის მიერ მოწოდებულ იქნა ნუკლეოტიდურ ფუძეებში ტაუტომერული წონასწორობის მუდმივას და მუტაციის სიხშირის ახალი ფორმულები. მიღებული შედეგები გამოქვეყნებულია ასევე ავტორიტეტულ და იმპაქტ-ფაქტორის ჟურნალებში; Успехи химии, Химия гетероциклических соединений, Теоретическая и экспериментальная химия, Journal of Biological Physics and Chemistry, აგრეთვე ლონდონის (1999) და ლუგანოს (2003) თეორიული ქიმიის მსოფლიო კონგრესების მასალებში და მოხსენებულია ჯორჯიის (აშშ, 2001) და საარლანდის (გერმანია, 2005) უნივერსიტეტების სამეცნიერო სემინარებზე.

პროფესორ მერაბ კერესელიძეს აღზრდილი ჰყავს მრავალი მოწაფე, რომლებიც მასთან ერთად და სხვა უნივერსიტეტებშიც აქტიურ სამეცნიერო მოღვაწეობას ეწევიან. იგი ავტორია 122 სამეცნიერო შრომის. მისი მონოგრაფია „მოლეკულის აღნაგობა და თვისებები“ სტუდენტების და ახალგაზრდა მეცნიერების სამაგიდო წიგნია.

### გივი ცინცაძე

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი, აკადემიკოსი

### შოთა სამსონია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპოდენტო

## ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაგნი. ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (\*.doc ან \*.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – შავ-თეთრი გრაფიკული (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. ავტორების შეკვეთით, გამოქვეყნებული სტატიების გავრცელებისათვის შესაძლებელია როგორც ქალაქში ამობეჭდილი ასლების, ისე ელექტრონული პოსტისათვის მისაღები ფორმების (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf და სხვ.) მომზადება.

## INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (\*.doc or \*.rtf), figures and pictures – as monochrome (\*.bmp, \*.dib) or black/white (\*.jpg, \*.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. According to authors order, hard paper copies as well as any suitable for e-mailing forms (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf, etc.) of published articles are prepared.

## ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (\*.doc или \*.rtf), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. По заказу авторов, для распространения опубликованных статей, по договоренности могут быть подготовлены как копии на бумаге, так и в любой пригодной для электронной почты форме (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf и др.).



