

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

2010 № 2

ტომი

Volume 36

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

2010 № 2

**ტომი
Volume 36**

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 36 № 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

2010

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ი.ბარათაშვილი, გ.გველესიანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), ე.ქემერთელიძე, 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, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68;
ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani, 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 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68;
e-mail: chematsne@posta.ge

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесиани, 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. Политковская 5; тел. 54-15-68;
эл.почта: chematsne@posta.ge

შინაარსი

ატომბანული ქიმია

რჩაგელიშვილი, ვგაფრინდაშვილი, ლ.წყალობაძე, ნ.ხათასი, მავალიანი. ბარიუმის იოდიდისა და ბარიუმის სულფატის მიღება ერთდროული პროცესით 139

ანალიზური ქიმია

ზ.კურატაშვილი, იაბღუშელიშვილი, მ.ზექლაშვილი, ბ.წერეთელი. ოსმიუმის და რუთენიუმის დაცილება და მათი მცირე რაოდენობების განსაზღვრა კატალიზური მეთოდით 142

ზ.კურატაშვილი. რუთენიუმის (III) იონური მდგომარეობის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა ქლორიდულ არეებში* 148

ორბანული ქიმია

გ.ქვარცხავა, მ.ციციავი, მ.ჩხაიძე, მ.ხაჩიძე, ი.ჯინიაშვილი. ღვინის წარმოების მეორადი ნედლეულის უტილიზაცია სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით 149

ზ.ფაჩულია, ნ.ფირცხელიანი. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსი-აკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება 153

ქჩერქეზიშვილი, რ.კუბლაშვილი. სილიციუმისა და ტერმინალური აცეტილენური ბმის შემცველი α-გლიკოლების არასრული კატალიზური ჰიდრირება* 157

რ.კუბლაშვილი, ნ.ქარქაშაძე, მ.სოსელია. პ-ამინოაცეტოფენონის გლიკოზილირება D-გლუკოზით და L-რამნოზით* 158

ბარზიანი, ვ.ღვებელი. პეპტიდური კონიუგატების წარმოქმნის ზოგიერთი ასპექტის შესახებ ევზოგენური ფენოლის ბიოდეგრადაციის პროცესში* 161

შიზიკური ქიმია

ელელაულტაშვილი, ა.რჩელიშვილი. Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)-ღმ (*Spirulina platensis*) კომპლექსების ენერგეტიკა განსაზღვრული წონასწორული დიალიზის მეთოდით* 164

გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი. ცეოლითური სტუქტურების ფორმირება და ტოპოლოგია * 167

ელელაულტაშვილი, ეგინტური, ნ.კუჭავა, ნ.ბაღდავაძე. სამმაგი კომპლექსი: Ag(I) იონი-C-ფიკოციანინი-ღმ* 169

ჯ.ბაღდავაძე, ქ.კვლევა, ი.ჯანელიძე. Cr₂O₃-ის მეთანთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური ანალიზი* 172

გ.გვგავაძე, რ.გულიავეი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, ა.ბერძენიშვილი, მ.ძაგანია. ტყვიის სელენიდის მიღება ვაკუუმური აორთქლებისას* 175

რ.გულიავეი, ო.დავარაშვილი, მ.ძაგანია, მ.ენუქაშვილი, ვ.ზლომანოვი, ა.ფაშავეი. არარელაქსიური მდგომარეობა ეპიტაქსიალურ ჰეტეროსტრუქტურებში IV-VI ნახევარგამტარების საფუძველზე უთანხმოებისას >0,01* 182

ო.დავარაშვილი, ლ.ბიჩოვა, მ.ენუქაშვილი, მ.ძაგანია. ევექტური “უარყოფითი” წნევების გავლენა ღვინის გამტართა კონცენტრაციის შემცირებაზე IV-VI ნახევარგამტარებში (II)* 186

მათემატიკური ქიმია

ნ.კუპატაძე, მ.გვერდწითელი. ჰალოგენწყალბადების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში 187

გ.ჩაჩავა, მ.ნადირაშვილი, მ.გვერდწითელი. ზოგიერთი ორგანოჰალოგერმანიუმჰიდრიდის მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა 188

ნ.სიღამონიძე, რ.ვახოკიძე, მ.გვერდწითელი, ნ.ბოგვერაძე. სელენისა და სილიციუმის შემცველი ტეტრააცეტილგლუკოპირანოზის ზოგიერთი წარმოებულის მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა* 190

* რეზიუმე

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

- გ.პაპავა, იჩიტრეკაშვილი, ნდოზურიშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, ეგავაშვილი, ნ.ხოტენაშვილი, ზ.თაბუკაშვილი.** ნოვოლაქის ტიპის შერეული ოლიგომერების სინთეზი ოქსიბენზოლისა და მისი ალკილწარმოებულების საფუძველზე* 193
- ნ.გელაშვილი, გ.პაპავა, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.მაისურაძე, მ.გურგენიშვილი.** რეზოლის ტიპის ოლიგომერების სინთეზი ნალლობში ორთო-, პარა- და მეტა-კრეზოლების ბაზაზე 194
- ლ.ნადარეიშვილი, რ.ბაკურაძე, ნ.თოფურაძე.** არაერთგვაროვან მექანიკურ ველში პოლიმერების გრადიენტული ორიენტაციის ზოგიერთი კანონზომიერება 197

ნავთობქიმია

- ვ.ციციშვილი, ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ქ.კოდერიშვილი.** ქართული ნავთობების C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის ნაფტენური კონცენტრატების მას- და ქრომატომას-სპექტრომეტრული კვლევა 201

კომპლექსნაერთთა ქიმია

- მ.ცინცაძე, ნ.გვეგიძე, მ.მამისიევილი, გ.ცინცაძე.** მეტა-ნიტრობენზოილჰიდრაზინთან ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და მათი შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების კვლევა* 210
- ს.უროტაძე, ნ.ჟორჯოლიანი, ი.ბეშენაძე, მ.გოგალაძე, თ.საყვარელიძე, ლ.გოგუა.** ზოგიერთი მიკროელემენტის და ნიტრილოტრიმარმჟავას შემცველი ხელატები* 213

ქიმიური ეკოლოგია

- მ.ვაჩიშვილი, რ.დევდარიანი, მ.ციცავაძე.** ბროწეულის კურკის ზეთის ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით 214
- ლ.გვერდწითელი, ნ.რუხაძე, ნ.ჩაჩუა, თ.პაპიაშვილი.** საყოფაცხოვრებო-სამეურნეო ჩამდინარე წყლის გაწმენდა უკუოსმოსის მეთოდით 217
- ლ.გვერდწითელი, დ.ერისთავი, ნ.მდინარაძე.** ბენზინგასამართი სადგურიდან მავნე ნივთიერებათა გაფრქვევის ანალიზი 221
- გ.მეტრეველი, თ.შარაშიძე.** მდინარე არაგვის ცამონადენის ვარაიაცია მიმდინარე კლიმატურ ციკლსი და პროგნოზი უახლოესი მომავლისათვის (2030-2050წწ.)* 230

აბტარული ქიმია

- ქებრაღიძე, ლ.სამხარაძე, ნ.ყალაბეგაშვილი, დ.იოსელიანი, გ.ბალარჯიშვილი, ზ.ამირიძე.** სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტების შენახვის რაციონალური მეთოდების შესახებ 231

ქიმიური ტექნოლოგია

- მ.სირაძე, ი.ბერბენიშვილი, ნ.ნეფარიძე.** მხესუმზირის კოპტონი ცილოვანი პროდუქტების მიღებისათვის* 241
- გ.ჩიმაკაძე, ზ.კურატაშვილი, ი.აბდუშელიშვილი, ბ.წერეთელი.** ქიმიური დეზინფექტანტების მოქმედების მექანიზმები 242
- ლ.ტატიაშვილი, თ.უჩანეიშვილი, ნ.წეროძე, ი.მიქაძე, ა.დოლიძე.** ბიოეთანოლის წარმოება ცელულოზაშემცველი მასალებიდან 251
- ო.ლომთაძე, ლ.ცხვედაძე, ა.დოლიძე.** ვაზის ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციის - სიწითლის საწინააღმდეგო ჰუმინური პრეპარატი 255
- მ.ხუციშვილი, გ.ადიანიძე, ა.სულამანიძე, ბ.სარაღიძე.** ნავთობსადენებისათვის განკუთვნილი ფოლადების 2X3CMΦЮT (ДИ-46) და 12X4CMΦЮT (ДИ-47) ხელით ელექტრო რკალური შეღებვა* 261

მისალოცი

ინფორმაცია ავტორებისათვის

* რეზიუმე

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

- R.Chagelishvili, V.Gaprindashvili, L.Tskalobadze, N.Xavtasi, M.Avaliani.*** Obtaining of Barium Iodide and Barium Sulfate by Simultaneous Process * 141

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Z.Kuratasvili, B.Tsereteli, I.Abdushelishvili, M.Zekalashvili.*** Catalitic Determination and Separation of Small Amounts of Osmium and Ruthenium* 145
- Z.Kuratashvili.*** Spectrophotometric Studying of Ionic Condition Ruthenium (III) in Chloride Mediums * 148

ORGANIC CHEMISTRY

- G.Kvartskhava, M.Tsitsagi, M.Chkhaidze, M.Khachidze, I.Jinikashvili.*** Utilization of Winery Wastes by Using Supercritical CO₂* 152
- Z.Pachulia, N.Pirtskheliani.*** Quantum-Chemical Modeling of Hydride Addition of α,ω –Bis-(Trimethylsiloxy)Methylhydridesiloxane to Triethoxyacryloxysilane * 155
- K.Cherkezishvili, R.Kublashvili.*** Partial Catalytic Hydrogenation of Acetylenic α -Glycols Containing Silicium and Terminal Triple Bond* 157
- R.Kublashvili, N.Karkashadze, M.Soselia.*** Glycosylation of P-Aminoacetophenone by D-Glucose and L-Rhamnose * 158
- B.Arziani, G.Lekishvili.*** On Some Aspects of Formation of Peptide Conjugate in the Process of Biodegradation of Exogenous Phenol* 161

PHYSICAL CHEMISTRY

- E.Gelagutashvili, A.Rcheulishvili.*** Equilibrium Dialysis Determination of Ag(I), Co(II), Mn(II) Ions- DNA (from *Spirulina Platensis*) Energetics 162
- G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili.*** Porosity and Topology of Zeolite Structures * 167
- E.Gelagutashvili, E.Ginturi, N.Kuchava, N.Bagdavadze.*** Ternary Complex: Ag(I) Ion - C-Phycocyanin –DNA* 169
- J.Bagdavadze, K.Ukleba, I.Janelidze.*** The Thermodynamic Analysis of Interaction Cr₂O₃ by Methane* 172
- G.Gegiadze, R.Gulyaev, O.Davarashvili, M.Enukashvili, A.Berdzenishvili, M.Dzagania.*** Creation of the Lead Selenide at the Vacuum Evaporation* 175
- R.Gulyaev, O.Davarashvili, M.Dzagania, M.Enukashvili, V.Zlomanov, A.Pashaev.*** Nonrelaxation State in Epitaxial Heterostructures on the Base of IV-VI Semiconducors at Mismatch >0,01* 182
- O.Davarashvili, L.Bychkova, M.Enukashvili, M.Dzagania.*** Influence of Ffective “Negative“ Pressures on the Reduction of the Concentration of Current Carriers in IV-VI Semiconductors (II)* 186

MATHEMATICAL CHEMISTRY

- N.Kupatadze, M.Gverdtsiteli.*** Mathematical-Chemical Investigation of Hydrogen Halides Within the Scope of ANB-Matrices Method* 187
- G.Chachava, M.Nadirashvii, M.Gverdtsiteli.*** Mathematic-Chemical Investigation of Some Organohalogermanium Hydrides* 189
- N.Sidamonidze, R.Gakhokidze, M.Gverdtsiteli, N.Bogveradze.*** Mathematical – Chemical Investigation of Some Selenium- and Silicon- Containing Derivatives of Tetraacetylglucopyranose 190

* Summary

CHEMISTRY OF MAKROMOLEKULAR COMPOUNDS

- G.Papava, I.Chitrekashvili, N.Doxturishvili, Z.Molodinashvili, E.Gavashelidze, N.Xotenashvili, Z.Tabukashvili.* Synthesis of Novolac Tipe Mixed Oligomers on the Basis of Oxibenzene and its Alkyl-Derivatives* 193
- N.Gelashvili, G.Papava, Z.Molodinashvili, N.Maisuradze, M.Gurgenishvili.* Synthesis of Resol-Type Olygomers on the Basis of the Ortho- and Meta-Cresols in the Melt* 196
- L.Nadareishvili, R.Bakuradze, N.Topuridze.* Some Regulations of Polymer Gradient Orientation in Inhomogeneous Mechanical Field* 200

OIL CHEMISTRY

- V.G.Tsitsishvili, E.N.Topuria, N.T.Khetsuriani, E.A.Usharauli, K.G.Goderdzishvili.* Chromatography-Mass-Spectrometric Investigation of C₁₂-C₁₆ Naphthene Concentrates of Georgian Oils* 206

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

- M.Tsintsadze, N.Gegeshidze, M.Mamiseishvili, G.Tsintsadze.* Synthesis of Koordination Compounds of Metals with Meta-Nitrobenzoilhydrazine and their Absorption IR Speqtra* 210
- S.Urotadze, N.Zhorzholiani, J.Beshkenadze, M.Gogaladze, T.Sakvarelidze, L.Gogua.* Some Microelements- and Nitrilotriacetic Acid Containing Chelates* 213

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

- M.Vacheishvili, R.Devdariani, M.Tsitsagi.* Extraction of Pomegranate Seed Oil by Using Supercritical CO₂* 216
- L.Gverdsiteli, N.Rukhadze, N.Chachua, T.Papiashvili.* Method of Reverse Osmose of Refinement of Economical Sewage* 220
- L.Gverdsiteli, D.Eristavi, N.Mdinaradze.* Analysis of the Oil Carbo-Hydrogenes Throw Out of Petrol-Station* 224
- G.Metreveli, T.Sharaschidze.* Variation of the River Aragvi Water Discharge in the Current Climat Change Cycle and its Prognozification in the Nearest Future (2030-2050)* 230

AGRARIAN CHEMISTRY

- K.Ebralidze, L.Samkharadze, N.Kalabegashvili, D.Ioseliani, G.Balarjishvili, Zurab Amiridze.* On Rational Storage Methods for Agriculture Product* 237

CHEMICAL TECHNOLOGY

- M.Siradze, I.Berdzenishvili, N.Neparidze.* Pressed Sunflower Seeds for Production of Protein Products* 241
- G.Chimakadze, Z.Kuratahshvili, I.Abdushelishvili, V.Tsereteli.* Mechanisms of Action Chemical Disinfectants* 250
- L.Tatiashvili, T.Uchaneishvili, N.Tserodze, I.Mikadze, A.Dolidze.* Bioethanol Production from Cellulose Containing Materials* 254
- O.Lomtadze, L.Tshvedadze, A.Dolidze.* Humic Preraraty Against Premature Pigmentation-Redness Vine Leaves* 257
- M.Khutsishvili, G.Dadianidze, A.Sulamanidze, B.Saralidze.* Manual Electric Arc Welding Steel Grades 12X3CMΦЮТ (ДИ-46) and 12X4CMΦЮТ (ДИ-47) Intended For Use In Oil And Gas Industry* 261

CONGRATULATION 265

INFORMATION for AUTHORS 266

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Л.А.Цкалобадзе, Н.С.Хавтаси, М.А.Авалиани.* 141
Получение иодида бария и сульфата бария одновременным процессом*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- З.А.Кураташвили, Б.С.Церетели, И.Г.Абдушелишвили, М.Г.Зекалашвили.* 145
Каталитическое определение и разделение малых количеств осмия и рутения *
- З.А.Кураташвили.* 146
Спектрофотометрическое исследование состояния рутения (III) в хлоридных средах

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г.Р.Кварцхава, М.В.Цицаги, М.Ш.Чахидзе, М.М.Хачидзе, И.В.Дженикашвили.* 152
Утилизация вторичного сырья виноделия с использованием суперкритического CO₂ *
- З.В.Пачулия, Н.А.Пирихелиани.* 155
Квантово-химическое моделирование реакции гидридного присоединения α,ω -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триэтоксикакрилоксисилану*
- К.И.Черкезишвили, Р.И.Кублашвили.* 156
Частичное гидрирование кремнийсодержащих α -гликолей с терминальной ацетиленовой связью
- Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе, М.В.Соселиа.* 158
Гликозилирование П-аминоацетофенона D-глюкозой и L-рамнозой
- Б.А.Арзиани, Г.Н.Лекишвили.* 159
О некоторых аспектах образования пептидных конъюгатов в процессе биодegradации экзогенного фенола

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Э.С.Гелагуташвили, А.Н.Рчеулишвили.* 164
Определение энергетике связывания ионов Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)- с ДНК методом равновесного диализа*
- Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили.* 165
Пористость и топология цеолитных структур
- Э.С.Гелагуташвили, Э.Н.Гинтури, Н.Е.Кучава, Н.В.Багдавадзе.* 168
Тройной комплекс: Ag(I) - С-фикоцианин- ДНК
- Д.И.Багдавадзе, К.З.Уклеба, И.С.Джанелидзе.* 170
Термодинамический анализ взаимодействия C₂O₃ с метаном
- Г.Г.Гегадзе, Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, А.И.Бердзенишвили, М.А.Дзагания.* 173
Получение селенида свинца при вакуумном испарении
- Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.А.Дзагания, М.И.Енукашвили, В.П.Зломанов, Пашаев А.М.* 176
нерелаксированное состояние в эпитаксиальных гетероструктурах на основе полупроводников A^{IV}B^{VI} при рассогласованиях >0,01
- О.И.Даварашвили, Л.П.Бычкова, М.И.Енукашвили, М.А.Дзагания.* 183
Влияние эффективных «отрицательных» давлений на снижение концентрации носителей заряда в полупроводниках IV-VI (II)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Н.О.Купатадзе, М.И.Гвердцители.* 187
Математико-химическое исследование галлогенводородов в рамках метода ПНС-матриц *
- Г.Н.Чачава, М.Д.Надирашвили, М.И.Гвердцители.* 189
Математико-химическое исследование некоторых органогалогерманийгидридов*
- Н.Н.Сидамонидзе, Р.А.Гахокидзе, М.И.Гвердцители, Н.Р.Богверадзе.* 190
Математико-химическое исследование некоторых селен- и кремний-содержащих производных тетраацетилглюкопиранозы *

* Резюме

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Г.Ш.Папавა, И.А.Читрекашвили, Н.С.Дохтуришвили, З.П.Молодинашвили, Э.Ш.Гавашелидзе, Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили.* Синтез смешанных олигомеров новолачного типа на основе оксибензола и его алкилзамещенных производных 191
- Н.С.Гелашвили, Г.Ш.Папавა, З.П.Молодинашвили, Н.А.Маисурадзе, М.Б.Гургенишвили.* Синтез олигомеров резольного типа в расплаве на основе орто- и мета-крезолов* 196
- Л.И.Надареишвили, Р.Ш.Бакурадзе, Н.С.Топуридзе.* Некоторые закономерности градиентной ориентации полимеров в неоднородном механическом поле* 200

НЕФТЕХИМИЯ

- В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, Л.Г.Годердзишвили.* Хроматомасс-спектрометрическое исследование нафтеновых концентратов состава C₁₂-C₁₆ Грузинских нефтей* 206

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- М.Г.Цинцадзе, Н.Г.Гегешидзе, М.М.Мамисеишвили, Г.В.Цинцадзе.* Синтез и исследование ик спектров поглощения координационных соединений металлов с метанитробензоилгидразином 207
- С.Л.Уротадзе, Н.Б.Жоржوليани, И.А.Беишенадзе, М.А.Гогаладзе, Т.Н.Сакварелидзе, Л.Д.Гогуа.* Хелаты некоторых микроэлементов с нитрилотриуксусной кислотой 211

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

- М.Л.Вачеишвили, Р.Р.Девдариани, М.В.Цицаги.* Экстракция масла гранатовых косточек с использованием суперкритического CO₂* 216
- Л.В.Гвердцители, Н.Р.Рухадзе, Н.Л.Чачуа, Т.В.Папиашвили.* Очистки хозяйственно-бытовых сточных вод методом обратного осмоса* 220
- Л.В.Гвердцители, Д.В.Эристави, Н.Т.Мдинарадзе.* Анализ выбросов углеводородов нефти с автозаправочных станций* 224
- Г.С.Метревели, Т.А.Шарашенидзе.* Вариация стока реки Арагви в текущей климатической флуктуации и прогноз на ближайшее будущее (2030-2050 гг.) 225

АГРОХИМИЯ

- К.Г.Эбралидзе, Л.О.Самхарадзе, Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани, Г.И.Баладжишвили, З.С.Амиридзе.* О рациональных методах хранения сельскохозяйственных продуктов* 237

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- М.Г.Сирадзе, И.Г.Бердзенишвили, Н.С.Непаридзе.* Подсолнечный шрот для получения белковых продуктов 238
- Г.Г.Чимакадзе, З.А.Кураташвили, И.Г.Абдушелишвили, В.С.Цертели.* Механизмы действия химических дезинфектантов* 250
- Л.Т.Татиашвили, Т.Г.Учанеишвили, Н.П.Церодзе, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе.* Производство биоэтанола из еллолозосодержащих материалов* 254
- О.Г.Ломтадзе, Л.К.Цхведадзе, А.В.Долидзе.* Гуминовые препараты против преждевременной пигментации- красноты виноградных листьев* 257
- М.Г.Хуцишвили, Г.А.Дадианидзе, А.К.Суламанидзе, Б.Р.Саралидзе.* Ручная электродуговая сварка сталей марок типа 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) и 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) для нефтегазовой промышленности* 258

ПОЗДРАВЛЕНИЕ

265

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

266

* Резюме

არაორგანული ქიმია

ბარიუმის იოდიდისა და ბარიუმის სულფატის მიღება ერთდროული პროცესით

რუსუდან ჩაგელიშვილი, ვახტანგ გაფრინდაშვილი, ლიანა წყალობაძე, ნანული ხავთასი, მარინე ავალიანი

რაფიელ ავლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

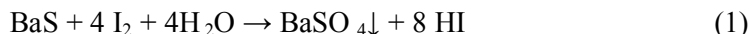
ბარიუმის მარილებისა და მათი ნაერთების გამოყენება თანამედროვე ტექნიკაში დიდი ტემპებით იზრდება.

ბარიუმის ნაერთების წარმოებაში საწყის ნელელულად ძირითადად გამოყენებულია ბარიტი, ხოლო ბარიუმის სულფიდი, რომელიც ბარიტის ფლოტოკონცენტრატის მალალტემპერატურული აღდგენით მიიღება, მიჩნეულია, როგორც შუალედური პროდუქტი ბარიუმის სხვადასხვა მარილის მისაღებად.

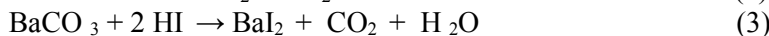
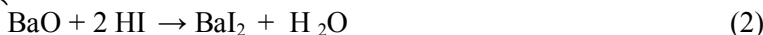
თანამედროვე ტექნიკაში გამოყენებული ბარიუმის მარილებიდან აღსანიშნავია ბარიუმის იოდიდი, რომლის ბაზაზე ხდება თხევადი კრისტალების შემადგენელი ნივთიერებების მიღება. მას გამოყენება აქვს აგრეთვე პიროტექნიკაში, რადიოტექნიკაში და სხვ.

კვლევის მიზანი იყო ცნობილი მეთოდებით ბარიუმის იოდიდის მიღების ოპტიმალური პირობების დადგენა. ეს მეთოდები ემყარება პროცესში იოდწყალბადის გამოყენებას [1, 2], რომელიც არამდგრადია და რეაქციის ჩასატარებლად აუცილებელია ახლადმოშადებული რეაგენტი.

იოდწყალბადის მიღება ხდება ბარიუმის სულფიდზე იოდის ზემოქმედებით, გახურებისას, შემდეგი რეაქციით:



მიღებული იოდწყალბადის ურთიერთქმედებით ბარიუმის ოქსიდზე ან ბარიუმის კარბონატზე მიიღება ბარიუმის იოდიდი:



BaI_2 წარმოადგენს უფერო, კრისტალურ ფხნილს $4,92 \text{ გ/სმ}^3$ ხვედრითი წონით, ლღობის ტემპერატურა 740°C . იგი იხსნება წყალში, სპირტსა და აცეტონში.

ექსპერიმენტებისთვის გამოყენებული იყო ბარიუმის სულფიდის კრისტალჰიდრატი $\text{BaS}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, რომელშიც Ba-ის შემცველობა იყო $\sim 40\%$ და კრისტალური იოდის რეაქტივი მარკით “სუფთა”.

კვლევის გარკვეულ ეტაპზე შემუშავებული იქნა ბარიუმის სულფიდისა და იოდის ურთიერთქმედების ისეთი პირობები, რომლის დროსაც იოდწყალბადის მიღების ნაცვლად მიიღება ბარიუმის იოდიდი უმარტივესი გზით.

(1) რეაქციის მიხედვით სტექიომეტრიული რაოდენობით აღებულ მორეაგირე ნივთიერებებს (1 მოლი $\text{BaS}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ და 4 მოლი I_2) რეაქციის ვიზუალურ ეფექტზე დაკვირვების მიზნით მუდმივი მორევის რეჟიმში ემატებოდა ბარიუმის სულფიდი მცირე დოზებით. განსაზღვრული რაოდენობის ბარიუმის სულფიდის დამატების შემდეგ (~ 10 -ჯერ მეტი) მკვეთრად შეიცვალა ნარევის ფერი; რეაქცია მიმდინარეობდა ხსნარში თავისუფალი იოდის სრულ გაქრობამდე. მიღებულ ხსნარში იოდწყალბადის შემცველობა არ ეთანადებოდა აღებული იოდის რაოდენობას. ხსნარი შემოწმდა იოდ-იონზე (I^-), რომელიც აღმოჩნდა საკმაოდ დიდი რაოდენობით ($7,71 \text{ გ/ლ}$). მიღებული პროდუქტების ქიმიური ანალიზის შედეგად დადგინდა ნარევის შემადგენლობა: ბარიუმის იოდიდი და ბარიუმის სულფატი.

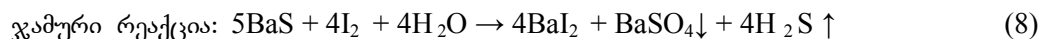
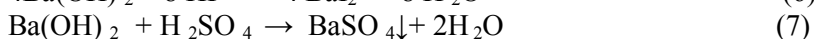
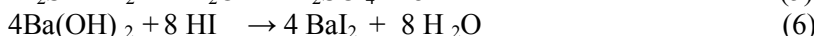
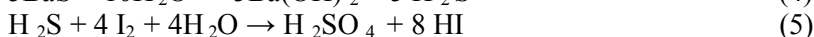
ექსპერიმენტი ტარდებოდა შემდეგი თანმიმდევრობით: ფაიფურის ფილაში დაწვრილმანების შემდეგ იოდის კრისტალებს ემატებოდა კრისტალური ბარიუმის სულფიდი განსაზღვრული რაოდენობით. რეაქცია იწყებოდა მათი არევისთანავე, შემდეგ ხდებოდა წყლით განზავება. გაფილტვრის შემდეგ მიღებული ხსნარიდან ($\sim 1 \text{ ლ}$) ვაკუუმკრისტალიზატორზე ხდებოდა ბარიუმის იოდიდის კრისტალების მიღება. ნალექში გამოიყოფა ბარიუმის სულფატი.

ცხრილში 1 წარმოდგენილია $\text{BaS}\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{I}_2$ მოლარული თანაფარდობის გავლენა BaI_2 -ის მიღების ხარისხზე.

ცხრილი 1. BaS·6H₂O:I₂ თანაფარდობის გავლენა I₂-ის BaI₂-ად გარდაქმნის ხარისხზე.

| ცდის № | მოლარული თანაფარდობა, BaS·6H ₂ O:I ₂ | (1) რეაქციის მიხედვით ექვივალენტური თანაფარდობა, BaS·6H ₂ O:4 I ₂ | ხსნარში I ₂ -ის შემცველობა, გ/ლ | ხსნარში HI-ის შემცველობა, გ/ლ | I ₂ -ის BaI ₂ -ში გარდაქმნის ხარისხი, % |
|--------|--|---|--|-------------------------------|---|
| 1 | 1,25 : 1 | 5:1 | 3,04 | 2,23 | 47,3 |
| 2 | 1,50 : 1 | 6:1 | 3,62 | 1,22 | 51,8 |
| 3 | 1,75 : 1 | 7:1 | 2,85 | 1,01 | 61,4 |
| 4 | 2,00:1 | 8:1 | 1,29 | 2,14 | 65,7 |
| 5 | 2,25:1 | 9:1 | 0,65 | 2,00 | 73,5 |
| 6 | 2,40:1 | 9,6:1 | კვალი | 2,12 | 78,8 |
| 7 | 2,50:1 | 10:1 | არ აღმოჩნდა | 2,08 | 79,2 |

ანალიზის შედეგებმა დაადასტურეს, რომ ბარიუმის სულფიდის დაჟანგვა იოდით 10:1-თან თანაფარდობის დროს მიმდინარეობს არა იოდწყალბადის მიღებით, რომელიც უნდა გამოგვეყენებინა ბარიუმის იოდიდის მისაღებად, არამედ უშუალოდ ბარიუმის იოდიდის მიღების მიმართულებით. ეს პროცესი შეიძლება მიმდინარეობდეს შემდეგ სტადიებად:



თერმოდინამიკური გათვლებითაც დადასტურდა მე-(8) რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლებლობა. რეაქციის იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი $\Delta G = -672$ კჯ/მოლ.

ჩვენს მიერ შემუშავებულ ბარიუმის იოდიდის მიღების ამ მარტივ ხერხზე, რომელიც ითვალისწინებს აგრეთვე თანაური პროდუქტის - ბარიუმის სულფატის მიღებასაც, გაცემულია საავტორო მოწმობა [3].

ცხრილი 2. ტემპერატურის გავლენა ბარიუმის იოდიდისა და ბარიუმის სულფატის წარმოქმნის პროცესზე (მოლარული თანაფარდობა BaS · 6H₂O : I₂ = 2,5: 1)

| № | ტემპერატურა, °C | შემცველობა ხსნარში, გ/ლ | | | I ₂ -ის BaI ₂ -ად გარდაქმნის ხარისხი, % | Ba-ის განაწილება, (%) | |
|---|-----------------|-------------------------|---|--------------------------------|---|-----------------------|-------------------|
| | | HI | I ⁻ , დაკავშირებული Ba ⁺² - თან | BaI ₂ -ზე გადათვლით | | BaI ₂ | BaSO ₄ |
| 1 | 15,00 | 2,08 | 7,92 | 11,10 | 79,20 | 39,30 | 60,70 |
| 2 | 20,00 | 1,51 | 8,49 | 13,07 | 84,90 | 42,70 | 57,30 |
| 3 | 30,00 | 0,71 | 9,28 | 14,29 | 92,80 | 46,60 | 53,40 |
| 4 | 40,00 | 1,33 | 8,67 | 13,35 | 86,70 | 43,40 | 56,60 |
| 5 | 50,00 | 2,74 | 7,26 | 11,18 | 72,60 | 36,60 | 63,40 |

რეაქციის (8) მიმდინარეობაზე ტემპერატურის გავლენის შესწავლის შედეგად დადგინდა, რომ ნარევის განზავებისთვის საჭირო წყლის ტემპერატურის გაზრდით 30°C-დე თავისუფალი იოდის ბარიუმის იოდიდად გარდაქმნის ხარისხი იზრდება 92,8%-დე, იზრდება აგრეთვე ნარევის გაფილტვრის სიჩქარე. ამ სერიის ექსპერიმენტების შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

მიღებული ბარიუმის იოდიდის კრისტალები შეიცავენ 90-92% BaI₂-ს. თანამედროვე ტექნიკაში გამოსაყენებელი ზესუფთა BaI₂-ის მისაღებად საჭიროა ბარიუმის იოდიდის კრისტალების სპეციალური მეთოდით გაწმენდა.

რეაქციის შედეგად მიღებული თანაური პროდუქტის – ბარიუმის სულფატის ხარისხის გაუმჯობესების მიზნით მიღებული ნაღები ირეცხება გოგირდმჟავას ხსნარით.

ცხრილში 3 მოცემულია ნაღების ჩარეცხვის პროცესში გოგირდმჟავას ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა ბარიუმის სულფატის ნაღების ხარისხზე.

ცხრილი 3. გოგირდმჟავას ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა ბარიუმის სულფატის ხარისხზე

| ცდის № | გოგირდმჟავას კონცენტრაცია, % | Ba-ის შემცველობა ნაღებში, % | | | |
|--------|------------------------------|-----------------------------|----------------|---------|---------------------------------------|
| | | წყალში ხსნადი | მჟავაში ხსნადი | უხსნადი | BaSO ₄ -ზე გადაანგარიშებით |
| 1 | ჩარეცხვის გარეშე | 2,51 | 7,07 | 44,95 | 76,39 |
| 2 | "--" | 2,50 | 7,13 | 45,59 | 77,48 |
| 3 | 1 | 0,19 | 1,59 | 54,94 | 91,66 |
| 4 | 5 | 0,11 | 0,75 | 56,35 | 95,65 |
| 5 | 10 | -- | 0,11 | 59,26 | 98,80 |

10%-იანი გოგირდმჟავას ხსნარით ჩარეცხვის შემდეგ ბარიუმის სულფატის წვრილდისპერსული პასტისმაგვარი ნაღები შეიცავს 98-99% ბარიუმის სულფატს, რომელსაც აქვს სითეთრის ხარისხი 97-98. ასეთი ხარისხის ბარიუმის სულფატი შეიძლება გამოყენებულ იქნას მედიცინაში, აგრეთვე, თეთრი პიგმენტის სახით – საღებავების წარმოებაში, ნაკეთობათა ზედაპირის დასაბეჭავებლად, საღებავების, პლასტმასებისა და შემავსებლად ქალაქის წარმოებაში [4-7].

ამგვარად, მარტივი პროცესით – ბარიუმის სულფიდისა და იოდის კრისტალების ურთიერთქმედებით და წყლით განზავებით, შუალედური პროდუქტის გარეშე შესაძლებელია ძვირადღირებული პროდუქტების – ბარიუმის იოდიდისა და ბარიუმის სულფატის მიღება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

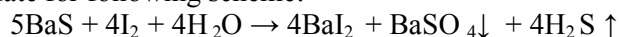
1. Г. Рами. Курс неорганической химии. Изд. «Мир», Москва, 1963, т. 1, 920 с.
2. Т.Г. Ахметов. Химия и технология соединений бария. Москва, изд. «Химия», 1974, 282 с.
3. Авт. свид. N 1726369 A1. 1990, СССР.
4. Патент N 56 -145951, 1982, Япония
5. Авт. свид. N 1074822, 1984, СССР
6. Авт. свид. N 1209603, 1986, СССР
7. Патент N OS3213517, 1983, ФРГ

OBTAINING OF BARIUM IODIDE AND BARIUM SULFATE BY SIMULTANEOUS PROCESS

Rusudan Chagelishvili, Vakhtang Gaprindashvili, Liana Tskalobadze, Nanuli Xavtasi, Marina Avaliani
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

Simple method of obtaining Barium Iodide and Barium Sulfate is proposed without any reducing agent and intermediate product from Barium Sulfide and crystalline iodine. Process is conducting with ratio (2,4-2,5) mole BaS:6 H₂O:1 mole I₂. It means, that in condition of significant surplus BaS, this provides obtaining of barium iodide and barium sulfate for following scheme:

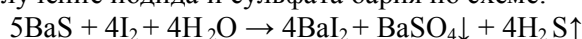


ПОЛУЧЕНИЕ ИОДИДА БАРИЯ И СУЛЬФАТА БАРИЯ ОДНОВРЕМЕННЫМ ПРОЦЕССОМ

Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Л.А.Цкалобадзе, Н.С.Хавтаси, М.А.Авалиани
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе

РЕЗЮМЕ

Предложен простой метод получения иодида бария и сульфата бария без какого-либо восстановителя и промежуточного продукта из сульфида бария и кристаллического иода. Процесс ведется при мольном соотношении BaS:6H₂O:I₂ = (2,4-2,5):1, т.е. в условиях значительного избытка BaS, что и обеспечивает получение иодида и сульфата бария по схеме:



ოსმიუმის და რუთენიუმის დაცილება და მათი მცირე რაოდენობების განსაზღვრა კატალიზური მეთოდით

ზიგფრიდ კურატაშვილი, ინგა აბდუშელიშვილი, მანანა ზეკალაშვილი, ბენედიქტე წერეთელი

საქართველოს სახელმწიფო სასოფლო-სამეურნეო უნივერსიტეტი

ბოლო დროს განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა პლატინის ჯგუფის მეტალების მიკრო- და ულტრამიკრორაოდენობების განსაზღვრის მეთოდების დამუშავებას [1-3].

მოცემულ ნაშრომში ოსმიუმის და რუთენიუმის მცირე რაოდენობების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრისთვის გამოვიყენეთ სულფანილის მჟავას და α -ნაფტილამინის ნარევი აზოტმჟავა არეში. მეთოდი დამყარებულია ოსმიუმის და რუთენიუმის კატალიზურ მოქმედებაზე [4-7], რის შედეგად ადგილი აქვს აზონაერთის წარმოქმნას [8].

რეაგენტის დასამზადებლად ერთ ლიტრ ბიდისტილატში ვხსნიდით ექვს გრამ სულფანილის მჟავას, ვამატებდით აზოტის ოქსიდებისგან წინასწარ გათავისუფლებულ 20 მლ აზოტმჟავას და ოთხ გრამ α -ნაფტილამინს. ნარევის კოლბაში ვანჯღრევდით სულფანილის მჟავას სრულ გახსნამდე და მიღებული ხსნარი გადაგვქონდა მიხეხილსაცობიან მუქი ფერის ჭურჭელში. აზოტის ოქსიდებისგან გათავისუფლების მიზნით აზოტმჟავას ვაცხელებდით 60° -დე და ორი საათის განმავლობაში მასში ვატარებდით 5%-იან კალიუმის პერმანგანატის ხსნარში გასუფთავებულ ჰაერს [9].

1 მკგ/მლ კონცენტრაციის ოსმიუმის ძირითადი საშუალო ხსნარის მომზადების მიზნით, ოსმიუმის შემცველი ამპულის შიგთავსს ვხსნიდით 0,2M ნატრიუმის ჰიდროქსიდში [9].

რუთენიუმის სტანდარტულ ხსნარს ვამზადებდით $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ -ის განსაზღვრული წონაკის გახსნით 4M აზოტმჟავაში, რის შედეგად ვღებულობდით რუთენიუმის შემცველ ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია ტოლი იყო 1 მკგ/მლ.

ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შევისწავლეთ სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა ოსმიუმის (აგრეთვე რუთენიუმის) სულფანილის მჟავასა და α -ნაფტილამინის ნარევეთან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეებზე. გაზომვებს ვახდენდით სპექტროფოტომეტრ CF-16-ზე.

ოთახის ტემპერატურაზე დიაზოტირების რეაქცია ნელა მიმდინარეობს, ამიტომ მას ვატარებდით მაღალ ტემპერატურაზე (დუდილის პირობებში). დუდილის ოპტიმალური ხანგრძლივობის დადგენის მიზნით შევისწავლეთ მისი გავლენა როგორც ოსმიუმის, ისე რუთენიუმის სულფანილის მჟავასა და α -ნაფტილამინის ნარევეთან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე. შეფერვის წარმოქმნა შეიმჩნეოდა წყლის აბაზანაზე ხუთი წუთის დუდილის შემდეგ და ინტენსივობა იზრდებოდა დუდილის ხანგრძლივობის გაზრდასთან ერთად. დუდილის ხანგრძლივობის ინტერვალში 45-75 წთ შეიმჩნეოდა ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეების უმნიშვნელო ზრდა, ხოლო დუდილის შემდგომი გავრძელებისას შეფერვის ინტენსივობის ცვლილება ხდებოდა არათანაბრად. ამიტომ ხსნარების დუდილის ოპტიმალურ ხანგრძლივობად მივიჩნიეთ 60 წუთი.

შევისწავლეთ აზოტმჟავას კონცენტრაციის გავლენა დიაზოტირების შედეგად მიღებული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე. ამ მიზნით 25 მლ-იან საზომ კოლბებში, რომლებშიც შეტანილი გვქონდა ოსმიუმის ერთი და იგივე რაოდენობა, ვუმატებდით რეაგენტის ნარევის აზოტმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციით. ამასთან, ნარევი უცვლელი რჩებოდა სულფანილის მჟავას და α -ნაფტილამინის კონცენტრაციები. ანალოგიურად ვამზადებდით ხსნარებს, როდესაც ოსმიუმის ნაცვლად ვიყენებდით რუთენიუმს. მიღებულ ხსნარებს ორივე შემთხვევაში ვადულებდით ერთი საათის განმავლობაში, ვაცივებდით და ვზომავდით მათ ოპტიკურ სიმკვრივეებს. ცხრ. 1-ში მოცემულია ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე აზოტმჟავას კონცენტრაციის გავლენის შედეგები, რომლებიც მიღებულია კატალიზატორად რუთენიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენებისას. ხსნარების შეფერვის მაქსიმალური ინტენსივობა მიიღწევა აზოტმჟავას კონცენტრაციისას 0,14-0,28 მოლი/ლ (ცხრ. 1), ხოლო ოსმიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენებისას აზოტმჟავას ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 0,23-0,31 მოლი/ლ [4].

ცხრილი 1. აზოტმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე

| რუთენიუმის კონცენტრაცია, მკგ/25 მლ | ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | აზოტმჟავას კონცენტრაცია, მოლი/ლ | | | | | | | | |
| | 0,028 | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 0,17 | 0,23 | 0,28 | 0,42 | 0,56 |
| 0,2 | 0 | 0,035 | 0,040 | 0,055 | 0,055 | 0,050 | 0,055 | 0,080 | 0,125 |
| 0,4 | 0 | 0,065 | 0,090 | 0,135 | 0,130 | 0,135 | 0,130 | 0,160 | 0,225 |
| 0,6 | 0,090 | 0,120 | 0,165 | 0,195 | 0,175 | 0,180 | 0,145 | 0,230 | 0,340 |
| 0,8 | 0,155 | 0,180 | 0,220 | 0,230 | 0,220 | 0,220 | 0,225 | 0,300 | 0,445 |
| 1,0 | 0,225 | 0,250 | 0,270 | 0,320 | 0,300 | 0,300 | 0,310 | 0,400 | 0,510 |

სულფანილის მჟავას კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით გამოხადებლით ოსმიუმის (ანალოგიურად რუთენიუმის), α -ნაფტილამინის და აზოტმჟავას მუდმივი და სულფანილის მჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციების შემცველ ხსნარებს, ვადულებდით ერთი საათის განმავლობაში, ვაცივებდით და ვზომავდით მათ ოპტიკურ სიმკვრივეებს. ცდების შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ოსმიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენების შემთხვევაში ხსნარების შეფერვის მაქსიმალური ინტენსივობა მიიღწევა სულფანილის მჟავას 0,020-0,028 მოლი/ლ კონცენტრაციის ინტერვალში. რუთენიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენების შემთხვევაში სულფანილის მჟავას ოპტიმალური კონცენტრაციის ინტერვალმა შეადგინა 0,026-0,030 მოლი/ლ.

ოსმიუმის და რუთენიუმის რეაგენტთან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე α -ნაფტილამინის კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით გამოხადებლით ოსმიუმის (ანალოგიურად რუთენიუმის), სულფანილის მჟავას და აზოტმჟავას მუდმივი და α -ნაფტილამინის სხვადასხვა კონცენტრაციების შემცველ ხსნარებს, ვადულებდით ერთი საათის განმავლობაში, ვაცივებდით და ვზომავდით მათ ოპტიკურ სიმკვრივეებს. ცხრ. 2-ში მოცემულია შედეგები, რომლებიც მიღებულია ოსმიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენებისას.

ცხრილი 2. α -ნაფტილამინის კონცენტრაციის გავლენა ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეზე

| ოსმიუმის კონცენტრაცია, მკგ/25მლ | ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე | | | | | | |
|---------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | α -ნაფტილამინის კონცენტრაცია, მოლი/ლ | | | | | | |
| | 0,007 | 0,014 | 0,021 | 0,025 | 0,028 | 0,032 | 0,035 |
| 0,8 | 0,235 | 0,290 | 0,320 | 0,345 | 0,350 | 0,340 | 0,220 |
| 1,0 | 0,280 | 0,350 | 0,360 | 0,390 | 0,400 | 0,390 | 0,280 |

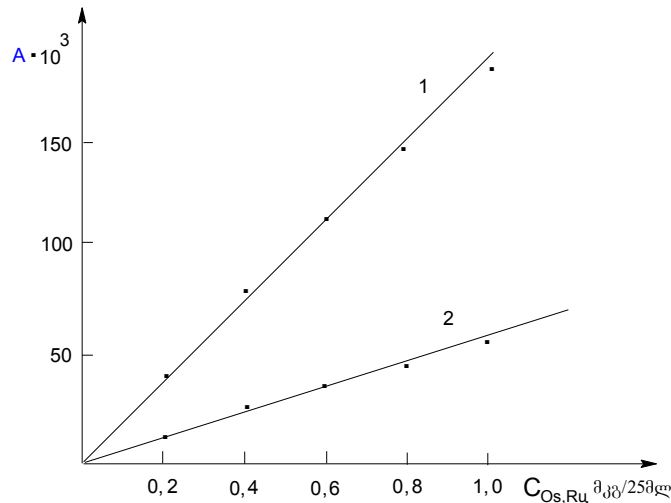
როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს ხსნარების შეფერვის მაქსიმალური ინტენსივობა მიიღწევა მაშინ, როდესაც α -ნაფტილამინის კონცენტრაცია შეადგენს 0,025-0,032 მოლი/ლ. რუთენიუმის შემცველი ხსნარების გამოყენების შემთხვევაში α -ნაფტილამინის ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 0,015-0,027 მოლი/ლ.

ხსნარების შეფერვის ინტენსივობაზე ოსმიუმის და რუთენიუმის კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით ჩვენს მიერ დადგენილი ოპტიმალური პირობების მიხედვით გამოხადებლით რეაგენტის და აზოტმჟავას მუდმივი და ოსმიუმის (ანალოგიურად რუთენიუმის) სხვადასხვა კონცენტრაციების ხსნარებს, ვადულებდით წყლის აბაზანაზე ერთი საათის განმავლობაში, ვაცივებდით და ვზომავდით მათ ოპტიკურ სიმკვრივეებს. მიღებული ხსნარები ემორჩილება შუქშთანქმის ძირითად კანონს რუთენიუმის კონცენტრაციის ინტერვალში $8 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$ მკგ/მლ.

აღსანიშნავია, რომ რუთენიუმის კატალიზური აქტივობა აღემატება ოსმიუმის კატალიზურ აქტივობას.

საპირისპირო შედეგები მივიღეთ, როდესაც ოსმიუმის და რუთენიუმის განსაზღვრისთვის გამოვიყენეთ სულფანილის მჟავას და დიმეთილანლინის ნარევი აზოტმჟავა არეში [10, 11] (ნახ. 1).

როგორც ნახ.1-დან ჩანს, ოსმიუმის კატალიზური აქტივობა აღემატება რუთენიუმის კატალიზურ აქტივობას.



ნახ. 1. ოსმიუმის და რუთენიუმის საკალიბრო მრუდი (რეაგენტი – სულფანილის მჟავა და დიმეთილამინი): 1 – ოსმიუმისთვის, 2 – რუთენიუმისთვის

ოსმიუმის და რუთენიუმის ერთმანეთისგან დასაცლებლად მათ ვჟანგავდით შესაბამის ოთხჟანგებად. ამ მიზნით საუკეთესო დამჟანგავად მიგვაჩნია ნატრიუმის ბისმუტატის და ქლორმჟავას ნარევი [9]. გამოყოფილი RuO_4 -ის და OsO_4 -ის დაცილებას ვახდენდით ქლორწყალბადმჟავაში მათი გატარებით. ამ დროს რუთენიუმი წარმოქმნის არააქროლად ქლორიდებს. რაც შეეხება ოსმიუმს, იგი ქლორწყალბადმჟავა ხსნარების აღულებსას გამოიყოფა OsO_4 -ის სახით და შთანთქმება შესაბამისი რეაგენტით.

რუთენიუმის შემცველ ხსნარს ვაორთქლებდით გამრობამდე, ხელახლა ვჟანგავდით ნატრიუმის ბისმუტატის და ქლორმჟავას გამოყენებით და ვხდიდით RuO_4 -ს. გამოყოფილ RuO_4 -ს ვშთანთქავდით სულფანილის მჟავას და α -ნაფტილამინის ნარევით აზოტმჟავა არეში და ვახდენდით მის სპექტროფოტომეტრულ განსაზღვრას.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов. Журнал аналитической химии, 2002, т. 57, № 11, с. 1158-1175.
2. Balcerzak M. Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques. Analytical Sciences (Japan), 2002, 18, p.737-750.
3. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Кудинова Т.В., Захарченко Е.А., Мохоедова О.Б. Определение следов благородных металлов в природных объектах комбинированными методами. Журнал аналитической химии, 2005, т. 60, № 5, с. 536-541.
4. Кураташвили З.А., Церетели Б.С., Абдушелишвили И.Г., Зекалашвили М.Г. Определение малых количеств осмия. Ученые записки Ганджийнского университета, 2008, № 1, с. 60-64.
5. კურატაშვილი ზ., წერეთელი ბ., აბდუშელიშვილი ი., ზეკლაშვილი მ. რუთენიუმის ულტრა-მიკრორაოდენობების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა. თელავის სახელმწიფო უნივერსიტეტი. სამეცნიერო შრომების კრებული, 2008, №1 (23), გვ. 23-25.
6. Хвостова В.П., Шленская В.И., Кадырова Г.И. Каталитический метод определения малых количеств осмия. Журнал аналитической химии, 1973, т. 28, № 2, с. 328-332.
7. Кадырова Г.И., Хвостова В.П., Шленская В.И., Алимарин И.П. Определение и разделение малых количеств осмия и рутения. Журнал аналитической химии, 1974, т. 29, № 7, с. 1389-1392.
8. Кузнецов В.И. Сверхчувствительная цветная реакция на рутений и осмий. Доклады АН СССР, 1950, 70, № 4, с. 629-632.

9. Сильниченко В.Г., Долинина Ю.В. Спектрофотометрическое определение ультрамикрочастиц рутения и осмия в горных породах. Заводская лаборатория, 1969, 35, с. 1159-1161.
10. Кураташвили З.А., Абдушелишвили И.Г., Зекалашвили М.Г. Спектрофотометрическое определение малых количеств осмия. Georgian Engineering News, 2007, № 1, с.75-77.
11. კურატაშვილი ზ. რუთენიუმის და ოსმიუმის ულტრაბიკრორაოდენობების კატალიზური განსაზღვრა. ინტელექტი, 2008, №2 (31), გვ.21-23.

CATALYTIC DETERMINATION AND SEPARATION OF SMALL AMOUNTS OF OSMIUM AND RUTHENIUM

Zigfrid Kuratasvili, Benedikt Tsereteli, Inga Abdushelishvili, Manana Zekalashvili

Georgian State Agrarian University

SUMMARY

In the work for determining the microamounts of osmium and ruthenium, the highly sensitive spectrophotometric method is selected. Determination of osmium and ruthenium through this method is carried out with mixture of reagents (sulfanilic acid and α -naphthylamine) in the nitric medium. The indicated method is based upon the catalytic action of osmium and ruthenium. The optimum conditions of applying the method are established. Use of optimum conditions increased the sensitivity of method. It is shown that with the use of this method ruthenium shows higher catalytic activity than osmium, but with the use of the mix of sulfanilic acids and dimethylaniline on the contrary - catalytic activity of osmium is higher than catalytic activity of ruthenium.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

З.А.Кураташвили, Б.С.Церетели, И.Г.Абдушелишвили, М.Г.Зекалашвили

Грузинский государственный сельскохозяйственный университет

РЕЗЮМЕ

В работе для определения малых количеств осмия и рутения выбран высокочувствительный спектрофотометрический метод. Этим методом определение осмия и рутения происходит смесью сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина в азотнокислой среде. Указанный метод основывается на каталитическое действие осмия и рутения. Установлены оптимальные условия метода. Использование оптимальных условий увеличена чувствительность метода. Показано, что при использовании этого метода рутений проявляет более высокую каталитическую активность чем осмия, а при использовании смеси сульфаниловой кислоты и диметиланилина наоборот - каталитическая активность осмия выше каталитической активности рутения.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ РУТЕНИЯ (III)
В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

З.А.Кураташвили

Грузинский государственный аграрный университет

Одним из важных задач аналитической химии является идентификация отдельных степеней окисления многовалентных элементов и их определение при совместном присутствии. Для решения этой задачи необходимы детальные сведения о состоянии элемента в различных степенях окисления в водных растворах: идентификация степени окисления элемента, знание всех форм комплексов при различных концентрационных условиях и условий протекания окислительно-восстановительных реакций [1-5].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов комплексообразования рутения (III) в водных растворах хлористоводородной кислоты в широком интервале концентраций HCl.

Для этой цели была синтезирована соль $K_2[RuCl_5H_2O]$ [6, 7], из которой была приготовлена серия растворов, содержащих постоянные концентрации рутения (III) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и переменные концентрации хлористоводородной кислоты (от 11,7 М до 0,001 М). Растворы $K_2[RuCl_5H_2O]$ готовили растворением точно взятой навески.

Был выбран спектрофотометрический метод исследования. Электронные спектры хлоридных комплексов рутения (IV) и рутения (III) состоят из интенсивных, высокоразрешенных полос переноса заряда, что создает особо благоприятные условия для применения электронной спектроскопии в исследовании состояния этого элемента в хлоридных растворах.

Обычно при исследовании процессов комплексообразования сохранение постоянной ионной силы достигается с помощью инертного фонового электролита ($HClO_4$, $NaClO_4$ и др.), неспособного к связыванию исследуемого иона металла. Однако, в настоящей работе постоянство ионной силы растворов не сохранялось, так как при использовании для этой цели хлорной кислоты по-видимому происходят процессы окисления рутения (III) до рутения (IV), отражающиеся в изменениях электронных спектров поглощения появлением максимальной полосы поглощения при 490 нм, присущей моноядерному комплексу рутения (IV) [6, 8]. Эти процессы окисления усиливаются по мере уменьшения концентрации HCl и увеличения концентрации $HClO_4$.

При наблюдении за растворами рутения (III) в хлористоводородной кислоте было установлено, что спектры поглощения изменяются во времени для всех растворов, при этом наиболее заметные изменения в спектрах поглощения с течением времени наблюдаются в области низких концентраций HCl. На рис.1 представлено изменение спектров поглощения во времени для раствора $K_2[RuCl_5H_2O]$ в 1 М HCl. Достижение состояния равновесия контролировалось для всех растворов. При этом было установлено, что время достижения состояния равновесия увеличивается по мере уменьшения концентрации HCl.

После достижения состояния равновесия для всех растворов были сняты суммарные спектры поглощения.

При концентрации HCl выше 11 М наблюдается постоянство в спектрах, что соответствует области доминирования комплексной формы $[RuCl_6]^{3-}$. Спектр, соответствующий доминированию комплексной формы $[RuCl_6]^{3-}$ характеризуется тремя полосами поглощения при 233 нм, 313 нм и 350 нм, а также слабо выраженным плато при 380-420 нм.

В интервале концентрации хлористоводородной кислоты от 11 М до 8 М плато при 380-420 нм становится ярко выраженным, что очевидно, соответствует накоплению заметных количеств комплексной формы $[RuCl_5H_2O]^{2-}$ [6, 8]. Одновременно наблюдается небольшой гипохромный эффект по всему спектру, который усиливается при концентрации HCl ниже 8 М и по мере ее уменьшения.

При концентрации HCl ниже 9 М происходит батохромный сдвиг полосы поглощения при 312 нм до 318 нм; в 6,4 М HCl эта полоса превращается в плечо, которое исчезает при концентрации хлористоводородной кислоты ниже 5 М.

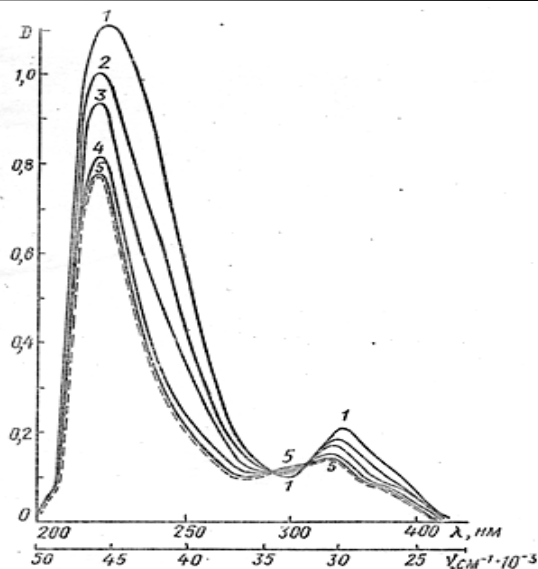


Рис.1. Изменение спектров поглощения во времени для раствора $K_2[RuCl_5H_2O]$ в 1 М НСl. $C_{Ru}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $l=1$ см, $t=20^\circ C$. 1 – через 10 мин. после приготовления; 2 – через 1 час; 3 – через 1,5 часа; 4 – через 2 дня; 5 – через 11 дней (состояние равновесия)

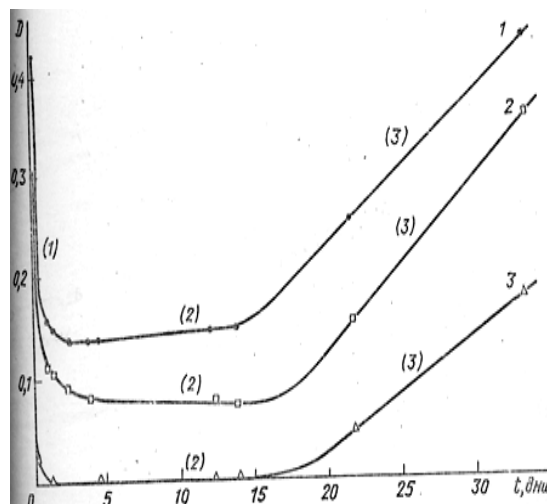


Рис.2. Изменение оптической плотности во времени для раствора $K_2[RuCl_5H_2O]$ в 0,001 М НСl. $C_{Ru}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $l=1$ см, $t=20^\circ C$. 1 - $\lambda = 330$ нм; 2 - $\lambda = 350$ нм; 3 - $\lambda = 475$ нм

Полоса поглощения при 350 нм сохраняет свое положение вплоть до исчезновения в $\sim 4,5$ М НСl.

Для полосы поглощения при 233 нм наблюдается гипсохромный сдвиг при концентрации НСl ниже 6 М. Электронный спектр в 4 М хлористоводородной кислоте характеризуется появлением новой полосы при 330 нм.

В узком интервале концентраций хлористоводородной кислоты 2,7-3,1 М фиксируется постоянство в спектрах.

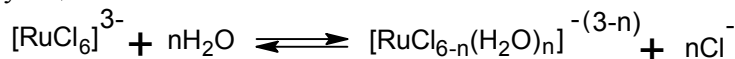
При более низких концентрациях НСl наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения при 330 нм до 312 нм (0,01 М НСl), а также дальнейший гипсохромный сдвиг полосы поглощения при 233 нм до 217 нм (1 М НСl), которая при концентрациях НСl ниже 0,25 М претерпевает батохромный сдвиг до 322 нм (0,01 М НСl). Одновременно с этим происходит гипсохромный эффект по всему спектру.

В интервале концентраций НСl 1,0-1,35 М спектры поглощения практически совпадают.

На рис.2 представлено изменение оптической плотности во времени при нескольких длинах волн для раствора $K_2[RuCl_5H_2O]$ в 0,001 М НСl. Изменение рН, фиксируемое рН-метром, сопровождается существенными изменениями в спектрах поглощения, отражающих протекание гидролитических процессов. На кривой (рис.2) в координатах $D - t$ участок 1 соответствует процессу акватации, участок 2 – процессу накопления аквазированных форм и участок 3 – гидролитическому процессу.

Для доказательства того, что при концентрациях хлористоводородной кислоты выше 4 М имеют место только процессы акватации и атаки и отсутствуют процессы полимеризации, было проверено подчинение основному закону светопоглощения в широком интервале концентраций рутения (III). Установлено, что это явление выполняется в интервале концентраций рутения (III) от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М для растворов соли $K_2[RuCl_5H_2O]$ в 4 М НСl.

Следовательно, при данных концентрационных условиях (выше 4 М НСl) процессы полимеризации отсутствуют и существуют лишь аквахлоридные комплексы рутения (III) состава $[RuCl_{6-n}(H_2O)_n]^{-(3-n)}$, образующиеся по схеме:



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеевко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П.* Состояние платиновых металлов и золота в растворах некоторых минеральных кислот и их каталитическая активность в реакции окисления N – метилдифениламин-4-сульфокислоты. Журнал аналитической химии, 2004, т. 59, № 2, с. 209-215.
2. *Taqi Khan M.M., Ramachandraiash G., Shukla R.S.* Ruthenium (III) Chloride in Aqueous Solution: Kinetics of the Aquation and Anation Reactions of the Chloro Complexes. Inorg. Chem., 1986, vol. 27, p. 3274-3278.
3. *Taqi Khan M. M., Ramachandraiash G., Prakash Rao A.* Ruthenium (III) Chloride in Aqueous Solution: Electrochemical and Spectral Studies. Inorg. Chem., 1986, vol. 25, p. 665-670.
4. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Спектрофотометрические методы определения благородных металлов. Журнал аналитической химии, 2002, т. 57, № 11, с. 1158-1175.
5. *Balcerzak.* Analytical Methods for the Determination of Ruthenium. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2002, vol. 32, p. 181-226.
6. *Ливингстон.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. Москва, “Мир”, 1978, 368 с.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Москва, “Наука”, 1964, 276 с.
8. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К.* Аналитическая химия платиновых металлов. Москва, “Наука”, 1972, 354 с.

რუთენიუმის (III) იონური მდგომარეობის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა
ქლორიდულ არეგში

ზიგფრიდ კურატაშვილი

საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია რუთენიუმის (III) კომპლექსწარმოქმნა ქლორწყალბადმჟავას წყალხსნარებში HCl-ის ფართო კონცენტრაციების ინტერვალში. 4 M HCl-ზე ზევით პოლიმერიზაციის პროცესებს ადგილი არა აქვს და ხსნარში არსებობს მხოლოდ $[RuCl_{6-n}(H_2O)_n]^{-(3-n)}$ შედგენილობის აკვაქლორიდული კომპლექსები.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDYING OF IONIC CONDITION RUTHENIUM (III) IN
CHLORIDE MEDIUMS

Zigfrid Kuratashvili

Georgian State Agrarian University

SUMMARY

Complex formation of ruthenium (III) in water solutions hydrochloric acid in wide interval of concentration HCl was studied. Above 4 M HCl polymerisation processes are absent and exist only aquachlorides complexes of ruthenium (III) of composition $[RuCl_{6-n}(H_2O)_n]^{-(3-n)}$.

ღვინის წარმოების მეორადი ნედლეულის უტილიზაცია სუპერკრიტიკული CO₂-ის ბამოყენებით

გიორგი ქვარცხავა, მზია ციცავი, მარიამ ჩხაიძე, მირანდა ხაჩიძე, ირმა ჯინიყაშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

სტატისტიკის დეპარტამენტის მონაცემებით საქართველოში ყოველწლიურად 170-200 ათასი ტონა ყურძნის მოსავალი მოდის. აქედან დაახლოებით 20% წარმოადგენს ნარჩენს კლერტის, წიპწისა და კანის სახით. ამ ნარჩენის გადამუშავება საქართველოში არ ხდება. მცირე რაოდენობით ის მოიხმარება მხოლოდ ცხოველების საკვებად, დანარჩენი ან იმარხება, ან შეაქვთ ვენახებში. სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ამ ნარჩენის უტილიზაცია ანუ სასარგებლო პროდუქტებად გარდაქმნა. საღვინე ყურძნის ჯიშის წიპწიდან შესაძლებელია ზეთისა და ანტიოქსიდანტების მიღება, ხოლო შავი ჯიშის ყურძნის კანიდან მიიღება ანტიოქსიდანტები.

საკვლევად შერჩეული იქნა “საფერავი”, “ალადასტური” და “რქაწითელი”. ნედლეული მოწოდებული იქნა კახეთის რეგიონიდან, როგორც ღვინის ქარხნიდან (შატო “მანავი”, “თელავის ღვინის მარანი”), ასევე კერძო მეურნეობებიდან. ნედლეული წიპწისა და კანის სახით დამზადდა 2009 წლის მოსავლიდან. შავი ყურძნის ჯიშის ნარჩენი ფერმენტირებულია (10-14 დღის დაყოვნებით). ნედლეული გაშრა 50-60°C –ზე, რის შემდეგაც კანი და წიპწა განცალკევდა.

ცნობილია ზეთისა და ანტიოქსიდანტების მიღების სხვადასხვა მეთოდი. ჩვენი არჩევანი შეჩერდა ეკოლოგიურად ნაკლებ სახიფათო და მაღალტექნოლოგიურ სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქციის (სფე) მეთოდზე. სუპერკრიტიკულ ფლუიდად შეირჩა იაფი და ხელმისაწვდომი ნანშირბადის დიოქსიდი, რომლის სუპერკრიტიკული მაჩვენებლები (304K და 73 ატმ) იძლევა ზეთისა და ჯაბური პოლიფენოლების ნატიურ მდგომარეობაში ექსტრაქციის საშუალებას. სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის კიდევ ერთი უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ შესაძლებელია ერთი დანადგარის გამოყენებით ორ ეტაპად მოხდეს ზეთისა და ჯაბური პოლიფენოლების ექსტრაქცია. ექსტრაქციის პირველ ეტაპზე გამსხნელად გამოიყენება მხოლოდ სუპერკრიტიკული CO₂, ხოლო მეორე ეტაპი საჭიროებს თანაგამსხნელს. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ თანაგამსხნელად შეიძლება გამოყენებული იქნას სხვადასხვა ორგანული გამსხნელი [1]. საუკეთესო შედეგები მიღებული იქნა თანაგამსხნელად მეთანოლის გამოყენების შემთხვევაში, თუმცა ჩვენი არჩევანი ეთანოლზე შეჩერდა ჯანმრთელობისათვის მისი უსაფრთხოების გამო. სუფთა ეთანოლის გარდა, თანაგამსხნელად გამოყენებული იქნა აგრეთვე ეთანოლ/წყლის სხვადასხვა თანაფარდობა პოლარობის გაზრდის მიზნით [2-3].

ცხრილი 1. ყურძნის წიპწიდან ზეთის ექსტრაქცია ჰექსანისა და პეტროლეინის ეთერის გამოყენებით

| ნიმუში | ექსტ.დრო (სთ) | გამოსავალი % |
|--|---------------|--------------|
| 2008წლის საფერავის წიპწა (შატო “მანავი”) | 8 | 15.8-16 |
| 2009წლის საფერავის წიპწა (კაკაბეთი, კერძო მეურნეობა) | 8 | 14.6-15.9 |
| 2009წლის საფერავის წიპწა (“თელავის ღვინის მარანი”) | 8 | 14.5-15.3 |
| 2009წლის რქაწითელის წიპწა (შატო “მანავი”) | 8 | 14.5-15.6 |
| 2009წლის რქაწითელის წიპწა (მანავი, კერძო მეურნეობა) | 8 | 14.1-15.5 |
| 2009წლის ალადასტურის წიპწა (კახეთის რეგიონი, კერძო მეურნეობა) | 8 | 10.9-11.2 |
| 2009წლის ალადასტურის წიპწა (იმერეთის რეგიონი, კერძო მეურნეობა) | 8 | 9.8-10.8 |

ზეთის მაქსიმალური გამოსავლის დასადგენად თავდაპირველად ჩატარდა საკონტროლო ცდები სხვადასხვა ორგანული გამხსნელით, სოქსლეთის აპარატით. მაქსიმალური გამოსავალი მიღებული იქნა ჰექსანისა და პეტროლენის ეთერის გამოყენების შემთხვევაში (ცხრილი 1).

ცხრილი 2. სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის პირობები და გამოსავალი

| ნიმუში№ | ნიმუშის მასა, (გ) | წნევა, (ატმ) | ტემპერატურა, (C ⁰) | სტატიკური/ დინამიური დრო | ნაკადის სიჩქარე | გამოსავალი, %-ში |
|---|-------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|
| 2008 წლის საფერავის წიპწა (მატო "მანავი") | 50 | 250-300 | 40-50 | 30წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 6 |
| | 50 | 200-210 | 70 | 30წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 8,5 |
| | 20 | 200-210 | 55-65 | 15წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 14.8 |
| | 20 | 200-210 | 55-65 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.7 |
| | 30 | 150სტ-250დინ | 55-65 | 30წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 15.4 |
| | 30 | 150სტ-250დინ | 50 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.3 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 60 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 15.6 |
| 2009 წლის საფერავის წიპწა (კაკაბეთი, კერძო მეურნეობა) | 20 | 250-300 | 60 | 15წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 15.4 |
| | 20 | 150სტ-250დინ | 60 | 15წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 14.4 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 60 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.7 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 50 | 30წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.2 |
| 2009 წლის საფერავის წიპწა ("თელავის ღვინის მარანი") | 20 | 250-300 | 60 | 15წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 14.6 |
| | 20 | 150სტ-250დინ | 60 | 15წთ/4სთ | 2მლ/წთ | 14.3 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 60 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.7 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 50 | 15წთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.6 |
| 2009 წლის რქაწითელის წიპწა (მატო "მანავი") | 20 | 250-300 | 60 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 14.6 |
| | 20 | 150სტ-250დინ | 50 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 14.3 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 60 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 14.8 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 65 | 1სთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.8 |
| 2009 წლის რქაწითელის წიპწა (მანავი, კერძო მეურნეობა) | 20 | 150სტ-250დინ | 50 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 14.3 |
| | 20 | 150სტ-300დინ | 60 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 14.5 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 60 | 1სთ/3სთ | 2მლ/წთ | 14.6 |
| 2009 წლის ალადასტურის წიპწა (კახეთის რეგიონი, კერძო მეურნეობა) | 20 | 150სტ-250დინ | 50 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 10.2 |
| | 20 | 150სტ-300დინ | 60 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 10.4 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 65 | 1სთ/3სთ | 2მლ/წთ | 10.5 |
| 2009 წლის ალადასტურის წიპწა (იმერეთის რეგიონი, კერძო მეურნეობა) | 20 | 150სტ-250დინ | 60 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 9.5 |
| | 20 | 150სტ-300დინ | 65 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 9.8 |
| | 30 | 150სტ-300დინ | 65 | 1სთ/2სთ | 2მლ/წთ | 9.4 |

მიღებულმა შედეგებმა საშუალება მოგვცა დაგვედგინა ზეთის სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის ოპტიმალური პირობები (წნევა, ტემპერატურა, ნაკადის სიჩქარე, ექსტრაქციის სტატიკური და დინამიური დრო). მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

მიღებული შედეგებიდან დადგინდა ოპტიმალური სტატიკური (150 ატმ) და დინამიური (250 ატმ) წნევა, ექსტრაქციის სტატიკური (1 სთ) და დინამიური დრო (2 სთ), ნაკადის სიჩქარე (2 მლ/წთ), ტემპერატურა (60-65C⁰).

ცხრილი 3. ყურძნის წიპწის ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

| ნიმუში№ | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | pH | იოდის რ. | მუავ.რ. | შესაპ.რ. |
|---------|------------------------------|------------------------------|-----|----------|---------|----------|
| 1 | 1.4751 | 0.928 | 5.8 | 131 | 1.91 | 232 |
| 2 | 1.4750 | 0.929 | 5.7 | 126 | 1.68 | 242 |
| 3 | 1.4750 | 0.927 | 5.8 | 128 | 1.67 | 311 |
| 4 | 1.4731 | 0.929 | 5.7 | 131 | 1.68 | 182 |
| 5 | 1.4730 | 0.928 | 5.7 | 131 | 1.68 | 184 |
| 6 | 1.4760 | 0.929 | 4.9 | 142 | 4.1 | 222 |
| 7 | 1.4761 | 0.929 | 4.8 | 143.8 | 3.49 | 215.9 |

ყურძნის წიპწის ზეთი მომწვანო-ყვითელი, მსუბუქი, სასიამოვნო სუნის მქონე მცენარეული ზეთია. განისაზღვრა ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები: გარდატეხის მაჩვენებელი, ხვედრითი მასა, pH, იოდის რიცხვი, მჟაერი რიცხვი, შესაპვნის რიცხვი. შედეგები მოცემულია ცხრილში 3.

საკონტროლო ცდები ჩატარდა აგრეთვე შავი ჯიშის ყურძნის წიპწასა და კანზე ჯამური პოლიფენოლების მაქსიმალური გამოსავლის დასადგენად.

ჯამური პოლიფენოლების მისაღებად სუპერკრიტიკული ექსტრაქცია ჩატარდა დაუყოვნებლივ ზეთის ექსტრაქციის დამთავრებისთანავე. მეორე ეტაპზე მოხდა მოდიფიკატორის დამატება. მოდიფიკატორად გამოყენებულია 96%-იანი ეთანოლი და ეთანოლი/წყალი ხხვადასხვა მოცულობითი წილებით. ოპტიმალურად მიჩნეული იქნა $V_{1\text{ეთანოლი}}/V_{2\text{CO}_2}$ თანაფარდობით 1:3. წნევა 150-210 ატმ., ტემპერატურა 40-45°C, სტატიკური ექსტრაქციის დრო -30წთ, დინამიური- მაქსიმალური 2სთ, ნაკადის სიჩქარე 2მლ/წთ-ში.

ჯამური პოლიფენოლების განსაზღვრა მოხდა ფოტოკოლორიმეტრზე ფოლინ-ჩეუკალტაუს რეაგენტის გამოყენებით [4].

ცხრილი 4. ჯამური პოლიფენოლები მგ გალის მჟავას ექვივალენტი 1გ წიპწაზე.

| ნიმუში № | ცდა I | ცდა II | ცდა III | სფე |
|----------|-------|--------|---------|------|
| 1 | 17.5 | 20.5 | 21.3 | 19.1 |
| 2 | 19 | 21.4 | 22 | 20.5 |
| 3 | 21.5 | 24.2 | 24.2 | 25.5 |
| 6 | 8.75 | 14.6 | 14.4 | 15 |
| 7 | 9 | 15 | 15 | 15.4 |

ჯამური პოლიფენოლების შემცველობა განისაზღვრა აგრეთვე საფერავის კანში. ამ შემთხვევაშიც თავდაპირველად ჩატარდა საკონტროლო ცდები. ხოლო სფე-თვის შეირჩა ოპტიმალური პირობები: წნევა 150-180 ატმ, ტემპერატურა 40-45°C, ექსტრაქციის სტატიკური დრო 15 წთ, დინამიური 30-60 წთ, მოდიფიკატორი- 96%-იანი ეთანოლი, $V_{1\text{ეთანოლი}}/V_{2\text{CO}_2}$ თანაფარდობით 1:4. ექსტრაქტის შეგროვება მოხდა წყლიან ჭურჭელში. მეტად პოლარული ნაერთები გაიხსნა, ხოლო ნაკლებპოლარულები გამოილექა.

ცხრილი 5. ჯამური პოლიფენოლები მგ გალის მჟავას ექვივალენტი 1გ მშრალ კანზე.

| ნიმუში № | ცდა I. საკონტროლო | ცდა II. საკონტროლო | სფე |
|----------|-------------------|--------------------|------|
| 8 | 86.2 | 80.1 | 79.5 |
| 9 | 89.1 | 81.4 | 79.4 |
| 10 | 87.3 | 82.2 | 76.2 |

ექსპერიმენტული ნაწილი

ღვინის ქარხებიდან და კერძო მეურნეობებიდან მოწოდებული 2008-2009 წლის მოსავლის ღვინის წარმოების ნარჩენი (წიპწა და კანი) ირეცხება და შრება აირლუმელში 60-65°C-ზე. კანი და წიპწა სცილდება მექანიკურად და 20-30გ რაოდენობით იფქვება საფქვავეში 15 წამიანი ინტერვალებით, ნედლეულის გადახურების თავიდან აცილების მიზნით. დაფქვილი წიპწა თავსდება სფე-ს დანადგარის ავტოკლავში. ბალონიდან გამოსული CO₂ ცივდება მაცივარში ნახევარი საათის განმავლობაში, რის შემდეგაც ირთვება მაღალი წნევის ტუმბო. სასურველი წნევის (150ატმ) დამყარების შემდეგ იხსნება რეაქტორში შემავალი სარქველი. რეაქტორში მოცემული წნევა შენარჩუნებულია ექსტრაქციის სტატიკური დროის გასვლამდე, რის შემდეგაც ხდება წნევის რეგულირება დინამიური ექსტრაქციის პროცესისათვის (210-250ატმ), იხსნება გამოშავალი სარქველი და ხდება ექსტრაქტის შეგროვება მიმღებში.

წარმოდგენილი სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის დაფინანსებით (სახელმწიფო სამეცნიერო გრანტი №434)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Medhi ashraf- Khorassani; Larry Thomas Taylor.* Sequential Fractionation of Grape Seed s into Oils, polyphenols, Procyanidins Via a Single System Emploing CO₂-based Fluids J. Agric. Food Chem. 2004, 52, p. 2440-2444.
2. *Dimitris P. Markis; George Boskou, Nikolaos K. Andrikopoulos.* Recovary of antioxidant Phenolics from wight vinification solid by-products emploing water/ethanol mixtures. Bioresourece Technology 98. 2007, p. 2963-2967
3. *Thorsten Maier, Andreas Schieber; Diemar R. Kammerer* Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable sourece of phenolic antioxidants. Food Chemistry 112. 2009, p. 551-559
4. *Theodora-Ionna Lafka, Vassilia Sinanoglou, Evangelos S.Lazos.* On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. Food Chemisrtry 104. 2007, p. 1206-1214

UTILIZATION OF WINERY WASTES BY USING SUPERCRITICAL CO₂

Giorgi Kvartskhava, Mzia Tsitsagi, Mariam Chkhaidze, Miranda Khachidze, Irma Jinikashvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

The supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L. variety «saperavi», «rkatsiteli», «aladasturi») oil and total polyphenols using carbon dioxide has been carried out at different temperature, pressure, static and dynamic extraction times. Pure supercritical CO₂ was used to remove >95% of the oil from the grape seeds. Subcritical CO₂ modified with ethanol and ethanol/water was used for the extraction of >80% monomeric polyphenols and some dimers.

УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ВИНОДЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУПЕРКРИТИЧЕСКОГО СО₂

Г.Р.Кварцхава, М.В.Ццаги, М.Ш.Чхаидзе, М.М.Хачидзе, И.В.Джиникашвили

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

РЕЗЮМЕ

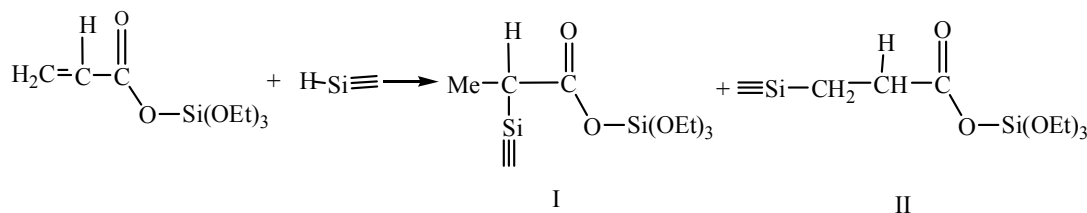
Экстракция суперкритическими флюидами виноградного масла и суммарных полифенолов из виноградных косточек (*Vitis vinifera* L, сортов «Саперави», «Ркацители», «Аладастури») с использованием диоксида углерода была проведена при разных температурах, давлении и статического и динамического времени экстракции. Для выделения >95% масла из виноградных косточек был использован чистый суперкритический СО₂. Для экстракции >80% мономерных полифенолов и некоторых димеров был использован субкритический СО₂, модифицированный этанолом и этанол/водой.

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთოქსიაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანთურ-ქიმიური მოდელირება

ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი

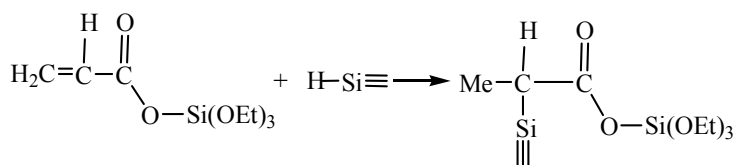
სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთოქსიაკრილოქსისილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარმართოს ორი მიმართულებით:



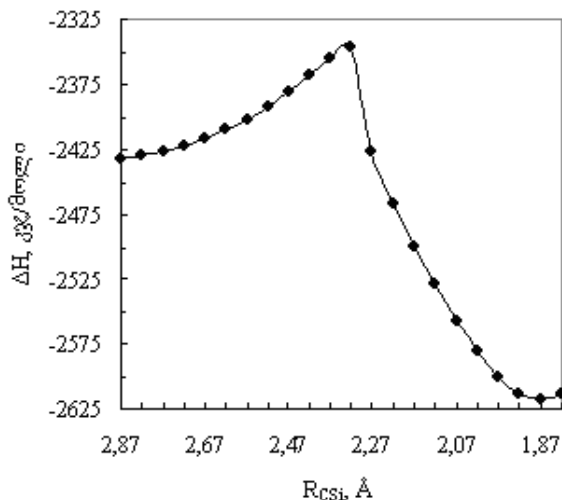
მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებული იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანთურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [1]. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქციაში გათვლილი იქნა წარმოქმნის სითბო (ΔH_f), სისტემის ენერჯიის ცვლილება (ΔH) C-Si ბმის მანძილის ($R_{\text{C-Si}}$) ცვლილებისას, აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ატომებზე (q_i), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რი-გები (P_{ij}).

პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიმეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით შემდეგი სქემით:



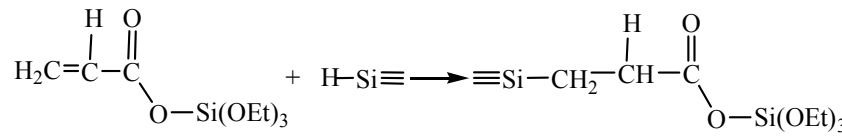
ტრიმეთოქსიაკრილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1 და C_2) ატომებსა და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებული იქნა 1.0Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C_2 ატომს შორის ხდებოდა 0.05Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 1.

როგორც 1 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C_2 ატომთან $R_{\text{C-Si}}=2.32\text{Å}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი C_1 და C_2 ატომებს შორის ტრიმეთოქსიაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.884-დან 1.371-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($P_{\text{Si-H}}=0.812-0.412$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{\text{C}_2-\text{Si}}=0.015-0.105$ და $P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.008-0.313$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C_2 ატომს შორის 2.27 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ($P_{\text{C}_1-\text{C}_2}=1.006$) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C_2 ატომებს შორის აღწევს 0.572-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}}=0.012$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.944$).

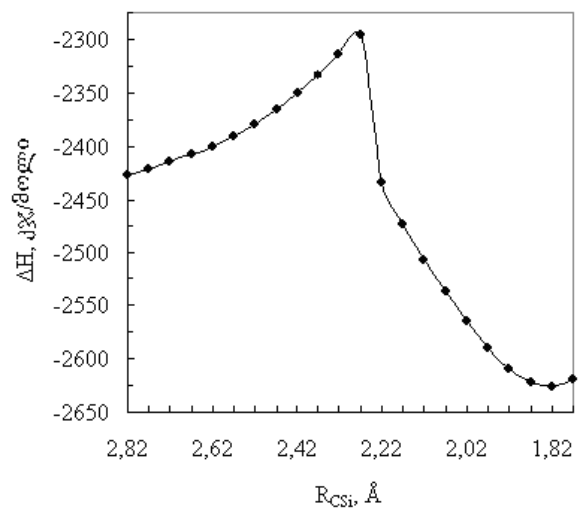


ნახაზი 1. სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის R_{C₂-Si} მანძილზე ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

მეორედ განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით C₁ ნახშირბადის ატომთან (ნახაზი 2).



ნახაზი 2. სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის R_{C₁-Si} მანძილზე ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერჯია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერჯია C₂-Si მიერთების შემთხვევაში E_{აქტ} = 86.97 კვ/მოლი, ხოლო C₁-Si მიერთების შემთხვევაში E_{აქტ} = 130.93 კვ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -185.59 და -199.00 კვ/მოლი-ს ტოლია.

აქტივაციის ენერჯიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილი-

რებისას მოდელურ რეაქციაში C_2 -Si მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C_1 -Si მიერთება (ფარმერის მიხედვით). ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები [2] მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის – პლატინაქლორწყალ-ბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოიქმნება ფარმერის წესის მიხედვით მიერთების პროდუქტთან შედარებით. აქ სახეზეა კატალიზატორის უფრო მეტი გავლენა ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში, ვიდრე მეორეში.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., and Stewart J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. J.Am.Chem.Soc., 1985, 107, p. 3902.
2. ნფირცხელიანი, თ.თათრიაშვილი. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან. სოხუმის უნივერსიტეტის შრომები, 2007, ტ. II, საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა სერია, გვ. 59.

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF HYDRIDE ADDITION OF α,ω -BIS-(TRIMETHYLSILOXY)METHYLHYDRIDESILOXANE TO TRIETHOXYACRYLOXYSILANE

Zurab Pachulia, Nana Pirtskheliani

Sokhumi State university

SUMMARY

The reaction of hydrosilylation of α,ω -bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to triethoxyacryloxysilane were investigated by quantum-chemical semiempirical method AM1. It was shown, that the reaction proceeds according to Markovnikov rule with more probability, than to Farmer rule.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ α,ω -БИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНА К ТРИЭТОКСИАКРИЛОКСИСИЛАНУ

З.В.Пачулия, Н.А.Пирцхелиани

Сухумский государственный университет

РЕЗЮМЕ

Реакция гидросилилирования α,ω -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триэтоксикарилоксисилану была исследована квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1. Показано, что реакция протекает с большей вероятностью по правилу Марковникова, чем по правилу Фармера.

ЧАСТИЧНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ α -ГЛИКОЛЕЙ С ТЕРМИНАЛЬНОЙ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗЬЮ

К.И.Черкезишвили, Р.И.Кублашвили

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Исследовано частичное каталитическое гидрирование кремнийсодержащих ацетиленовых α -гликолей: 3,5-диметил-1-триэтилсилилгексин-1-диола-3,4 и 3-метил-1-триэтилсилилгептин-1-диола-3,4 в присутствии катализатора Линдлара. Выделены и идентифицированы соответствующие продукты гидрирования, кремнийсодержащие этиленовые α -гликоли с терминальной этиленовой связью. Изучением ^1H ЯМР спектров продуктов гидрирования установлено, что они являются транс-изомерами.

При гидросилилировании ацетиленовых α -гликолей предпочтительно образуются продукты присоединения по правилу Фармера, однако, при этом, в малых количествах образуются также и продукты присоединения по правилу Марковникова. Исследуя указанные продукты гидросилилирования по правилу Фармера методом ^1H ЯМР, было установлено, что эти продукты являются транс-изомерами [1]. Мы задались целью синтезировать соответствующие цис-изомеры, чтобы идентифицировать минорные продукты реакции гидросилилирования ацетиленовых α -гликолей.

С помощью магнийорганического синтеза были получены исходные ацетиленовые α -гликоли: 3,5-диметил-1-триэтилсилилгексин-1-диол-3,4 (I) и 3-метил-1-триэтилсилилгептин-1-диол-3,4 (II) (Таблица 1). Для селективного восстановления этих ацетиленовых α -гликолей до соответствующих этиленовых производных был использован катализатор Линдлара. Как известно, катализатор Линдлара, которого готовят деактивацией (отравлением) обычного палладиевого катализатора ацетатом свинца или хинолином, позволяет восстанавливать алкины в соответствующие алкены, без восстановления последних в алканы; при этом, присоединение водорода происходит стереоселективно, через син-присоединение, в результате чего образуются цис-алкены [2, 3].

Однако, как показали наши эксперименты, в результате частичного каталитического гидрирования кремнийсодержащих ацетиленовых α -гликолей с терминальной ацетиленовой связью водородом, в присутствии катализатора Линдлара, вопреки ожидаемых цис-изомеров кремнийсодержащих этиленовых α -гликолей с терминальной этиленовой связью, образуются исключительно транс-изомеры этих гликолей (Таблица 1). Продукты гидрирования были выделены, очищены дистилляцией в вакууме и хроматографией в тонком слое окиси алюминия.

Исследование ИК-спектров полученных гидрированных гликолей показало, что в отличие от ИК-спектров гидрируемых гликолей, в них отсутствует полоса поглощения при 2150 см^{-1} , соответствующая ацетиленовой связи, и появляется полоса, характерная для этиленовой связи (1625 см^{-1}). Кроме того, в спектрах этих соединений всегда присутствует сильная полоса поглощения при 800 см^{-1} , наблюдаемая в ИК-спектрах продуктов гидросилилирования по правилу Фармера.

Исследование ^1H ЯМР спектров продуктов гидрирования показало, что эти спектры относятся к спектрам типа АВ, как и ЯМР-спектры соответствующих продуктов гидросилилирования. Значения констант спин-спинового взаимодействия винильных протонов, $J_{\text{AB}} = 18.3\text{ гц}$ [в случае 3,5-диметил-1-триэтилсилилгексен-1-диола-3,4 (III)] и 18.1 гц [в случае 3-метил-1-триэтилсилилгептен-1-диола-3,4 (IV)], свидетельствует о том, что эти кремнийсодержащие этиленовые α -гликоли, полученные гидрированием в присутствии катализатора Линдлара, являются транс-изомерами.

Кроме того, для установления пространственной конфигурации жидких продуктов гидрирования было использовано правило Ван Аркеля, согласно которому если два изомера существенно отличаются по своим дипольным моментам, то изомер с более высоким значением дипольного момента обладает более высокой температурой кипения, плотностью и показателем преломления [4]. Следовательно, согласно правилу Ван Аркеля, рефракции геометрических цис-изомеров меньше рефракций соответствующих транс-производных. Однако, значения рефракции и M_{R_D} 3,5-диметил-1-триэтилсилилгексен-1-диола-3,4 (III) и 3-метил-1-триэтилсилилгептен-1-диола-3,4 (IV), полученных из соответствующих ацетиленовых α -гликолей, как гидросилилированием, так и гидрированием, практически совпадают, что подтверждает их транс-конфигурацию.

Таблица 1. Кремнийсодержащие α-гликоли с терминальной ацетиленовой связью (I, II) и продукты их гидрирования (III, IV)

| № | Ацетиленовый α-гликоль | № | Продукт восстановления |
|----|--|-----|---|
| I | $\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} \equiv \text{C} & - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & & & \end{array}$ | III | $\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{CH} = \text{CH} & - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & & & \end{array}$ |
| II | $\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} \equiv \text{C} & - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{H} & \text{CH}_3 & & \end{array}$ | IV | $\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{C} & - \text{CH} = \text{CH} & - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{H} & \text{CH}_3 & & \end{array}$ |

Аномальному образованию в этих условиях транс-изомеров можно дать следующее объяснение: как правило, процесс гетерогенного катализа протекает на поверхность катализатора. Как известно, в процессе гетерогенного катализа, молекулы с кратными связями присоединяются к поверхности катализатора с помощью П-электронов [5]. Таким образом, в случае кремнийсодержащего ацетиленового α-гликоля, ее молекула будет закреплена на поверхность катализатора за счет П-электронов и комплексообразования; при этом, другая часть молекулы гликоля (в частности, триэтилсилильный радикал) будет удалена от поверхности катализатора. Хотя образование транс-изомера можно объяснить способностью к комплексообразованию ацетиленового гликоля, однако, не исключено, что в данном случае определенную роль играют также и стерические затруднения самой молекулы гликоля.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Cherkezishvili K., Kublashvili R.*. Bull. Georgian Acad. Sci., 2006, v.174, p. 81-84.
2. *Overman L.E., Brown M.J., McCann S.F.* Organic Syntheses, Collected Volume 8, 1993, p. 609.
3. *Zheng A., Wang W., Zhang H., Wang B.* Tetrahedron, 55, 1999, p.4237-4254.
4. *Nasipuri D.* Stereochemistry of organic compounds. Principles and applications. New Age International Publishers, New Delhi, 1994, p.191-192.
5. *Thomas J.M., Thomas W.J.*. Principles and practice of heterogeneous catalysis. VCH Publishers Inc., New York, 2005, p.69-124.

სილიციუმისა და ტერმინალური აცეტილენური ბმის შემცველი α-გლიკოლების არასრული კატალიზური ჰიდრირება

ქეთევან ჩერქეზიშვილი, როზა კუბლაშვილი
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმის და ტერმინალური აცეტილენური ბმის შემცველი α-გლიკოლების: 3,5-დიმეთილ-1-ტრიეთილსილილჰექსინ-1-დიოლ-3,4-ის და 3-მეთილ-1-ტრიეთილსილილჰეპტინ-1-დიოლ-3,4-ის არასრული კატალიზური ჰიდრირება ლინდლარის კატალიზატორის თანაობისას. გამოყოფილია და იდენტიფიცირებულია შესაბამისი ჰიდრირების პროდუქტები - სილიციუმის და ტერმინალური ეთილენური ბმის შემცველი α-გლიკოლები. ჰიდრირების პროდუქტების ¹H ბმრ სპექტრების შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ ეს ნაერთები მიეკუთვნება ტრანს-იზომერებს.

PARTIAL CATALYTIC HYDROGENATION OF ACETYLENIC α-GLYCOLS CONTAINING SILICIUM AND TERMINAL TRIPLE BOND

Ketevan Cherkezishvili, Roza Kublashvili
Ivane Javakhishvili Tbilisi state University

SUMMARY

Partial catalytic hydrogenation of acetylenic α-glycols containing silicium and terminal triple bond: 3,5-dimethyl-1-triethylsilyl-hexin-1-diol-3,4 and 3-methyl-1-triethylsilyl-heptin-1-diol-3,4 at presence of Lindlar's catalyst is investigated. The appropriate products of hydrogenation, the ethylene-α-glycols containing silicium and terminal double bond, are isolated and identified. By studying of ¹H NMR spectra of hydrogenation products it is found out that they are a trans isomers.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ П-АМИНОАЦЕТОФЕНОНА D-ГЛЮКОЗОЙ И L-РАМНОЗОЙ

Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе*, М.В.Соселиа

*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили*** Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили*

N-гликозиды, как акцепторы сахаров в метаболических реакциях транс-гликозилирования, интенсивно исследуются. Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) комплексы некоторых производных п-аминоацетофенона являются сильными фунгицидными препаратами [1], а сам п-аминоацетофенон является репеллентом от птиц [2].

Мы синтезировали N-D-глюкозид и N-L-рамнозид п-аминоацетофенона. Для синтеза был использован метод непосредственного взаимодействия п-аминоацетофенона и альдоз в среде 95%-ного этанола, в присутствии катализатора - ледяной уксусной кислоты [3]. Синтезированные продукты очищали путем многократной кристаллизации из этилового спирта и промывали диэтиловым эфиром. Чистоту соединений контролировали методом хроматографии в тонком слое. Смесь альдозы и п-аминоацетофенона разделяли в системе диоксан-бензол = 1:4. Синтезированные соединения были идентифицированы ИК спектрами:

| Частота, см ⁻¹ | Группа |
|---------------------------|--|
| 3380 - 3325 | Валентные колебания О-Н углеводов |
| 2910 - 2860 | Валентные колебания С-Н углеводов |
| 1689 - 1680 | Колебания С=О ацетофенона |
| 1650 - 1600 | Колебания бензольного ядра |
| 1510 - 1490 | Колебания N-гликозидной связи N-гликозиламинов |
| 1450 - 1220 | Деформационные колебания С-Н и С-О-Н |
| 1375 - 1370 | Валентные колебания С-N вторичного амина |
| 1290 - 1250 | Деформационные колебания О-Н и валентные колебания С-О вторичного спирта |
| 1180 - 1170 и 650 - 640 | Валентные колебания C ₁ -N аномерного центра C ₁ |
| 1060 - 1000 | Колебания углеводного ядра |
| 850 - 800 и 780 - 750 | Колебания циклических пиранозных форм N-гликозиламинов |

ლიტერატურა - REFERENCE - ЛИТЕРАТУРА

1. Singh V.P., Katiyar A. Journal of Coordination Chemistry. 2008, v. 61, p.3200-3212.
2. Mason J.R., Clark L., Shah P.S. Journal of Wildlife Management. 1991, v. 55, p. 334-340.
3. Kublashvili R. Chemistry of Natural Compounds. 2003, v. 39, p. 586-588.

პ-ამინოაცეტოფენონის გლიკოზილირება D-გლუკოზით და L-რამნოზით

როზა კუბლაშვილი, ნინო ქარკაშაძე*, მარინა სოსელია

ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

*პ. მელიკიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

სინთეზირებულია პ-ამინოაცეტოფენონის N-D-გლუკოზიდი და N-L-რამნოზიდი, რომლებიც დახასიათებულია იწ სპექტრებით.

GLYCOSYLATION OF P-AMINOACETOPHENONE BY D-GLUCOSE AND L-RHAMNOSE

Roza Kublashvili, Nino Karkashadze*, Marina Soselia

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University***Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

SUMMARY

N-D-glucoside and N-L-rhamnoside of p-aminoacetophenone are synthesized, which are characterized by IR spectra.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕПТИДНЫХ КОНЬЮГАТОВ В ПРОЦЕССЕ БИОДЕГРАДАЦИИ ЭКЗОГЕННОГО ФЕНОЛА

Б.А.Арзиани, Г.Н.Лекишвили

Тбилисский Государственный медицинский университет

Как известно, конъюгация с пептидами является основным путем детоксикации одноатомных экзогенных фенолов в растениях [1]. Для изучения механизма конъюгации мы провели опыты с проростками гороха (*Pisum sativum*). Из корней растения выделили пептидную фракцию очистили ее от аминокислот и инкубировали с $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенолом (концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ М). После инкубации (3 часа) проводили анализ реакционной смеси, с целью выяснения возможности образования фенол-пептидных конъюгатов в этих условиях. Результаты анализа показали, что в данном случае пептиды не конъюгировались с фенолом. Это наблюдение говорит о том, что процесс образования фенол-пептидных конъюгатов катализируется ферментными системами.

Дальнейшим этапом нашего эксперимента было изучение возможности образования фенол-пептидных конъюгатов в присутствии суммарного белкового препарата. Поэтому, в последующих опытах, вместе с пептидной фракцией и меченым фенолом в реакционную смесь вносили суммарный белок, выделенный из корней гороха. После трехчасовой инкубации из исследуемой смеси осаждали белок добавлением пятикратного охлажденного этанола, а надосадочную жидкость и осажденный белок исследовали.

Результаты анализов (табл.1) показали, что в присутствии суммарного белка часть фенола образует хинон-белковый комплекс, часть – конъюгируется с пептидами, а часть – не изменяется.

Таблица 1. Распределение радиоактивной метки $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенола по фракциям в реакции *in vitro* (радиоактивность фенола – $7,4 \cdot 10^5$ Бк/г; концентрация – $5 \cdot 10^{-4}$ М на 1 г белка; экспозиция - 3 ч ; 25°C)

| Радиоактивность 10^3 имп/мин на 1 г белка | | |
|---|---------------------|--------------------|
| Хинон-белковый комплекс | Пептидные конъюгаты | Неизмененный фенол |
| $67,1 \pm 5,4$ | $32,6 \pm 3,6$ | $2473 \pm 232,1$ |

С целью выявления природы ферментов, обеспечивающих в растениях конъюгацию одноатомных фенолов с пептидами, мы использовали метод селективного ингибирования. Изучали влияние ингибиторов – п-хлормеркурибензоата натрия, α, α' -дипиридила и N-диэтилдитиокарбамата натрия – на процесс образования фенол-пептидных конъюгатов, катализируемый суммарным ферментным препаратом из корней гороха.

Как известно, п-хлормеркурибензоат натрия взаимодействует с сульфгидрильными группами белков и тем самым ингибирует ферменты [2,3]. Результаты, полученные нами путем применения п-хлормеркурибензоата натрия в роли селективного ингибитора показывают, что этот ингибитор (концентрация 10^{-4} М) не оказывает существенного влияния на образование фенол-пептидных конъюгатов (рис.1). Этот факт дает основания предположить, что исследуемый фермент не содержит в активном центре сульфгидрильную группу.

Ингибирующая активность N-диэтилдитиокарбамата натрия основана на его способность, связываться с атомами меди в белковых молекулах [4]. Как видно из рис.1, N-диэтилдитиокарбамат натрия не оказывает существенного влияния на синтез продуктов хинон-белкового сочетания, но подавляет образование фенол-пептидных конъюгатов. Этот факт дает основание предположить, что фермент, катализирующий процесс конъюгации фенола с пептидом, является металлоферментом и содержит в активном центре атомы меди. Вероятно, N-диэтилдитиокарбамат натрия селективно действует на ферментную систему, способствующую образованию фенол-пептидных конъюгатов. При этом, действие фенолоксидаз и, соответственно, образование продуктов хинон-белкового сочетания подавляется незначительно.

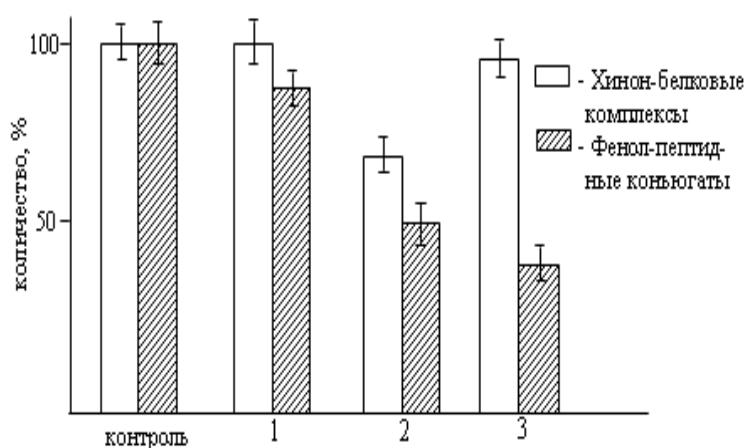


Рис. 1. Влияние п-хлормеркурибензоата натрия (1), α, α' -дипиридила (2) и N-диэтилдитиокарбамата натрия (3) на связывание с белками и низкомолекулярными пептидами $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенола при одновременном воздействии на последнего суммарного ферментного препарата и суммарной фракции низкомолекулярных пептидов (концентрация ингибитора – 10^{-4} M ; Радиоактивность фенола – $7,4 \cdot 10^5\text{ Бк/г}$; концентрация $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; экспозиция – 3 ч; 25°C)

Наши эксперименты с применением α, α' -дипиридила показали, что этот ингибитор (концентрация 10^{-4} M) подавляет синтез фенол-пептидных конъюгатов, однако, вместе с тем подавляется также и синтез продуктов хинон-белкового сочетания (рис.1). Как известно, железосодержащий фермент пероксидаза может проявлять помимо пероксидазной активности и оксидазную активность [5, 6]. Можно было подумать, что конъюгации фенола предшествует его гидрокселирование. Однако, опыты с применением N-диэтилдитиокарбамата натрия опровергает это предположение. Исходя из вышеизложенного можно заключить, что, очевидно, ферменты, катализирующие образование фенол-пептидных конъюгатов, все же являются металлоферментами и содержат в активном центре атомы меди и железа.

С целью изучения локализации детоксикационных процессов растительной клетки исследовали распределение радиоактивного углерода $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенола в клеточных органеллах гороха.

Как видно из данных таблицы 2, после 72-часовой экспозиции метка в различной степени включается во все фракции клетки, однако, в корнях и листьях наблюдается относительно разная картина: в корнях радиоактивный углерод меченого фенола включается, в основном, в растворимую фракцию и пластидах; в листьях же метка локализована в растворимой фракции и митохондриях.

Таблица 2. Распределение радиоактивного углерода $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенола среди клеточных органелл гороха (усвоение через корни; уд.радиоактивность – $7,4 \cdot 10^5\text{ Бк/г}$; концентрация – 250 мг/л ; экспозиция – 72 ч; $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$)

| Часть растения | Радиоактивность 10^3 имп/мин на 1 г сырой биомассы | | | | |
|----------------|--|------------------|-----------------|------------------|-----------------------|
| | Ядра и клеточные оболочки | пластиды | Митохондрии | Рибосомы | Надосадочная жидкость |
| Листья | $0,1 \pm 0,023$ | $0,16 \pm 0,018$ | $0,38 \pm 0,01$ | $0,12 \pm 0,003$ | $1,49 \pm 0,13$ |
| Корни | $0,74 \pm 0,07$ | $1,51 \pm 0,1$ | $0,78 \pm 0,03$ | $0,23 \pm 0,03$ | $8,71 \pm 0,32$ |

Весьма важным представляется факт концентрирования меченого углерода $1\text{-}^{14}\text{C}$ -фенола в пластидах, что указывает на активную роль этих органелл в процессе детоксикации. Возможно также, что превращение фенола происходит не в самых пластидах, однако, продукты детоксикации проникают и накапливаются именно в них.

Мы решили изучить способность интактных пластид проростков гороха синтезировать вышеуказанные конъюгаты. Из корней и листьев (раздельно) выделяли фракцию интактных пластид и инкубировали ее с меченым препаратом фенола. После инкубации изучали образованные продукты.

Как показали наши эксперименты (табл.3), большая часть инкубированного фенола окисляется в дифенолы, а затем в соответствующие хиноны, которые связываются белками необратимо. Часть фенола не изменяется, а часть – связывается с низкомолекулярными пептидами (гидролиз последних продуктов конъюгации дает нерадиоактивные аминокис-лоты и исходный меченый фенол).

Таблица 3. Распределение радиоактивного углерода $1-^{14}\text{C}$ -фенола по фракциям в интактных пластидах гороха (уд.радиоактивность – $7,4 \cdot 10^5$ Бк/г; концентрация – $2 \cdot 10^{-4}$ М на 1 г белка; экспозиция – 2 ч; 25°C)

| Часть растения | Суммарная радиоактивность 10^3 имп/мин на 1 г сырой биомассы | % от суммарной радиоактивности | | |
|----------------|--|--------------------------------|---------------------|------------------|
| | | Хинон-белковый комплекс | Пептидные конъюгаты | Неизменный фенол |
| Листья | $1,23 \pm 0,14$ | 51,7 | 5,7 | 42,6 |
| Корни | $5,28 \pm 0,63$ | 63,4 | 22,9 | 13,7 |

Интересно отметить, что в хлоропластах количество образовавшихся фенол-пептидных конъюгатов значительно меньше, чем в пластидах, выделенных из корней растений. Вероятно, это можно объяснить, что, как выше уже было указано, фенолоксидазы, катализирующие окислительные превращения фенолов, локализованы в основном в хлоропластах. Очевидно, в них процесс окисления фенола и, соответственно, образование продуктов хинон-белкового сочетания происходит более энергично.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ugrekhelidze D., Kvesitadze G., Arziani B., Mithaishvili T., Phiriashvili V. Detoxication of Phenol in Annual Plant Seedlings. (1999) Ecotoxicol. Environ. Safety, 42, 119-124.
2. McCormick S. J., Tunnicliff G. Kinetics of Inactivation of Glutamine decarboxylase by Cysteine-Specific Reagents. (2001) Acta Biochimica Polonica, 48, 2, 573-578.
3. Franke K.E., Adams D.O. Inhibition of Malic Enzyme From Grape Berries by Sulfhydryl Reagents and Oxalic Acid. (1992) Am. J. Enol. Vitic. 43, 2, 153-158.
4. Gulcin I., Kufrevloglu I., Oktay M. Purification and Characetrization of Polyphenol Oxidase from Nette (*Urtica dioica* L.) and Inhibitory effects of Some Chemicals on Enzyme Activity. (2005) J. Enzym. Inhibit. Medic. Chem. 20, 3, 297-302.
5. Michalak A. Phenolic Compounds and Their Antioxidant Activity in Plants Growing under Heavy Metal Stress. (2006) Polish J. of Environ. Stud. 15, 4, 523-530.
6. Yamazaki I., Yokoto K., Nakajama R. Oxidases and related redox systems, vol. 1. John Wiley Sons. Inc., New York – London – Sidney, 1965, 485-494.

პეპტიდური კონიუგატების წარმოქმნის სობიერთი ასპექტის შესახებ ეგზოგენური ფენოლის ბიოდეგრადაციის პროცესში

ბადრი არზიანი, გიორგი ლეკიშვილი
თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

შესწავლილია ფენოლ-პეპტიდური კონიუგატების წარმოქმნის მექანიზმი. ფერმენტული პრეპარატის თანაობისას, დაბალმოლეკულურ პეპტიდებთან ინკუბირებული ფენოლი წარმოქმნის ფენოლ-პეპტიდურ კონიუგატებს. სელექტიური ინჰიბირების მეთოდით დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთების სინთეზი ხორციელდება აქტიურ ცენტრში სპილენძისა და რკინის შემცველი მეტალოფერმენტებით. დეტოქსიკაციის პროცესის ლოკალიზაციის შესწავლის მიზნით გამოკვლეულია $1-^{14}\text{C}$ -ფენოლის რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილება უჯრედის ორგანელებში. დადგენილია, რომ ფენოლ-პეპტიდური კონიუგატების წარმოქმნის უნარი გააჩნიათ ინტაქტიურ პლასტიდებს.

ON SOME ASPECTS OF FORMATION OF PEPTIDE CONJUGATE IN THE PROCESS OF BIODEGRADATION OF EXOGENOUS PHENOL

Badri Arziani, Giorgi Lekishvili
Tbilisi State Medical University

SUMMARY

The mechanism of formation of phenol-peptide conjugates has been studied. In the presence of enzymatic preparations, phenol incubated with low molecular peptide fraction forms phenol-peptide conjugates. Using the method of selective inhibition there was stated that the synthesis of the aforementioned compounds is carried out by metalloenzymes with copper and iron active sites. To localize the process of detoxication, distribution of radioactive carbon of $1-^{14}\text{C}$ -phenol in cellular organelles has been studied. It was stated that intact plastids are responsible for formation of phenol-peptide conjugates.

EQUILIBRIUM DIALYSIS DETERMINATION OF Ag(I), Co(II), Mn(II) IONS- DNA
(FROM *SPIRULINA PLATENSIS*) ENERGETICSEter Gelagutashvili, Archil Rcheulishvili
E.L. Andronikashvili Institute of Physics

Interaction of metal ions with DNA is an important fundamental issue in life sciences. In *Cyanobacterium Synechococcus sp.* PCC 7942, *SmtB*, functioning as a sensor to heavy-metal ions in the dimmer form represses transcription of *smtA* gene encoding metallothionein-like protein [1]. There are two recognition DNA sequences in the operator/promoter region of *smtA* [2]. This is a novel regulatory DNA motif in cyanobacteria, indicating that the expression of *mntH* is regulated by two-component Mn(II)-Sensing System containing *ManR* in *Anabaena sp.* PCC 7120. This specific pathway of regulating *mntH* expression has been found only in cyanobacteria [3]. The mechanism of metal ion selectivity by members of the *SmtB/ArsR* family of bacterial metal sensing transcriptional repressors and the mechanism of negative allosteric regulation of DNA binding is poorly understood [4].

One of the oldest living plants on the planet *Spirulina platensis* is a filamentous cyanobacterium that is important for biotechnology due its high nutritional value.

In this paper the energetics of binding of Ag(I), Co(II), Mn(II) ions to DNA isolated from blue-green algae *S. platensis* was determined from their binding isotherms by equilibrium dialysis and Atomic-absorption spectroscopy.

Materials and Methods: Chloride salts of Co(II), Mn(II), and Na(I) and nitrate salts of Ag(I) and Na(I) were used as the reagents. All reagents were of analytical grade and prepared in double-distilled water. The description of technique that was used for DNA isolation from *S. platensis* permitting to obtain sufficient yield of the preparation was compiled according to the method described in article [5] with some modifications. DNA preparations were evaluated by spectral indicators, which were in accordance with literature data.

Equilibrium dialysis experiments were performed in a two-chambered Plexiglass apparatus. Samples were analyzed by flame atomic-absorption spectrophotometry (FAAS) („Beckman“) for Mn, Co, Ag on 279.5, 240.7, 328,1 nm respectively.

Results and discussions: The adsorption isotherms of Mn(II)-, Co(II)-, Ag(I)- DNA complexes in the Scatchard coordinate at 3mM Na(I) and $t=20^{\circ}\text{C}$ are shown in Fig.1-3. (in all cases each point represents the average of three independent determinations. Standard deviations were <11% of the means). As it is seen from Fig.1, the dependence of r/m on r is nonlinear for Co(II). Nonlinearity of the binding plot may be caused by several effects that are difficult to distinguish: overlapping of binding sites, cooperative effects and existence of two different types of the binding sites. In fig.1, points are experimental and curves are obtained using Scatchard equations for two type of binding. Using this equation micro constants k_1, k_2 and corresponding numbers of binding sites n_1, n_2 for Co(II) were determined (table 1). As it is seen from table 1, $k_1 > k_2$ for Co(II) ions, i.e. the association of these ions with DNA can be described by the model with two patterns of binding, one of them corresponding to the strong binding, the other corresponding to the weak one. Two types of binding is also observed in case of Cu(II)-DNA complexes, from *S. platensis* [6]. In case of Co(II) ions linear dependence between r/m vs r was observed in area $0 < r < 0.06$. It is in good agreement with literature data, where interaction between Na-DNA and Co(II) cations has been investigated by ^{23}Na NMR relaxation [7]. A linear dependence of ΔR_{obs} on r is observed in concentration range $0 < r < 0.08$.

The type of the dependence of r/m vs r , means that there is negative cooperative interaction between bound Mn(II) ions. In. fig.2 the points are experimental data and the plot is received using Scatchard equation for negative cooperative binding. All these parameters are presented in table 1. Every pair of nucleotides is associated with manganese at saturation. Value of W is in good agreement with our previous data for Cu(II)-, Ni(II)-, Co(II)- and Zn(II)-nucleosome complexes [8,9]. At saturation, one metal ion corresponds to 2 bases for all metal ions. The same value of n was obtained in [6,10], where the interaction of transition and post transition metal ions with DNA from calf thymus was studied.

Analysis of the plot for Ag(I)-DNA complexes (fig.3) shows independent and identical binding sites.. The best-fit slope for Ag(I) revealed affinity constants $K=26.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. (table 1). Fourier transform infrared spectroscopy and capillary electrophoresis were used to analyze the Ag(I) binding mode, the binding constant, and the polynucleotides' structural changes in the Ag-DNA complexes. Scatchard analysis of capillary electrophoresis data showed two binding sites for Ag-DNA complexes with $K_1 = 8.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ for guanine and $K_2 = 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ for adenine bases[11].

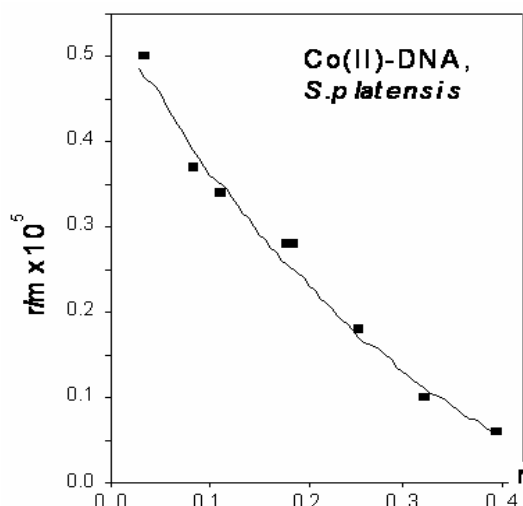


Fig.1. Binding isotherms of Co(II)-DNA complexes in the Scatchard coordinates. r is the bound metal ions concentration, m – the concentration of free metal ions, n is the number of metal binding sites per phosphate group of DNA at saturation. k is stoichiometric binding constant. The points show experimental data and the plots are received using equation in the case of two types of binding:
 $r/m=0.5[B(r)+\sqrt{B^2(r)+4C(r)}]$, where
 $B(r)=k_1n_1+k_2n_2-(k_1+k_2)r$; $C(r)=k_1k_2r(n_1+n_2-r)$. k_1, k_2 are mikroconstants and n_1, n_2 the number of binding sites for metal ions per phosphate group of DNA.

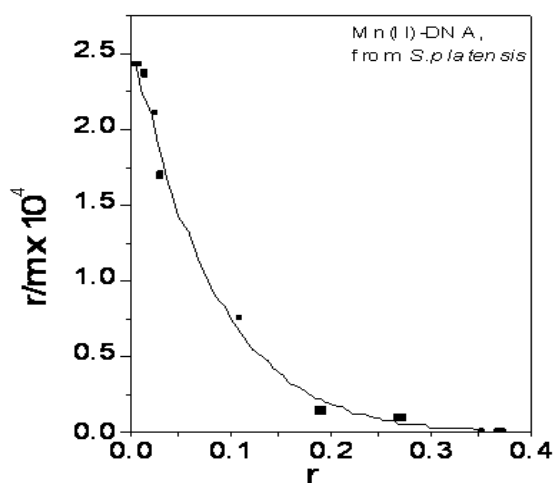


Fig.2. Binding isotherm of Mn(II)-DNA complexes. The parameters are the same as in fig.1. The points are experimental data and the plot is received using equation in the case of negative cooperative binding: $r/m = K e^{-Wr} (n-r)$, where W is the constant depending on the repulsion energy between the bound metal ions.

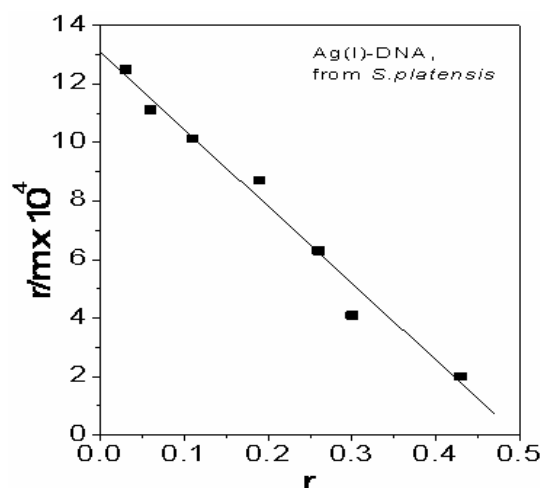
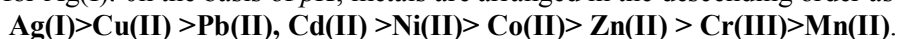


Fig. 3. Binding isotherm of Ag(I)-DNA complexes. The parameters are the same as in fig.1. The points are experimental data and the plot is received using equation $r/m = K (n-r)$.

Table 1 summarize the obtained data as standard Gibbs energy. These results show that the value of ΔG° is of the same order as the energy of hydrogen bonding i.e. Zn(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), Mn(II) and Pb(II) [6,10,12] ions form mainly outer sphere complexes with DNA and ΔG° exceeds the energy of hydrogen bonding for Ag(I). On the basis of pK , metals are arranged in the descending order as follows:



It can be assumed that the specific role of metal ions may be attributed to the individual balance of interaction between cations and the active centers of DNA

Table 1. Binding parameters for Mn(II), Ag(I) and Co(II)-DNA complexes at 3 mM ionic strengths, $t = 20^{\circ}\text{C}$.

| | Co(II)-DNA | Mn(II)-DNA | Ag(I)-DNA |
|--|------------|------------|-----------|
| Micro constant $k_1 \times 10^4, \text{M}^{-1}$ | 73.3 | - | - |
| Micro constant $k_2 \times 10^4, \text{M}^{-1}$ | 7.1 | - | - |
| Number of binding sites n_1 | 0.04 | - | - |
| Number of binding sites n_2 | 0.43 | - | - |
| Stoichiometric binding constant $K \times 10^4, \text{M}^{-1}$ | 12.8 | 5.89 | 26.7 |
| $\log K$ | 5.11 | 4.77 | 5.42 |
| Gibbs free energy $-\Delta G^{\circ} \text{kcal/mol}$ | 6.95 | 6.49 | 7.38 |
| Repulsion energy W | - | 10.2 | - |
| Number of binding sites n | 0.47 | 0.45 | 0.49 |
| Correlation coefficient R | 0.96 | 0.95 | 0.97 |

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Morita E. H., Wakamatsu M., Kawamoto S., Nishiyama Y., Hayashi H., Nucleic Acids Res. Suppl. 2003, 3, 203-204.
2. Morita E. H., Wakamatsu M., Hayashi H, Nucleic Acids Res. Suppl. 2001, 1, p. 251-252.
3. Huang W., Wu Q. Biochem. Biophys. Res. Commun. 2004, 317, p. 578-585.
4. Eicken C., Pennela M.A., Chen X, Koshlap K.M., VanZile M.L., Sacchettini J.C., Giedroc D.P. J. Mol. Biol. 2003, 333, p. 683-695.
5. Lipskay A.A. Isolation of DNA from chloroplasts of higher plants and green algae and DNA from blue-green algae. Methods of Biochemical Analysis of Plants, LGU, Leningrad, (1978) 9, (in Russian).
6. Gelagutashvili E. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85, p. 491-496.
7. Flamina Cesare Marincola, Mariano Casu, Giuseppe Saba, Cesare Manetti and Adolfo Lai. Phys.Chem.Chem.Phys. 20002, 2, p. 425-2428.
8. Gelagutashvili E. S., Mikeladze I., N.Sapojnikova. J.of Inorg.Biochem.1997, 70, p. 207-210.
9. Gelagutashvili E. S., Sigua K, Sapojnikova N. J.of Inorg.Biochem. 1998, 70, p. 207-210.
10. Gelagutashvili E.S., Rcheulishvili A.N., Mosulishvili L.M. Biofizika 2001, 46,1006-1009.
11. Sponer J.,Sabat M.,Burda J.V.,Leszczynski J., Hobza P.,Lippert B. J.Biol.Inorg.Chem. 1999, 4, 537-545.
12. Gelagutashvili E. S. Proceeding of Georgian Acad. of Scien., Chem.Series, 2005, 31, 69-73.

Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)-დნმ (*Spirulina platensis*) კომპლექსების ენერგეტიკა განსაზღვრული წონასწორული დიალიზის მეთოდით

ეთერ ლელაღუტაშვილი, ალექსანდრე რჩეულიშვილი
ეანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი
რეზიუმე

ბმის კონსტანტები Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)-დნმ (დნმ მიღებულია *Spirulina platensis*-დან) კომპლექსების 3 მლ მოლი იონური ძალისათვის განსაზღვრული იქნა წონასწორული დიალიზისა და ატომურ-აბსორბციული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)- იონების დნმ-თან ურთიერთქმედების ბუნება ერთმანეთისაგან განსხვავებულია, ხოლო ბმის კონსტანტები Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)-დნმ (*Spirulina platensis*) კომპლექსებისათვის შესაბამისად არის 12.8×10^4 ; 5.89×10^4 ; 26.7×10^4 ;

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)- С ДНК МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО ДИАЛИЗА

Э.С.Гелагуташвили, А.Н.Рчеулишвили
Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили

РЕЗЮМЕ

Методом равновесного диализа и атомно-абсорбционного анализа определены константы связывания ионов Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)- с ДНК при 3 мМ ионной силе. Показано, что природа взаимодействия этих ионов с ДНК носит различный характер. Константы связывания ионов Co(II)-, Mn(II)-, Ag(I)- с с ДНК равны 12.8×10^4 ; 5.89×10^4 ; 26.7×10^4 ; соответственно.

ПОРИСТОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили

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

В атласе типов цеолитных структур [1], издававшемся с уточнениями и дополнениями, не раз отмечались сложности в описании цеолитов и цеолитоподобных материалов. Подчёркивается, что плотность решётки (framework density – FD, выраженная через количество Т-атомов, приходящихся на 1000 \AA^3 или на 1 nm^3) этих кристаллических твердых тел может быть рассмотрена только как простой критерий, с помощью которого микропористые цеолиты можно отличить от “плотных” силикатов, для которых значение FD, как правило, превышает 21 T/nm^3 . Наибольшей плотностью среди цеолитовых структур обладают CAS (FD=20,6) и бикитаит (BIK, FD=20,2) с “одномерными” каналами, несколько ниже плотность анальцима (ANA, FD = 18,8) с иррегулярными каналами, в то время как широкопористые цеолиты с “трехмерными” каналами, например – фожазит (FAU) и цеолит типа А (LTA), характеризуются низкой плотностью: $FD_{\text{FAU}} = 12,7$ и $FD_{\text{LTA}} = 12,9$.

Являясь усреднённой количественной мерой пористости, плотность решётки FD не отражает размеры “входных окон”, размерность и ориентацию каналов и другие детали кристаллической пористой структуры цеолитов и цеолитоподобных материалов, информацию о которых несут такие топологические характеристики, как петли конфигурации (loop configuration – LC) и координационные последовательности (coordination sequences – CS).

Ранее [2] особенно часто встречающиеся в цеолитных и цеолитоподобных микропористых структурах петли конфигурации были использованы для рассмотрения и количественной оценки “подобия” и “сложности” этих структур. В таблице 1 показаны графы для тех структур, которые описываются единственной петлёй конфигурации LC, и приведены соответствующие значения “сложности” ($D = \lg k / SI$, где SI – индекс “подобия”, k – число вершин графа; граф a – “цеолитный метан”, рассматриваемый как простейшая эталонная структура с наименьшей “сложностью” $D=0$). В таблице 2 в качестве меры пористости приведены V_T – средние объёмы, занимаемые Т-атомом, вычисленные из объёмов элементарных ячеек V решёток $[Al_xSi_{n-x}O_n]$, содержащих n Т-атомов [3].

Таблица 1. Петли конфигурации и их “сложность” [2]

| | a | b | c | d | e |
|----|---|------|------|------|-----|
| LC | | | | | |
| D | 0 | 1.09 | 1.14 | 1.88 | 2.4 |

Таблица 2. Объёмы ячеек V, занимаемые Т-атомом объёмы V_T , и петли конфигурации

| Решётка | Число Т-атомов | V, \AA^3 [3] | V_T , \AA^3 | LC [1] |
|---------|----------------|-----------------------|------------------------|--------|
| BIK | 6 | 298 | 50 | a |
| ABW | 8 | 422 | 53 | b |
| SOD | 12 | 700 | 59 | c |
| CAN | | 724 | 60 | b |
| CHA | | 825 | 69 | e |
| GIS | 16 | 1046 | 66 | |
| LTA | 24 | 1860 | 78 | d |
| MER | 32 | 2000 | 63 | e |
| FER | 36 | 2028 | 57 | a |
| ANA | 48 | 2571 | 54 | c |
| RHO | | 3443 | 72 | e |
| KFI | | 6540 | 69 | |
| FAU | 192 | 15500 | 81 | |
| PAU | 672 | 43218 | 65 | |

Как следует из полученных результатов, с ростом “сложности” структуры возрастает объём, занимаемый Т-атомом (рисунок 1), однако для структур с одинаковыми петлями конфигурации пористость изменяется в довольно широких пределах, причиной чего является, по всей видимости, различия в координационных последовательностях, определяющих число Т-атомов в каждом последующем слое. На рисунке 2 показано, как это число возрастает для идеальной “плотной” структуры “алмаза” и фожазита – типичного широкопористого цеолита.

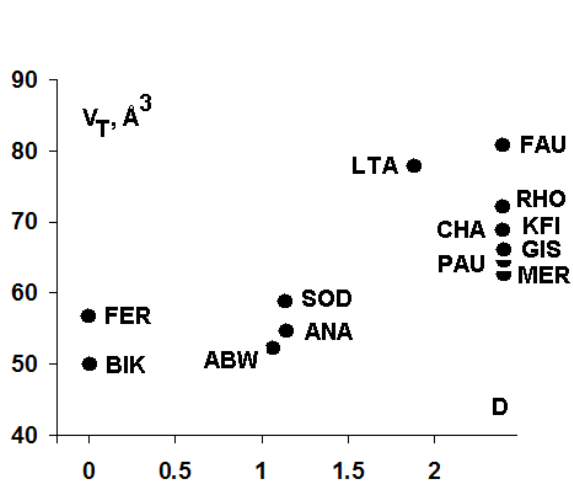


Рис. 1. Занимаемый Т-атомом объём в зависимости от “сложности” структуры

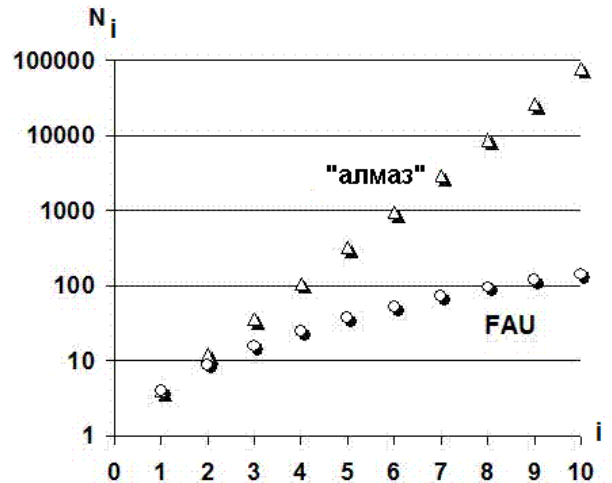


Рис. 2. Рост числа Т-атомов в i-том координационном слое для “алмаза” и фожазита

Наглядное и удобное графическое представление координационных последовательностей даёт фактор $f(i)$, определяющий изменение числа Т-атомов N_i при переходе от i -того слоя к последующему слою $i+1$: $N_{i+1}=f(i)N_i$ (для “плотных” структур $f(i) = 3$). На рисунке 3 показаны изменения фактора $f(i)$ для описываемых сложным графом e цеолитных структур с наибольшей (FAU) и наименьшей (MER) пористостью, а на рисунке 4 – $f(i)$ для структур более простого графа c , имеющих невысокую, но различающуюся пористость.

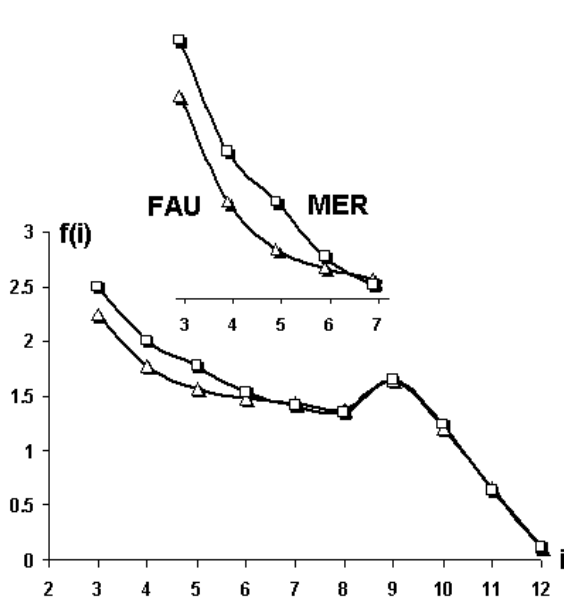


Рис. 3. Изменения фактора $f(i)$ в структурах фожазита и мерлиноита

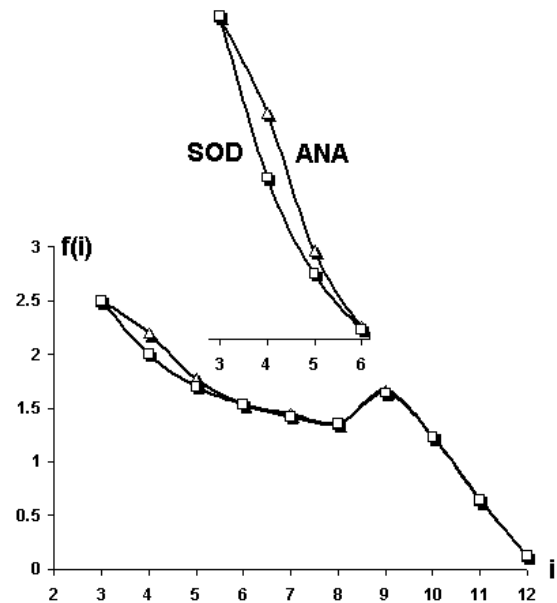


Рис. 4. Изменения фактора $f(i)$ в структурах содалита и анальцима

Изменения фактора $f(i)$ в рассмотренных цеолитных структурах, как видно из рисунков 3 и 4, носят общий характер – с удалением от центрального Т-атома он сперва уменьшается, но для слоя $i=9$ снова возрастает, после чего настолько резко уменьшается, что при $i>12$ решётка практически перестаёт включать в себя “новые” Т-атомы, не участвующие в образующих “входные окна” трех- или четырехчленных кольцах. Существенные различия в значениях фактора $f(i)$ и, тем самым, пористости цеолитных структур, проявляются в ближайших к центральному Т-атому слоях (на рисунках 3 и 4 эти участки вынесены с увеличением масштаба значений $f(i)$), и нивелируются после определённого слоя, более далёкого для сложных структур.

Следует отметить, что эти особенности и специфичность по отношению к типу решётки, по всей видимости, не связаны с размерами элементарной ячейки, поскольку для решёток $[Al_xSi_{n-x}O_n]$ с небольшим числом Т-атомов ($n < 32$) различия в пористости и второй максимум $f(i=9)$ наблюдаются для кластеров, включающих несколько элементарных ячеек, в то время как размеры микропор фожазита ($n = 192$) полностью определяются в пределах объёма элементарной ячейки.

Цеолитные структуры с низкой пористостью, даже при единственной петле конфигурации, как правило, характеризуются не одной, а целым рядом координационных последовательностей, и требуют, как и решётки с несколькими петлями конфигурации, отдельного рассмотрения.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch.* Atlas of Zeolite Structure Types. Fourth Revised Edition. Elsevier, 1996, 230 p.
2. *Tsitsishvili V.* Similarity of Zeolite Micropore Structures. Bull. Georgian Nat. Acad.Sci., 2007, v. 175, No 1, p. 52-56.
3. *Mortier W.J.* Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites. Butterworth Scientific, 1982, 67 p.

ცეოლითური სტრუქტურების ფორიანობა და ტოპოლოგია

გიორგი ციციშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ცეოლითური სტრუქტურების ფორიანობა განხილულია ტოპოლოგიური მახასიათებლების გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ ფორიანობა იზრდება კონფიგურაციული მარყუჟის სირთულესთან ერთად, თუმცა გაცილებით უფრო მნიშვნელოვანია კოორდინაციული მიმდევრობა.

POROSITY AND TOPOLOGY OF ZEOLITE STRUCTURES

Giorgi Tsitsishvili, Vladimer Tsitsishvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Porosity of zeolite structures have been considered according to topological measures. It is shown, that high porosity is specific for zeolite frameworks with high complicity of loop configuration, but coordination sequences are more significant.

ТРОЙНОЙ КОМПЛЕКС: Ag(I) -С-ФИКОЦИАНИН- ДНК

Э.С.Гелагугашвили, Э.Н.Гинтури, Н.Е.Кучава, Н.В.Багдавадзе
Институт физики им. Э.Л. Андроникашвили

Одним из билипротеинов синеголубой микроводоросли *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*) является С-фикоцианин (С-ФЦ). С-фикоцианин, первый из фикобилипротеинов, примененный для фотодинамической терапии, характеризуется отсутствием побочных эффектов и значительным снижением фоточувствительности нормальных тканей за счет быстрого метаболизма *in vivo* [1].

Хотя С-ФЦ широко используется в фармакологии и в медицине, механизмы взаимодействия ионов металлов с С-ФЦ из *Spirulina platensis* мало известно. В соответствии с данными [2] у крыс с высоким содержанием ртути в крови возрастают уровни остаточного азота крови (ВИН) и креатинина, что является показателем острого нефрита. Добавление 30% спирулины в диету вызвало значительное уменьшение уровней ВИН и креатинина сыворотки. В последующих работах [3], было сделано предположение, что фикоцианин может быть ответственным за подавление почечной интоксикации, индуцированной неорганической ртутью и цис-платиной.

В данной работе рассмотрено влияние Ag(I) и Ag(I)-ДНК на флуоресценцию С-ФЦ из *Spirulina platensis* методом флуоресцентной спектроскопии.

Материалы и методы: Использовались следующие реагенты: С-ФЦ, выделенный из *Spirulina platensis*., нитрат серебра Ag(I), NaNO₃, ДНК „Serva”. Все реагенты были квалификации х.ч., растворы готовились на бидистилляте. Концентрации С-ФЦ и ДНК определялась УФ/видимой спектроскопией с использованием $\epsilon_{\lambda=615\text{nm}}=279000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в качестве коэффициента поглощения для С-ФЦ, $\epsilon_{\lambda=260\text{nm}}=6600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для ДНК. Чистота С-ФЦ оценивалась по соотношению поглощения при $\lambda=615\text{nm}$ и $\lambda=280 \text{ nm}$ ($A_{615}/A_{280} \geq 4$), а чистота ДНК по соотношению $A_{260}/A_{280} > 1.8$.

Флуоресцентные спектры измерялись на флуоресцентном спектрометре в 1см³ кварцевых кюветках. Флуоресцентное титрование проводилось в интервале 400-700нм с добавлением растворов ионов металлов к С-ФЦ и записью спектра после каждого добавления.

Результаты и обсуждение: Набор спектров флуоресценции 0.4 μM С-ФЦ, измеренных при разных концентрациях ионов Ag(I) (сверху вниз: 0;2;5;7 μM), приведен на рис. 1. Как видно из рис.1 в отсутствие Ag(I) максимум флуоресценции С-ФЦ находился на 635 нм. Увеличение концентрации металла вызывает уменьшение амплитуды пика приблизительно в 6,14 раза в интервале 0÷5 μM и сопровождается голубым сдвигом флуоресцентного пика (~10÷15нм). Концентрации ионов металлов, которые тушат 50% интенсивности флуоресценции С-ФЦ IC₅₀ = 3(μM). Из рис.1 ясно, что даже при высоких концентрациях ионов Ag(I) тушение не насыщается т.е. часть флуорофоров недоступна для ионов серебра. Известно, что остаточная флуоресценция возникает от „скрытых” остатков флуорофоров, следовательно, можно ожидать голубой сдвиг их флуоресценции по сравнению с потушенными остатками, что и наблюдалось в наших экспериментах.

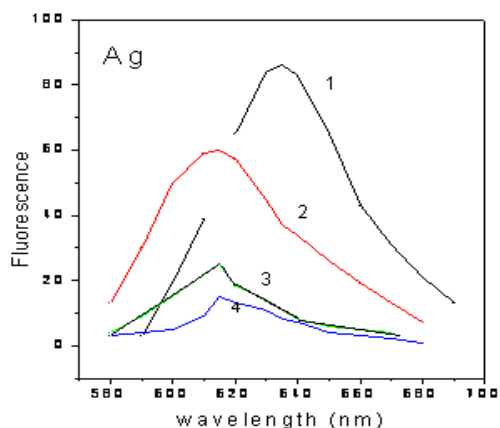


Рис.1 Спектры флуоресценции 0.4 μM С-ФЦ, измеренные при разных концентрациях ионов Ag(I) (сверху вниз: 0;2;5;7 μM). Экспериментальная погрешность составляет <6%.

На рис.2 показана зависимость Штерна-Фольмера для количественной оценки относительной эффективности тушения С-ФЦ ионами Ag(II). Из этого графика следует, что $K_{sv}=3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. На рис.3

представлены спектры флуоресценции (1) 3.2μM C-ФЦ, (2) 3.2μM C-ФЦ+5μM Ag(I) и (3) 3.2 μM C-ФЦ+5μM Ag(I)+100 μM ДНК. Как видно из рисунка, интенсивность флуоресценции C-ФЦ падает при добавлении ионов Ag(I), но при последующем добавлении ДНК происходит возгорание флуоресценции. При повторном добавлении ДНК дополнительное возгорание уже не наблюдается. Под влиянием ДНК происходит красный сдвиг максимума интенсивности флуоресценции по сравнению с максимумом флуоресценции комплекса C-ФЦ - Ag(I). Исходя из этого, можно предположить, что ДНК влияет только на часть ионов серебра, связанных C-ФЦ. Весьма вероятно, что эти ионы находятся на поверхности белка и следовательно, общий спектр флуоресценции сдвинут в длинноволновую область.

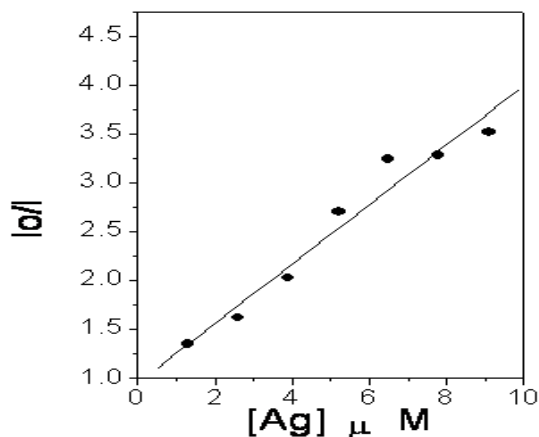


Рис.2. Зависимость Штерна-Фольмера для тушения C-ФЦ ионами Ag(I). Зависимость (I_0/I от $[C]$, где I_0 и I интенсивности флуоресценции в отсутствии и присутствии тушителя, $[C]$ - концентрация тушителя. Каждая точка представляет собой среднюю величину от трех независимых экспериментов и относительное стандартное отклонение составляет <8 %

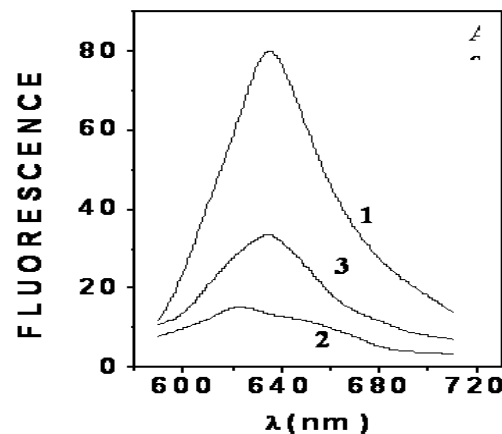


Рис.3 Спектры флуоресценции (1) 3.2μM C-ФЦ, (2) 3.2μM C-ФЦ + 5μM Ag(I) и (3) 3.2 μM C-ФЦ + 5μM Ag(I) + 100 μM ДНК

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Lin Q. S., Zhang J.P., Zeng F.J., Jiang L.J. Acta Phytophysiol. Sinica, 1992,18, 253-258.
2. Fukino H., Takagi Y., Yamane Y. Eisei Kagaku, 1990,36, 5.
3. Gonzalez R., Rodriguez S., Romay C., Ancheta O., Gonzalez A., Armesto J., Ramirez D., Merino N. Pharmacol. Res. 1999, 39, 55-59.

სამეცნიერო კომპლექსი: Ag(I) იონი-ც-ფიკოციანინი-დნმ

ეთერ გელაგუტაშვილი, ეთერ გინტური, ნანა კუჭავა, ნანული ბაგდავაძე
ე.ლ.ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი
რეზიუმე

Ag(I) იონების და Ag(I)-დნმ კომპლექსის გავლენა შესწავლილი იქნა C-ფიკოციანინის (გამოყოფილი *Spirulina platensis*-დან) ფლუორესცენციაზე. ნაჩვენებია, რომ ვერცხლის იონების მოქმედების შედეგად ფიკოციანინის ფლუორესცენციის ჩაქრობას აქვს ადგილი, ხოლო დნმ-ის მოქმედებით ხდება ფლუორესცენციის ინტენსივობის გაზრდა. ჩაქრობის ეფექტურობის რაოდენობრივი ანალიზი განსაზღვრული იქნა შტერნ-ფოლმერის განტოლების დახმარებით.

TERNARY COMPLEX: Ag(I) ION - C- PHYCOCYANIN -DNA

Eter Gelagutashvili, EterGinturi, Nana Kuchava, Nanuli Bagdavadze
E.L. Andronikashvili Institute of Physics

SUMMARY

The effects of Ag(I) and Ag(I)-DNA complexes on the fluorescence of C-phycoerythrin from *Spirulina platensis* were investigated. It was shown, that the fluorescence intensity of C-phycoerythrin decreases when Ag(I) ions are added but the following DNA addition gives rise to fluorescence buildup. The quantitative analysis of quenching efficiency was determined from the Stern-Volmer plot.

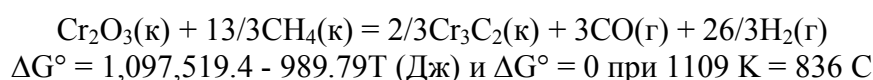
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Cr_2O_3 С МЕТАНОМ

Д.И.Багдавадзе, К.З.Уклеба, И.С.Джанелидзе

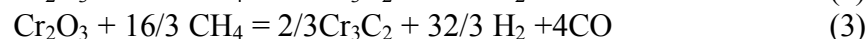
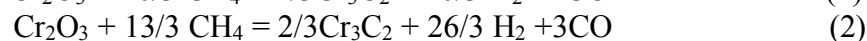
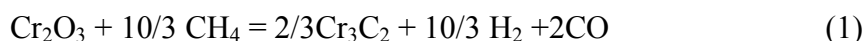
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

В работе [1] исследован процесс восстановления оксида хрома (Cr_2O_3) в лабораторном реакторе в интервале температур 900-1200°C, используя газовую смесь – $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$. Степень восстановления, как функция газового состава и температуры, определена масс-спектрометром. Были исследованы образцы в различных стадиях восстановления, используя электронный микроскоп (СЕМ) и анализ дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ). Окись хрома была восстановлена до карбида хрома Cr_3C_2 со степенью восстановления близко к 100 процентам. Степень восстановления увеличивается с повышением температуры и содержанием метана в газовой смеси. Содержание водорода имеет слабое воздействие на степень восстановления.

Авторы рассчитали так же стандартную свободную энергию Гиббса следующей реакций:



В настоящей работе проведен полный термодинамический анализ (ПТА) для следующих реакций:



Сведения о полном термодинамическом анализе (ПТА) рассматриваемой системы в литературе нами не обнаружено. Поэтому большой интерес представляет проведения ПТА указанных реакции.

Термодинамическое моделирование проводили на ЭВМ с применением программы ASTRA-4 [2], при атмосферном давлении (101 кПа) в интервале температур 400-1500К.

В числе возможных конденсированных компонентов учитывали: С, Cr, Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 ; газообразных: O, O_2 , O_3 , H_2 , OH, NO_2 , H_2O_2 , H_2O , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , CH, CH_2 , CH_3 , CH_4 (в виду большого количества газообразных соединений системы С-Н-О приводятся лишь некоторые), Cr, Cr_2 , CrO, CrO_3 , Cr_2O , Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , CrC_2 .

Основные результаты полного термодинамического анализа (ПТА) представлены в виде диаграмм.

На рис. 1 приведена диаграмма зависимости содержания компонентов от температуры для реакции 1. Из диаграммы следует, что процесс восстановления хрома наблюдается выше ~1100 К с образованием Cr_3C_2 и CO в газовой фазе. Конденсированный Cr_2O_3 резко уменьшается до ~1350 К достигая ~ 16 мас.%. Выше этой температуры его количество плавно понижается до 1500 К (~ 12 мас.%). Параллельно с ~1250 К в системе выделяется конденсированный Cr_7C_3 , количество которого с повышением температуры увеличивается и при 1500 К достигает ~ 25 мас.%.

В температурном интервале 400-1500К в газовой фазе изменяется количество компонентов. Из диаграммы следует, что выше 500 К в системе происходит диссоциация

CH_4 на H_2 и на конденсированный углерод. Количество этих компонентов увеличивается с повышением температуры до ~ 1150 К. В системе выше этой температуры количество H_2 до 1500 К не изменяется, а конденсированный углерод уменьшается и при ~ 1350 К полностью исчезает.

Процесс восстановления выше ~ 1350 К практически заканчивается, однако в системе остается невосстановленный Cr_2O_3 вероятно из-за нехватки восстановителя (CH_4).

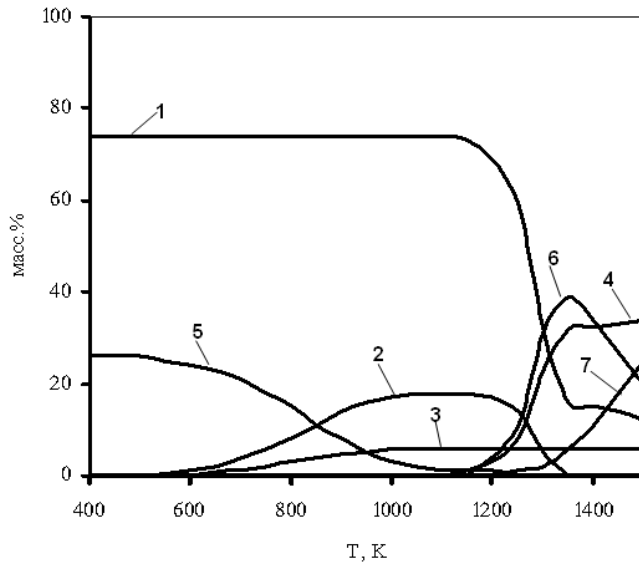


Рис.1. Зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 1:
1- Cr_2O_3 , 2 - C, 3 - H_2 , 4 - CO, 5 - CH_4 ,
6 - Cr_3C_2 , 7- Cr_7C_3

На рис. 2 дана зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 2. Видно, что начало и конец восстановления одинаковые для первой и второй реакции. Разница лишь в том, что для реакции 2 при температуре ~ 1350 К Cr_2O_3 полностью исчезает, а Cr_7C_3 в системе выделяется в незначительном количестве ($\sim 4,5$ мас.%).

На рис. 3 дана зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 3. Видно, что начало и конец восстановления одинаковые для реакции 2 и 3.

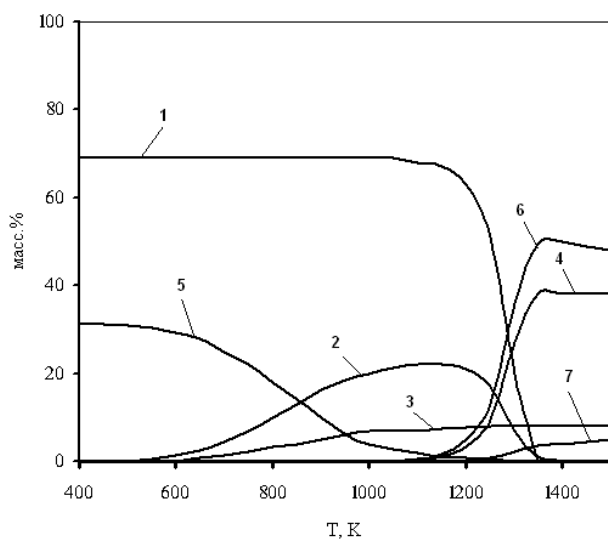


Рис.2. Зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 2: 1 - Cr_2O_3 , 2 - C, 3 - H_2 , 4 - CO, 5 - CH_4 , 6 - Cr_3C_2 , 7 - Cr_7C_3

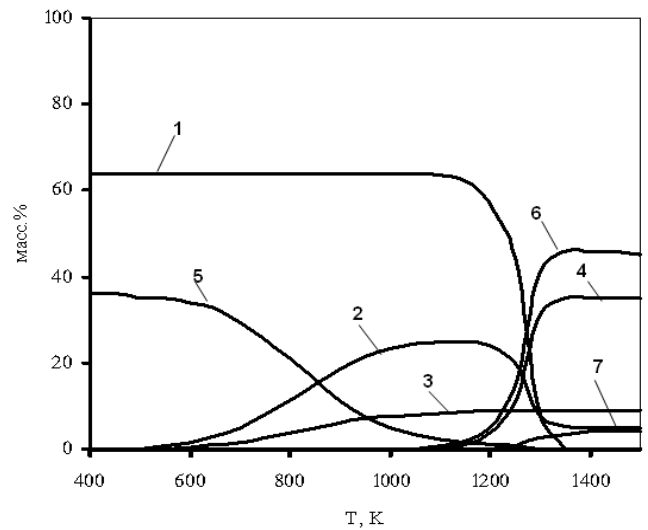


Рис.3. Зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 3: 1 - Cr_2O_3 , 2 - C, 3 - H_2 , 4 - CO, 5 - CH_4 , 6 - Cr_3C_2 , 7 - Cr_7C_3

Термодинамический анализ показал, что выше 1350 К основная реакция протекает с выделением конденсированного Cr_3C_2 и газообразных CO и H_2 , что хорошо согласуется с работой [1].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Nathaniel Anacleto and Oleg Ostrovski. Solid-State Reduction of Chromium Oxide by Methane-Containing Gas. Metallurgical & Materials Transactions 35B: August 2004, p. 609- 615.
2. Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994, 352с.

Cr_2O_3 -ის მეთანთან ურთიმართქმელების თერმოდინამიკური ანალიზი

ჯონდო ბაღდავაძე, ქეთევან უკლება, ინგა ჯანელიძე
ფ.თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, თბილისი

რეზიუმე

სამუშაოში ASTRA-4 პროგრამის გამოყენებით შესრულებულია სრული თერმოდინამიკური ანალიზი შემდეგი რეაქციებისათვის:

1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 10/3 \text{H}_2 + 2\text{CO}$
2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 26/3 \text{H}_2 + 3\text{CO}$
3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 16/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 32/3 \text{H}_2 + 4\text{CO}$

ანგარიში შესრულებულია ერთ ატმოსფერულ წნევაზე (101 კპა) 400-1500 K ტემპერატურულ შუალედში. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით (კომპონენტების შედგენილობის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება).

THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF INTERACTION Cr_2O_3 BY METHANE

Jondo Bagdavadze, Ketevan Ukleba, Inga Janelidze
F.Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

In the present work the complete thermodynamic analysis with application of program ASTRA-4 was carried out for the following reactions:

1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 10/3 \text{H}_2 + 2\text{CO}$
2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 26/3 \text{H}_2 + 3\text{CO}$
3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 16/3 \text{CH}_4 = 2/3\text{Cr}_3\text{C}_2 + 32/3 \text{H}_2 + 4\text{CO}$

The calculations are performed for atmospheric pressure in the temperature range 400-1500 K. The basic results are presented in the form of diagrams (dependence of the contents of components at temperature).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕЛЕНИДА СВИНЦА ПРИ ВАКУУМНОМ ИСПАРЕНИИ

Г.Г.Гегиадзе, Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, А.И.Бердзенишвили,
М.А.Дзаганя*

Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили

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

Рентгеновские и морфологические исследования слоев PbSe, выращенных при вакуумном испарении показали, что наиболее совершенные слои получают молекулярной эпитаксией с «горячей стенкой». Существует пороговая температура подложки, ниже которой слои растут несовершенными (аморфными). Тангенциальные и нормальные составляющие параметров кристаллической решетки изменяются с толщиной в соответствии со знаком рассогласования – сжатие при росте на подложке NaCl.

Обсуждаемая в последнее время проблема создания диэлектрического состояния в легированных полупроводниках IV-VI предусматривает рост эпитаксиального слоя на подложке с большим параметром кристаллической решетки, когда подложка растягивает слой [1,2]. При этом ширина запрещенной зоны возрастает, а уровень примеси смещается в глубь. Для того, чтобы ширина запрещенной зоны возросла ~ на 100 мэВ, рассогласование с подложкой должно быть >0,01. Но критические толщины тогда будут < 100Å в то время, как рабочие толщины эпитаксиальных слоев для прикладных задач должны составлять ~500-1000Å. С целью ослабления релаксации напряжений предполагается переход к гибким технологиям, предусматривающим, в числе других, рост сверхрешетки, низкие температуры роста слоев, высокие скорости охлаждения.

В рамках осуществления новых технологических решений в настоящей работе изучается влияние условий роста и совершенства подложек на структуру слоев, зависимость тангенциальной и нормальной составляющих параметра кристаллической решетки (ПКР) слоев от их толщин.

Исследовались слои PbSe, выращенные при вакуумном испарении на подложках NaCl, ориентированных в направлении (100) - $\Delta a/a = 8,6\%$. Использовались свежесколотые подложки NaCl, их толщина составляла 0,8-1мм. Установленное по кривым качания число блоков в подложках обычно было два-или три, а в некоторых случаях и больше. Ошибка в ориентации вдоль (100) не превышала 35° . По дифрактограммам $\theta/2\theta$ измерен параметр кристаллической решетки NaCl – он составляет $a=5,640\text{Å}$. В безблочной подложке ошибка в измерении a составляет – $0,0005\text{Å}$, а в блочной – $0,001\text{Å}$.

Изучены три группы слоев: в первых двух подложка NaCl нагревалась осветительной лампой в стороне от кварцевой ампулы с источником – предварительно синтезированный PbSe. При достижении определенной температуры держатель подложки смещался и устанавливался над ампулой на высоте 2-2,5см. В первом случае при нагреве лампой температура устанавливалась на уровне 40°C , при подведении над ампулой тепловым потоком температура в течение 10-20с возрастала до 170°C . Во втором случае температура подложки доводилась до 240°C , после подведения над ампулой достигала 280°C . Время роста в обоих случаях варьировалось в пределах 5-120мин. В третьем случае источник селенида свинца и подложка NaCl нагревались независимыми электрическими нагревателями. При достижении температуры подложки 240°C , а источника $480-500^\circ\text{C}$ (она поддерживалась во всех случаях) заслонка, отделяющая пары из источника от подложки смещалась и начинался процесс роста слоев. Время роста и здесь составляет 5-120мин. Третий случай соответствует молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Молекулы, испарившиеся из источника, термализуются в «горячей стенке» и направляются ею на подложку. Из-за маленького зазора между краями ампулы и подложкой происходит достаточный обмен между конденсируемой и паровой фазами и поддерживается неизменным необходимый градиент температур во всем временном интервале роста.

Исследования морфологии слоев на микроскопе МИР-4 с увеличением 800 показали: в первом случае слои росли прозрачными и имели островковый характер, во втором – слои были менее

прозрачными и островки объединялись, в третьем – слои росли сплошными, непрозрачными и зеркальными.

Изучение параметра решетки слоев, их тангенциальной и нормальной составляющих, толщин слоев осуществлялось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с приставкой ГП-4. использовалось излучение $Co_{K\alpha}$. Напряжение на трубке обычно составляло 16кВ и повышалось только для обеспечения лучших значений интенсивностей отражения .

Все параметры кристаллической решетки (ПКР) определялись по формуле [3]:

$$a = \lambda/2 \sin\theta (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (1),$$

где λ – длина волны применяемого рентгеновского излучения – 1,789Å;

$\lambda/2 \sin\theta = d$ – межплоскостное расстояние;

θ – угол дифракции Брэгга;

$(h k l)$ – индексы Миллера отражающих плоскостей .

Тангенциальные составляющие параметра решетки (a_t) оценивались по дифрактограммам, снятым симметричным методом по плоскостям (600), нормальные (a_n) – по дифрактограммам, снятым по асимметричному методу по плоскостям (622) .

Расчет толщин слоев осуществлялся по методу кратных отражений, который основан на разном поглощении слоем отраженного монохроматического излучения кратных порядков ($h_i k_i l_i$) и ($h_j k_j l_j$) от чистой подложки и прикрытой слоем .

$$t_{сл.} = 1/\mu_{сл.} \cdot (\sin\theta_i - \sin\theta_j) / (\sin\theta_j - \sin\theta_i) [\ln I_{h_i k_i l_i} / I_{h_j k_j l_j} - \ln I_{h_i k_i l_i}^I / I_{h_j k_j l_j}^I] \quad (2) ,$$

где μ – линейный коэффициент поглощения PbSe :

$I_{h_i k_i l_i}$ и $I_{h_j k_j l_j}$ – измеренные интенсивности излучения, отраженные от чистой подложки;

$I_{h_i k_i l_i}^I$ и $I_{h_j k_j l_j}^I$ – измеренные интенсивности излучения, отраженного от подложки, прикрытой слоем.

Естественно, применение этой формулы возможно в условиях отличия параметров решеток (ПКР) слоя и подложки: для пары PbSe($a=6,126\text{\AA}$) и NaCl ($a=5,460\text{\AA}$) это требование хорошо выполняется. Подчеркнем, что формула(2) справедлива в диапазоне измеряемых толщин: $0,05\text{мкм} < t_{сл.} < 4\text{мкм}$ (3). При $t_{пл.}$ меньших или больших значений, указанных в работе [3], формула (2) не выполняется из-за того, что при $t_{пл.} < 0,05\text{мкм}$ (слой сжимается подложкой) происходит деформация решетки, а при $t_{пл.} > 4\text{мкм}$ возрастает поглощение в слое.

При рентгеновских исследованиях первой группы слоев оказалось, что дифракционные линии отражения не записывались – слои росли аморфными. Это, по-видимому, связано с беспорядочным ростом при низкой начальной температуре подложки (40°C). Хотя определение толщин не требует регистрации дифракционного отражения, в условиях островкового роста и тонких слоев интенсивности сигнала от подложки со стороны слоя и чистой подложки не различаются, поэтому измерение толщины затруднено .

Во втором случае слои росли кристаллическими, но мелкозернистыми. Полуширина дифракционной линии не опускалась ниже $750''$. На большие значения полуширин сильно влияют блочность подложек и их деформация при нагреве. При одинаковых толщинах регистрируются разные параметры решеток на отдельных блоках.

Для третьей группы слоев – полуширина рентгенодифракционных линий уменьшается до $650''$. Сужение по сравнению со вторым случаем связано с более равновесными условиями роста.

Для разных толщин слоев из второй и третьей группы определялись тангенциальные и нормальные составляющие параметров решеток.

Для толщин слоев (в мкм):

0,06; 0,4; 0,5; 0,8; 1,4; 1,6.

Тангенциальные составляющие a_t параметров решетки (Å) составляли:

5,900; 6,115(2); 6,117(1); 118(3); 6,121(5); 6,122(6)

Нормальные составляющие параметров решетки a_n (Å) соответственно:

6,201(1); 6,133 (8); 6,132(6); 130(8); 6,127(6); 6,128(7).

Остановимся особо на данных самого тонкого слоя, толщина которого в первом приближении составляет 0,06мкм. На дифрактограмме сканирования $\theta/2\theta$, когда рентгеновский луч падает на образец под малым углом ($\theta \approx 2-3^\circ$) со стороны эпитаксиальной пленки появляются дифракционные линии блоков NaCl и еще одна линия, которая принадлежит PbSe. Эта линия не регистрируется, когда запись происходит в тех же условиях со стороны подложки, в то время, как остальные - вновь

появляются. Интенсивность линии, приписываемой нами PbSe невысокая, но фиксируется четко. Рассчитанные значения, $a_r = 5,900 \text{ \AA}$, $a_n = 6,201 \text{ \AA}$, как указано выше.

Так как напряжение переводит такую тонкую пленку PbSe из кубической системы в гексагональную $a=b \neq c$ – то по нашим данным рентгеновских измерений изменение межатомных расстояний $a=b=3,6\%$, а для c – $1,2\%$. Вследствие этого рентгеновская плотность может возрасти, и реальная толщина будет ниже – $t_{\text{пл}} < 0,06 \text{ мкм}$.

В целом, следует подчеркнуть, что из-за блочности подложек NaCl и их деформаций при нагреве отличие в параметрах решеток слоев помимо толщины определяется и этими факторами.

Утолщение слоев частично снижает напряженное состояние и значения полуширины рентгенодифракционных линий от слоя PbSe уменьшаются.

Таким образом, исследования различных условий роста селенида свинца показали, что при вакуумном испарении совершенные слои растут молекулярной эпитаксией с «горячей стенкой» и сверхрешетки должны также создаваться этим методом. В соответствии со знаком рассогласования (сжатие) тангенциальные составляющие параметра решетки с толщиной уменьшаются, а нормальные растут.

БЛАГОДАРНОСТЬ: Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование гранта GNSF-409, в рамках которого проводятся эти исследования.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Гегиадзе Г.Г., Геловани Х.В., Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П.* Диэлектрическое состояние в узкозонных полупроводниках IV-VI при эффективном отрицательном давлении (напряжении) в гетероструктурах. Georgia Chemical Journal, 2005, 5(3), с. 265.
2. *Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Зломанов В.П., Алиев В.А.* О возможности создания диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI при $T > 80 \text{ K}$. Georgian Engineering News, 2004, 4, с. 20.
3. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронномикроскопический анализ. Москва, Металлургия, 1970.

ტყვიის სელენიდის მიღება ვაკუუმური აორთქლებისას

გურამ გეგიაძე, რევაზ გულიაევი, ომარ დავარაშვილი, მეგი ენუკაშვილი, ანზორ ბერძენიშვილი, მაია ძაგანია*

*ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელწიფო უნივერსიტეტი
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე*

ვაკუუმური აორთქლებისას მიღებული PbSe ფენების, რენტგენოსტრუქტურულმა და მორფოლოგიურმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ყველაზე სრულყოფილი ფენები მიღებულია მოლეკულური ეპიტაქსიით “ცხელი კელით“. როგორც ჩანს, არსებობს ზღვრული ტემპერატურა, რომლის დაბლაც ფენები არასრულყოფილად (ამორფული) იზრდებიან. კრისტალური მესრის პარამეტრის ტანგენციალური და ნორმალური შემადგენელი იცვლებიან სისქის მიხედვით თანხვედრაში უთანხმოების ნიშნთან - ჩვენს შემთხვევაში PbSe-ის შეკუმშვა, თუ საფენია NaCl.

CREATION OF THE LEAD SELENIDE AT THE VACUUM EVAPORATION

Guram Gegiadze, Revaz Gulyaev, Omar Davarashvili, Megi Enukashvili, Anzor Berdzenishvili, Maia Dzagania*

*Iv.Javakhishvili Tbilisi State University
P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

X-ray and morphological researches of PbSe layers which have been grown up at vacuum evaporation, have shown that the most perfect layers turn out with a «hot wall» molecular epitaxy. The threshold temperature of the substrate exists, below which layers grow imperfect (amorphous). Tangential and normal components of the constant of crystals change with a thickness according to a mismatch sign – compression at growth on the NaCl substrate.

НЕРЕЛАКСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{IV}B^{VI}$ ПРИ РАССОГЛАСОВАНИЯХ $>0,01$

Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.А.Дзагания*, М.И.Енукашвили, В.П.Зломанов**,
Пашаев А.М.***

Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

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

***Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова*

****Национальная Академия Авиации Азербайджана*

Впервые методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» получены и систематически изучены тонкие и ультратонкие напряженные слои PbSe на подложках KCl (100) и BaF₂ (111). По измерениям тангенциального параметра решетки остаточные деформации (нерелаксированные состояния) составляют в них 58 и 53% от полного рассогласования соответственно. Толщины слоев при этом равны 400-600Å (40-60нм), приближаются к их критическим значениям и в, целом, коррелируют с параметрами решеток. При указанных деформациях «отрицательное» давление, в частности, при легировании >20 кбар, а расчетное возрастание ширины запрещенной зоны составляет ~ 100 мэВ. Эпитаксиальные слои с подобными толщинами слоев и расширением запрещенной зоны будут использоваться в нанотехнологии ИК полупроводниковых лазеров и фотоприемников.

Полупроводниковые слои при больших рассогласованиях ($>0,01$) с подложкой – сравнительно малоисследованная область физики и материаловедения полупроводников. Изучение в последнее время напряженных слоев полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ вызвало повышенный интерес к этой проблеме [1]. В эпитаксиальных гетероструктурах напряженное состояние зависит от рассогласования кристаллических решеток подложки и эпитаксиального слоя. Если напряженное (нерелаксированное) состояние сохраняется при больших рассогласованиях (деформациях), то возможно осуществить значительное изменение ширины запрещенной зоны полупроводника. В узкозонных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$, в частности, ширина запрещенной зоны возрастает при росте слоев на подложках с большим параметром кристаллической решетки, когда они не сжимаются, а растягиваются подложкой, т.е. в условиях эффективного «отрицательного» давления [2]. Если слои одновременно легированы такими примесями как Cr, In, Ga, их уровни при этом смещаются в глубь запрещенной зоны. Эти примеси также стабилизируют уровень Ферми, и для некоторых составов полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ они располагаются посередине запрещенной зоны – концентрация носителей заряда понижается на несколько порядков – появляется диэлектрическое состояние [3]. В целом, важной особенностью полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ является сильная зависимость запрещенной зоны от упругих напряжений. Это позволяет перестраивать спектры излучения и фоточувствительности в широком диапазоне с помощью гидростатического или одноосного давления. Выбор подложки оказывает влияние на спектр межзонных переходов и может использоваться для его подстраивания к заданным частотам в ИК диапазоне. Такие условия могут быть реализованы, например, при росте PbSe ($a=6,126\text{Å}$) на подложках KCl ($a=6,290\text{Å}$) и BaF₂ ($a=6,200\text{Å}$). Для первого случая рассогласование $f=\Delta a/a$ соответствует 0,026, а для второго - 0,013. Как показывают оценки, для существенного понижения концентрации носителей заряда в слоях нерелаксированное состояние – остаточные упругие деформации должны быть $>50\%$ указанных полных рассогласований. В процессе роста слоев в условиях рассогласования в зависимости от условий роста и свойств подложек практически всегда происходит частичная релаксация напряжений. Степень релаксации напряжений возрастает с ростом толщин слоев. Ранее для предотвращения деградации тонкопленочных приборов необходимо было понижать уровень остаточных упругих напряжений, но для рассматриваемой задачи, наоборот, необходимо поддерживать псевдоморфный рост слоев при толщинах, превышающих расчетную критическую толщину, которая для структур PbSe / BaF₂ и PbSe / KCl не превышает 20-40Å [4]. Если удастся поддержать нерелаксированное состояние ($>50\%$ от полного рассогласования) при толщинах $\sim 500\text{Å}$

(50nm), то такие слои могут быть использованы в качестве основы для высокочувствительных ИК фотоприемников .

Таким образом, создание диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ предполагает изучение трех важных проблем: а) напряженного состояния в слоях в условиях «отрицательного» давления; б) изменения ширины запрещенной зоны в напряженных слоях; в) смещения уровней примесей в глубь запрещенной зоны и связанного с этим изменения энергетического спектра носителей заряда, регулирования их концентрации для создания материалов ИК оптоэлектроники.

Настоящая работа посвящена изучению первой проблемы – получению максимально напряженных слоев PbSe также с максимальной их толщиной при росте на подложках BaF_2 и KCl. Важно установить оптимальные режимы (температуры подложки, источника эпитаксии, время технологического процесса) для роста совершенных слоев в условиях рассогласования – степени монокристалличности, беспористости, отсутствия блоков. Путем изучения морфологии слоев и рентгенодифракционных картин будет установлено и влияние свойств подложек (ориентации, блоков, трещин и т.д.) на процессы роста.

Рост слоев осуществлялся в условиях вакуумного испарения – методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Подробно технологическая установка для молекулярной эпитаксии описана нами в работе [5] .

Для получения совершенных слоев из паровой фазы необходимо поддержание высокой упругости паров в твердом состоянии и достижение высокой подвижности молекул на подложке, чтобы они закреплялись в местах, соответствующих минимуму потенциальной энергии. Помимо этого необходимо также, чтобы температура подложки была ниже некоторой критической температуры конденсации T_k , когда начинается реиспарение молекул .

Как показано в работе [6], соединение PbSe обладает высокой упругостью паров уже при температурах 450-600°C ($\geq 10^{-4}$ мм рт.ст), при этом пар преимущественно состоит из молекул соединения, т.к. энергия диссоциации PbSe превышает теплоту сублимации. Энергия диссоциации составляет 81ккал/моль, а теплота сублимации – 50,5 ккал/моль .

Предусмотрен нагрев подложек как в изотермических условиях, так и при градиентах температур – нагрев с тыльной стороны (лампой накаливания). Температура источника эпитаксии – синтезированного поликристаллического PbSe изменялась в пределах 450-510°C. Подложки KCl и BaF_2 толщиной 0,8 – 1,2мкм скалывались вдоль плоскостей (100) и (111) соответственно непосредственно перед эпитаксией. Температура подложек изменялась в пределах 200-330°C. Время роста для получения слоев с толщиной 0,02–0,3мкм(20-300nm) варьировалось в пределах 1-10 минут. Схема подхода к выращиванию слоев была такой: начиная сравнительно с низких температур (~ 200°C) подложки (температура источника мало изменялась) постепенно уменьшалось время роста для получения тонких слоев. Когда слои уже не выявлялись, для уменьшения пересыщения повышалась температура подложки и также уменьшалось время роста. Для установления корреляции между параметром решетки и толщиной слоев выбирались слои наиболее совершенные по рентгеновским данным, когда дифракционные линии были узкими и даже в ряде случаев разрешались дублеты α_1 и α_2 .

Возрастание ширины запрещенной зоны PbSe будет коррелировать с изменением тангенциальной составляющей параметра решетки, которое определяется рентгенодифракционным методом, а измерение толщин слоев – по отношению интенсивностей рентгеновского излучения от кратных кристаллографических плоскостей .

Исходя из технической целесообразности исследования слоев проводились в такой последовательности: морфология слоев, изучение их толщин, определение тангенциального параметра кристаллической решетки .

Морфологические особенности изучались на оптическом микроскопе «Карл-Цейсс» с увеличением 1200. Для определения толщин слоев изучалось отражение монокроматического рентгеновского излучения от плоскостей кратных порядков ($h_i k_i l_i$) и ($h_j k_j l_j$) при наличии слоя и без него. Расчетная формула имеет вид :

$$t_{\text{ср}} = 1/2 \mu_{\text{ср}} \cdot (\sin\theta_i - \sin\theta_j) / \sin\theta_j - \sin\theta_i \left[\ln I_{h_i k_i l_i} / I_{h_j k_j l_j} - \ln I_{h_i k_i l_i}^I / I_{h_j k_j l_j}^I \right] \quad (1),$$

где $\mu_{\text{ср}}$ – линейный коэффициент поглощения слоя PbSe, $I_{h_i k_i l_i}$ и $I_{h_j k_j l_j}$ – измеренные интенсивности излучения, отраженного от чистой подложки, $\ln I_{h_i k_i l_i}^I$ и $\ln I_{h_j k_j l_j}^I$ - измеренные интенсивности излучения, отраженного от подложки, прикрытой слоем, θ_i и θ_j - углы Брэгга (могут быть взяты для

α и β излучения). Применение формулы (1) возможно в условиях отличия параметров решеток (ПКР) слоя и подложки. Для пар PbSe и KCl, PbSe и BaF₂ это требование хорошо выполняется, даже в напряженном состоянии слоя, когда слои тонкие и в них происходит слабое поглощение излучения.

Таблица 1. Тангенциальные параметры решеток и толщины эпитаксиальных слоев PbSe, выращенных на подложках BaF₂ (III)

| № Образца | Слой | Температура подложки, °С | Температура источника, °С | Время роста t, мин | Тангенциальные параметры решетки, a _n , Å | Толщина слоев, мкм |
|-----------|--------|--------------------------|---------------------------|--------------------|--|--------------------|
| 1 | СЛ-91 | 240 | 510 | 40 | 6,126(3) | 1,52 |
| 2 | СЛ-98 | 240 | 510 | 10 | 6,127(6) | 0,76 |
| 3 | СЛ-226 | 280 | 470 | 3 | 6,135(7) | 0,23 |
| 4 | СЛ-218 | 280 | 470 | 2,5 | 6,137(2) | 0,21 |
| 5 | СЛ-238 | 280 | 470 | 1,25 (75с) | 6,140(1) | 0,17 |
| 6 | Сл-104 | 240 | 510 | 1,5 | 6,142(8) | 0,18 |
| 7 | Сл-236 | 280 | 470 | 1,5 | 6,144(7) | 0,12 |
| 8 | СЛ-228 | 240 | 470 | 3 | 6,145(8) | 0,10 |
| 9 | СЛ-240 | 300 | 470 | 1,33 (80с) | 6,149(1) | 0,07 |
| 10 | СЛ-249 | 320 | 470 | 1,33 (80с) | 6,158(9) | 0,04 |
| 11 | СЛ-254 | 325 | 470 | 1,33 (80с) | 6,164(8) | 0,035 |

Тангенциальные параметры решеток в напряженных слоях определялись путем снятия дифрактограмм отражения от кристаллографических плоскостей по симметричной схеме: в случае подложек KCl – PbSe (400) α , для BaF₂ – PbSe (222) α в режиме сканирования $\theta/2\theta$ и рассчитывались по формуле:

$$a_i = \lambda / 2 \sin \theta \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции Брэгга h, k, l - индексы Миллера для отражающего слоя.

Рентгеновские исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с приставкой ГП-14. Контрольные измерения осуществлялись на более совершенной модели дифрактометра ДРОН-4. Использовалось излучение Co_{K α} ($\lambda_{\text{ср.}} = 1,7902 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 1} = 1,7889 \text{ \AA}$). Напряжение на трубке составляло 20кВ и повышалось, когда локальность первичного пучка не обеспечивала хороших значений интенсивностей отражения от слоя и подложки, прикрытой слоем. Такая локальность достигалась коллиматорной трубкой длиной 12см и сменными диафрагмами.

Применение приставки ГП-14 позволяло плавно перемещать образец в горизонтальном направлении. Это исключало попадание луча за пределами слоя и способствовало точному определению ее толщины.

Слои для изучения их толщины и тангенциального параметра решетки отбирались после предварительных исследований подложек KCl(100) и BaF₂(111) для установления их точной ориентации и блочности по кривым качания. Отбирались для анализа те образцы, для которых ошибка в ориентации была меньше 40° и сигналы дифракционного отражения от слоя не совпадали с сигналами, вызванными блочностью подложек.

В соответствии с представленной выше схемой проведения технологических процессов были выращены слои PbSe на подложках KCl(100) и BaF₂(111). В таблицах 1 и 2 представлены тангенциальные параметры решеток слоев по мере их возрастания, соответствующие им толщины и технологические режимы. Следует отметить, что в условиях близости коэффициентов термического расширения (КТР) PbSe и BaF₂ - $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно вклад в изменение приведенных данных по параметрам решеток ничтожен. В случае пары PbSe и KCl, КТР которого $38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при охлаждении до комнатной температуры изменение параметра решетки может составлять до $0,006 \text{ \AA}$ и противоположного знака с изменением, связанным с рассогласованием.

Изучение морфологии этих слоев показало что они, в основном, растут зеркальными и сплошными, в некоторых случаях по краям слоев наблюдаются поры. Рельеф слоев, особенно тонких, повторяет рельеф подложек. Микротрещины не обнаружены. С утоньшением слои

постепенно меняют цвет от непрозрачного металлического к белому прозрачному, проходя с уменьшением толщины поэтапно темнокоричневый, светлокоричневый и желто-белый цвета. Таким образом, в целом, тангенциальные параметры решеток, толщины и цвет слоев хорошо коррелируют друг с другом. Но были и такие случаи, когда подобная корреляция не выявлялась – тонкие слои имели невысокий параметр решетки. Например, на подложке BaF_2 слои толщиной 0,27 и 0,42 мкм имели значения параметров решетки 6,126 (4) и 6,126 (8) Å соответственно, а на подложке KCl слой толщиной 0,18 мкм – 6,126 (7) Å. По-видимому, это связано с сильной релаксацией напряженного состояния слоя, вызванного дефектами подложки.

Таблица 2. Тангенциальные параметры решеток и толщины эпитаксиальных слоев PbSe, выращенных на подложках KCl (100)

| N Образца | Слой | Температура подложки, °C | Температура источника, °C | Время роста t, мин | Тангенциальный параметр решетки, a_p , Å | Толщина слоев, мкм |
|--|--------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| 1 | СЛ-215 | 240 | 450 | 10 | 6,128(2) | 0,32 |
| 2 | СЛ-216 | 240 | 450 | 5 | 6,129(6) | 0,19 |
| 3 | СЛ-229 | 240 | 470 | 3 | 6,134(6) | 0,14 |
| 4 | СЛ-237 | 280 | 470 | 1,5 | 6,141(0) | 0,12 |
| 5 | СЛ-213 | 240 | 450 | 1,25 (75с) | 6,149(7) | 0,10 |
| 6 | СЛ-241 | 300 | 470 | 1,33 (80с) | 6,161(5) | 0,08 |
| 7 | СЛ-255 | 300 | 470 | 1,30 (78с) | 6,171(3) | 0,065 |
| 8 | СЛ-258 | 300 | 470 | 1,29 (77с) | 6,180 (7) | 0,06 |
| 9 | СЛ-126 | 280 | 480 | 1,08 (65 с) | 6,208(4) | 0,05 |
| Нагрев подложки с тыльной стороны (лампой накаливания) | | | | | | |
| 10 | СЛ-191 | 240 | 450 | 4,5 | 6,211(1) | 0,04 |
| 11 | СЛ-185 | 240 | 450 | 6 | 6,212(2) | 0,03 |
| 12 | СЛ-197 | 240 | 450 | 3 | 6,216(4) | 0,02 |
| 13 | СЛ-177 | 300 | 450 | 5,5 | 6,219(5) | 0,02 |

Касательно температурных условий роста следует отметить :

1. Ниже температур 180-200°C на обеих подложках слои растут аморфными и на дифрактограммах сигнал не наблюдается;
2. На подложках KCl слои с воспроизводимой толщиной растут при температурах 240-280°C;
3. На подложках BaF_2 подобная картина наблюдается при температурах выше 280°C;
4. При температурах <240°C слои на $\text{BaF}_2(111)$ росли с серьезными отклонениями (~23°C) от ориентации подложки .

Перечисленные особенности связаны с тем, что в случае подложки KCl – при $T > 300^\circ\text{C}$ островки зарождаются на дефектах подложки, на которых активируется электрический заряд, молекулы осаждаемого вещества сильно прикрепляются к ним и не могут перемещаться по поверхности подложки и срачиваться [8]. В случае подложки BaF_2 слои PbSe, имеющие плотную упаковку атомов в плоскости (100) при пониженных температурах не вступают в сильное взаимодействие с поверхностными атомами подложки, не имея к тому же достаточной энергии для перемещения по ее поверхности [9]. В обох случаях, при температуре выше 280°C скорость роста слоев несколько понижается из-за реиспарения (отражения) молекул с поверхности подложки.

По характеру записанных дифрактограмм можно было оценить и степень кристаллического совершенства слоев, которая может зависеть от их толщины.

На рис. 1а, б приведены дифрактограммы слоев PbSe, выращенных на подложках BaF_2 : при толщине 0,32 мкм виден горб, связанный с α_1 линией отражения от слоя, а при толщине 0,04 мкм линии сливаются. Такая картина, возможно, связана не только с изменением структуры, но и с невозможностью при малых диаметрах диафрагм и при больших индексах плоскостей записать дифрактограммы тонкого слоя ввиду слабой интенсивности отражения рентгеновского излучения. Подобная картина выявляется и на рис. 2а,б, где представлены дифрактограммы слоев PbSe на подложках KCl с толщинами 0,32 и 0,04 мкм. Более четко на подложке BaF_2 полное разделение дублета α_1 и α_2 обнаруживается при толщинах выше 0,7 мкм, частичное в диапазоне $0,7 > d > 0,2$, ниже 0,2 мкм разделение дублета не происходит. На подложках KCl при толщинах $\geq 0,3$ мкм происходит

разделение дублета на α_1 и α_2 , ниже 0,3мкм разделение α_1 и α_2 не наблюдается. Как видно, из таблиц 1 и 2 толщина слоев PbSe на подложке BaF₂ менялась в пределах 400 – 15000Å (40-1500нм), а на подложке KCl– 200 - 3200Å (20-320нм). С ростом толщин слоев в обоих случаях рассогласование увеличивается и параметр решетки слоя приближается к его паспортному значению. В толстых слоях наблюдается практически полная релаксация напряжений. Если проанализировать зависимость $a_{\text{пл}} - a_{\text{сл}}/a_{\text{пл}}$ от толщины слоя, то пересечение линий растущего рассогласования с полным рассогласованием даст толщину, при которых будет уже наблюдаться полная релаксация напряжений. Для случая PbSe/KCl она соответствует 1400Å, а для PbSe/BaF₂ - 4000Å .

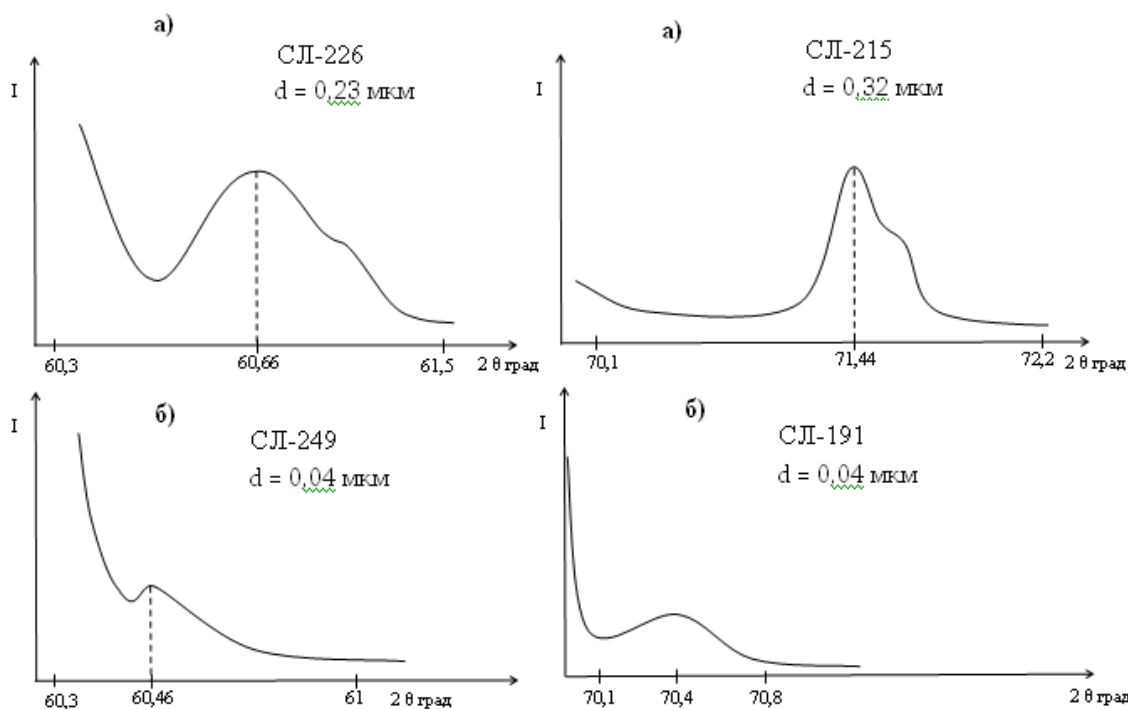


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы эпитаксиальных слоев PbSe, выращенных на подложках BaF₂ (III) при толщинах d: а) 0,23, б) 0,04 мкм

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы эпитаксиальных слоев PbSe, выращенных на подложках KCl (100) при толщинах d: а) 0,32, б) 0,04 мкм

С помощью зависимости $a_{\text{сл}} - a_{\text{PbSe}}/a_{\text{PbSe}}$ от толщины слоя можно определить также критическую толщину, когда возрастание рассогласования с толщиной обусловлено, как и предыдущей зависимости, релаксацией напряжений. Установлено, что остаточная деформация оказывается на уровне $\geq 50\%$ от полного значения. Если экстраполировать крутой участок указанной зависимости в сторону малых толщин, можно оценить критическую толщину (рис.3,4), т.е. при которой остаточная деформация максимальна, а роль несоответствия стремится к нулю. В случае PbSe/KCl она равна $d_{\text{кр.}} \sim 400\text{Å}$ (40нм), а в случае PbSe/BaF₂ $d_{\text{кр.}} \sim 750\text{Å}$ (75нм). Такое различие определяется исходным рассогласованием: чем оно больше, тем меньше критическая толщина. Полученные значения критических толщин значительно выше расчетных значений - 20-40Å. Это объясняется, по-видимому, влиянием различных барьеров на перемещение дислокаций и невысоким количеством ростовых дислокаций. Ввиду того, что и при толщинах меньше указанных (400 и 750Å), имеет место релаксация напряжений, в целом, их можно относить к квазикритическим.

Оценим, какое «отрицательное» давление (напряжение) развивается, например, в гетероструктурах PbSe/KCl, в которых остаточная деформация соответствует 58% от полного рассогласования. С учетом полученной деформации $\varepsilon=0,015$ и определенного нами ранее модуля Юнга $E=5 \cdot 10^{11}$ дин/см² [10], коэффициента Пуассона $\nu = 0,4$ согласно формуле:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E / (1 - \nu) = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2 = 13 \text{ кбар} .$$

При легировании слоев примесями Cr, Ga E возрастает почти в два раза и σ будет ~ 20 -25 кбар.

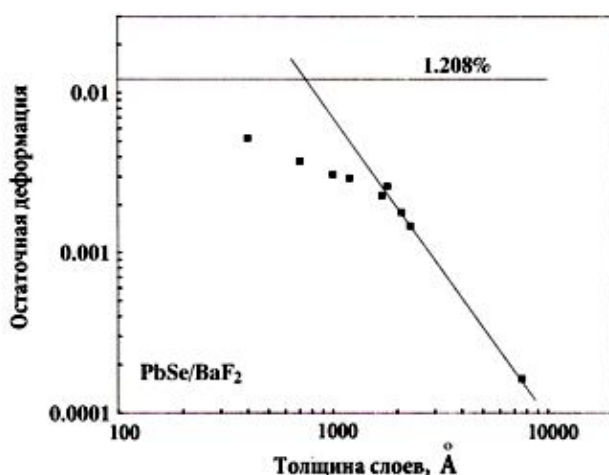


Рис. 3. Зависимость остаточной деформации слоя PbSe на подложке BaF₂ (рассогласования относительно эпитаксиального слоя) от его толщины.

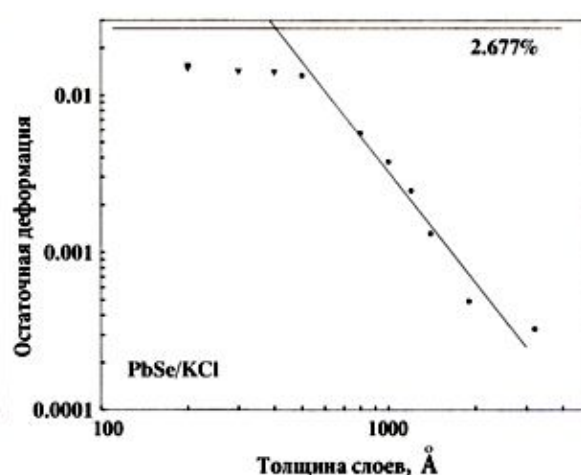


Рис. 4. Зависимость остаточной деформации слоя PbSe на подложке KCl (рассогласования относительно эпитаксиального слоя) от его толщины.

Таким образом, в работе достигнуты следующие основные результаты:

1. Методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» получены монокристаллические, тонкие напряженные слои PbSe на подложках KCl (100) и BaF₂(111). Изучены их морфология и проведено рентгеновское исследование (тангенциального параметра решетки и толщины) слоев в зависимости от условий выращивания.
2. В основном, изучались слои толщиной в пределах 200-3000Å(20-300нм). В условиях растяжения PbSe на подложках KCl и BaF₂, наибольшие параметры решетки слоев составляли 6,219(5) и 6,164(8)Å соответственно. Выявлена корреляция между тангенциальным параметром решетки и толщиной слоев. Установлено, что различие в коэффициентах термического расширения слоев и подложек не вносит корректив в полученные зависимости.
3. Определены критические толщины слоев PbSe, которые на подложках BaF₂ и KCl составляют соответственно 750 и 400Å. Согласно теории получают близкие к обратной пропорциональности зависимости от полных рассогласований 0,013 и 0,026. С другой стороны, эти толщины уже превышают значения, соответствующие параметрам решеток в пределах половинного рассогласования между подложкой и слоем.
4. Остаточная деформация слоев PbSe достигает 58 и 53% от полного рассогласования на подложках KCl и BaF₂ соответственно. При этом в слоях PbSe, например, на подложках KCl развивается «отрицательное» давление ~13кбар, а при легировании примесями Cr и Ga оно будет превышать 20кбар. В условиях таких деформаций и давлений изменение ширины запрещенной зоны в слоях (согласно расчетам) будет ≥100мэВ и они будут использованы в нанотехнологии ИК полупроводниковых лазеров и фотоприемников.

БЛАГОДАРНОСТЬ: Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование проекта GNSF-409, в рамках которого проведены эти исследования.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. O.Davarashvili, L.Akhvlediani, M.Enukashvili, N.Kekelidze. New models of semiconductor materials and heterostructures for IR lasers and photodetectors. Proceedings of I.Javakhishvili Tbilisi State University, 2006, v.40, p.80-87.
2. Гегუაдзе Г.Г., Геловани Х.В., Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Кекелидзе Н.П. Диэлектрическое состояние в узкозонных полупроводниках IV-VI при эффективном отрицательном давлении(напряжении) в гетероструктурах. Georgia Chemical Journal, 2005, 5(3), стр.265-266.

3. *Гегиадзе Г.Г., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Дарсавелидзе Г.Ш., Габричидзе Л.Л., Зломанов В.П.* Новая роль примесей в улучшении характеристик полупроводниковых лазеров и фотоприемников. GEN, 2005, №2, стр.54-56.
4. *Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Алиев В.А., Енукашвили М.И., Зломанов В.П.* Проблемы рассогласования в гетероструктурах на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Труды Международной конференции «Научно-технический прогресс и современная авиация», Баку. 2009, т.1, стр.18-20.
5. *Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Алиев В.А., Гегиадзе Г.Г., Гуляев Р.Г., Енукашвили М.И., Зломанов В.П.* Исследование тонких эпитаксиальных слоев селенида свинца. Georgia Chemical Journal, 2009, 2(3), стр.201-203.
6. *Зломанов В.П., Поповкин Б.П., Новоселова Л.В.* Определение давления насыщенного пара твердого селенида свинца. Ж. неорганической химии, 1959, 4, 12, 2661-2664.
7. *Семилетов С.А.* К методике получения монокристалльных (эпитаксиальных) пленок полупроводников. Кристаллография. 1964, 9, 1, 84-91.
8. *Палатник Л.С., Сорокин В.К., Зозуля Л.П.* Механизм роста изолированных частиц при эпитаксии халькогенидов свинца на KCl и NaCl. ФТТ, 1969, 11, 5, 1265-1271.
9. *Tao T.E., Wang C.C.* Epitaxial Growth of $Pb_{0.918}Sn_{0.082}Se$ Films on CaF_2 and BaF_2 Substrates. J.Appl.Phys., 1972, 43, 3, 1313-1315.
10. *Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Мамедов Т.С., Ахмедзаде Н.Д.* Исследование внутреннего трения в полупроводниках IV-VI. Труды Международной конференции "Fizika-2005", Баку, 2005, с. 97-101.

არარელაქსიური მდგომარეობა ეპიტაქსიალურ კვანძოვებში IV-VI ნახევარგამტარების საფუძველზე შთანხმობისას $>0,01$

რევავ გულიაევი, ომარ დავარაშვილი, მაია ძაგანია*, მეგი ენუკაშვილი, ვლადიმერ ზლომანოვი**, არიფ ფაშაევი***

ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
 **პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*
 ***მ.ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*
 ****ავიაციის ნაციონალური აკადემია, აზერბაიჯანი*

რეზიუმე

მოლეკულური ეპიტაქსიის მეთოდით "ცხელი კედლით" პირველად მიღებული და სისტემურად შესწავლილი თხელი და ულტრათხელი PbSe-ის დადაბული ფენები KCl(100) და BaF₂(111) საფენებზე. კრისტალური მესრის ტანგენციალური პარამეტრის გაზომვის მიხედვით ნარჩენი დეფორმაციები (არარელაქსიური მდგომარეობა) შეადგენენ 58 და 53%. სათანადოდ, ფენების სისქე 400-600Å სიდიდისაა. უახლოვდებიან კრიტიკული სისქის მნიშვნელობებს და მთლიანობაში არიან კორელაციაში მესრის პარამეტრებთან. აღნიშნული დეფორმაციის პირობებში ვითარდება "უარყოფითი" წნევები >20 კბარი (ლევირებისას) და აკრძალული ზონის სივანის მატება, როგორც გამოთვლები გვიჩვენებს, შეადგენს ~ 100 მევ. ეპიტაქსიალური ფენები აღნიშნული სისქეებით და აკრძალული ზონის გაფართოებით იქნებიან გამოყენებული იწ ნახევარგამტარული ლაზერების და ფოტომიმღებების ნანოტექნოლოგიაში.

NONRELAXATION STATE IN EPITAXIAL HETEROSTRUCTURES ON THE BASE OF IV-VI SEMICONDUCTORS AT MISMATCH $>0,01$

Revaz Gulyaev, Omar Davarashvili, Maia Dzagania*, Megi Erukashvili, Vladimir Zlomanov**, Arif Pashaev***

The Javakhishvili Tbilisi State University
 **Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*
 ***M.V.Lomonosov Moscow State University*
 ****National Academy of Aviation, Azerbaijan*

SUMMARY

For the first time the method of «a hot wall» molecular epitaxy gave the opportunity to receive and systematically study thin and ultrathin strained PbSe layers on substrates of KCl (100) and BaF₂ (111). On the basis of tangential lattice constant's measurements residual deformations (non-relaxed states) are 58 and 53 % from a full mismatch accordingly. At this, the thickness of the layers are 400-600Å (40-60nm), coming nearer to their critical values and, in whole, correlates with lattice constants. At these specified deformations "negative" pressure, in particular, is >20 kbar (at doping) and settlement increase of width of the forbidden gap is ~ 100 mev. Epitaxial layers with such layer thicknesses and expansion of the forbidden gap will be used in nanotechnology of IR semiconductor lasers and photodetectors.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ «ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ» ДАВЛЕНИЙ НА СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ IV-VI (II)

О.И.Даварашвили, Л.П. Бычкова, М.И.Енукашвили, М.А.Дзагания*

Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

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

В данной работе продолжено исследование влияния эффективного «отрицательного» давления [1] на снижение концентрации носителей заряда в напряженных слоях IV – VI, выращенных на инородных подложках с рассогласованием >0,01. Помимо уже рассмотренных гетероструктур $Pb_{1-x}Sn_xTe/BaTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe/BaF_2$, в рамках предложенного в ней алгоритма, рассчитано энергетическое положение уровней примеси (In и Cr) в напряженных слоях гетероструктур: $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/KCl$, $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/PbTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe(In)/EuTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe(In)/BaTe$. Выявлена возможность значительного (на 8 порядков и более) снижения концентрации носителей заряда в большинстве рассмотренных структур.

Использование влияния эффективных «отрицательных» давлений на расширение запрещенной зоны и смещение уровня примеси ниже энергии, соответствующей дну зоны проводимости, способно на несколько порядков снизить концентрацию носителей заряда в напряженных слоях гетероструктур [2, 3]. Это является необходимым условием для создания диэлектрического состояния в полупроводниках IV-VI. На их основе создаются высокочувствительные ИК фотоприемники в области спектра 3-20 мкм. «Отрицательное» давление создается при росте тонкого эпитаксиального слоя на подложке с большим, чем в слое параметром кристаллической решетки, в результате чего слой растягивается подложкой. В качестве напряженных слоев в данной работе, помимо уже рассмотренных в [1] твердых растворов, приводится также твердый раствор $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [4]. Подложками для гетероструктур выбраны кристаллы KCl , $PbTe$, $EuTe$, $BaTe$, отличающиеся структурным совершенством. Очень важно, что эти материалы, благодаря $P - X$ проекциям их диаграмм состояния, можно применять для создания сверхрешеток с полупроводниками IV-VI. Эпитаксиальные слои легировались наиболее изученными примесями: In - в случае $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$; Cr - $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Технические условия, приводящие к сохранению упругого состояния, возникающего из-за рассогласования между слоем тройного состава и бинарной подложкой, описаны в [1]. Основной целью анализа было подтверждение возможности стабилизации уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и получение диэлектрического состояния для новых материалов и структур.

Величины «отрицательных» давлений и связанных с ними уширением запрещенной зоны, в отличие от предыдущей работы, рассчитывались на основе экспериментальных значений модуля упругости Юнга E , коэффициента Пуассона ν и скорости изменения ширины запрещенной зоны с

давлением $\frac{dE_g}{dP}$ по формулам:

$$\sigma = \frac{\varepsilon E}{1 - \nu} \quad (1)$$

$$\Delta E_g = \frac{2}{3} \cdot \frac{dE_g}{dP} \cdot \sigma \quad (2)$$

На эксперименте относительное рассогласование ε_{\max} частично релаксирует и в формулу (1) подставляется дробное значение $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{2}$. Коэффициент $\frac{2}{3}$ в формуле (2) связан с тем, что в рамках нашей модели упругие напряжения носят не объемный, а двумерный характер. Значение модуля Юнга E для соединения $PbSe$ принималось равным $8 \cdot 10^{11}$ дин/см², для твердого раствора $PbSnSe$ -

$12 \cdot 10^{11}$ დინ/სმ²; для *PbTe* - $3,6 \cdot 10^{11}$ დინ/სმ², для твердого раствора *PbSnTe* - $5,5 \cdot 10^{11}$ დინ/სმ²; $\nu=0,4$. Основные данные по электрофизическим свойствам рассматриваемых соединений и их твердых растворов приведены в таблице 1, а результаты по расчету концентрации носителей заряда в таблице 2.

Таблица 1. Электрофизические свойства *PbSe* и *PbTe* и их твердых растворов, легированных *Cr* и *In*.

| Материал | E_g , мэВ | Состав, x | Тип примеси, ее энергетическое положение относительно края зоны проводимости мэВ, (dE_i/dx) | Температурная зависимость E_g, E_i | | $\frac{dE_g}{dP}, \frac{dE_i}{dP}$ мэВ/кбар | |
|--|--|----------------|---|--|-------------------------------------|--|------|
| | | | | $\left(\frac{dE_g}{dT}\right)$ эВ/К | $\left(\frac{dE_i}{dT}\right)$ эВ/К | | |
| <i>PbTe:In</i> | 188, T=4K 216, T=77K 312, T=300K | 0 | $E_{In} \approx 70$ $E_{In} \approx 47$ | | $4 \cdot 10^{-4}$ | $-3 \cdot 10^{-4}$ | 8; 5 |
| <i>Pb_{1-x}Sn_xTe:In</i> | 162, T=77K | 0,1 | $E_{In} \approx 7$ | $\frac{d\varepsilon_{In}}{dx} = -7 \text{ meV}/\%$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $-3 \cdot 10^{-4}$ | 8; 1 |
| | 109, T=77K | 0,2 | $E_{In} \approx -37$ | | | | |
| <i>Pb_{1-x}Ge_xTe:In</i> | 264, T=77K | 0,1 | $E_{In} \approx -47$ | $\frac{d\varepsilon_{In}}{dx} = -6 \text{ meV}/\%$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $-3 \cdot 10^{-4}$ | 8; 1 |
| | 313, T=77K | 0,2 | $E_{In} \approx -141$ | | | | |
| <i>PbSe:Cr</i> | 145, T=4K 169, T=77K 278, T=300K | 0 | $E_{Cr} \approx 125$ $E_{Cr} \approx 91$ $E_{Cr} \approx -56$ | | $4 \cdot 10^{-4}$ | $-3 \cdot 10^{-4}$ | 8; 0 |
| <i>Pb_{1-x}Sn_xSe:Cr</i> | 67, T=77K | 0,1 | $E_{Cr} \approx 33$ | $\frac{d\varepsilon_{In}}{dx} = -7 \text{ meV}/\%$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $-3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К | 8; 0 |
| | 16, T=77K | 0,15 | $E_{Cr} \approx -2$ | | | | |

Следует отметить, что значения ΔE_g , рассчитанные на основе такого экспериментального подхода оказались меньше тех, которые были получены в работе [1] примерно в 1,2-1,4 раза, за исключением гетероструктуры *PbTe/EuTe*, в которой это уменьшение было более двух раз. Действительно, расчет по формуле

$$\Delta E_g(100) = \frac{2}{3} (3D_d + D_u) \left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}} \right) \varepsilon \quad [1]$$

при аналогичных значениях $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{2}$ в случае гетероструктур *PbSe(Cr)/KCl*, *PbSe(Cr)/PbTe*, и *Pb_{0,9}Ge_{0,1}Te/BaTe* дает величины: 113 мэВ, 222 мэВ и 158 мэВ, соответственно. Эта разница может быть объяснена либо тем, что в последнем расчете принималось заниженное значение производной $\frac{dE_g}{dp}$, не соответствующее рассматриваемым материалам или, что более вероятно, в статье [1] следует скорректировать значения коэффициентов деформационных потенциалов D_d и D_u , точнее их алгебраической суммы. В целом, расчет соответствует алгоритму, описанному в [1].

В таблице 2 приведены прогнозируемые концентрации носителей заряда в 14-ти типах структур. Концентрации носителей заряда n_0 в зависимости от энергетического положения примеси

$\eta = \frac{E_i - E_c}{kT}$ (здесь $(E_i - E_c)$ – положение уровня примеси, отсчитанное от края зоны проводимости) рассчитаны по формулам:

$n_0 = N_c e^\eta$ при $-\infty < \eta < -1$ (невырожденный донорный полупроводник);

$n_0 = N_c \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2}$ при $5 < \eta < \infty$ (полностью вырожденный донорный полупроводник);

$n_0 = N_c \frac{1}{0,27 + e^\eta}$ при $-1 < \eta < 5$ (переход от невырожденного к полностью вырожденному донорному полупроводнику)

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} - \text{эффективная плотность состояний в зоне проводимости.}$$

Таблица 2. Свойства легированных слоев полупроводников IV-VI в условиях рассогласования при 77К.

| Система | Состав x, примесь | Рассогласование $\varepsilon = \Delta a/a$ | Исходная ширина запрещенной зоны E_g , мэВ | Напряжение при рассогласовании $\Delta\sigma$, кбар | Изменение ширины запрещенной зоны ΔE_g , мэВ | Половинное значение новой ширины запрещенной зоны $E_g'/2$, мэВ | Положение примесного уровня E_i , отсчитанное от середины запрещенной зоны (до рассогласования), мэВ | Смещение уровня примеси и $\Delta E = \frac{dE_i}{dp} \sigma$ из-за рассогласования, мэВ | Новое положение уровня примеси, отсчитанное от края зоны проводимости, E_i' , мэВ | Концентрация носителей заряда n, см ⁻³ |
|---|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|---|---|
| Pb _{1-x} Sn _x Se/KCl | 0; Cr | $E_{max}/2=0,013$ | 169 | 17 | 90 | 130 | 188 | 0 | 58 | $3,7 \cdot 10^{18}$ |
| | 0,1; Cr | $E_{max}/2=0,014$ | 67 | 28 | 149 | 108 | 118 | 0 | 10 | $2,2 \cdot 10^{16}$ |
| | 0,15; Cr | $E_{max}/2=0,015$ | 16 | 29 | 155 | 85 | 83 | 0 | -2 | $1 \cdot 10^{17}$ |
| Pb _{1-x} Sn _x Se/PbTe | 0; Cr | $E_{max}/2=0,026$ | 169 | 17 | 181 | 175 | 188 | 0 | 13 | $1,4 \cdot 10^{16}$ |
| | 0,1; Cr | $E_{max}/2=0,027$ | 67 | 54 | 288 | 178 | 118 | 0 | -60 | $1,2 \cdot 10^{13}$ |
| | 0,1; Cr | $E_{max}/4=0,013$ | 67 | 27 | 144 | 105 | 118 | 0 | 13 | $1,4 \cdot 10^{16}$ |
| | 0,15; Cr | $E_{max}/2=0,027$ | 16 | 54 | 288 | 148 | 83 | 0 | -65 | $5,7 \cdot 10^{12}$ |
| Pb _{1-x} Sn _x Te/EuTe | 0; In | $\varepsilon/2=0,011$ | 216 | 6,3 | 34 | 125 | 155 | 21 | 9 | $4,6 \cdot 10^{16}$ |
| | 0,1; In | $E_{max}/2=0,012$ | 162 | 11 | 57 | 109 | 85 | 7,1 | -102 | $4,0 \cdot 10^{10}$ |
| | 0,2; In | $E_{max}/2=0,013$ | 109 | 12 | 62 | 85 | 15 | 8 | -78 | $1,5 \cdot 10^{12}$ |
| Pb _{1-x} Ge _x Te/EuTe | 0,1; In | $E_{max}/2=0,010$ | 264 | 13 | 70 | 167 | 95 | 9 | -81 | $9,5 \cdot 10^{11}$ |
| | 0,2; In | $E_{max}/2=0,012$ | 313 | 17 | 88 | 200 | 35 | 11 | -176 | $5,8 \cdot 10^5$ |
| Pb _{1-x} Ge _x Te/BaTe | 0,1; In | $E_{max}/2=0,011$ | 264 | 20 | 108 | 186 | 95 | 14 | -105 | $2,6 \cdot 10^{10}$ |
| | 0,2; In | $E_{max}/2=0,013$ | 313 | 23 | 122 | 218 | 35 | 15 | -198 | $2,1 \cdot 10^4$ |

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что стабилизация уровня Ферми в запрещенной зоне, ближе к ее середине и осуществление диэлектрического состояния особенно заметно достигается в гетероструктурах $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te/EuTe$ и $Pb_{0,8}Ge_{0,2}Te/BaTe$, когда уровень примеси индия отстоит от края зоны проводимости в глубь запрещенной зоны на ~ 26 и ~ 29 kT , соответственно.

Таким образом, для большого набора составов и типов гетероструктур в условиях эффективного «отрицательного» давления становится возможным реализовать диэлектрическое состояние.

БЛАГОДАРНОСТЬ. Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование проекта GNSF -409, в рамках которого проведены эти исследования.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *О.И. Даварашвили, Л.П. Бычкова, М.И. Енукашвили, М.А. Дзаганя.* Низкие концентрации носителей заряда в легированных полупроводниках IV – VI при «отрицательном» давлении. Известия НАН Грузии, 2009, 4.
2. *О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Г.Ш. Дарсавелидзе, В.П. Зломанов, В.А. Алиев.* О возможности создания диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV – VI при $T > 80$ К. GEN, 2004, 4, 20.
3. *Г.Г. Гегиадзе, Х.В. Геловани, О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе.* Диэлектрические состояния в узкозонных полупроводниках IV – VI при эффективном отрицательном давлении в гетероструктурах. Georgia Chemical Journal, 2005, 5 (3), 265.
4. *Т.В. Бочарова, А.Н. Вейс, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов.* Особенности электрофизических и оптических свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с примесью индия. Физика и техника полупроводников, 1982, 16, 8, 1462.

ეფექტური “უარყოფითი” წნევის გავლენა დენის გამტართა კონცენტრაციის შემცირებაზე IV-VI ნახევარგამტარებში (II)

ომარ დავარაშვილი, ლარისა ბიჩკოვა, მეგი ენუკაშვილი, მაია ძაგანია*

ივ.ჯავახიშვილის სახ.თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე

მოცემულ შრომაში გრძელდებოდა კვლევები ეფექტური “უარყოფითი” წნევის გავლენისა [1] დენის გამტართა კონცენტრაციის შემცირებაზე IV-VI ნახევარგამტარების დაძაბულ ფენებში, რომლებიც გაზრდილია უცხო საფენებზე უთანხმოებით $> 0,01$. გარდა ადრე შესწავლილ ჰეტეროსტრუქტურებისა $Pb_{1-x}Sn_xTe/BaTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe/BaF_2$. დამუშავებული ალგორითმის გამოყენებით, გამოთვლილია მინარეგების In და Cr ენერგეტიკული მდგომარეობა დაძაბულ ჰეტეროსტრუქტურების $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/KCl$, $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{(In)}/EuTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe(In)/BaTe$ ფენებში. გამოვლენილია დენის გამტართა კონცენტრაციის შემცირებისა (8 და მეტი რიგით) წარმოდგენილი სტრუქტურების უმრავლესობაში.

INFLUENCE OF EFFECTIVE “NEGATIVE“ PRESSURES ON THE REDUCTION OF THE CONCENTRATION OF CURRENT CARRIERS IN IV-VI SEMICONDUCTORS (II)

Omar Davarashvili, Larisa Bychkova, Megi Enuakashvili, Maia Dzagania*

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

In this work is continued investigation of influence of effective “negative” pressure [1] – on the reduction of the concentration of current carriers in the strained layers of IV-VI semiconductors $Pb_{1-x}Sn_xTe/BaTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe/BaF_2$. Energy position of impurities levels’ of In and Cr in the strained layers of heterostructures $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/KCl$, $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cr)/PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{(In)}/EuTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe(In)/BaTe$ were calculated. It is revealed possibility of the strong reduction (8 orders and more) of the concentration of current carriers.

მათემატიკური ქიმია

ჰალოგენწყალბადების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

ნინო კუპატაძე, მიხეილ გვერდსითელი
 ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ტოპოლოგიური ინდექსების (მოლეკულური დისკრიპტორების) მეთოდი წარმატებით გამოიყენება მათემატიკურ ქიმიაში მოლეკულებისა და მათი გარდაქმნების აღსაწერად [1]. ტოპოლოგიური ინდექსების მნიშვნელოვანი რაოდენობა აგებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცებისა და მათი მოდერნიზებული ტიპების საფუძველზე [2]. მატრიცათა ამ ტიპს მიეკუთვნება რნბ-მატრიცებიც.

რნბ-მატრიცების დიაგნალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგნალური - ქიმიურ ბმათა ჯერადობა [3].

რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში შესწავლილია ჰალოგენწყალბადები: H-X (X = F, Cl, Br, I). მათ შესაბამის რნბ-მატრიცს გააჩნია ფორმა:
$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & Z_X \end{vmatrix} \quad (1)$$

ცხრილში მოტანილია ჰალოგენწყალბადების შესაბამისი $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$, r_e (წონასწორულ ატომბირთვებს შორის მანძილი) და D_0 (დისოციაციის ენერგია) [4].

| HX | $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ | $r_e, (\text{Å})$ | $D_0, \text{კჯ/მოლ}$ |
|-----|----------------------------|-------------------|----------------------|
| HF | 0,90 | 0,9168 | 566,28 |
| HCl | 1,20 | 1,2750 | 427,77 |
| HBr | 1,53 | 1,4147 | 362,50 |
| HI | 1,72 | 1,6090 | 294,64 |

ცხრილი 1. $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$, r_e და D_0 ჰალოგენწყალბადებისათვის

კომპიუტერზე აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$r_e = 0,642 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) + 0,505 \quad (2) \quad D_0 = -256,01 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) + 734,97 \quad (3)$$

კორელაციის r კოეფიციენტები შესაბამისად ტოლია: 0,985; 0,987. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმების მიხედვით [5], კორელაციები კარგია.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ლეკიშვილი გ., ასათიანი ლ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
2. Gverdtseteli M., Gamziani G., Gverdtseteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Tbilisi University Press, 1996.
3. Kupatadze K., Lobzanidze T., Gverdtseteli M. Algebraic-chemical Investigation of some Organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, 2007.
4. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. Москва, 1984, с.68.
5. გვერდსითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982.

MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF HYDROGEN HALIDES WITHIN THE SCOPE OF ANB-MATRICES METHOD

Nino Kupatadze, Mikheil Gverdtseteli
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
 SUMMARY

Within the scope of ANB-matrices method two correlation equations “structure properties” are constructed and investigated for hydrogen halides. Correlations are good.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЛОГЕНВОДОРОДОВ В РАМКАХ МЕТОДА ПНС-МАТРИЦ

Н.О. Купатадзе, М.И. Гвердцители
 Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили
 РЕЗЮМЕ

В рамках метода ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа «структура-свойства» для галлогенводородов. Корреляции хорошие.

**ზოგიერთი ორგანოჰალოგენირებული გერმანიუმჰიდრიდის მათემატიკურ-ქიმიური
გამოკვლევა**

გიორგი ჩაჩავა, მერაბ ნადირაშვილი, მიხეილ გვერდწითელი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რნბ-მარტიცა მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცების მოდიფიცირებულ ტიპს [1]. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების ატომების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური – ქიმიური ბმების ჯერადობები [2].

რნბ-მარტიცის მოდერნიზებულ ტიპს მიეკუთვნება ფსევდო-რნბ-მარტიცა – \overline{rn} . მისი დიაგონალური ელემენტებია როგორც მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, ასევე მოლეკულის ცალკეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამი.

შევისწავლოთ ზოგიერთი ორგანოჰალოგენირებული გერმანიუმის ჰიდრიდი \overline{rn} -მარტიცების მეთოდის ფარგლებში. ამ ნაერთების ზოგადი ფორმულაა



სადაც: R – ალკალის რადიკალია, X – ჰალოგენი (F, Cl, Br, I).

ამ ნაერთებისათვის შემუშავებულია მარტივი მოდელი:



სადაც: Y = GeH.

შესაბამის ფსევდო-რნბ-მარტიცას გააჩნია სახე:

$$\left\| \begin{array}{cccc}
 Z_X & 1 & 0 & 0 \\
 1 & Z_Y & 1 & 1 \\
 0 & 1 & Z_R & 0 \\
 0 & 1 & 0 & Z_R
 \end{array} \right\| \quad (3)$$

ცხრილში მოტანილია $\lg(\overline{rn})$, n_D^{20} და d_4^{20} [4] ზოგიერთი ორგანოგერმანიუმჰიდრიდისათვის:

| | | ცხრილი | | |
|--------|---|------------|------------|--------|
| ნაერთი | $\lg(\overline{rn})$ | n_D^{20} | d_4^{20} | |
|)F | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | 4,93 | 1,4132 | 1,2158 |
| | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | 5,21 | 1,457 | 1,2409 |
|)Cl | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | 5,52 | 2 | 1,5340 |
| | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | 5,70 | 1,488 | 1,7712 |
|)Br | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | | 8 | |
| | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | | 1,5381 | |
|)I | (C ₂ H ₅) ₂ Ge(H) | | | |

კომპიუტერზე, უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$n_D^{20} = 0,1623 \lg(\overline{\Delta r_{\text{ნბ}}}) + 0,6132 \quad (4)$$

$$d_4^{20} = 0,7323 \lg(\overline{\Delta r_{\text{ნბ}}}) - 2,3944 \quad (5)$$

კორელაციის კოეფიციენტები – r , შესაბამისად ტოლია: 0,989, 0,987. ამრიგად, ჯაფეს კრიტერიუმით [5], კორელაციები „კარგია“.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Gverdsiteli M., Gamziani G., Gverdsiteli I.* The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, 1996.
2. *ლეკიშვილი გ., ასათიანი ლ.* მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
3. *Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdsiteli M.* Algebraic-chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, 2003.
4. *Лебр М., Мазероль П., Самже Ж.* Органические соединения германия. Москва, Мир, 1974, с. 104.
5. *მ. გვერდწითელი.* ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982.

MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME ORGANOHALOGERMANIUM HYDRIDES

Giorgi Chachava, Merab Nadirashvili, Mikhail Gverdsiteli

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Within the scope of pseudo-ANB-matrices method two correlation equations of “structure properties” type are constructed for some organogermanium hydrides. Calculations show that correlations are good.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНОГАЛОГЕРМАНИЙГИДРИДОВ

Г.Н.Чачава, М.Д.Надирашвили, М.И.Гвердцители

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода псевдо-ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа “структура-свойства” для некоторых органогагерманийгидридов. Корреляции хорошие.

MATHEMATICAL CHEMISTRY

MATHEMATICAL – CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME SELENIUM- AND SILICON-CONTAINING DERIVATIVES OF TETRAACETYLGLUCOPYRANOSE

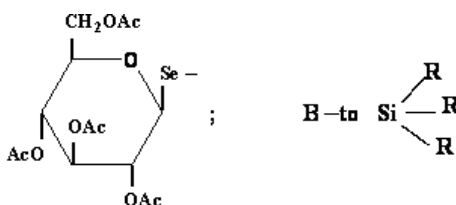
Neli Sidamonidze, Ramaz Gakhokidze, Mikheil Gverdtsiteli, Nato Bogveradze

Ivane Javakhsishvili Tbilisi State University

Quasi-ANB-matrix (ANB) belongs to the modified contiguity matrices of molecular graphs. The diagonal elements of ANB-matrix are the sums of atomic numbers of the chemical elements, which some structural fragments of the molecule contain: nondiagonal elements are the multiplicities of the chemical bonds between these fragments [1, 2].

Within the scope of this method some selenium- and silicon containing derivatives of tetraacetylglucopyranose are investigated [3]. The simplest model was elaborated for them: $A - B$ (1)

where: A – corresponds to



Corresponding ANB – matrix has a form:

$$\begin{vmatrix} Z_A & 1 \\ 1 & Z_B \end{vmatrix} \quad (2)$$

Two correlation equations were constructed [4]:

$$T_{\text{boil}} = 195.9 \lg(\Delta \text{ANB}) - 635.5 \quad (3) \quad R_f = 0.16 \lg(\Delta \text{ANB}) - 0.89 \quad (4)$$

Correlation coefficients are correspondingly equal: 0.998; 0.981. Thus, in accordance with Jaffe's criterium [5], the correlations are good.

REFERENCES – ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА

1. *Rurvy P.R.* Chemical Application of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
2. *Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I.* The Contiguity Matrices of molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, 1996.
3. *სიდამონიძე ნ.ნ., კუპატაძე კ.ტ., გვერდციტელი მ.ი.* Теоретическое исследование корреляции “структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази_ПНС и ЭП_матриц. Прикладная физика. 2009, №6, 36-39.
4. *Купатадзе К., Лобзханидзе Т., Гвердцители М.* Algebraic- chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, 2007.
5. *Gverdtsiteli M.* Physical-organic Chemistry. Tbilisi, 1982.

სელენისა და სილიციუმის შემცველი ტეტრააცეტილგლუკოპირანოზის ზოგიერთი წარმოებულის მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

ნელი სიდამონიძე, რამაზ გახოკიძე, მიხეილ გვერდციტელი, ნატო ბოგვერადე
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში აგებულია და შესწავლილია ორი კორელაციური განტოლება “აღნაგობა-თვისებები”, სელენისა და სილიციუმის შემცველი ტეტრააცეტილგლუკოპირანოზის ზოგიერთი წარმოებულისათვის. აღმოჩნდა, რომ კორელაციები კარგია.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕН- И КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРААЦЕТИЛГЛЮКОПИРАНОЗЫ

Н.Н.Сидамонидзе, Р.А.Гахокидзе, М.И.Гвердцители, Н.Р.Богверадзе
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода квази-ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения “структура-свойства” для некоторых селен- и кремнийсодержащих производных тетраацетилглюкопиранозы. Оказалось, что корреляции хорошие.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ НОВОЛАЧНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ОКСИБЕНЗОЛА И ЕГО АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Г.Ш.Папава, И.А.Читрекашвили, Н.С.Дохтуришвили, З.П.Молодинашвили,
Э.Ш.Гавашелидзе, Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили

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

Синтез олигомеров новолачного типа осуществляется в расплаве. В качестве исходных компонентов используются фенол и его производные. В качестве второго компонента – водный раствор формальдегида. Реакция проводится в кислой среде. После завершения процесса в олигомере остается до 9% не вошедшего в реакцию фенола, что снижает выход олигомера и крайне нежелательно из-за его токсичности. Не вошедший в реакцию фенол и формальдегид в достаточном количестве присутствуют также и в промывных водах, что вызывает загрязнение окружающей среды [1,2]. Учитывая вышеотмеченное, нами была разработана технология получения олигомеров в расплаве, которая исключает присутствие промывных вод. Образующийся олигомер содержит минимальное количество не вошедшего в реакцию фенола [3].

Для получения смешанных олигомеров, наряду с фенолом, нами были использованы его алкилзамещенные производные - крезолы. Наличие алкильных групп в олигомере оказывает пластифицирующее влияние, что имеет важное значение во время переработки и эксплуатации пластических масс.

При проведении реакции синтеза олигомера в расплаве, в качестве второго компонента нами был использован параформ, который при нагревании деполимеризуется и выделяет формальдегид. Формальдегид при образовании сразу же вступает в реакцию с фенольным компонентом и образует метилолпроизводные.

При получении новолачной смолы реакция проводится в присутствии избытка фенольного компонента. Температура реакции и концентрация катализатора оказывают влияние на скорость реакции, а продолжительность – на среднюю молекулярную массу олигомера.

При синтезе смешанных олигомеров, в качестве второго компонента, вместе с фенолом нами были использованы орто-, мета- и пара-крезолы.

Поскольку производное фенольного компонента используется в избытке, и к тому же скорость реакции конденсации выше скорости присоединения, олигомеры практически не содержат метилольных групп, что подтверждается спектроскопическим исследованием. Интенсивность полос поглощения характерных для метилольных групп в области 1030 см^{-1} сперва появляется, а затем постепенно уменьшается и к концу реакции полностью исчезает.

Нами был изучен процесс взаимодействия фенола и крезолов с формальдегидом. Результаты приведены на рисунке 1. Мольное соотношение фенола и крезолов в смеси была равна 0,5 : 0,5, температура реакции 40 – 100°C. Мольное соотношение смеси фенола и крезолов к формальдегиду составляло 1,15 : 1, соответственно.

Как видно из данных рисунка 1, на протекание реакции оказывает влияние как температура, также и продолжительность реакции. С увеличением продолжительности реакции и температуры степень превращения увеличивается. Так например, при взаимодействии фенола и орто-крезола с формальдегидом, при 40°C, через 20 минут степень превращения равна 58,8%, при 60°C – 67,3, при 80°C увеличивается до 82, а при 100°C достигает 87%.

При протекании реакции формальдегид может вступить во взаимодействие уже с образовавшимся метилолпроизводным, или же с олигомером. Параллельно фенол и крезолы взаимодействуют друг с другом, или же с олигомерами. Во время этого взаимодействия, наряду с реакциями присоединения, параллельно протекают реакции поликонденсации. Присоединение в

молекуле фенола происходит с участием активных атомов водорода в орто- и пара-положениях к гидроксилу.

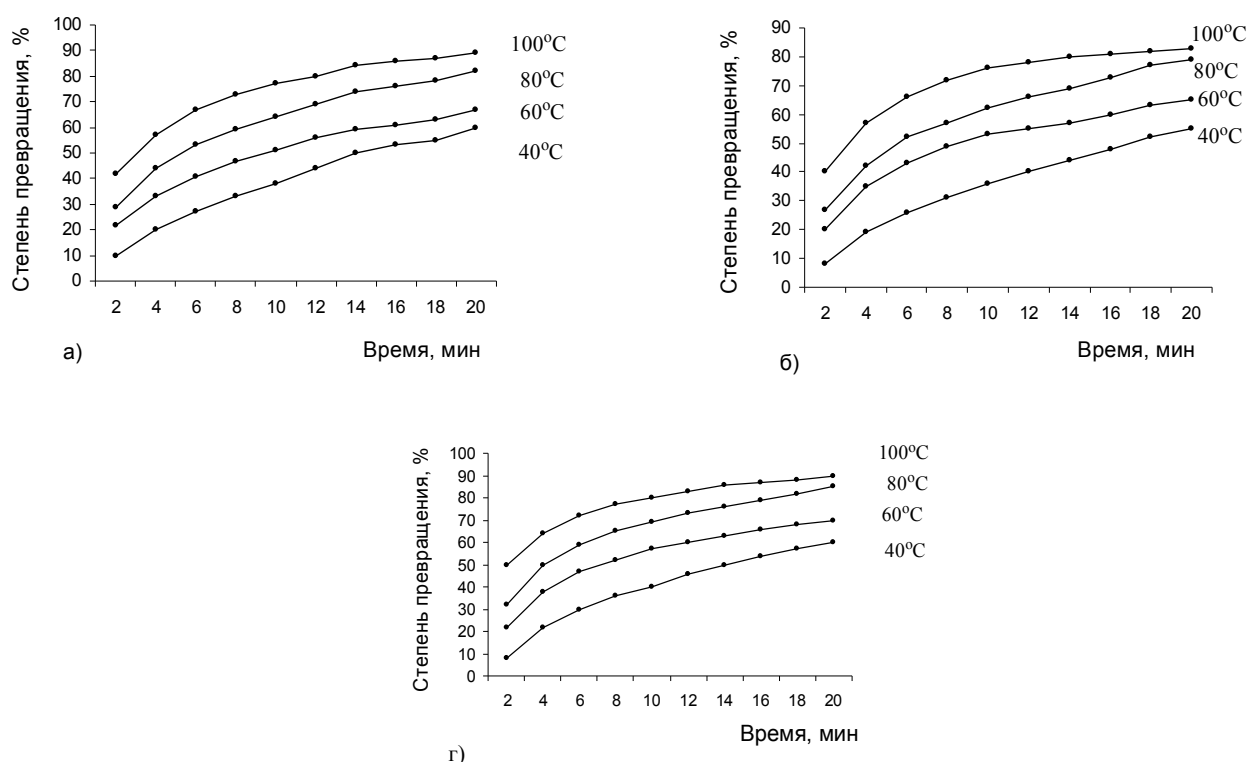
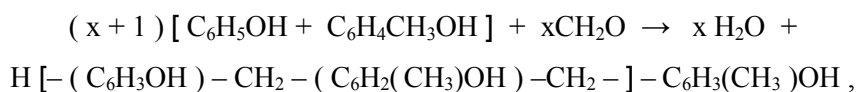


Рис. 1. Изменение степени превращение фенола и орто-крезола (а), фенола и мета-крезола (б) и фенола- и пара-крезола (г) с формальдегидом в расплаве.

В случае фенола и мета-крезола, степень превращения увеличивается в следующей последовательности: 55,1>64,3>79,3>83,6%; в случае фенола и гидрохинона – 59,8>69,4>84,0>88,8%.

Схематически процесс конденсации в кислой среде в общем можно выразить следующим образом:



где $x = 10 - 14$

Степень полимеризации полученных в расплаве новолачных олигомеров равна 10 – 14. Как видно, с ростом продолжительности процесса, количество не вошедшего в реакцию формальдегида уменьшается. Интенсивность уменьшения выше в начальной стадии. Так например, если при протекании реакции при 40°C, в случае фенола и орто-крезола, по истечении 2 минут количество невошедшего в реакцию формальдегида равна 91,1%, то через 5 минут оно уменьшается до 74,7%, через 10 минут – 59,5%, через 15 минут – 48,9%, а через 20 минут до 41,1%; при 60°C соответственно 77,6>60,7>43,4>39,5>32,7%; при 80°C – 71,0>49,2>32,9>23,2>18,0%; а при 100°C – 57,7>36,7>20,9>15,5>12,3%. Аналогичная тенденция наблюдается в случае других оксисоединений.

Смешанные олигомеры растворяются в спирте, ацетоне, диметилформамиде, трикрезоле и др. При взаимодействии с гексаметилентетрамином при 180 – 200°C они отверждаются и переходят в резит, который имеет пространственную структуру. При этом, они полностью теряют растворимость в вышеуказанных растворителях и не плавятся.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *А.М.Торопцева, К.В.Белгородская, В.М.Бондаренко.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград. Изд-во «Химия», 1972, с.199.
2. *Технология пластических масс (под. ред. В.В.Коршака).* Москва: «Химия», 1985, с.25
3. *Г.Ш.Папавა, Н.С.Гелашвили, З.П.Молодинашвили, К.Р.Папавა, Н.З.Хотенашвили, И.А.Читрекашвили.* Получение фенолформальдегидного олигомера новолачного типа в расплаве. Азербайджанский химический журнал, 2005, № 4, с.33-35.

ნოვოლაკის ტიპის შერეული ოლიგომერების სინთეზი ოქსიბენზოლისა და მისი ალკილწარმოებულების საფუძველზე

გივი პაპავა, ია ჩიტრეკაშვილი, ნორა დოხტურიშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი, ეთერი გავაშელიძე, ნანული ხოტენაშვილი, ზურაბ თაბუკაშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

სინთეზირებულია ნაღობში შერეული ნოვოლაკის ტიპის ოლიგომერები ოქსიბენზოლისა და მისი ალკილ-ჩანაცვლებულების საფუძველზე. ოქსიბენზოლისა და მისი ალკილწარმოებულების შემცველობა იცვლებოდა 0,1-0,5 მოლამდე. შესწავლილია ტემპერატურისა და რეაქციის ხანგრძლივობის გავლენა გამოსავალი კომპონენტების გარდაქმნის ხარისხზე.

SYNTHESIS OF NOVOLAC TYPE MIXED OLIGOMERS ON THE BASIS OF OXIBENZENE AND ITS ALKYL-DERIVATIVES

Givi Papava, Ia Chitrekashvili, Nora Doxturishvili, Zaza Molodinashvili, Eteri Gavashelidze, Nanuli Xotenashvili, Zurab Tabukashvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Mixed novolac-type oligomers on the basis of oxibenzene and its alkyl-substituted derivatives were synthesized in the melt. The content of oxibenzene and its alkyl-derivatives had changed in the range of 0.1-0.5 mol. The influence of temperature and the duration on the transformation of initial components was studied.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

რეზოლის ტიპის ოლიგომერების სინთეზი ნალღოვში ორთო-, პარა- და მეტა-კრეზოლების გაზაზი

ნაზი გელაშვილი, გივი პაპავა, ზაზა მოლოდინაშვილი, ნუნუ მაისურაძე, მარინა გურგენიშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზოლური ოლიგომერების სინთეზს ჩვეულებრივ ატარებენ წყალხსნარში, მჟავა ან ტუტე კატალიზატორის თანაობისას. რეზოლის მისაღებად გამოიყენება ტუტე კატალიზატორი. ფენოლისა და ფორმალდეჰიდის მოლური თანაფარდობა შესაბამისად შეადგენს 1:3.

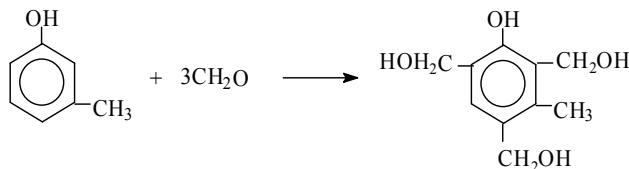
რეაქციის დამთავრების შემდეგ წარმოქმნილ ოლიგომერს გამოყოფენ სარეაქციო არედან დეკანტაციით, რეცხავენ და აშრობენ ვაკუუმში. განარეცხი წყალი შეიცავს რეაქციაში შეუსვლელ კრეზოლს და ფორმალინს. წარმოების პირობებში აუცილებელი ხდება განარეცხი წყლების გასუფთავება ტოქსიკური მინარევებისაგან, რაც შრომატევად და ძვირადღირებულ პროცესს წარმოადგენს [1].

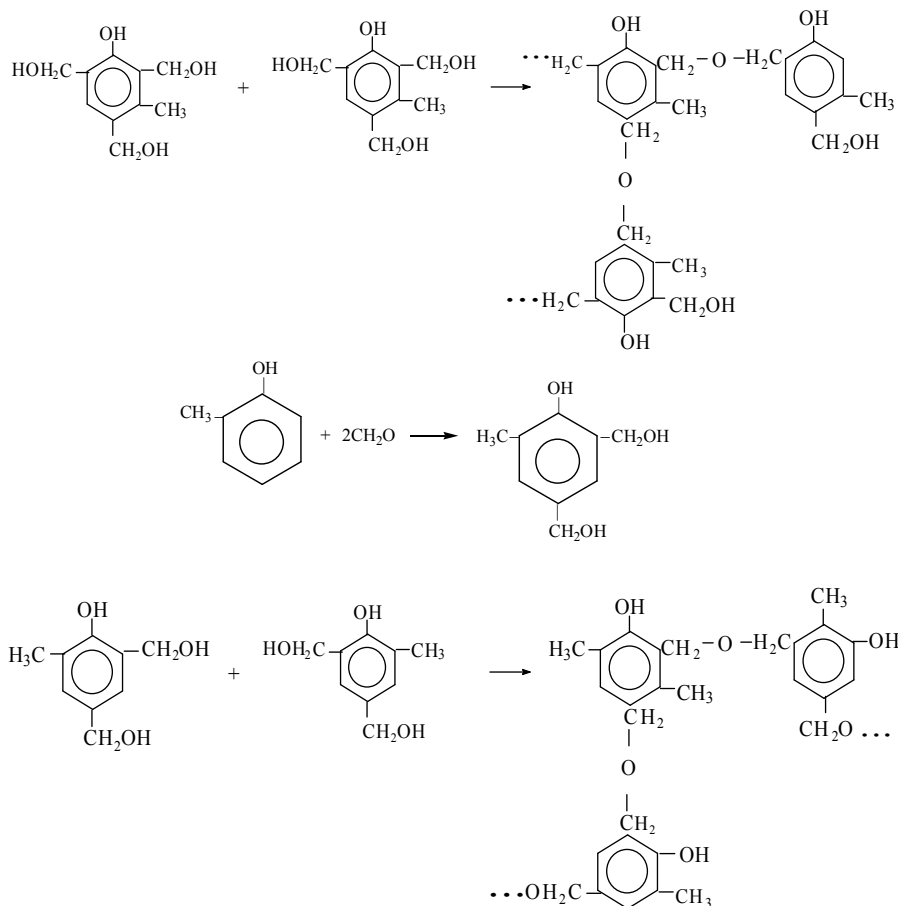
ნალღობში რეაქციის ჩატარებისას, განარეცხი წყლის გასუფთავების პრობლემა მოხსნილია. ოლიგომერის მისაღებად ფენოლისა და პარაფორმის ნარეგს ახურებენ. ამ დროს პარაფორმი დეპოლიმერიზდება. წარმოქმნილი ფორმალდეჰიდი გამოყოფისთანავე ურთიერთქმედებს ფენოლთან და წარმოიქმნება ჯერ მონო-, ხოლო შემდეგ დი- და ტრი-მეთილოლ წარმოებულები, რომლებიც შემდგომ განიცდიან გარდაქმნას და საბოლოოდ წარმოიქმნება რეზოლის ტიპის ოლიგომერი [2].

ფენოლთა ფორმალდეჰიდის ურთიერთქმედებისას წარმოქმნილი მეთილოლის ჯგუფების რეაქციისუნარიანობა მაღალია, ისინი ადვილად ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან, ფენოლის ჩაუნაცვლებელ წყალბადის ატომებთან და წარმოიქმნება დიმეთილენეთერული და მეთილენური ბმები. ვინაიდან რეზოლის მიღებისას ფორმალდეჰიდს იღებენ სიჭარბით, წარმოქმნილი ოლიგომერის მოლეკულები ბენზოლის ბირთვებში ორთო- და პარა-მდგომარეობაში შეიცავენ რეაქციისუნარიან თავისუფალ მეთილოლის ჯგუფებს, რომლებიც ოლიგომერის თერმული დამუშავების დროს ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან, ან ბენზოლის ბირთვების ჩაუნაცვლებელ წყალბადის ატომებთან ორთო- და პარა-მდგომარეობაში და წარმოქმნიან სივრცით სტრუქტურას.

რეზოლური ოლიგომერების მისაღებად იყენებენ აგრეთვე ფენოლის ალკილ-წარმოებულებს. ჩვენს მიერ როგორც ერთგვაროვანი, ასევე შერეული ოლიგომერების მისაღებად გამოყენებული იყო ორთო-, პარა- და მეტა-კრეზოლი. რეაქცია ტარდებოდა იმავე პირობებში – ნალღობში. ვინაიდან მეტა-კრეზოლის მოლეკულაში ორთო- და პარა-მდგომარეობაში წყალბადის ატომები არ არის ჩანაცვლებული ალკილის რადიკალით და თავისუფალია, ამიტომ ფორმალდეჰიდი ურთიერთქმედებს მასთან იგივე სქემით, როგორც ფენოლის შემთხვევაში.

ორთო-კრეზოლის შემთხვევაში ორთო-მდგომარეობაში ჩანაცვლებულია მეთილის ჯგუფი. ფორმალდეჰიდი ურთიერთქმედებს მეორე ორთო- და პარა-მდგომარეობაში მყოფ წყალბადის ატომებთან და წარმოიქმნება დიმეთილოლ წარმოებული:





მეტა-კრეზოლის მოლეკულაში, მეტა-მდგომარეობაში ალკილის ჯგუფის არსებობისას, ფორმალდეჰიდი უფრო აქტიურად ურთიერთქმედებს მასთან.

რეზოლის მისაღებად რეაქციის ოპტიმალური პირობების დასადგენად შესწავლილი იყო მეტა-კრეზოლისა და ორთო-კრეზოლის ფორმალდეჰიდთან ურთიერთქმედების ზოგიერთი კანონზომიერება და სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა რეაქციის მიმდინარეობაზე. კატალიზატორად გამოყენებული იყო ნატრიუმის ტუტე. ოლიგომერის წარმოქმნის პროცესი შესწავლილი იყო 40⁰C, 60⁰C, 80⁰C და 100⁰C-ზე. ორთო- და მეტა-კრეზოლისა და ფორმალდეჰიდის მოლეკული თანაფარდობა შესაბამისად იყო 1:2 და 1:3. რეაქციის კონტროლი ხორციელდებოდა მისი მიმდინარეობისას სარეაქციო ნარევიში თავისუფალი კრეზოლის კონცენტრაციის ცვლილების განსაზღვრით. ამ მიზნით, რეაქციის მიმდინარეობისას, დროის გარკვეულ მონაკვეთში, ხდებოდა სარეაქციო ნარევიდან სინჯის აღება და მასში რეაქციაში შეუსვლელი კრეზოლის განსაზღვრა. შედეგები მოცემულია №1 ცხრილში.

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რეაქციის ხანგრძლივობის გაზრდით კრეზოლის გარდაქმნის ხარისხი იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს 20 წუთის შემდეგ. ამასთან, ორთო-კრეზოლის გარდაქმნის ხარისხი მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია. ბენზოლის ბირთვში ორთო-მდგომარეობაში ალკილის ჯგუფის არსებობა განაპირობებს მის შედარებით მაღალ აქტივობას. 20 წუთის შემდეგ გარდაქმნის ხარისხი მეტა-კრეზოლისათვის აღწევს 54,6%-ს. ამავე პერიოდში ორთო-კრეზოლის გარდაქმნის ხარისხი იზრდება 62%-მდე. რეაქციის ტემპერატურის გაზრდით 60⁰C, 80⁰C და 100⁰C-მდე ორთო- და მეტა-კრეზოლის გარდაქმნის ხარისხი შესაბამისად იზრდება 64% – 70%, 78% – 84% და 84% – 92%-მდე.

რეაქციის ტემპერატურის შემდგომი გაზრდისას იწყება სტრუქტურირების რეაქციები. მეტა-კრეზოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერები გადადიან რეზიტში, რომელსაც აქვს სივრცითი სტრუქტურა, კარგავს ხსნადობის უნარს და აღარ ღლვება, ხოლო ორთო-კრეზოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერი თერმოპლასტიურია და სივრცით სტრუქტურას არ წარმოქმნის, იგი ინარჩუნებს ხსნადობას და ღლობის უნარს.

№1 ცხრილის მონაცემებიდან აგრეთვე ჩანს, რომ 40°C – 100°C ტემპერატურის ინტერვალში, ღრმა გარდაქმნამდე, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა რეაქციის მიმდინარეობის კვალდაკვალ ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობას, როდესაც იგი გამოთვლილია მეორე რიგის განტოლებით. ტემპერატურის გაზრდისას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობაც შესაბამისად იზრდება. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობა ორთო-კრეზოლისათვის მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია.

ცხრილი 1. მეტა- და ორთო-კრეზოლების ურთიერთქმედება ფორმალდეჰიდთან ნაღვლობში^{x)}

| რეაქციის ხანგრძლი- ვობა, წთ. | გარდაქმნის ხარისხი, % | | | | | | | | რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, $K \cdot 10^{-5}$ ლ.მოლი ⁻¹ წმ ⁻¹ | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 40°C | | 60°C | | 80°C | | 100°C | | 40°C | | 60°C | | 80°C | | 100°C | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 2 | 7,40 | 9,30 | 20,46 | 23,23 | 26,04 | 29,29 | 38,20 | 43,40 | 0,0804 | 0,8006 | 1,2808 | 1,8080 | 3,2783 | 3,6880 | 5,4460 | 6,0840 |
| 3,5 | 19,00 | 21,20 | 24,06 | 32,40 | 38,50 | 44,30 | 49,50 | 53,40 | 1,0684 | 1,0810 | 1,9005 | 2,2400 | 3,2400 | 3,4990 | 5,3760 | 6,1870 |
| 5 | 22,12 | 26,40 | 32,67 | 42,60 | 44,48 | 52,44 | 59,49 | 64,90 | 1,0400 | 1,0860 | 1,8600 | 2,2413 | 3,2287 | 3,5874 | 5,4100 | 6,2076 |
| 7,5 | 26,46 | 36,60 | 43,48 | 51,38 | 49,05 | 63,10 | 66,80 | 80,40 | 1,0258 | 1,0810 | 1,8602 | 2,2520 | 3,2340 | 3,8768 | 5,4096 | 6,3060 |
| 10 | 34,40 | 42,80 | 54,59 | 60,60 | 60,08 | 68,60 | 73,57 | 81,80 | 1,0248 | 1,0720 | 1,8583 | 2,2640 | 3,1800 | 3,8671 | 5,4004 | 6,4461 |
| 12,5 | 40,40 | 47,90 | 56,30 | 62,40 | 68,00 | 74,80 | 78,00 | 84,20 | 1,0235 | 1,0660 | 1,8604 | 2,2910 | 3,1489 | 3,8668 | 5,3888 | 6,4880 |
| 15 | 46,81 | 53,50 | 59,07 | 66,42 | 71,40 | 79,20 | 82,00 | 86,60 | 1,0442 | 1,0660 | 1,8100 | 2,2880 | 3,2400 | 3,8964 | 5,3840 | 6,4469 |
| 17,5 | 50,43 | 57,70 | 62,43 | 69,60 | 75,44 | 82,60 | 83,00 | 88,80 | 1,0383 | 1,0580 | 1,6340 | 2,2710 | 3,2486 | 3,8958 | 4,8899 | 5,8188 |
| 20 | 54,66 | 62,10 | 64,07 | 70,10 | 78,80 | 84,25 | 83,84 | 91,81 | 1,0403 | 1,0658 | 1,6180 | 1,8080 | 3,2920 | 3,8661 | 4,8900 | 5,5484 |

x) 1 – მეტა-კრეზოლი; 2 – ორთო-კრეზოლი; აქტივაციის ენერგია: 1 - 7638 კალ/მოლი; 2 - 6880 კალ/მოლი.

აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობა ორთო-კრეზოლისათვის უფრო დაბალია, ვიდრე მეტა-კრეზოლისათვის. რეაქციის ოპტიმალური პირობებია: ტემპერატურა – 100°C, რეაქციის ხანგრძლივობა – 15 წუთი.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Технология пластических масс, под. ред. В.В.Коршака, М. Химия, 1985, с. 251.
2. *Молодинашвили З., Папава Г., Гелашвили Н., Дохтуршиვილი Н., Папава Ш., Гавашелиძე Э., Гургენიშვილი М., Датуაშვილი М.* Изучение некоторых кинетических закономерностей процесса образования резолы при взаимодействии фенола и формальдегида в расплаве. Изв.АН Грузии, сер.хим., 2006, т.32, № 1-2, с.80-83.

SYNTHESIS OF RESOL-TYPE OLYGOMERS ON THE BASIS OF THE ORTHO- AND META-CRESOLS IN THE MELT

Nazi Gelashvili, Givi Papava, Zaza Molodinashvili, Nunu Maisuradze, Marina Gurgenishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

The resol-type oligomers on the basis of ortho- (para-) and meta- cresols were synthesized in the melt. The molar ratio of ortho- (para-) and meta- cresols with formaldehyde was 1:2 and 1:3. The influence of temperature and reaction time on the degree of conversion of the initial components were studied. Main kinetic parameters were calculated.

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО ТИПА В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ОРТО- И МЕТА-КРЕЗОЛОВ

Н.С.Гелашвили, Г.Ш.Папава, З.П.Молодинашвили, Н.А.Маисурадзе, М.Б.Гургенишвили
Петре Меликишвили Институт физической и органической химии

РЕЗЮМЕ

Синтезированы олигомеры резольного типа в расплаве, на основе орто- (пара-) и мета- крезолов. Молярное соотношение орто- (пара-) и мета- крезолов с формальдегидом было 1:2 и 1:3. Изучено влияние температуры и продолжительности реакции на степень превращения исходных компонентов. Рассчитаны основные кинетические параметры.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

არაერთგვაროვან მიქანიკურ ველში პოლიმერების ბრადიენტული ორიენტაციის ზოგიერთი კანონზომიერება

ლევან ნადარეიშვილი, როლანდ ბაკურაძე, ნონა თოფურიძე

ს.ს.ი.პ. კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

21-ე საუკუნის პოლიმერული მეცნიერების ერთ-ერთი მთავარი მიმართულება არის სხვადასხვა თვისებების გრადიენტის მქონე მასალებისა და ელემენტების მიღება [1]. თვისებათა გრადიენტი პოლიმერულ სხეულში შეიძლება გამოწვეული იყოს ქიმიური შედგენილობის გრადიენტით, რომლის განხორციელება შეიძლება მრავალი მეთოდით. კერძოდ, გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის (GRIN-gradient refraction index) მქონე მასალების დამზადება შეიძლება შემდეგი მეთოდებით: მიმოცვლითი დიფუზია, თანაპოლიმერიზაცია, გრავიტაციული დაყოფა, პოლი-მერანალოგიური გარდაქმნა, γ -დასხივება და სხვ. ეს მეთოდები დეტალურად არის განხილული ადრინდელ ნაშრომში [2].

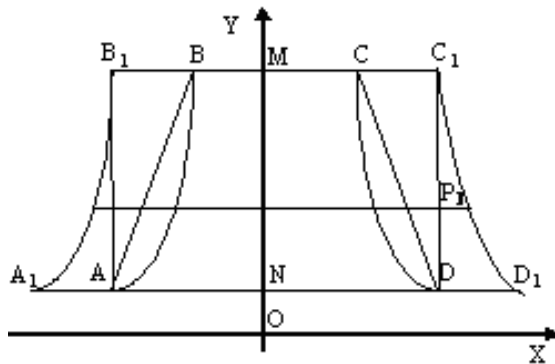
გრადიენტული მასალების მიღების სხვა გზაა პოლიმერის გრადიენტული ორიენტაცია. ეს მიდგომა დაწვრილებითაა განხილული წინამდებარე ნაშრომის ავტორთა მიერ [3-16].

ცნობილია, რომ გამინების ტემპერატურის ზევით გაჭიმვისას პოლიმერები გადადიან სპეციფიკურ, ე.წ. ორიენტირებულ მდგომარეობაში [17]. ორიენტაცია არსებით გავლენას ახდენს პოლიმერების თვისებებზე. ერთდერძიანი გაჭიმვისას პოლიმერულ სხეულში მაკრომოლეკულებს აქვთ უპირატესი მიმართულება. პოლიმერი ხდება ანიზოტროპული, იგი ღებულობს ერთდერძიანი კრისტალის სიმეტრიას, რომლის ოპტიკური ღერძი თანხვედება გაჭიმვის მიმართულებას. ორიენტაციის ხარისხის დახასიათება შეიძლება წარმოქმნილი ორმაგი სხივტეხის მნიშვნელობით,

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \gamma l$$

სადაც n_1 და n_2 არის ჩვეულებრივი და არაჩვეულებრივი სხივების გარდატეხა; γ -დეფორმაციის ოპტიკური კოეფიციენტი, l -ფარდობითი წაგრძელება. ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ ფარდობითი წაგრძელების გრადიენტმა უნდა განაპირობოს ორმაგი სხივტეხის გრადიენტი. წარმოდგენა ორიენტაციის ხარისხის გრადიენტზე, როგორც პოლიმერული მასალის ახალ ფიზიკურ მახასიათებელზე — ახალ სტრუქტურულ მდგომარეობაზე (გრადიენტულად ორიენტირებული მდგომარეობა) მეცნიერებაში შემოღებული იქნა პირველად ჩვენს მიერ [3]. ამ შეხედულების თანახმად ორიენტაციის ხარისხის გრადიენტი განაპირობებს პოლიმერული სხეულის თვისებათა გრადიენტს. ასევე ჩვენს მიერ პირველად იქნა განხორციელებული პოლიმერის გადაყვანა გრადიენტულად ორიენტირებულ მდგომარეობაში, რაც იძლევა ახალი თაობის პოლიმერული მასალების დამზადების შესაძლებლობას, მასალებისა, რომლებსაც ექნებათ მექანიკური, თერმული, ოპტიკური, ელექტრული, მაგნიტური, აკუსტიკური და სხვა თვისებების გრადიენტი. ეს იმპულსს მისცემს ახალი მეცნიერული მიმართულების წარმოქმნას. კერძოდ, ასეთი მიდგომის საფუძველზე ჩამოყალიბდა გრადიენტული ოპტიკის დამოუკიდებელი მიმართულება—ორმაგი სხივტეხის გრადიენტის ოპტიკა,—Gradient Birefringence-(GB)—optics. დამზადდა მრავალფუნქციური ოპტიკური ელემენტი—GB ელემენტი. GB ელემენტის საფუძველზე შეიძლება შეიქმნას ახალი თაობის ოპტიკური ელემენტები: ფსევდოდეპოლარიზატორები, ფაზური ტალღური ფირფიტები და კომპენსატორები, რეფრაქციული GB-ელემენტები, ანიზოტროპული სტრუქტურების დიფრაქციული მესერები, პოლარიზაციული ჰოლოგრაფიული სისტემები, დიქროიზმის მოცემული განაწილების მქონე ელემენტები. ანალოგიური ინოვაციები მოსალოდნელია ყველა იმ შემთხვევაში, სადაც ორიენტაცია გავლენას ახდენს პოლიმერული მასალის თვისებებზე — (მექანიკური, თერმული, ელექტრული, ოპტიკური, მაგნიტური, აკუსტიკური და სხვ.). გრადიენტულად ორიენტირებული მდგომარეობა იქმნება პოლიმერულ სხეულზე არაერთგვაროვანი მექანიკური ველის მოდებით. შემუშავებული და დამზადებულია მოწყობილობები დადგენილი არაერთგვაროვანი მექანიკური ველის შესაქმნელად [16-18].

წინამდებარე ნაშრომში განხილულია არაერთგვაროვან მექანიკურ ველში ზოგიერთი გეომეტრიული ფორმის პოლიმერული სხეულების გრადიენტული ორიენტაციის კანონზომიერებები.



ვთქვათ, ნიშნებს აქვს $ABCD$ მრუდწირული ტოლფერდა ტრაპეციის ფორმა, სადაც AD დიდი ფუძეა, BC – მცირე ფუძე, ფერდები $y = f(x)$ $x \in [b; a]$ ფუნქცია, MN კი – სიმეტრიის ღერძია. MN მონაკვეთის ნებისმიერი წერტილი აღნიშნოს P_1 -ით, ხოლო $P_2 \in CD$.

შემოვიღოთ აღნიშვნები: $AD \equiv 2a$, $BC \equiv 2b$, $NM \equiv H$, $NP_1 \equiv h$.

განვიხილოთ დეკარტეს მართკუთხა კოორდინატა XOY სისტემა ისე, რომ აბსცისა ემთხვეოდეს ტრაპეციის დიდ ფუძეს, ორდინატა კი – ტრაპეციის სიმეტრიის ღერძს (იხ. ნახაზი).

ვთქვათ, $P_3 \in C_1D_1$; $P_1P_3 = P_1P_2 + P_2P_3$ და $P_1P_3 \parallel AD$. $P_1P_2 \equiv l$, ხოლო P_1P_2 მონაკვეთის წაგრძელება $P_2P_3 \equiv \Delta l$.

თუ გავითვალისწინებთ აღნიშვნებს, მივიღებთ,

$$h = f(l) \tag{1}$$

$$l = f^{-1}(h) \tag{2}$$

გამოვთვალოთ ფარდობითი წაგრძელება ორი შემთხვევისათვის:

1. გაჭიმვის შემდეგ ნიშნში იღებს AB_1C_1D მრუდწირული მართკუთხედის ფორმას.

განვიხილოთ CDC_1 და P_2DP_3 მრუდწირული სამკუთხედები. კონფორმული ასახვის საფუძველზე პირველი მიახლოებით შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ $\Delta CDC_1 \sim \Delta P_2DP_3$, საიდანაც გამომდინარეობს

$$\frac{P_2P_3}{CC_1} = \frac{NP_1}{MN} \Rightarrow P_2P_3 = CC_1 \cdot \frac{NP_1}{MN}$$

ზემოთ მოყვანილი აღნიშვნების გათვალისწინებით, უკანასკნელი ფორმულა მიიღებს სახეს:

$$\Delta l = P_2P_3 = (a - b) \cdot \frac{h}{H} = w \cdot h, \tag{3}$$

სადაც $w \equiv \frac{a - b}{H}$. (2) და (3)-დან მივიღებთ

$$\frac{\Delta l}{l} = w \cdot \frac{h}{f^{-1}(h)}. \tag{4}$$

განვიხილოთ $f(x)$ ფუნქციის სხვადასხვა შემთხვევები:

ა) წრფივი ფუნქცია – $f(x) = kx + c \Rightarrow f^{-1}(h) = \frac{h - c}{k}$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{wkh}{h - c} = \frac{wkh - wkc + wkc}{h - c} = wk + \frac{wk}{h - c},$$

შემოვიღოთ აღნიშვნა $m = wk$, მაშინ

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{m}{h - c} + mk. \tag{4_1}$$

ბ) კვადრატული ფუნქცია – $f(x) = x^2 \Rightarrow f^{-1}(h) = h^{\frac{1}{2}}$ მაშინ

$$\frac{\Delta l}{l} = wh^{\frac{1}{2}}. \tag{4_2}$$

გ) ლოგარითმული ფუნქცია – $f(x) = \ln x \Rightarrow f^{-1}(h) = e^h$ მაშინ

$$\frac{\Delta l}{l} = wh \cdot e^{-h}. \quad (4_3)$$

დ) ჰიპერბოლური ფუნქცია $f(x) = \frac{k}{x} \Rightarrow f^{-1}(h) = \frac{k}{h}$ მაშინ $\frac{\Delta l}{l} = \frac{w \cdot h^2}{k}$,

შემოვიღოთ აღნიშვნა $m = \frac{w}{k}$, მივიღებთ

$$\frac{\Delta l}{l} = m \cdot h^2. \quad (4_4)$$

ანალოგიური მიდგომა შეიძლება გამოვიყენოთ სხვა ფუნქციებისათვისაც.

2. ტრაპეციის გაჭიმვის შემთხვევაში ფერდები გადაადგილდება საწყისი მდგომარეობის პარალელურად Δl მანძილით. გაჭიმვის შემდეგ ნიშნში იღებს $A_1 B_1 C_1 D_1$ მრუდწირული ტრაპეციის ფორმას. პირველი შემთხვევისაგან განსხვავებით $P_3 \in C_1 D_1$; ამ შემთხვევაში მონაკვეთის წაგრძელება $P_2 P_3 \equiv \Delta l = \text{const}$.

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l}{f^{-1}(h)}, \quad (5)$$

განვიხილოთ $f(x)$ ფუნქციის სხვადასხვა შემთხვევები:

ა) წრფივი ფუნქცია $f(x) = kx + c \Rightarrow f^{-1}(h) = \frac{h-c}{k}$, მივიღებთ; $\frac{\Delta l}{l} = \frac{k \cdot \Delta l}{h-c}$,

შემოვიღოთ აღნიშვნა $m = \Delta l \cdot k$, მაშინ

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{m}{h-c}. \quad (5_1)$$

ბ) კვადრატული ფუნქცია $f(x) = x^2 \Rightarrow f^{-1}(h) = h^{\frac{1}{2}}$, მივიღებთ

$$\frac{\Delta l}{l} = \Delta l \cdot h^{-\frac{1}{2}} \quad (5_2)$$

გ) ლოგარითმული ფუნქცია $f(x) = \ln x \Rightarrow f^{-1}(h) = e^h$, მივიღებთ

$$\frac{\Delta l}{l} = \Delta l \cdot e^{-h}. \quad (5_3)$$

დ) ჰიპერბოლური ფუნქცია $f(x) = \frac{k}{x} \Rightarrow f^{-1}(h) = \frac{k}{h}$, მივიღებთ $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l \cdot h}{k}$,

შემოვიღოთ აღნიშვნა $m = \frac{\Delta l}{k}$, მაშინ

$$\frac{\Delta l}{l} = m \cdot h. \quad (5_4)$$

ანალოგიური მიდგომის გამოყენება შეიძლება სხვა ფუნქციებისათვისაც.

წარმოდგენილი შედეგებიდან გამომდინარეობს, რომ წინასწარდაგეგმილი ფარდობითი წაგრძელების განაწილებისათვის შეიძლება შეირჩეს მომჭერის შესაბამისი პროფილი.

იმ შემთხვევაში, როდესაც $f(x)$ ან $\frac{\Delta l}{l}(h)$ რთული ფუნქციებია, მომჭერის შესაბამისი პროფილის გამოსათვლელად შეიძლება მივმართოთ რიცხვით მეთოდებს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Наука и Жизнь, Медия-пресс, М., 2005, 1, с. 20.

2. *L. Nadareishvili, N. Lekishvili et al.* Polymers and polymeric materials for fiber and gradient optics, VSP, (Utrecht–Boston–Köln–Tokyo), 2002, 230 p.
3. *Надареишвили Л. И. и др.* Метод получения и исследования полимерных плёнок с заданным осевым градиентом. GEN, 2001, 7, с. 73-76.
4. *Надареишвили Л. И. и др.* Формирование полимерных макроповерхностных сред с заданным осевым градиентом показателя преломления и двулучепреломления. Международная конференция «Прикладная оптика-2000», С-Петербург, 2000, с. 10-16.
5. *L.Nadareishvili et al.* GB–optics–a new direction of gradient optics. In Chemistry and Biochemistry on the Leading Edge. Nova Sci. Public, New-York, USA, Ed. Zaikov, 2002, p. 31-39.
6. *L.Nadareishvili et al.* GB–optics–a new direction of gradient optics. J. of the Balkan Typological Association, 2003, 9.2, p. 207-214.
7. *Надареишвили Л. И. и др.* Исследования полимерных оптических элементов с градиентом двойного лучепреломления. Georgian Chemical Journal, 2003, 3(3), p.227-229.
8. *L.Nadareishvili et al.* GB–optics–a new direction of gradient optics. J. of Appl. Pol. Sci., 2004, v. 91, p. 489-493.
9. *Гватуа Ш. Ш., Топуридзе Н. С., Благодзе Ю.М., Шарашидзе Л. К., Павленишвили И. Я., Джапаридзе К. Г., Надареишвили Л. И.* Поляризационные свойства полимерных плёнок с градиентом двойного лучепреломления. Оптический журнал, С-Петербург, 2005, 72, 10, с. 12-18.
10. *Лекишвили Н. Г., Надареишвили Л. И. и др.* Успехи в области физико-химии полимеров. Панорама современной химии России, М., Химия, 2004, с. 624-675.
11. *L. Nadareishvili, N.Lekishvili et al.* Perspective Polymer materials with structural in homogeneity for the construction of New Generation Optical Devices. In: Chemical and Physical Properties of Polymers. Eds: G. Zaikov and R. Kozlovski, Nova Sci. Public, New-York, USA, 2005, p. 1-31.
12. *L.Nadareishvili, N.Lekishvili et al.* Polymeric Media with Gradient of the Optical Properties. In: Modern Advances in Organic and Inorganic Chemistry. Nova Science Publishers, New-York, USA, 2005, p. 31-134.
13. *L.Nadareishvili, N. Lekishvili, Zaikov G.* Polymer materials with stretching inhomogeneous modern optical devices (Review). New trends in Natural and Synthetic Polymer Science, Cornelia Vasile and G. Zaikov Editors. Nova Science Publishers, New-York, USA, 2006, p. 166-206.
14. *ლ.ნადარეიშვილი და სხვ.* პოლიმერებში გრადიენტულად ორიენტირებული მდგომარეობის ფორმირების ზოგიერთი კანონზომიერება. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2006, 6(4), გვ. 427-430.
15. *ზ.ვარდოსანიძე, ლ.ნადარეიშვილი და სხვ.* ორმაგი სხივტენის გრადიენტის მქონე პოლიმერული ელემენტის გამოყენების შესაძლებლობები. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2004, 4(3), გვ. 270-273.
16. *ლ.ნადარეიშვილი, ვ.ახობაძე, შ.გვათუა, ნ.თოფურიძე, ლ.შარაშიძე, ი.ფავლენიშვილი, ი.ბლაგიძე, ი.სხირტლაძე, კ.ჯაფარიძე.* მოწყობილობა პოლიმერული ფირის გასაჭიმად. პატენტი. საქპატენტი, 2003, 2992.
17. *ლ.ნადარეიშვილი, ზ.ვარდოსანიძე, გ.ჭელიძე, ნ.თოფურიძე, ლ.შარაშიძე, ი.ფავლენიშვილი, კ.ჯაფარიძე.* პოლიმერული ფირის დეფორმირების სერვისი. პატენტი. საქპატენტი, 2007, P4182.
18. *ლ.ნადარეიშვილი, ზ.ვარდოსანიძე, ი.სხირტლაძე, გ.ჭელიძე, ვ.ახობაძე, ნ.თოფურიძე, ლ.შარაშიძე, ი.ფავლენიშვილი, ნ.ლეკიშვილი, კ.ჯაფარიძე.* მოწყობილობა პოლიმერული ფირების გასაჭიმად. პატენტი. საქპატენტი, 2008, P4398.
19. Ориентированное состояние полимеров. Энциклопедия полимеров, М., 1974, 2, с. 515-528.
20. *L.Nadareishvili, Z.Wardosanidze et al.* Gradient Oriented State of Polymers. Formation and Investigation. Ed. N. Lekishvili. Chemistry of Advance compounds and Materials in Eastern Europe. Nova Sci. Public, New-York, USA, 2007, p. 162-177.

SOME REGULATIONS OF POLYMER GRADIENT ORIENTATION IN INHOMOGENEOUS MECHANICAL FIELD

Levan Nadareishvili, Roland Bakuradze, Nona Topuridze

SUMMARY

Some formulas for calculation of relative lengthen of polymer bodies in inhomogeneous mechanical field have been obtained.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГРАДИЕНТОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В НЕОДНОРОДНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Л.И.Надареишвили, Р.Ш.Бакурадзе, Н.С.Топуридзе

РЕЗЮМЕ

Получены вычислительные формулы распределения относительного удлинения в неоднородном механическом поле для некоторых геометрических фигур полимерного тела.

ქართული ნავთობების C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის ნაფტენური კონცენტრატების მას- და ქრომატომას-სპექტრომეტრული კვლევა

ვლადიმერ ციციშვილი, ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი, ესმა უშარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი

სსიპ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

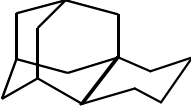
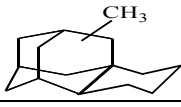
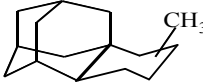
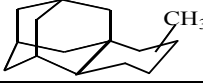
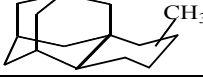
ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადების ქიმიური ბუნების კვლევა მათში ახალი ორგანული ნაერთების აღმოჩენის, და ასევე სასარგებლო ინფორმაციის მოპოვების ახალ პერსპექტივებს გვიქმნის ამ ნედლეულის ათვისებისა და სხვადასხვა გეოქიმიური პრობლემების გადასაჭრელად. ამ თვალსაზრისით კვლევის ერთ-ერთ საინტერესო ობიექტს წარმოადგენს ნაფტენები, რომლებიც შეადგენენ ნავთობის ნახშირწყალბადების უმთავრეს მასას და მნიშვნელოვნად განსაზღვრავენ ნავთობპროდუქტების ქიმიურ და ტექნოლოგიურ ღირებულებებს. ამ მხრივ განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ ნავთობის საშუალო ფრაქციებში შემავალ C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის მქონე სამ-, ოთხ- და ხუთციკლიან, კარკასული აგებულების მქონე პოლიციკლურ ნაფტენებს (პოლიციკლოალკანები). ეს ნაერთები მათი გეომეტრიული და სტრუქტურული იზომერების მრავალრიცხოვნობის გამო ნაკლებად შესწავლილია, განსაკუთრებით ეს ეხება ტეტრაციკლოალკანებს. აღნიშნული ნაერთები აგებულების და თვისებების უნიკალურობის გამო ფართოდ გამოიყენებიან ბევრ ორგანულ და ნავთობქიმიურ პროცესებში, მრეწველობისა და სახალხო მეურნეობის მთელ რიგ დარგებში. ისინი საინტერესოა არიან ნავთობის გეოქიმიური ისტორიის თვალსაზრისითაც: მსგავსი ნაერთების არარსებობა ბუნებრივ ბიომასაში ნებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ ისინი წარმოადგენენ უცხო აგებულების მქონე ნახშირწყალბადების კატაგენეტიკური გარდაქმნების პროდუქტებს და მიუთითებენ ნავთობის ქიმიური ევოლუციის სიღრმეზე. აქედან გამომდინარე, ყოველი ახალი ინფორმაცია ნავთობში ამ სტრუქტურების შემცველობის და აგებულების შესახებ მნიშვნელოვანია როგორც ნავთობქიმიის და გეოქიმიის, ასევე ორგანული ქიმიის მონაცემთა ბაზის შევსებისათვის და ამ დარგების შემდგომი განვითარებისთვის.

ტარიბანის და საცხენისის ნავთობების ნაჯერი 250-350⁰C ფრაქციებიდან, სამჯერადი თერმოდეფორმაციისა და თიოშარდოვანასთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების გამოყენებით, ჩვენს მიერ გამოყოფილ იქნა პოლიციკლოალკანების C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის მქონე ნაფტენური კონცენტრატები. მათი ინდივიდუალური ნახშირწყალბადოვანი შედგენლობა შესწავლილი იყო მას- და ქრომატომას-სპექტრომეტრული მეთოდებით. შედეგად ინტერპრეტირებულ იქნა 82 სამ-, ოთხ- და ხუთციკლიანი ნაფტენების სპექტრები, დადგენილ იქნა მათი შედგენლობა (ბრუტო ფორმულები); აქედან იდენტიფიცირებული იყო 54 ნაერთი, მათგან ათი - პირველად ნავთობში [1-3].

წარმოდგენილი სტატია ეძღვნება ზემოთ აღნიშნულ ნაფტენურ კონცენტრატებში C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის მქონე უცნობი პოლიციკლოალკანების მას- და ქრომატომას-სპექტრალურ კვლევას. ვფიქრობთ, საინტერესო იქნება კონცენტრატებში შემავალი ინდივიდუალური ნაერთების მას-სპექტრების და ქრომატოგრაფიული პარამეტრების მოწოდება, რადგან ეს ინფორმაცია შესაძლებელია ახალი ორგანული ნაერთების სინთეზებისა ან ნავთობში მათი არსებობის დადასტურების საფუძველი გახდეს, როგორც ეს მოხდა ადამანტანის, დიადამანტანის, სტერანის და სხვა შემთხვევებში [4]. ამავე დროს საინტერესოა, რა განსხვავებით შეიძლება ხასიათდებოდეს ორი საპირისპირო ბუნების მქონე ნავთობის ნაფტენურ კონცენტრატებში შემავალი ნახშირწყალბადები.

შესწავლილი ნავთობები მკვეთრად განსხვავებიან ერთმანეთისაგან როგორც გეოლოგიური მონაცემებით, ასევე ქიმიური შემადგენლობით: ტარიბანი, ჭაბურღილი 23, წარმოადგენს მაღალპარაფინულ A¹ ტიპის ნავთობს აპეტროვის კლასიფიკაციის მიხედვით [4]. საცხენისი, ჭაბურღილი 3, ნაფტენო-არომატული ნავთობია, მიეკუთვნება ტარიბანის საპირისპირო B² ქიმიურ ტიპს და ხასიათდება მსუბუქი ფრაქციების დიდი შემცველობით (60%).

ცხრილი 1. ტარიანის ნავთობის 250-350⁰C ნაჯერი ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატის ქრომატომას-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები

| ნახშირწყალბადის დასახელება, ბრუტო ფორმულა | პიკის № | მასსიათბელო პიკები მას-სპექტრებში m/z (ფარდობითი ინტენსივობა,%) | ქრ.შეკავების ფარდობითი დრო | შემცველობა ფრაქციაში მას.% |
|--|---------|--|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ტრიციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₂ | 14 | 178(M ⁺ , 100), 163(24), 149(45), 135(67), 122(20), 121(20), 107(20), 94(25), 93(33), 92(45), 81(54), 80(20), 79(41), 67(58) | 205 | 0,0025 |
| ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 16 | 176(M ⁺ , 92), 175(50), 148(20), 147(20), 134(70), 133(100), 121(30), 105(30), 95(30), 94(32), 93(50), 92(22), 91(60), 81(65), 80(35), 79(70), 67(60) | 215 | 0,003 |
| ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 17 | 176(M ⁺ , 100), 135(40), 134(21), 133(41), 95(12), 94(15), 93(18), 92(16), 91(40), 81(23), 80(27), 79(41), 67(25) | 227 | 0,005 |
| ტერაციკლო[7,3,1,0 ^{2,7} ,-1 ^{7,11}]ტეტრადეკანი C ₁₄ H ₂₂  | 19 | 190(M ⁺ ; 100), 175(11), 162(12), 161(9), 148(45), 147(19), 134(42), 133(23), 132(40), 117(11), 105(20), 95(20), 94(27), 93(22), 92(15), 91(49), 81(22), 80(20), 79(44), 78(7), 77(20) | 255 | 0,08 |
| ტეტრაციკლოტეტრა-დეკანი C ₁₄ H ₂₂ | 21 | 190(M ⁺ , 100), 175(20), 163(9), 162(18), 161(19), 149(27), 148(25), 147(27), 134(9), 133(34), 121(19), 120(17), 119(18), 109(24), 108(24), 107(22), 105(23), 95(32), 94(60), 93(31), 92(9), 91(40), 81(54), 80(22), 79(73), 78(18), 77(31), 67(20), 65(55) | 269 | 0,0039 |
| მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄  | 23 | 204(M ⁺ ; 100), 189(30), 175(11), 161(36), 148(70), 147(54), 105(25), 95(43), 94(38), 93(42), 92(23), 91(77), 81(40), 80(31), 79(46), 78(14), 77(23), 69(14), 67(46) | 272 | 0,0036 |
| მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄  | 24 | 204(M ⁺ ; 100), 189(10), 175(10), 162(20), 161(12), 149(45), 148(5), 147(20), 135(12), 134(17), 133(21), 123(22), 121(25), 109(21), 108(29), 95(25), 94(30), 93(31), 92(5), 91(65), 85(62), 81(43), 79(45), 71(80), 69(50), 67(20), 57(93), 55(60) | 292 | 0,003 |
| მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄  | 25 | 204(M ⁺ ; 100), 189(7), 175(5), 162(10), 149(30), 147(10), 135(15), 134(10), 133(20), 123(25), 121(30), 109(20), 108(25), 95(15), 94(20), 93(15), 91(30), 85(27), 81(25), 79(40) | 303 | 0,0013 |
| მეთილტეტრაციკლო- /7,3,1,0 ^{2,7} ,1 ^{7,11} /ტეტრა- დეკანი C ₁₅ H ₂₄  | 26 | 204(M ⁺ ; 100), 189(10), 175(14), 162(18), 161(15), 149(40), 147(23), 135(15) | 308 | 0,0018 |

| ცხრილი 1 (გაგრძელება) | | | | |
|--|---------|--|----------------------------|----------------------------|
| ნახშირწყალბადის დასახელება, ბრუტო ფორმულა | პიკის № | მასსიათებელი პიკები მას-სპექტრებში m/z (ფარდობითი ინტენსივობა,%) | ქრ.შეკავების ფარდობითი დრო | შემცველობა ფრაქციაში მას.% |
| დიმეთილტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₆ H ₂₆ | 27 | 218(M ⁺ ;40), 175(100) | 333 | 0,0017 |
| მეთილ-ეთილტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₇ H ₂₈ | 28 | 232(M ⁺ ;30), 217(50), 189(100) | 375 | 0,0014 |
| ტეტრამეთილტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₈ H ₃₀ | 29 | 246(M ⁺ ;60), 231(100) | 386 | 0,0012 |
| ტეტრამეთილ-ეთილ-ტრიციკლოტეტრა-დეკანი C ₂₀ H ₃₆ | 30 | 276(M ⁺ ;40), 261(100), 246(80) | 417 | 0,0014 |
| პენტამეთილტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₉ H ₃₂ | 31 | 260(M ⁺ ;40), 245(100) | 418 | 0,0006 |
| პენტამეთილტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₉ H ₃₂ | 32 | 260(M ⁺ ;100), 245(100) | 491 | 0,0014 |
| ჰექსამეთილტრი-ციკლოტეტრადეკანი C ₂₀ H ₃₆ | 33 | 276(M ⁺ ;40), 261(100) | 455 | 0,0012 |

*ნახშირწყალბადების ნომრები შეესაბამებიან პიკებს ქრომატოგრამაზე (ნახაზი 1)

აღნიშნული ნავთობების ნაფტენური კონცენტრატების ჯგუფური შედგენილობის შესასწავლად ჩატარდა მას-სპექტრომეტრული კვლევა. მას-სპექტრები, მიღებულია ЛКБ-2091 ტიპის ხელსაწყოზე შემდეგ პირობებში: მაიონიზირებელი ელექტრონების ენერგია 70эВ, ემისიური დენი 25мкА, იონური წყაროს ტემპერატურა 200⁰С. კონცენტრატების მას-სპექტრალურმა ანალიზმა გვაჩვენა, რომ ისინი შეიცავდნენ (მას.%) : 3 ბი-, 18 ტრი-, 50 ტეტრა-, 24 პენტა-, 5 ჰექსაციკლოალკანებს ტარიბანის ნავთობის შემთხვევაში და 18 ბი-, 42 ტრი-, 31 ტეტრა-, 8 პენტა-, 1 ჰექსაციკლოალკანებს საცხენისის ნავთობისათვის. ქრომატო-მას-სპექტრომეტრული კვლევის შედეგები: ნახშირწყალბადების დასახელება, ბრუტოფორმულები, მასსიათებელი მას-სპექტრები m/z, ქრომატოგრაფიული პიკის ნომერი, ქრომატოგრაფიული შეკავების ფარდობითი დრო, შემცველობა ფრაქციაში მას. % მოტანილია 1 და 2 ცხრილებში. მაგალითისათვის ნახაზზე 1 მოტანილია ტარიბანის ნავთობიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატის ქრომატოგრამა და ანალიზის პირობები[1,2].

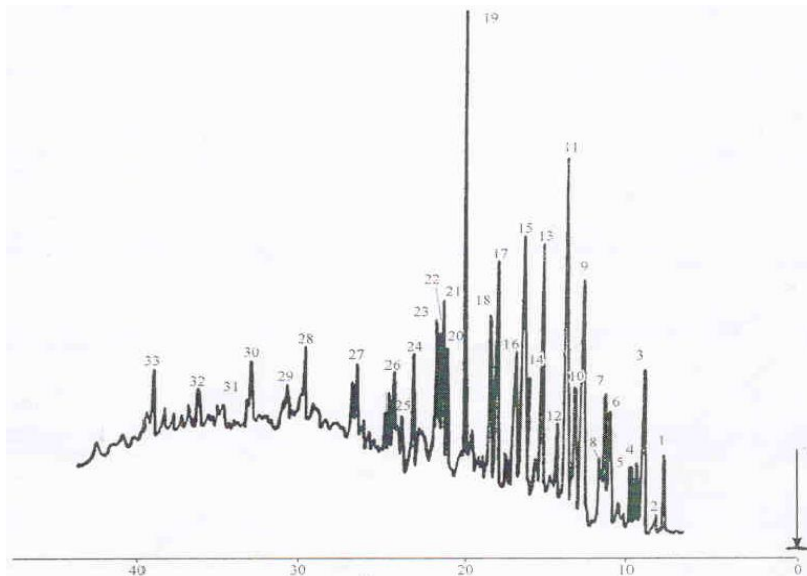
ქრომატომას-სპექტრალური კვლევის შედეგების (კერძოდ, მოლეკულური იონების ფრაგმენტაციის ხასიათი და მიმართულება, მასური რიცხვი და მოლეკულური იონების ინტენსივობა) საფუძველზე შესაძლებელი გახდა დაგვედინა ცხრილებში მოტანილი ყველა ნახშირწყალბადის შემადგენლობა (ბრუტოფორმულა), მათი აგებულების ტიპი და დაგვეკვანა, რომ ყველა ეს ნახშირწყალბადი მიეკუთვნება ტრი-, ტეტრა-, პენტაციკლურ ნაფტენებს C₁₂-C₁₆ შემადგენლობით და მათ მოლეკულებს გააჩნიათ ბირთვების ხიდური ბმა და კომპაქტური აგებულება მსგავსად ადამანტანისა. ყველა ეს ნაერთი წარმოადგენს ე.წ. კარკასულ ნახშირწყალბადს.

განსაკუთრებით საინტერესოა ტარიბანის ნავთობიდან გამოყოფილი ნაფტენური ნახშირწყალბადები, რომლებიც შეესაბამებიან 23-33 პიკებს ქრომატოგრამაზე (ნახ.1). ელექტრონებით იონიზაციის ხასიათის მიხედვით შესაძლებელი გახდა გვევარაუდა, რომ ოთხი მათგანი 23, 24, 25 და 26 (პიკების ნომრები) წარმოადგენენ ტეტრა-ციკლო[7,3,1,0,^{2,7,17,11}]ტეტრადეკანის მეთილ-წარმოებულებს (ცხრილი 1, პიკი 19).

ცხრილი 2. საცხენისის ნავთობის 250-350⁰C ნაჯერი ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატის ქრომატომას-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები

| ნახშირწყალბადის დასახელება, ბრუტო ფორმულა | პიკის № | მასსიათეული პიკები მას-სპექტრებში მ/ზ (ფარდობითი ინტენსივობა,%) | ქრ.შეკავების ფარდობითი დრო | შემცველობა ფრაქციაში მას.% |
|--|---------|---|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| მეთილტრიციკლო-უნდეკანი C ₁₂ H ₂₀ | 3 | 164(M ⁺ ,77), 149(100), 107 (49), 94(39), 93(50), 91(24), 81(31), 80(15), 79(38), 67(30) | 127 | 0,013 |
| მეთილტრიციკლო-უნდეკანი C ₁₂ H ₂₀ | 4 | 164(M ⁺ ,50), 149(100), 107(30), 95(15), 94(25), 93(50), 91(20), 67(44) | 130 | 0,008 |
| მეთილტეტრაციკლო-დოდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 8 | 176(M ⁺ ,20), 161(100), 133(9), 107 (13), 105(20), 95(13), 94(14), 93(34), 92(15), 91(23) | 170 | 0,04 |
| მეთილტეტრაციკლო-დოდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 9 | 176(M ⁺ ,100), 161(61), 147(8), 135(20), 134(23) 133(25), 121(20), 119(20), 107 (23), 105(22), 95(30), 94(27), 93(37), 92(23), 91(45) | 178 | 0,038 |
| ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 11 | 177, 176(M ⁺ ,100), 161(33), 148(20), 133(17), 120(10), 119(17), 107 (9), 106(9), 95(15), 94(32), 93(15),92(15), 91(17), 81(13), 80(14), 79(35) | 198 | 0,004 |
| პენტაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₁₈ | 12 | 174(M ⁺ ,100), 175(13), 105(10), 95(27), 94(23), 92(23), 92(20), 91(29), 81(17), 80(36), 79(48) | 204 | 0,0005 |
| მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂ | 13 | 190(M ⁺ ,25), 175(100), 161(15), 133(22), 119(5), 107 (27), 106(15), 105(22), 95(17), 94(10), 93(35), 92(10), 91(25), 81(25), 79(22), 77(15), 69(10), 67(12), 55(15), 53(10) | 205 | 0,006 |
| მეთილტეტრაციკლო-ტეტრადეკანი+ტეტრა-ციკლოტეტრადეკანი C ₁₅ H ₂₄ + C ₁₄ H ₂₂ | 14 | 204(M ⁺ ,34), 189(100), 175(51), 133(25), 135(50), 134(54), 121(50), 119(30), 109(25), 108(38), 107 (55), 105(50), 95(50), 94(55),93(75), 91(50), 81(40), 79(48), 67(33) | 210 | 0,017 |
| მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂ | 15 | 190(M ⁺ ,100), 175(80), 162(50), 161(40), 149(53), 148(35), 135(30), 134(35) 133(50), 121(59), 119(57), 107(90), 105(58), 95(57), 93(85), 91(90), 81(65), 79(65), 77(41), 67(58), | 219 | 0,02 |
| ტეტრაციკლოტრიდეკანი C ₁₃ H ₂₀ | 16 | 176(M ⁺ ,100), 135(40), 134(21) 133(41), 95(12), 94(15), 93(18), 92(16), 91(40), 81(23), 80(27), 79(41), 67(25) | 225 | 0,03 |
| მეთილტეტრაციკლო-ტრიდეკანი C ₁₄ H ₂₂ | 18 | 190(M ⁺ ,87), 175(100), 162(15), 161(16), 149(25), 148(20), 147(32), 135(33), 134(36) 133(35), 123(33), 121(44), 109(45), 107 (57), 105(542), 95(67), 93(76), 91(72), 81(50), 79(78), 77(44), 67(45) | 238 | 0,01 |
| ტეტრაციკლოტეტრა-დეკანი C ₁₄ H ₂₂ | 21 | 190(M ⁺ ,100), | 269 | 0,008 |
| მეთილტეტრაციკლო-ტეტრადეკანი C ₁₅ H ₂₄ | 23 | 204(M ⁺ ,100), 189(25), 175(10) | 275 | 0,003 |

* ნახშირწყალბადის ნომერი შეესაბამება ქრომატოგრაფიულ პიკს ქრომატოგრამაზე (ნახაზი 4 შრომაში [1])



ნახაზი 1. ტარიბანის ნაჯერი 250-350°C ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატის ქრომატოგრამა: კაპილარული სვეტი 40მ*0,25მმ, აპიენონ L, პროგრამული ტემპერატურა 130°C, სიჩქარე 3⁰წთ⁻¹

ნახშირწყალბადები, რომლებიც შეესაბამებიან ქრომატოგრაფიულ პიკებს 19, 24, 27, 28, 30, 32, 33, ასევე მივაკუთვნეთ ზემოაღნიშნული ტეტრაციკლოდეკანის ჰომოლოგიური რიგის წევრებს მის ჰექსამეტილ წარმოებულამდე. მართლაც, მასური რიცხვები აღნიშნული პიკებისათვის შეადგენენ შესაბამისად 190, 204, 218, 232, 246, 260, 276 და ამასთან მაქსიმალური ინტენსივობით ხასიათდებიან [M-15]⁺ იონების პიკები. აირთხევადი ქრომატოგრაფიის მონაცემების საფუძველზეც (მაგ. ნახშირწყალბადების ელუირების დრო) ცხადი გახდა, რომ ისინი წარმოადგენენ ახალ ჰომოლოგიურ რიგს. ვიზუალურად ქრომატოგრამაზე ნათლად ჩანს ჰომოლოგიური რიგის წევრების ელუირების მოწესრიგებული რიგითობა. ახალი ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი C₁₄H₂₂ ტეტრაციკლო[7,3,1,0^{2,7},1^{7,11}]ტეტრადეკანი, ჩვენს მიერ იყო იდენტიფიცირებული შესწავლილ ნავთობებში [1].

აღსანიშნავია, რომ მსგავსი სტრუქტურების შესწავლა წინამორბედ შრომებში ტარდებოდა ნაფტენების მაღალი და ბენზინების მცირე შემცველობის მქონე ნავთობებში, რადგან ამ მიმართულებით წარმოებული კვლევების თანახმად დადგინდა იყო, რომ მსგავსი კლასის ნახშირწყალბადებს საგრძნობი რაოდენობით შეიძლება შეიცავდნენ სწორედ აღნიშნული კატეგორიის ნავთობები [4]. თუმცა ჩვენს მიერ ჩატარებული როგორც წინა [1, 2, 5, 6], ასევე წარმოდგენილ შრომაში ასახული კვლევები გვიჩვენებენ, რომ მიუხედავად საპირისპირო ქიმიური ტიპისა, ტარიბანის და საცხენისის ნავთობების საშუალო ფრაქციები აღმოჩენილ კარკასულ ნახშირწყალბადებს შეიცავენ საკმაოდ მრავალფეროვან კომპოზიციაში და რაც მთავარია, ორივე ნავთობს აქვს საშუალო ფრაქციების ნაფტენური კონცენტრატების მსგავსი კომპონენტური შედგენლობა, კერძოდ, შეიცავენ ძირითადად 90%-მდე C₁₂-C₁₆ კარკასული აგებულების ტრი-, ტეტრა- და პენტაციკლოალკანებს, განსხვავება მდგომარეობს მხოლოდ მათ რაოდენობრივ შემცველობაში [5, 6]. გეოქიმიური თვალსაზრისით მიღებული შედეგები უფლებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ საკვლევი ნავთობები ხასიათდებიან ერთნაირი კატაგენეტიკური გარდაქმნის, ანუ ქიმიური ევოლუციის ხარისხით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Н.Топурия, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани, И.Л.Эдилашвили. Исследование углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс- и хроматомасс-спектрометрии. Масс-спектрометрия, Москва, 2007, 4(3) с.197-226.

2. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, И.Л.Эдилашвили, Н.Н.Схиртладзе, Т.И.Габуня, А.А.Дзамукашвили. Разделение изопарафино-циклопарафиновых углеводородов нефтяных фракций 250-350⁰С методом термической диффузии. Химический журнал Грузии. 2005, №5, т.6, с. 465-470.
3. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.Г.Леквейшвили, И.Дж.Мчедlishvili. Тиокарбамидная экстракция полициклических нафтенов C₁₀-C₁₆ из нефтей. Химический журнал Грузии, 2009, 9(6), с. 521-524.
4. Ал.А.Петров. Углеводороды нефти. М.:Наука, 1984, 263с.
5. Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.Г.Леквейшвили, И.Дж.Мчедlishvili. Реликтовые углеводороды в грузинских нефтях. Известия НАН Грузии, сер.химическая, 2008, 34(3), с.321-329.
6. В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, А.В.Дидидзе, И.Дж.Мчедlishvili. О биологических маркерах в некоторых грузинских нефтях. Тезисы докладов 7 Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию ИНИ НАН Азербайджана, 29сентября-2октября, 2009, с. 135-136.

CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF C₁₂-C₁₆ NAPHTHENE CONCENTRATES OF GEORGIAN OILS

V.G.Tsitsishvili, E.N.Topuria, N.T.Khetsuriani, E.A.Usharauli, K.G.Goderdzishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Chromatography-mass-spectrometric investigation of naphthene concentrates isolated from saturated fractions 250-350⁰С of Taribani and Satskhenisi oils showed series of tri-and tetracyclic polyalcanes with compact structure and C₁₂-C₁₆ composition – the cage structures. In spite of their antipodal chemical type the naphthene concentrates from Taribani paraffinic and Satskhenisi naphthene-aromatic oils have the same component composition differing only by their quantitative content. The presence of new homologous series of tetracyclo[7,3,1,0^{2,7}1^{7,11}]tetradecane is supposed with a high probability.

ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАФТЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ СОСТАВА C₁₂-C₁₆ ГРУЗИНСКИХ НЕФТЕЙ

В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, Л.Г.Годердзишвили
Петре Меликишвили Институт физической и органической химии

РЕЗЮМЕ

В нафтеновых концентратах, выделенных из насыщенных фракций 250-350⁰С тарибанской и сацхенисской нефтей методом хроматомасс-спектрометрии найден ряд три- и тетрациклических полициклоалканов состава C₁₂-C₁₆ компактного строения – каркасных углеводородов. Нафтеновые концентраты из парафинистой тарибанской и нафтеноароматической сацхенисской нефтей, несмотря на их противоположный химический тип, имеют одинаковый компонентный состав, разница состоит лишь в количественном их содержании. В тарибанской нефти с большой вероятностью предполагается присутствие нового гомологического ряда тетрацикло[7,3,1,0^{2,7}1^{7,11}]тетрадекана.

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С МЕТА-
НИТРОБЕНЗОИЛГИДРАЗИНОМ

М.Г.Цинцадзе, Н.Г.Гегешидзе, М.М.Мамисеишвили, Г.В.Цинцадзе

Грузинский технический университет

Синтезированы координационные соединения сульфатов меди(II), железа (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II) и цинка, нитратов железа (II), никеля, кадмия. Изучены их некоторые физико-химические свойства и ИК спектры поглощения.

В научной литературе приводятся данные об синтезе координационных соединений галогенидов, нитритов и тиоцианатов металлов с мета-нитробензоилгидразином [1,2]. В данной работе даются результаты синтеза и исследования физико-химических свойств сульфатных и нитратных комплексов металлов с данным лигандом.

С целью синтеза координационных соединений металлов с мета-нитробензоилгидразином в качестве исходных соединений взяты сульфаты меди(II), железа (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II) и цинка, нитраты железа (II), никеля, кадмия марки «ч.д.а.».

Для синтеза координационных соединений, соответствующую неорганическую соль (сульфат меди(II), железа (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II) и цинка, нитрат железа (II), никеля, кадмия) в количестве 0,01 моль при нагревании растворяли в воде при постоянном перемешивании. Мета-нитробензоилгидразин в количестве 0,02 моля также при нагревании растворяли в этаноле (при соотношении лиганда и металла 1:2). После смешивания горячих растворов, нагревание смеси продолжали на водяной бане в течении ≈ 30 мин при $70-80^{\circ}\text{C}$. Выпадение осадка не наблюдалось. Осадок выпадал при постепенном охлаждении смеси. Смесь отстаивали в вакуум-эксикаторе на CaCl_2 в течении нескольких дней. В последствии осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием. Все соединения выделены в виде мелкокристаллических порошков. С целью удаления примесей, полученные вещества промывали холодным раствором этанола, сушили и анализировали на наличие металла трилометрическим методом [3,4].

Таблица 1. Данные элементного анализа координационных соединений металлов с метанитро-бензоилгидразином

| соединение | M | найдено, % | | | | вычислено, % | | | | $T_{пл}$ | окраска |
|--|--------|------------|-------|-------|------|--------------|-------|-------|------|-----------------------|---------------------------|
| | | Me | C | N | H | Me | C | N | H | | |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 541.21 | 11.62 | 31.15 | 15.60 | 2.68 | 11.74 | 31.07 | 15.53 | 2.61 | - | синий порошок |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 518.57 | 11.25 | 32.38 | 16.27 | 2.70 | 11.36 | 32.42 | 16.21 | 2.73 | - | розовый порошок |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L}$ | 479.47 | 11.71 | 35.15 | 17.57 | 2.98 | 11.65 | 35.07 | 17.53 | 2.95 | - | желтовато-зеленый порошок |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 536.37 | 11.02 | 31.41 | 15.70 | 2.69 | 10.94 | 31.35 | 15.67 | 2.64 | - | зеленый порошок |
| $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 532.20 | 10.45 | 31.62 | 15.85 | 2.60 | 10.32 | 31.59 | 15.79 | 2.65 | - | розовато-белый порошок |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 543.03 | 12.11 | 31.00 | 15.53 | 2.67 | 12.04 | 30.96 | 15.48 | 2.60 | - | белый порошок |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 582.35 | 10.19 | 28.93 | 19.28 | 3.18 | 10.08 | 28.81 | 19.24 | 3.12 | - | темно-зеленый порошок |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 641.50 | 8.81 | 26.39 | 19.74 | 2.90 | 8.71 | 26.21 | 19.66 | 2.83 | - | желтый порошок |
| $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 636.04 | 17.71 | 26.49 | 17.71 | 2.93 | 17.67 | 26.44 | 17.62 | 2.86 | 120°C | желтовато-белый порошок |

Определение C, H и N в синтезированных соединениях осуществлялось посредством «С,Н,N - анализатора» чешского производства [5,6]. Средние значения из 3-х определений приводятся в таблице 1. Для установления индивидуальности синтезированных соединений были определены их температуры плавления и получены рентгенограммы (дифрактограммы) на дифрактометре ДРОМ-3. Как показал анализ дифрактограмм синтезированных поликристаллических веществ, они характеризуются индивидуальными наборами относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний и существенно отличаются от аналогичных данных лиганда и исходных солей [7]. Это обстоятельство указывает на индивидуальность синтезированных соединений.

С целью установления способа координирования молекул мета-нитробензоилгидразина, воды, сульфат- и нитрат-ацидолигандов изучены ИК спектры поглощения синтезированных координационных соединений в диапазоне 400-4000 см^{-1} на спектрофотометре типа М-80.

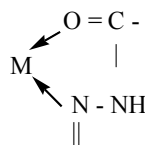
В ИК спектрах данных координационных соединений выявлены характерные частоты колебаний органического лиганда, ацидо-групп и молекул воды. Данные расшифровки спектров приведены в табл.2. Анализ этих и литературных данных показал, что в инфракрасном спектре поглощения органического лиганда выявлены широкие полосы в области 3280, 3209 см^{-1} , которые могут быть отнесены к частотам валентных колебаний NH-связей. В области $\sim 1670 \text{ см}^{-1}$ выявлены соответствующие частоты колебаний „Амид-I“.

Таблица 2. Максимумы (см^{-1}) найденных частот колебаний в ИК спектрах мета-нитробензоилгидразина и координационных соединений, синтезированных на его основе

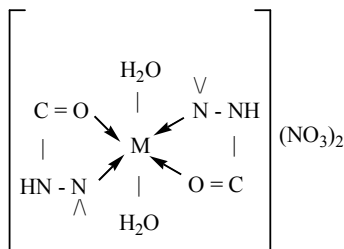
| | |
|---|--|
| L | 460; 487; 560; 575; 655; 675; 720; 735; 790; 820; 855; 920; 970; 998; 1012; 1050; 1080; 1110; 1145; 1165; 1195; 1205; 1270; 1298; 1318; 1470; 1540; 1585; 1635; 1676; 2860; 2930; 2960; 3065; 3080; 3110; 3165; 3220; 3280 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 424.28; 462.85; 617.14; 717.43; 848.57; 933.42; 995.14; <u>1079.99</u> ; 1265.14; <u>1373.14</u> ; <u>457.00</u> ; 1519.71; 1619.99; 1666.28; 2723.13; 2854.27; 2923.70; 3270.84; 3641.13 |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{L}$ | 455.14; 478.28; 594.00; 671.14; 717.43; 817.71; 848.57; 918.00; 995.14; 1079.99; 1141.71; 1195.71; 1342.28; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1527.42; 1627.71; 1666.28; 2723.13; 2854.27; 2923.70; 3070.27; 3093.41; 3201.41; 3270.84 |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L}$ | 470.57; 524.57; 617.14; 709.71; 825.42; 925.71; 1079.99; 1118.57; 1211.14; 1280.57; 1311.42; 1365.42; <u>1457.99</u> ; <u>1519.71</u> ; 1558.28; 1619.99; 1658.56; 2730.84; 2854.27; 2923.70; 3263.13; 3378.84; 3579.41 |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ | 462.85; 540.00; 617.14; 725.14; 825.42; 925.71; 1072.28; 1118.57; 1234.28; 1311.42; <u>373.14</u> ; <u>1457.99</u> ; 1519.71; 1565.99; 1619.99; 1658.56; 2723.13; 1854.27; 2923.70; 3594.84 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ | 462.85; 532.28; 617.14; 725.14; 825.42; 925.71; 1072.28; 1118.57; 1218.85; 1311.42; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1519.71; 1565.99; 1619.99; 1650.85; 2723.23; 2854.27; 2923.70; 3587.13 |
| $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ | 4555.14; 478.28; 594.00; 671.14; 717.43; 810.00; 848.57; 910.28; 995.14; 1103.14; 1141.71; 1195.71; 1342.28; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1527.42; 1627.71; 1666.28; 2676.84; 2723.13; 2854.27; 2923.70; 3093.41; 3201.41; 3270.84 |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | 725.14; 825.42; 925.71; 1049.14; 1087.71; 1141.71; 1195.71; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1519.71; 1619.99; 1650.85; 1758.85; 2391.42; 2730.84; 2854.27; 2923.70; 3394.27 |
| $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}(2\text{H}_2\text{O})_2$ | 501.43; 535.28; 678.85; <u>725.14</u> ; 817.71; 848.57; 918.00; 1033.71; 1087.71; 1103.14; 1149.42; 1187.99; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1527.42; 1527.42; 1612.28; 1658.56; 2676.84; 2723.13; 2854.27; 2923.70; 3185.98; 3263.13; 3394.27; 3463.70; 3563.93 |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{L}(2\text{H}_2\text{O})_2$ | <u>709.71</u> ; 817.71; 948.85; 1018.28; 1056.85; 1095.42; 1149.42; 1257.42; 1295.99; 349.99; 1373.14; <u>1457.99</u> ; 1535.14; 1612.28; 1666.28; 1735.71; 2723.13; 2854.27; 2923.70; 3093.41; 3162.84; 3417.41; 3507.27 |

В области 1620-1666 см^{-1} в ИК спектрах координационных соединений выявлены интенсивные полосы, которым соответствуют частоты колебаний „Амид-I“ (деформационные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{NH}_2)$). По сравнению со свободным лигандом полоса „Амид-I“ смещена в сторону низкочастотной

области на $\sim 20-30 \text{ см}^{-1}$, что дает возможность предположить, что связь металл-комплексобразователь осуществляется посредством атома кислорода карбонильной группы, т.е. можно предположить образование пятичленного металлоцикла, в которой лиганд находится в кетонной форме [8,9]:



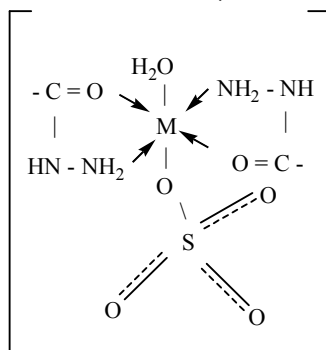
В ИК спектрах нитратных комплексов ионы NO_3^- внешнесферны, на что указывают соответствующие колебания в области $\sim 1370-1397 \text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{NO}_3)$). В данных комплексах в области $3310-3500 \text{ см}^{-1}$ выявлены полосы, которые могут быть отнесены к координированным молекулам воды. Таким образом строение комплексов состава $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2$ можно предположить следующим образом $[\text{M}(\text{O}, \text{N}_L)_2(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_2] \cdot \text{x}_2$, где $\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cd}$; $\text{x} = \text{NO}_3^-$:



В ИК спектрах сульфатных комплексов $\nu(\text{CO})$, по сравнению со свободным лигандом, смещены на $\sim 10-20 \text{ см}^{-1}$ к более низкочастотной области, что также указывает на координацию лиганда в кетонной форме.

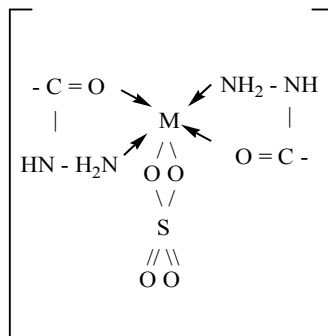
Об координировании сульфат-ионов можно судить на основании теоретических интерпретаций. Из четырех фундаментальных колебаний свободного сульфат-иона в ИК спектрах активны только ν_3 и ν_4 . При координировании симметрия для монодентатных и бидентатных комплексов изменяется по разному. Когда ион SO_4^{2-} находится в свободном состоянии, то ν_1 и ν_2 не выявляются, а ν_3 и ν_4 соответственно находятся в области 1140 и 613 см^{-1} . При монодентатном координировании полосы ν_1 и ν_2 находятся в области ~ 970 и 438 см^{-1} , а ν_3 и ν_4 расщеплены на два компонента - ν_3 - $1032-1044$ и $1117-1145 \text{ см}^{-1}$, а ν_4 - $645, 604 \text{ см}^{-1}$. При бидентатном и бидентатно-мостиковой координации ν_3 и ν_4 расщеплены на три компонента [10,11].

В нашем случае для комплексов $\text{MSO}_4 \cdot 2\text{L}$, где $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ для сульфат-ионов выявлены слабо выраженные ν_1 и ν_2 в области $\sim 925-990(\nu_1)$ и 460 см^{-1} (ν_2). Что касается ν_3 и ν_4 , как видно из спектральных данных, они расщеплены на два компонента ($\nu_3 \sim 1079, 1141 \text{ см}^{-1}$ а $\nu_4 \sim 617, 671 \text{ см}^{-1}$). На основании этого можно предположить, что в данных комплексах сульфат-ионы образуют координационную связь с металлом, являются монодентатными и находятся во внутренней сфере комплексов. Надо отметить, что в комплексах данного типа, для координированных молекул воды, выявлены характерные частоты колебаний, т.е. структуру комплексных соединений можно представить в следующем виде [11,12]:



где $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}$.

Что касается комплексных соединений кобальта (II) и железа (II), то здесь ν_3 и ν_4 расщеплены на три компонента, что указывает на бидентатную координацию сульфат-ионов и структуру данных комплексов можно представить в следующем виде:



Рентгенограммы комплексов железа (II) и кобальта (II) аналогичны, что указывает на их одинаковое строение. Розовый цвет комплексных соединений кобальта указывает на октаэдрическое строение комплекса, что оправдывает предложенную нами структуру.

ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *Мачхошвили Р.И.* //Химия гидразидных комплексов металлов. Монография. М: Наука. 1996. 280 с.
2. *Цинцадзе М.Г.* Координационные соединения металлов с азот- и кислородсодержащими лигандами – производными алифатического, ароматического и гетероциклического ряда. Монография, НАН Грузии. Тбилиси, 2008.
3. Методы аналитической химии. Ч II. Шарло Г.М. Химия. 1965. С.2014.
4. Количественный анализ. Бабко А.К., Пятницкий И.В. М. Высшая школа. 1962. 426 с.
5. Количественный органический микроанализ. Прегль Ф.М. ГОНТИ. 1934. 325 с.
6. Практика количественного органического микроанализа. Фридрих А.М. ГОНТИ, 1939. 276 с.
7. *Миркин Л.Н.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. Госиздат физ. мат. литературы. 1963. 863 с.
8. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М. ИЛ. 1969. 570 с.
9. *Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогришвили П.В.* «Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных металлов. Тбилиси, «Мецниереба», 1974, 37 с.
10. *Харитонов Ю.Я.* В сб. «Колебательные спектры в неорганической химии. М.Наука. 1971. 139 с.
11. *Накамото К.* ИК Спектры и спектры КР неорганических координационных соединений М. «Мир». 1991.
12. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М. «Мир», 1987. т. 3.

მეტა-ნიტრობენზოილჰიდრაზინთან ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და მათი შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების კვლევა

მაია ცინცაძე, ნანა გეგეშიძე, მაია მამისეიშვილი, გივი ცინცაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
რეზიუმე

მეტა-ნიტრობენზოილჰიდრაზინთან სინთეზირებულია სპილენძის(II), რკინის(II), ნიკელის(II), კობალტის(II), მანგანუმის(II), თუთიის სულფატების, რკინის(III), ნიკელის(II), კადმიუმის ნიტრატების კოორდინაციული ნაერთები. შესწავლილია მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება და შთანთქმის იწ სპექტრები.

SYNTHESIS OF KOORDINATION COMPOUNDS OF METALS WITH META-NITROBENZOILHYDRAZINE AND THEIR ABSORPTION IR SPECTRA

Maia Tsintsadze, Nana Gegeshidze, Maia Mamiseishvili, Givi Tsintsadze
Georgia Technical University, Tbilisi

SUMMARY

Coordination compounds of copper(II), iron(II), nickel(II), cobalt(II), manganin(II), zinc sulfates, iron(III), nickel(II), cadmium nitrates with meta-nitrobenzoihydrazine have been synthesized. Their some physical-chemical characteristics and absorption IR spectra have been investigated.

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХЕЛАТЫ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С.Л.Уротадзе, Н.Б.Жоржолиани, И.А.Бешкенадзе, М.А.Гогаладзе, Т.Н.Сакварелидзе, Л.Д.Гогуа

Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили

Комплексоны ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота, ОЭДФ - гидроксипропиленди-фосфорная кислота, НТА - нитрилтриуксусная кислота и др. успешно можно использовать в различных отраслях промышленности например, в аналитической химии, фармакологии, сельском хозяйстве и т.д. Особенно надо отметить их роль и значение при производстве микроудобрений [1]. Известно, что хелаты микроэлементов лучше усваиваются растениями по сравнению с неорганическими солями (сульфаты, карбонаты и др.) и поэтому, при использовании микроудобрений в виде хелатов – эффективность микроэлементов и соответственно, удобрений значительно возрастает [2,3].

Наше внимание из хелатирующих агентов было обращено на нитрилтриуксусную кислоту и нами синтезированы хелаты некоторых микроэлементов (Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu) с НТА. При синтезе использовали ацетаты Mg(II), Mn(II), Zn(II), Fe(II), Co(II) и Cu(II),

Для синтеза новых соединений перечисленных металлов с $H_3NТА$, ацетаты растворяли в воде при комнатной температуре, а нитрилтриуксусную кислоту – в воде при добавлении NH_3 . Растворы ($pH=5-7$) смешивали в молярных соотношениях $MX_2:L=1:1$ и $MX_2:L=2:3$ и кипятили на водяной бане. При полном выпаривании смесей выделившиеся порошкообразные вещества промывали бензолом или эфиром и сушили на воздухе.

Состав синтезированных соединений устанавливали элементным анализом, а индивидуальность – определением температур плавления.

Содержание металлов в комплексных соединениях определяли весовым методом в виде сульфатов или оксидов металлов. Элементы С, Н, N в синтезированных соединениях определяли посредством “С, Н, N анализатора“ венгерского производства.

Все соединения устойчивы на воздухе, разлагаются при температуре 200^0-300^0C , хорошо растворимы в воде и сравнительно слабо в органических растворителях.

Таблица 1. Результаты химического анализа соединений металлов с нитрилтриуксусной кислотой

| | соединения | найдено, % | | | | вычислено, % | | | |
|----|----------------------------------|------------|-------|------|------|--------------|-------|------|------|
| | | М | С | Н | N | М | С | Н | N |
| 1 | $Mg \cdot HNTA \cdot 6H_2O$ | 7.41 | 22.26 | 5.75 | 4.15 | 7.55 | 22.41 | 5.90 | 4.35 |
| 2 | $Cu \cdot HNTA \cdot 4H_2O$ | 19.55 | 22.08 | 4.55 | 4.17 | 19.57 | 22.19 | 4.65 | 4.31 |
| 3 | $Fe \cdot HNTA$ | 22.72 | 29.31 | 2.81 | 5.66 | 22.79 | 29.42 | 2.88 | 5.72 |
| 4 | $Zn \cdot HNTA \cdot H_2O$ | 24.03 | 26.44 | 3.19 | 5.07 | 23.99 | 26.45 | 3.33 | 5.14 |
| 5 | $Co \cdot HNTA \cdot 2H_2O$ | 20.34 | 25.18 | 3.68 | 4.87 | 20.74 | 25.37 | 3.90 | 4.93 |
| 6 | $Mn \cdot HNTA$ | 22.45 | 29.38 | 2.87 | 5.72 | 22.51 | 29.53 | 2.89 | 5.74 |
| 7 | $Mg_2 \cdot (NТА)_3 \cdot 5H_2O$ | 6.42 | 29.81 | 4.55 | 5.28 | 6.86 | 30.53 | 4.70 | 5.93 |
| 8 | $Zn_2 \cdot (NТА)_3 \cdot 2H_2O$ | 17.91 | 29.05 | 3.48 | 5.37 | 17.75 | 29.34 | 3.70 | 5.71 |
| 9 | $Cu_2 \cdot (NТА)_3 \cdot 2H_2O$ | 17.33 | 29.14 | 3.62 | 5.66 | 17.36 | 29.51 | 3.71 | 5.73 |
| 10 | $Fe_2 \cdot (NТА)_3 \cdot 3H_2O$ | 15.09 | 29.12 | 3.98 | 5.47 | 15.19 | 29.41 | 4.11 | 5.72 |
| 11 | $Co_2 \cdot (NТА)_3 \cdot H_2O$ | 16.64 | 30.48 | 3.54 | 5.82 | 16.71 | 30.65 | 3.57 | 5.96 |
| 12 | $Mn_2 \cdot (NТА)_3 \cdot 2H_2O$ | 15.22 | 29.94 | 3.39 | 5.76 | 15.36 | 30.52 | 3.52 | 5.87 |

С целью установления характера связи металл-лиганд, дентатности лигандов, способа координации молекул нитрилтриуксусной кислоты ($H_3NТА$), нами изучены ИК спектры

поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) комплексных соединений некоторых биометаллов (Mg, Mn, Co, Cu, Zn, Fe) с вышеуказанным лигандом.

Таблица 2. Некоторые свойства соединений металлов с нитрилотриуксусной кислотой

| № | соединения | T, пл. T ⁰ C | растворимость | | |
|----|---|----------------------------|---------------|--------|------|
| | | | вода | этанол | ДМФ |
| 1 | Mg·HNТА· 6H ₂ O | - | + | сл.р | - |
| 2 | Cu·HNТА· 4H ₂ O | 225 | + | сл.р | сл.р |
| 3 | Fe·HNТА | 230 | + | сл.р | сл.р |
| 4 | Zn·HNТА· H ₂ O | - | +т | +т | + т |
| 5 | Co·HNТА· 2H ₂ O | - | + | сл.р | сл.р |
| 6 | Mn·HNТА | 320 | сл.р | - | - |
| 7 | Mg ₂ ·(NТА) ₃ · 5H ₂ O | 178 | + | - | сл.р |
| 8 | Zn ₂ ·(NТА) ₃ · 2H ₂ O | 243 | + | - | сл.р |
| 9 | Cu ₂ ·(NТА) ₃ · 2H ₂ O | 260 | + | сл.р | сл.р |
| 10 | Fe ₂ ·(NТА) ₃ · 3H ₂ O | 126 | + | +т | + т |
| 11 | Co ₂ ·(NТА) ₃ · H ₂ O | 243 | + | сл.р | + т |
| 12 | Mn ₂ ·(NТА) ₃ · 2H ₂ O | 245 | + | +т | + т |

Спектры записывали на спектрофотометре Перкин-Эльмер 180, используя методику прессования образцов в виде таблеток с КВг.

Рассмотрение ИК спектров поглощения исследуемых соединений типа Zn·HNТА· H₂O и Co·HNТА· 2H₂O показывает, что в области $3010-3600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкие сложные полосы поглощения валентных колебаний связей N-H третичного азота нитрилотриуксусной кислоты и OH групп молекул воды. Эти полосы смещены в сторону низких частот по сравнению со спектром свободного тетраденатного лиганда (H₃NТА), что указывает на связь последнего с металлом (M→N).

Для соединений Co₂·(NТА)₃· H₂O и Zn₂·(NТА)₃· 2H₂O вышеуказанные широкие полосы поглощения валентных колебаний связи N-H не наблюдаются, что указывает на отсутствие этой связи.

Несмотря на то, что структуры соединений металлов с (H₃NТА) слишком сложны для какой-либо их теоретической обработки, исследование ИК спектров оказывается все – таки полезным для различия неионизированных, координационно связанных и свободных групп COO⁻. В спектрах соединений Co(II) полоса валентного колебания координационной группы COO⁻ лежит в пределах $1650-1660\text{ см}^{-1}$, а в соединениях Zn(II) отмеченные полосы наблюдаются несколько ниже, в пределах $1610-1640\text{ см}^{-1}$. Полоса валентного колебания некоординированной группы COO⁻ лежит в пределах $1750-1700\text{ см}^{-1}$, что соответствует литературным данным [4-5].

Таблица 3. Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах поглощения нитрилотриуксусных комплексных соединений

| | отнесение | Co·HNТА· 2H ₂ O | Co ₂ ·(NТА) ₃ · H ₂ O | Zn·HNТА· H ₂ O | Zn ₂ ·(NТА) ₃ · 2H ₂ O |
|---|---|--|--|--|---|
| 1 | ν (NH) ν (OH) | широкая сложная полоса 2980-3550 | - | широкая сложная полоса 3010-3550 | - |
| 2 | ν (CO) δ (H ₂ O) | 1650 | 1660 | 1640 | 1610 |
| 3 | ν (CN) ν (CC) ν (CO) | 1440 | 1425 | 1445 | 1420 |
| 4 | ν (M-N) ν (M-O) | 610 430 | 560 445 | 610 425 | 550 460 |

Как видно отмеченные полосы в спектрах смещены в сторону длинных волн по сравнению с соответствующими полосами свободного H_3NTA и это, вероятно свидетельствует о координации лиганда с катионом через атом кислорода карбоксильных групп.

Найденные в спектрах $Co \cdot HNTA \cdot 2H_2O$ и $Co_2 \cdot (NTA)_3 \cdot H_2O$, $Zn \cdot HNTA \cdot H_2O$ и $Zn_2 \cdot (NTA)_3 \cdot 2H_2O$ полосы поглощения при 430 см^{-1} и 445 см^{-1} , 425 см^{-1} и 460 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям Co-O и Zn-O соответственно. А полосы между 610 см^{-1} и 560 см^{-1} (Co(II)) 610 см^{-1} и 550 см^{-1} (Zn(II)) можно приписать валентным колебаниям M-N в этих комплексах [4].

На основе изученных ИК спектров вышеуказанных соединений, можно предположить получение моно- и полинитрилтриацетатов Co(II) и Zn(II) образующих пятичленные металлоциклы. В частности, в комплексах M: L=1:1 нитрилтриуксусная кислота насыщает менее половины координационных мест “своего” катиона и в твердой фазе формируются полимеры за счет дополнительных мостиковых координационных связей. У би- и полинитрилтриацетатов координационная сфера металла насыщена донорными атомами “своих” лигандов и сшивки за счет координационных связей между анионами комплексогена не образуются [6].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М. Химия. – 1988. 544с.
2. Микроэлементы в сельском хозяйстве / Под ред. с.ю. Булыгина. – Днепропетровск. Днепркнига. - 2003. 80с.
3. С.Ю.Булыгин, Л.Ф.Демидов, В.А.Доронин, А.С.Заришняк, Я.В.Пащенко, Ю.Е. Туровский, А.И.Фатеев, М.М.Яковенко, А.И.Кордин. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Днепропетровськ, “Січ”, 2007.
4. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во “Мир“, Москва, 1966. 411ст.
5. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во “Мир“, Москва, 1965. 214ст.
6. К.И Попов, Н.Д.Митрофанова, Л.А. Макаревич. Науч.тр.ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ. 1990. №52, ст.74-76.

ზოგიერთი მიკროელემენტის და ნიტრილოტრიამარმჟავას შემცველი ხელატები

სპარტაკ უროტაძე, ნანა ჯორჯოლიანი, იამჯე ბეშკენაძე, მაია გოგალაძე, თამარ საყვარელიძე,
ლია გოგუა

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რაზიუმე

სინთეზირებულია მიკროელემენტების (Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu,) შემცველი ხელატური ტიპის ნაერთები ნიტრილოტრიამარმჟავასთან (H_3NTA). მიკროელემენტური ანალიზის საფუძველზე დადგენილია ხელატების ბრუტო ფორმულები. შესწავლილია მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება (თვისობრივი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში, ლღობის ტემპერატურა). ნაერთების იწ შთანთქმის სპექტრების კვლევის საფუძველზე დადგენილია ხუთწევრა მეტალოციკლების წარმოქმნა და მეტალ-ლიგანდის ბმის ხასიათი. გამოთქმულია მოსაზრება მათი სავარაუდო აღნაგობის შესახებ.

SOME MICROELEMENTS- AND NITRILOTRIACETIC ACID CONTAINING CHELATES

Spartak Urotadze, Nana Zhorzholiani, Jamze Beshkenadze, Maya Gogaladze, Tamar Sakvarelidze,
Lia Gogua

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Chelate type compounds containing microelements (Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu) have been synthesized with nitrilotriacetic acid (H_3NTA). Gross formulas of chelates have been defined on the base of microelement analysis. Some physical and chemical properties (qualitative solubility in various solvents, melting temperature) have been investigated; formation of five-term metalocycles and character of metal-ligand bond – have been determined by IR absorption spectral study. The opinion has also been offered on the supposed structure of the synthesized compounds.

ბროწეულის კურკის ზეთის ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით

მზია ვაჩიშვილი, რუსუდან დეკლარიანი, მზია ციცავი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ბროწეული (*Punicagranatum L*) ერთ-ერთი ყველაზე ძველი საკვები ხილია და მიეკუთვნება *Punicacea*-ს ოჯახს. იგი ძირითადად გავრცელებულია ხმელთაშუა ზღვის არეალში და მის აღმოსავლეთით. საქართველოში ბროწეული გაშენებულია უმთავრესად კახეთში, ქართლში, იმერეთსა და აჭარაში. ნარგავობის საერთო ფართობია 400,17 ჰა. გვხვდება ბროწეულის შემდეგი ჯიშები: ვარდისფერი გულოშა, სალავათური, ყირმიზი-ყაბუხი, შაჰ-ნარი.

საკვებად გამოსაყენებელი ნაწილი ნაყოფის მასის 52%-ს შეადგენს, აქედან 78% წვენი, ხოლო 22% – კურკა. ბროწეულის კურკა შეიცავს საკმაოდ დიდი რაოდენობით ზეთს. მაგ., ზოგიერთ ირანულ ჯიშში ჯამური ლიპიდური შემცველობა მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით 66-193 გრამია 1 კგ-ში.

კურკა ბროწეულის წვენის წარმოების ნარჩენია და შეიცავს ვიტამინ E-ს, სტეროლს და 9c11z, 13c ოქტადეკატრიან მჟავას. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რომ ამ ზეთს აქვს ბიოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრი, როგორცაა ანტიოქსიდანტური და ანტიკანცეროგენული, ანტიაგიოგენური აქტივობა და იმუნომოდულატორული თვისება. ბროწეულის ზეთი მაღალი ხარისხის ზეთია, რომელიც სასარგებლოა ჯანმრთელობისათვის. ბროწეულის კურკის ზეთი მოყვითალო ფერისაა, სასიამოვნო სუნით. იმ ექვს მცენარეს შორის, რომელიც შეიცავს შეუღლებულ ცხიმოვან მჟავებს, ეს ნივთიერებები არ არის არც ერთ სხვა ადვილად მოსაპოვებელ მცენარის ზეთში, გარდა ბროწეულისა. შეუღლებული ცხიმოვანი მჟავები იმით არის მნიშვნელოვანი, რომ ისინი ახდენენ ეიკოსალონების მეტაბოლიზმის ინჰიბირებას, პროსტაგლანდინების სინთეზს არაქილონის მჟავადან, რაც მათ ხდის ანთების საწინააღმდეგო მნიშვნელოვან ბუნებრივ საშუალებად.

ბროწეულის კურკის ზეთი გამოიყენება პარფიუმერიასა და კოსმეტიკაში. ის არის შესანიშნავი დამატენიანებელი და მკვებავი საშუალება, გამოიყენება კანის მოსავლელად როგორც ასაკოვანი, ისე მოწიფული მშრალი, დახეთქილი, გაღიზიანებული და გარუჯული კანისთვის. ეს ზეთი გამოიყენება აგრეთვე დამწვრობის, ეგზემის, ფსორიაზის დროს.

ბროწეულის კურკის ზეთი:

- ახდენს კანის სტიმულაციას და აღდგენას;
- კანს ანიჭებს სასიამოვნო ფერს;
- იცავს კანს თავისუფალი რადიკალებისაგან;
- ეხმარება კოლაგენის გამოყოფას;
- კანს იცავს უკუჩვენებებისაგან მზით დამწვრობის დროს.

საკვლევად შერჩეული იქნა საქართველოში გავრცელებული ბროწეულის ჯიშ „ვარდისფერი გულოშა“. წვენის გამოწურვის შემდეგ დარჩენილი კურკა გაირეცხა და გაშრა 60°C-ზე. ზეთის ექსტრაგირებას ვახდენთ როგორც ორგანული გამხსნელებით (ჰექსანი, პეტროლეინის ეთერი) სოქსლეტის აპარატში, ასევე სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაქციის (სფე) მეთოდით. შეირჩა სფე-ს ოპტიმალური პირობები.

ჰექსანითა და პეტროლეინის ეთერით ზეთის ექსტრაქციის დროს გამოსავალი ერთნაირია (12,5%), სფე-ს შემთხვევაში პირობების მიხედვით მერყეობს 8%-დან 11,5%-მდე.

ცხრილი 1. სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის პირობები და გამოსავალი

| ნიმუშის მასა, (გ) | P (ატმ) | t (°C) | სტატიკური/ დინამიური დრო | ნაკადის სიჩქარე | გამოსავალი, % |
|----------------------|------------|-----------|-----------------------------|--------------------|------------------|
| 40 | 110 | 50 | 30წთ/2სთ | 2მლ/წთ | 8,2% |
| 30 | 200 | 60 | 30წთ/2სთ | 2მლ/წთ | 9,4% |
| 30 | 250 | 60 | 30წთ/2სთ | 2მლ/წთ | 11% |
| 40 | 250 | 70 | 15წთ/2სთ | 2მლ/წთ | 10,3% |
| 30 | 250 | 70 | 15წთ/2სთ | 2მლ/წთ | 11,5% |

როგორც ცხრილი 1-დან ჩანს, ბროწეულის კურკის ზეთის სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის ოპტიმალური პირობებია: ნიმუშის მასა – 30გ, ტემპერატურა – 60°C, სტატიკური ექსტრაქციის დრო – 30 სთ, დინამიური – 2 სთ, ნაკადის სიჩქარე – 2 მლ/წთ.

ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების ანალიზის შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. ბროწეულის კურკის ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

| ნიმუში № | n_d^{20} | d_4^{20} | pH | იოდის რიცხვი | მჟავური რიცხვი | შესაპვნის რიცხვი |
|----------|------------|------------|-----|-----------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 1,3641 | 0,923 | 5,8 | 181,89 | 2 | 214,6 |

ექსპერიმენტული ნაწილი

საკონტროლო ექსტრაქცია: 30 გრამი ბროწეულის დაფქვილი კურკა თავსდება სოქსლეთის აპარატში, ემატება 250 მლ ჰექსანი და ხდება მისი ექსტრაქცია. ექსტრაქციის ხანგრძლივობა 9 სთ-ია. მიღებულ იქნა 3,75გ ზეთი (გამოსავალი 12,5 %).

სუპერკრიტიკული ექსტრაქცია: 30 გ გამშრალი ბროწეულის კურკა იფქვება საფქვავეში 15 წამიანი ინტერვალებით ნედლეულის გადახურების თავიდან აცილების მიზნით. დაფქვილი კურკა თავსდება სფე-ს დანადგარის ავტოკლავში. ბალონიდან გამოსული CO₂ ცივდება მაცივარში ნახევარი საათის განმავლობაში, რის შემდეგაც ირთება მაღალი წნევის ტუმბო. სასურველი წნევის (150 ატმ) დამყარების შემდეგ იხსნება რეაქტორში შემავალი სარქველი. რეაქტორში მოცემული წნევა შენარჩუნებულია ექსტრაქციის სტატიკური დროის გასვლამდე, რის შემდეგაც ხდება წნევის რეგულირება დინამიური ექსტრაქციის პროცესისთვის (150-250 ატმ), იხსნება გამომავალი სარქველი და ხდება ზეთის შეგროვება მიმღებში (გამოსავალი – 11%).

გარდატეხის მაჩვენებელი: ცენტრიფუგირებამდე – 1,331, ხოლო ცენტრიფუგირების შემდეგ 1,364.

მჟავური რიცხვი: 0,3გ ზეთს დაემატა 15 მლ C₂H₅OH. გაითიტრა 0,1N კალიუმის ტუტის სპირტხსნარით. გატიტრრაზე დაიხარჯა 0,2მლ ტუტე, ხოლო საკონტროლო ნიმუშზე – 0,1მლ.

$$\text{მჟავური რიცხვი} = (0,2 - 0,1) \cdot 0,11 \cdot 56,1 / 0,3 = 2$$

შესაპვნის რიცხვი: 2გრ ბროწეულის ზეთს დაემატა 68,1 მლ 0,11N KOH/C₂H₅OH. იდულა 1 სთ და გაითიტრა 0,5N HCl-ით. დაიხარჯა – 2,7მლ, ხოლო საკონტროლო ნიმუშის გატიტრრაზე – 18 მლ. 0,5 N HCl.

$$\text{შესაპვნის რიცხვი} = 56,1 \cdot 0,5 \cdot (18 - 2,7) / 2 = 214,6.$$

იოდის რიცხვის დადგენა კაუფმანის მეთოდით: 0,3გ ზეთს დაემატა 20მლ ქლოროფორმი, 15-20წთ მოთავსდა მაგნიტურ სარეველაზე, შემდეგ გაცივდა 5°C -მდე და დაემატა 13 მლ 0,1N ბრომიანი ხსნარი (ყინულოვანი ძმარმჟავა) ხსნარის გაყვითლებამდე. ნიმუში დაიდგა სიბნელეში

5 წთ, დაემატა 10 მლ 10% KI ხსნარი და სახამებელი. გაიტიტრა 0,1N Na₂S₂O₃-ით. გაიტიტრაზე დაიხარჯა – 3,5 მლ, საკონტროლო ნიმუშზე – 25 მლ.
 იოდის რიცხვი = $(25-3,5) \cdot 0,2 \cdot 12,69 / 0,3 = 181,89$.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Hajar Abbasi, Karamatollah Rezaei and Ladan Rashidi*. Extraction of Essential Oils from the Seeds of Pomegranate Using Organic Solvents and Supercritical CO₂. Journal of the American oil chemists' society. Volume 85 number 1/January 2008 p. 83-89
2. *Hajar Abbasi, Karamatollah Rezaei, Zahra Emamdjomeh, Seyyed M. Ebrahimzadeh Mousavi*. Effect of various extraction conditions on the phenolic contents of pomegranate seed oil. european Journal of lipid science and technology. volume 110 Issue 7. p.668
3. *Guangmin Liu, Xiang Xu*. Supercritical CO₂ extraction optimization of pomegranate seed oil using response surface methodology. Qinfeng Hao and Janxiang Gao. Food science and technology. Volume 42. Issue 9, november 2009. p.1491-1495.

EXTRACTION OF POMEGRANATE SEED OIL BY USING SUPERCRITICAL CO₂

Mzia Vacheishvili, Rusudan Devdariani, Mzia Tsitsagi
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

S U M M A R Y

Pomegranate seeds are byproducts of the pomegranate juice industry. Because of the presense of large amounts of certain pharmaceutical and nutraceutical components in the seeds, a proper extraction method to obtain these components is highly demanded in the food industry. In this study, pomegranate seed oil of the “Vardisperi gulosha” variety were extracted using two extraction methods: soxlet and supercritical fluid extraction (SFF) using CO₂. Optimal conditions (pressure, temperature, extraction time and flow rate) have been established.

ЭКСТРАКЦИЯ МАСЛА ГРАНАТОВЫХ КОСТОЧЕК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУПЕРКРИТИЧЕСКОГО СО₂

М.Л.Вачеишвили, Р.Р.Девдариани, М.В.Цицаги
 Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

Р Е З Ю М Е

Гранатовые косточки являются вторичным продуктом производства гранатового сока. В связи с большим содержанием определенных фармацевтических и пищевых компонентов, удобный метод экстракции высоко востребован в пищевой промышленности. В этом исследовании масло гранатовых косточек сорта «Вардиспери гулоша» извлекается с использованием двух методов экстракции: соклет и экстракция суперкритическими флюидами (СФЭ) с использованием СО₂. Были установлены оптимальные условия (давление, температура, время экстракции и скорость потока).

საყოფაცხოვრებო-სამეურნეო ჩამდინარე წყლის გაფხენდა უპროსომის ამთოდით

ლეილა გვერდწითელი, ნინო რუხაძე, ნოდარ ჩაჩუა, თამარ პაპიაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

სამრეწველო და საყოფაცხოვრებო-სამეურნეო ჩამდინარე წყლები შეიცავენ ხსნად და უხსნად ნივთიერებათა შეწონილ ნაწილაკებს. ისინი წყალთან წარმოქმნიან დისპერსიულ სისტემას. წყლის ხარისხზე, მის ქიმიურ-ბიოლოგიურ მდგომარეობაზე, ჰიდრობიონტებზე განსაკუთრებით ზეგავლენას ახდენს ქლორმემცველი, ორგანული, ბიოლოგიურად მდგრადი ნივთიერებები (ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები (ზ.ა.ნ.), პესტიციდები, მათი დაშლის პროდუქტები და სხვ.). უნარჩენო ტექნოლოგიის განვითარების ერთ-ერთი ძირითადი მიმართულებაა ჩამდინარე წყლების გაფხენდის არსებული და პერსპექტიული მეთოდების ბაზაზე წყალბრუნვის ციკლების შემუშავება [1].

ჩატარდა ქიმიურად დამუშავების უბნის, მექანიკური სამრეცხაოს, ეკიპირებისა და ვაგონების გარედან რეცხვის სადგურის ეკოლოგიური ექსპერტიზა, რომელიც მდებარეობს ქ.თბილისის სავაგონო უბნის ტერიტორიაზე [2]. საწარმოს წყალმომარაგების წყაროს წარმოადგენს ქალაქის წყალსადენი. მექანიკური სამრეცხაო აღჭურვილია ოთხი სარეცხი და ოთხი საშრობ-საუთოვებელი მანქანით. ამ უბანზე მიმდინარეობს თეთრეულის, ტანსაცმლის, ფარდაგების, სხვადასხვა ნივთის რეცხვა, შრობა, შეკეთება, დაუთობა და დაკომპლექტება.

ქიმიური დამუშავების უბანი აღჭურვილია ქიმწმენდი აპარატით, სადაც ქიმიური წმენდა უტარდება თეთრეულს, ტანსაცმელს, ზამთრისა და ზაფხულის საბნებს, ხალიჩებს, ფარდაგებს და სხვადასხვა ნივთს. ეკიპირების საამქროში მიმდინარეობს ვაგონების შიგნიდან რეცხვა სარეცხი საშუალებების გარეშე და ჩაედინება კანალიზაციაში. ვაგონების გარედან რეცხვის სადგურში დამონტაჟებულია მექანიკური რეცხვის ორი უბანი. აქედან I უბანი გათვალისწინებულია ვაგონების გასარეცხად სარეცხი საშუალებებით, ხოლო II უბანში კი ვაგონები ირეცხება სუფთა წყლით. ორივე უბანზე რეცხვა ხდება ჯაგარისებით. თითოეულ უბანზე არის წყლის ორ-ორი 20-20 ტონიანი საცავი. აქვე დამონტაჟებულია მარტივი ტიპის ჰორიზონტალური სალექარი, რომელიც გათვალისწინებულია ნარეცხი წყლის მხოლოდ შეწონილი ნაწილაკებისაგან გასაწმენდად, შემდეგ კი ჩაედინება კანალიზაციაში.

მექანიკურ სამრეცხაოში და ქიმიური დამუშავების საწარმოში იყენებენ სხვადასხვა ქიმიური რეაგენტებს მომსახურე პერსონალის ტანსაცმლის, ფარდაგების, თეთრეულისა და ტექნიკური ქსოვილების გასარეცხად და დასამუშავებლად.

ქიმიური რეაგენტების მატერიალური ბალანსი მოცემულია 1-ლ, მე-2 და მე-3 ცხრილში. სავაგონო უბანში მიიღება 221800 მ³/წ ჩამდინარე წყალი. აქედან მექანიკური სამრეცხაოდან და ქიმიური დამუშავების საწარმოდან მიღებული ჩამდინარე წყლის რაოდენობაა 5136,7 მ³/წ, ხოლო ვაგონების რეცხვის სადგურში წარმოქმნილი ჩამდინარე წყლის რაოდენობა 216663,3 მ³/წ. ჩამდინარე წყალი შეიცავს 67,6 ტ/წ ზ.ა.ნ., 0,105 ტ/წ – შეწონილ ნაწილაკებს და 90,490 ტ/წ – ორგანულ ნივთიერებებს (ცხრილი 4, 5).

ცხრილი 1. მექანიკური სამრეცხაოში გამოყენებული სარეცხი საშუალებების მატერიალური ბალანსი

| გამრეცხი საშუალება | 1 ტ. თეთრეულის გასარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ | 1152 ტ. თეთრეულის გასარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ |
|-------------------------------------|---|--|
| სარეცხი ფხვნილი | 42 | 48384 |
| კალციირებული სოდა | 15 | 17280 |
| 30%-იანი წყალბადის ზეჟანგი | 4 ლ | 4608 |
| ან ნატრიუმის ჰიპოქლორიდი სახამებელი | 18 | 2070 |

ცხრილი 2. ქიმიური დაბუნებისას გამოყენებული საშუალებების მატერიალური ბალანსი

| გამრეცხი საშუალება | 1 კგ. გასაწმენდი ნივთისათვის საჭირო სარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ | 29160 კგ. ნივთის გასაწმენდად საჭირო სარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ |
|----------------------------------|--|--|
| ტრიქლორეთილენი ან პერქლორეთილენი | 0,1 | 9216 |
| წყალი | 0,05 მ ³ | 4608 მ ³ |
| ორთქლი | 1,5 | 138240 |

ცხრილი 3. ვაგონების გარედან რეცხვის სადგურში გამოყენებული სარეცხი საშუალებების მატერიალური ბალანსი

| გამრეცხი საშუალება | 1 ვაგონის გასარეცხად საჭირო სარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ | 4800 ვაგონი/წელ. გასარეცხად საჭირო სარეცხი საშუალებების რაოდენობა, კგ |
|--------------------|--|---|
| სარეცხი ფხვნილი | 4 | 19200 |
| სულფანოლ 65-3 | 2,5 | 12000 |
| აზოლატი | 4 | 19200 |
| მჟაუნმჟავა | 4 | 19200 |
| პროგრესი „გო“ | 5 | 24000 |
| წყალი ცივი | 1 მ ³ | 4800 მ ³ |
| წყალი ცხელი | 0,1 მ ³ | 480 მ ³ |

ცხრილი 4. მექანიკური სამრეცხაოდან და ქიმიური დაბუნების უბნიდან მიღებული ჩამდინარე წყლის დახასიათება

| ჩამდინარე წყლის წარმომქმნელი წყარო | ჩამდინარე წყლის შედგენილობის და თვისების მაჩვენებლები | გამაჭუჭყიანებელი ნივთიერების რაოდენობა | | გამაჭუჭყიანებელი ნივთიერების კონცენტრაცია გრ/ლ | მავნე ნივთიერების ზ.დ.კ. მგ/ლ [3] |
|--|---|--|---------|--|-----------------------------------|
| | | გრ/სთ | ტ/წ | | |
| ქიმიური დაბუნების უბანი pH= 6,7-7,1 | ზ.ან. | 10503,47 | 48,4 | 9,42 | 0,5 |
| | ორგანული ნაერთი | 3449,22 | 15,89 | 1,78 | 0,5 |
| | შეწ. ნივთიერება | 4,78 | 0,02203 | 0,0043 | 0,75 |

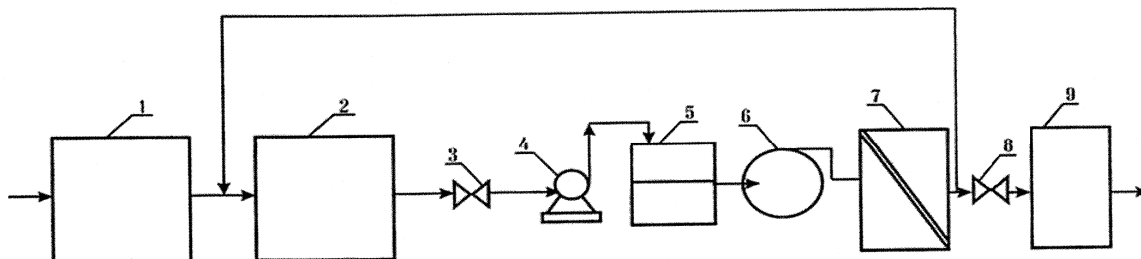
ცხრილი 5. ვაგონგამრეცხი საამქროდან მიღებული ჩამდინარე წყლის დახასიათება

| ჩამდინარე წყლის წარმომქმნელი წყარო | ჩამდინარე წყლის შედგენილობის და თვისების მაჩვენებლები | გამაჭუჭყიანებელი ნივთიერების რაოდენობა, | | გამაჭუჭყიანებელი ნივთიერების კონცენტრაცია, გრ/ლ | მავნე ნივთიერების ზ.დ.კ. მგ/ლ [3] |
|--------------------------------------|---|---|---------|---|-----------------------------------|
| | | გრ/სთ | ტ/წ | | |
| ვაგონგამრეცხი სადგური pH= 6,8-7,1 | ზ.ან. | 4166,67 | 19,2 | 0,0886 | 0,5 |
| | შეწ. ნივთიერება | 17879 | 0,08293 | 0,00038 | 0,5 |
| | ორგანული ნაერთი | 16189,24 | 74,600 | 0,3441 | 0,75 |

განსაზღვრული იქნა ჩამდინარე წყალში შეწონილი ნივთიერებების ზღვრულად ჩასაშვები სიდიდე, რომელიც ტოლია 1679,1 მგ/ლ, შეწონილი ნაწილაკების მიხედვით გაწმენდის ხარისხი, რომელიც შეადგენს ~99%. ასევე განსაზღვრულია ჩამდინარე წყლებით გამოწვეული გარემოზე მიღებული ეკონომიური ზარალი, რომელიც შეადგენს 131200 ლ/წ [4].

დამუშავებული და შედგენილი იქნა ჩამდინარე წყლის სრული გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემა უკუოსმოსის მეთოდის გამოყენებით (ნახ. 1):

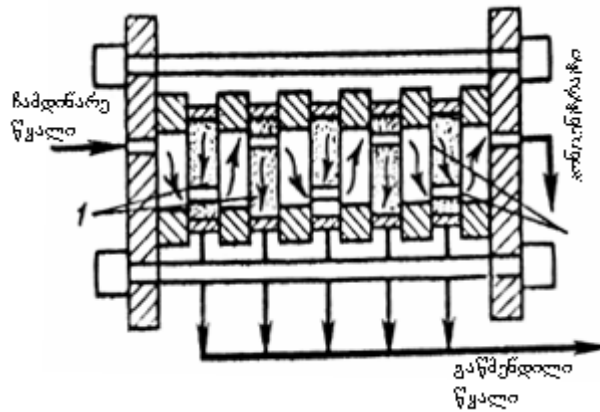
ჩამდინარე წყალი შეწონილი ნაწილაკებისაგან გასაწმენდად გაივლის საცერს (1). არჩეული იქნა დოლური ტიპის საცერი, რომლის ნახვრეტების ზომაა 0,5-1 მმ-მდე. დოლის ბრუნვით ჩამდინარე წყალი იწმინდება შეწონილი ნაწილაკებისაგან, რომელიც ილექება დოლის შიგა ან გარე მხარეს, იმის მიხედვით ჩამდინარე წყალი დოლს შიგა თუ გარე მხარიდან მიეწოდება.



ნახ. 1. ჩამდინარე წყლის სრული გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემა: 1. საცერი; 2. შემკრები; 3. ჩამკეტი; 4. ტუმბო; 5. დოზატორი; 6. კოლექტორი; 7. უკუოსმოსის აპარატის უჯრედი; 8 – ჩამკეტი; 9. შემკრები

შეწონილი ნაწილაკების შეკავებული მასის მოცილება დოლისაგან ხდება მოცილება დოლისაგან ხდება მშრალად – მოძრავი ჯაგრისით, ან სველი მეთოდით – წყლით. შემდეგ ჩამდინარე წყალი შედის (2) შემკრებში და (4) ტუმბოს საშუალებით გადადის (5) დოზატორში. აქედან გადადის (6) მაღალი წნევის კოლექტორში, სადაც წნევა შენარჩუნებულია 70-80 ატმოსფერომდე. წნევის გადიდებით იწყებს მუშაობას საკონტაქტო მანომეტრი და ჰიდროაკუმულატორი, რომელიც უზრუნველყოფს (4) ტუმბოს ნორმალურ მუშაობას. (6) კოლექტორიდან ჩამდინარე წყალი შედის უკუოსმოსის აპარატის (7) უჯრედში, სადაც დამაგრებულია ბრტყელი აცეტილცელულოზის მემბრანა. მემბრანის ზედაპირზე არსებული მაღალი წნევა უზრუნველყოფს ჩამდინარე წყლის გაწმენდას, მემბრანის გავლით ზ.ა.ნ და ორგანული ნივთიერებები შეკავდებიან მემბრანის ზედაპირზე, ხოლო ჩამდინარე წყალი (8) დროსელური ვენტის გავლით შედის (1) შემკრებში და კვლავ გაივლის უკუოსმოსით გაწმენდის ციკლს. საბოლოოდ გაწმენდილი წყალი გროვდება (9) შემკრებში და კვლავ გამოიყენება წარმოებაში.

უკუოსმოსით ხდება 0,0001-0,001 მკმ ზომის ნაწილაკების შეკავება. მრავალკამერიან ფილტრ-წნეხის უკუოსმოსის აპარატში მემბრანები განლაგებულია 0,5-5 მმ მანძილზე ერთმანეთისაგან დაცილებული ბრტყელი, ფორიანი, დრენაჟული ფირფიტების ორივე მხარეზე. ასეთ აპარატებში გამფილტრავი ელემენტები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ორ პანელს შორის ჭანჭიკებით. ჩამდინარე წყალი თანმიმდევრობით გაივლის ყველა ელემენტს (მემბრანას), კონცენტრირდება და გამოდის აპარატიდან. მემბრანაში გატარებული ფილტრავი (გაწმენდილი წყალი) გადის დრენაჟული ფენიდან. აცეტილცელულოზის მემბრანებს გააჩნიათ ანიზოტროპული სტრუქტურა. 0,25 მკმ-მდე სისქის მემბრანის ზედა აქტიურ ფენაზე წარმოებს დაყოფა, ხოლო ქვედა მსხვილმარცვლიანი ფენა (100-200 მკმ) განაპირობებს მემბრანის მექანიკურ სიმტკიცეს. აცეტილცელულოზის მემბრანები მდგრადნი არიან 1-8 მპა წნევაზე, 0-30°C ტემპერატურაზე, pH=3-8. მემბრანების ჯამური ფართი იცვლება 60-300 მ²/მ³ [1, 5]. დადგენილია მემბრანის საშუალო ფართი, რომელიც შეადგენს 85 მ², წარმადობა – 0,4-0,5 მ³/სთ, გაფილტვრის დროს – 8 სთ, გაწმენდის ხარისხი კი 98%-ია.



ნახ. 2. ფილტრ-წნეხის ტიპის უკუოსმოსის აპარატი. 1. ფორიანი ფირფიტები; 2. მემბრანები

ჩვენს მიერ შემოთავაზებული უკუოსმოსის გაწმენდის მეთოდით სავსებით შესაძლებელია საწარმოში შეიქმნას წყალბრუნვითი სისტემა უნარჩენო ტექნოლოგიის დანერგვით. სუფთა წყალზე მოთხოვნილება შემცირდება, რადგან მოხდება მრავალჯერადი გამოყენება და მნიშვნელოვნად შემცირდება ასევე კაპიტალური და ექსპლოატაციური დანახარჯები.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Москва, «Химия», 1989, с. 183-196, 272-278, 512 с.
2. ГОСТ 17.0.04-90. Экологический паспорт промышленного предприятия. Основные положения, 65 с.
3. წყლის ტექნიკური რეგლამენტი, საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის მინისტრის 17.12.2007 წლის № 349/ნ ბრძანება, 124 გვ.
4. ნ. ჩხუბიანიშვილი, ლ. გვერდწითელი. გარემოს დაცვა სამრეწველო გაჭურჭვიანებისაგან. მეთოდური მითითება. თბილისი, სტუ. 2006, 56 გვ.
5. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасностью. Калуга, Изд. Н. Бочкаровой. 2000, 368 с.

METHOD OF REVERSE OSMOSE OF REFINEMENT OF ECONOMICAL SEWAGE

Leila Gverdtsiteli, Nino Rukhadze, Nodar Chachua, Tamar Papiashvili
Georgian Technical University

SUMMARY

The components of sewage of dry-cleaning, leundry and mechanical washing shop the carriage of district of city Tbilisi were investigated. The scheme of technological process of refinement of sewage was elaborated by means of method of reverse osmose.

ОЧИСТКИ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Л.В.Гвердцители, Н.Р.Рухадзе, Н.Л.Чачуа, Т.В.Папиашвили
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Изучено содержание сточных вод отделения химической обработки, механической промывки и прачечной вагонного участка г. Тбилиси. Отработана схема очистки технологического процесса сточных вод с применением метода обратного осмоса.

ბენზინგასამართი საღებურიდან მავნე ნივთიერებათა გაფრქვევის ანალიზი

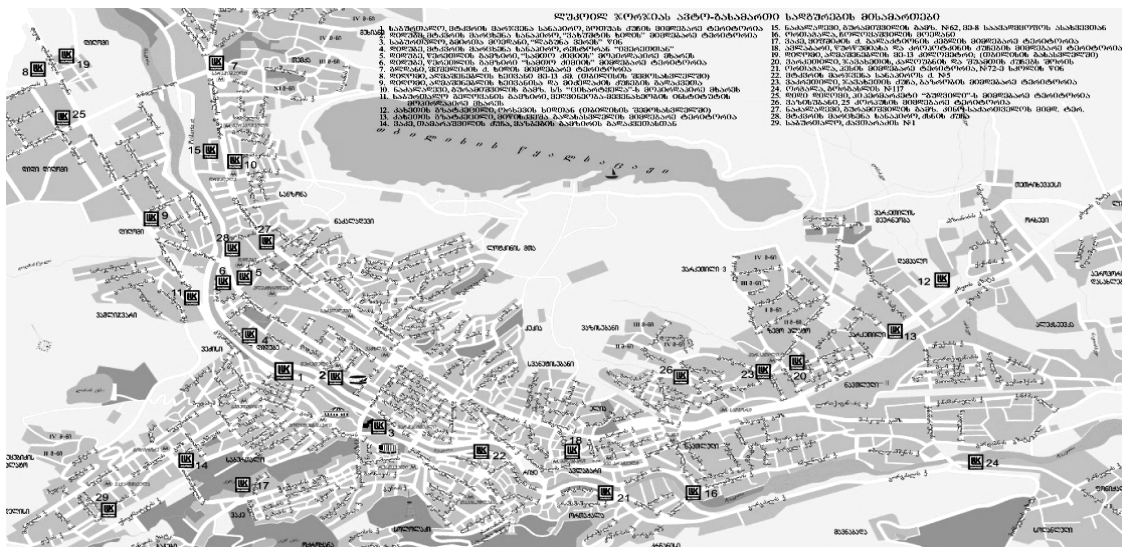
ლეილა გვერდწითელი, დიმიტრი ერისთავი, ნინო მდინარაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

განსაზღვრულია ბენზინგასამართი საღებურის დამაბინძურებელი წყაროდან ნავთობური ნახშირწყალბადების გაფრქვევათა ემისიები და მიწისპირა მაქსიმალური კონცენტრაციები.

ქ. თბილისში, ისევე როგორც საქართველოს სხვა მსხვილ ინდუსტრიულ ცენტრებში სხვადასხვა პერიოდში ფუნქციონირებდა ატმოსფეროს დაბინძურებაზე დაკვირვების ქსელის საგუშაგოები, სადაც წარმოებდა მავნე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ყოველდღიური სამჯერადი გაზომვა. უკანასკნელ წლებში მნიშვნელოვნად შეიზღუდა სრულყოფილი დაკვირვებების წარმოების შესაძლებლობა. ამასთან აღსანიშნავია ისიც, რომ ბოლო პერიოდში შემცირდა სამრეწველო ობიექტების ზეგავლენა გარემოს ობიექტებზე და არსებული მდგომარეობის ამსახველ მახასიათებელთა მნიშვნელობებიც. მიუხედავად ამისა ტრანსპორტის, ბენზინგასამართი საღებურებისა და ნავთობსაღებურების რაოდენობის მკვეთრი ზრდა, განსაკუთრებით დედაქალაქში ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურების პრობლემას სულ უფრო და უფრო აქტუალურს ხდის [1].

ქ. თბილისში ფუნქციონირებს 150 ბენზინგასამართი საღებური. აქედან ეკოჯორჯია – 15; რომპეტროლი – 15; ვისოლი – 30-მდე, ლუკოილი – 30 ბენზინგასამართი საღებურები („სოკარი“, ოილ-77“, „მაგნატი“, „ვერაზია“ და სხვა) – 60 [2].



სურათი 1. ქ. თბილისში შ.პ.ს. ლუკოილის ბენზინგასამართი საღებურის რუკა

ბენზინგასამართი საღებურის ფუნქციონირებისას შესაძლოა მოხდეს მავნე ზემოქმედება ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოს ცალკეულ კომპონენტებზე: ატმოსფერულ ჰაერზე, წყლის ობიექტებზე, ნიადაგზე და კლიმატზე.

ცნობილია, რომ 2008 წელს საქართველოში აზერბაიჯანიდან, თურქმენეთიდან და ევროპიდან განხორციელდა საწვავის იმპორტი 406413677 ტ. ოდენობით, ხოლო 2009 წელს საწვავის იმპორტმა ჩვენს ქვეყანაში მიაღწია 747811351 ტ-ს [3].

ბენზინგასამართი საღებურების მნიშვნელოვანი რაოდენობა გავლენას ახდენს თბილისის ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებაზე და ფონურ კონცენტრაციაზე. ბენზინგასამართი საღებურის

ფუნქციონირებისას ძირითადად განსახილველია ატმოსფერული ჰაერის მავნე ნივთიერებებით დაბინძურება, ამიტომ გამოკვლეულ იქნა ერთ-ერთი ბენზინგასამართი სადგურის გარემოზე ზემოქმედება [4].

განსახილველი ბენზინგასამართი სადგურის საქმიანობის მიზანია მაღალი ხარისხის ბენზინის, დიზელის საწვავის მიღება, შენახვა და მისი რეალიზაცია. დაგეგმილია დღეში 9000 ლ ავტობენზინის რეალიზაცია, რაც წელიწადში შეადგენს 3000 მ³-ს (2200 ტ/წ). ასევე წელიწადში დაგეგმილია 370 მ³ (290 ტ) მოცულობის დიზელის საწვავის რეალიზაცია.

საწარმო საქმიანობისათვის საჭირო მოწყობილობა-დანადგარების დასაყენებლად იყენებს 4270 მ² მიწის ნაკვეთს, საიდანაც 3270 მ² ფართი რეზერვუარების პარკის ჩათვლით არის ასფალტირებული.

ბენზინგასამართი სადგურის მოედანზე გათვალისწინებულია ოთხი ნავთობპროდუქტების გასაცემი სვეტი, რომლებსაც ესაზღვრება საოპერატორო, სატრანსფორმატორო ქვესადგური, დიზელ-გენერატორი, სახანძრო რეზერვუარები, ნავთობპროდუქტების მიწისქვეშა რეზერვუარის პარკი და გამწმენდი ნაკვობა.

საწარმოს ნორმალური ფუნქციონირებისათვის გათვალისწინებულია ხუთი მიწისქვეშა რეზერვუარი, რომელთაგან ოთხი რეზერვუარი განკუთვნილია ავტობენზინისათვის, ხოლო ერთი რეზერვუარი კი დიზელის საწვავისათვის. რეზერვუარის „სასუნთქი სარქველების“ სიმაღლე $h=6.0$ მ და დიამეტრი 0.05 მ. რეზერვუარები დაფარულია ანტიკოროზიული ნივთიერებებით. ბენზინის და დიზელის საწვავის გასაცემი თითოეული სვეტი აღჭურვილია 8 პისტოლეტით, ოთხი ტუმბოთი.

ბენზინგასამართი სადგურის საქმიანობისას ატმოსფერულ ჰაერში მავნე ნივთიერებები გაიფრქვევა:

- რეზერვუარებიდან, ნავთობპროდუქტების მიღებისა და შენახვის დროს;
- ავტომანქანების ბაკებიდან, მათში ნავთობპროდუქტების ჩასხმის დროს;
- ნავთობპროდუქტების დაღვრისას;
- გამწმენდი მოწყობილობებიდან;
- დიზელ-გენერატორიდან.

თითოეული მოწყობილობიდან გამოიყოფა შემდეგი ძირითადი დამაბინძურებელი ნივთიერებები: ნაჯერი და უჯერი ნახშირწყალბადები, ასევე არომატული ნივთიერებები - ბენზოლი, ტოლუოლი, ეთილბენზოლი და ქსილოლი, რომელთა ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაციები და გაფრქვევის სიმძლავრეები მოცემულია ცხრილში 1 [5, 6].

განსაზღვრულია ნახშირწყალბადების მაქსიმალური მიწისპირა კონცენტრაციები და ფარდობითი კონცენტრაციები ზღკ-ს მიმართ სამუშაო ზონაში, სანიტარულ-დამცავი ზონის საზღვარზე (50მ) და მოსახლეობაში. მათი მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილებში 2 და 3 და ნახაზზე 1 [5, 6].

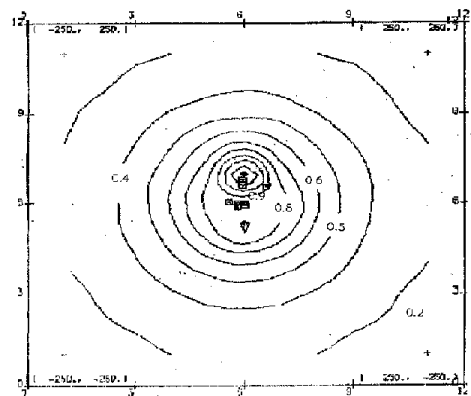
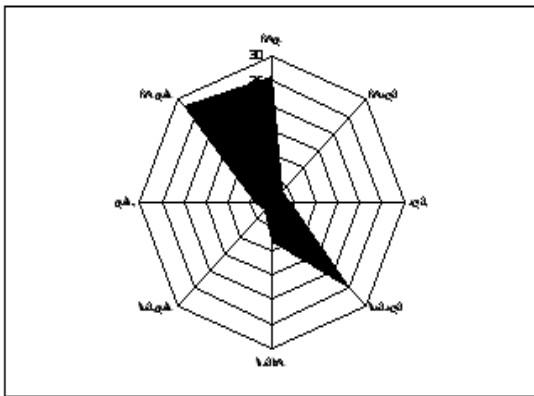
ქ. თბილისში გაბატონებული ჩრდილო-დასავლეთის ქარის მიმართულებით სამუშაო ზონაში 10, 20, 30, 40 და სანიტარულ-დამცავი ზონის საზღვარზე 50მ-ზე განსაზღვრულია მიწისპირა მაქსიმალური კონცენტრაციები. 10მ-ზე მაქსიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 0.8ზღკ-ს; 30მ-ზე – 0.6ზღკ-ს; 50მ-ზე – 0.5ზღკ-ს; 100მ-ზე 0.4ზღკ-ს; 200მ-ზე – 0.2ზღკ (მოსახლეობაში).

ცხრილი 1. მავნე ნივთიერებათა სახეობები და გაფრქვევის მნიშვნელობები

| მავნე ნივთიერების დასახელება | კოდი | ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია (ზ.დ.კ), მგ/მ ³ | | გაფრქვევის სიმძლავრე | | სამშრომლის კლასი |
|--|------|--|--------------------|----------------------|---------|------------------|
| | | მაქსიმალური ერთჯერადი | საშუალო დღე-ღამური | M, გრ/წმ | G, ტ/წლ | |
| ნახშირწყალბადები (ჯამურად) | 311 | 5 | 1.5 | 0.282227 | 3.748 | 4 |
| ნაჯერი ნახშირწყალბადები | 311 | 25 | 25 | 0.193603 | 3.302 | 4 |
| უჯერი ნახშირწყალბადები | 526 | 3 | 3 | 0.005222 | 0.089 | 3 |
| ბენზოლი C ₆ H ₆ | 602 | 0.1 | 0.1 | 0.004805 | 0.082 | 2 |
| ტოლუოლი C ₇ H ₈ | 621 | 0.6 | 0.6 | 0.004533 | 0.081 | 3 |
| ეთილბენზოლი | 627 | 0.02 | 0.02 | 0.000125 | 0.002 | 3 |
| ქსილოლი C ₈ H ₁₀ | 616 | 0.2 | 0.2 | 0.000606 | 0.011 | 3 |

ცხრილი 2. ნახშირწყალბადების (ჯამურად) გაფრქვევის პარამეტრები

| წყაროს კოდი | | | გაფრქვევის სიმაღლე (მ) | ღიაშუტრი, (მ) | ჰერ-აირნარევის პარამეტრები | | | კოორდინატები ძირითად სისტემაში | | | | | |
|-------------|-------------|----------|------------------------|---------------|---------------------------------|-----------------|--------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| N მონდნის | N საწყარმოს | N წყაროს | | | მოცულო-ბა, (მ ³ /წმ) | სიჩქარე, (მ/წმ) | ტემპ., (გრC) | წერტილოვანის; ხაზოვანის დასაწყისის; | | | | | |
| N მ | N ს | N წ | H | D | V1 | Wo | T | ფართობრივის L1 გვერდის შუა, (მ) | ფართობრივის L2 გვერდის შუა, (მ) | X1-ძირ | Y1-ძირ | X2-ძირ | Y2-ძირ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| 0 | 0 | +1 | 6.0 | 0.05 | 0.00333 | 1.70 | 26 | 0 | 0 | | | | |
| 0 | 0 | +2 | 6.0 | 0.05 | 0.00333 | 1.70 | 26 | 0 | -3 | | | | |
| 0 | 0 | +3 | 6.0 | 0.05 | 0.00333 | 1.70 | 26 | -10 | 0 | | | | |
| 0 | 0 | +4 | 6.0 | 0.05 | 0.00333 | 1.70 | 26 | -10 | -3 | | | | |
| 0 | 0 | +5 | 6.0 | 0.05 | 0.00333 | 1.70 | 26 | -10 | -6 | | | | |
| 0 | 0 | +6 | 0.5 | 2.00 | 0.94248 | 0.30 | 26 | 30 | 28 | | | | |
| 0 | 0 | +7 | 6.0 | 0.20 | 0.46181 | 14.70 | 90 | -20 | 2 | | | | |
| 0 | 0 | +8 | 2.5 | 0.10 | 0.00333 | 0.42 | 26 | -2 | 30 | | | | |
| 0 | 0 | +9 | 2.5 | 0.10 | 0.00333 | 0.42 | 26 | -2 | 40 | | | | |



ნახაზი 1. ნახშირწყალბადების (ჯამურად) ზღვ-ს მიმართ ფარდობითი კონცენტრაციების მნიშვნელობების გრაფიკულ ველი.

150 ბენზინგასამართი სადგურიდან გაფრქვევები და მაქსიმალური მიწისპირა კონცენტრაციები მნიშვნელოვნად მაღალია, რაც ზეგავლენას ახდენს ქ. თბილისის გარემოს ობიექტების დაბინძურების სპექტრზე და ფონურ კონცენტრაციებზე. ამიტომ აუცილებელია ბენზინგასამართი სადგურის რეზერვუარების სასუნთქ მილებზე დამონტაჟდეს ნახშირწყალბადების შემაკავებელი ფილტრები, რომელთა გაწმენდის ხარისხი შეადგენს 98.2%-ს. ფილტრის საპასპორტო მონაცემებია: დასახელება - „ფბ-50“, ქარხნული ნომერი - №662, ს.ს. „ფილტრი“, ჰიგიენური სერთიფიკატი №77.01.30. 364. პ. 09485.04.2

ბენზინგასამართი სადგურების უმრავლესობაზე დაყენებულია ფილტრები. მათ აქვთ მუშაობის განსაზღვრული ხანგრძლივობა, რომლის შეცვლაზე და ახალი ფილტრის დაყენებაზეც უნდა ტარდებოდეს სისტემატიური კონტროლი.

ფილტრის ფუნქციონირებისას ცალკეული დამაბინძურებელი წყაროდან გაფრქვევები მცირდება, მიწისპირა მაქსიმალური კონცენტრაციები აღწევენ ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციებამდე, რის

შედეგადაც მნიშვნელოვნად მცირდება ნავთობპროდუქტების ზეგავლენა გარემოს ობიექტებზე და მოსახლეობაზე.

ცხრილი 3. ნახშირწყალბადების (ჯამურად) მაქსიმალური კონცენტრაციების მნიშვნელობები

| სიგანე | ქარის სახიფათო სიჩქარე | გამოფრქვევის სიმძლავრე (კ/წმ) | ქიმიკატების კონცენტრაცია (მგ/მ ³) | მიწისპირა მაქსიმალური კონცენტრაცია რელიეფის გათვალისწინებით, ფარდობითი ზღვა | ინჰალაციური დოზა (მგ/დღე) | ფარდობა კონცენტრაციისა კვეთში - $q_i = M \cdot 1000 / V_1$ მიწისპირთან | წყაროს კოდი | | |
|--------|------------------------|-------------------------------|---|---|---------------------------|--|-------------|------------|----------|
| | | | | | | | N მოედნის | N საწყაროს | N წყაროს |
| L1 | Un | M | L1 | Cm/ზღვა | Xn | qi/Cm | Nმდ | Nს | Nწყ |
| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 1 | 2 | 3 |
| | 0.5 | 0.0432 | | 0.023773876 | 34.2 | 999.99 | 0 | 0 | 1 |
| | 0.5 | 0.0002668 | | 0.00016826 | 34.2 | 999.99 | 0 | 0 | 2 |
| | 0.5 | 0.0002668 | | 0.00016826 | 34.2 | 999.99 | 0 | 0 | 3 |
| | 0.5 | 0.0002668 | | 0.00016826 | 34.2 | 999.99 | 0 | 0 | 4 |
| | 0.5 | 0.0001839 | | 0.000101204 | 34.2 | 999.99 | 0 | 0 | 5 |
| | 0.5 | 0.0022044 | | 0.016318165 | 11.4 | 148.53 | 0 | 0 | 6 |
| | 1.1 | 0.073333 | | 0.019187368 | 56.4 | 8276.00 | 0 | 0 | 7 |
| | 0.5 | 0.054414 | | 0.230933249 | 14.3 | 999.99 | 0 | 0 | 8 |
| | 0.5 | 0.054414 | | 0.23093349 | 14.3 | 999.99 | 0 | 0 | 9 |

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. ატმოსფეროს დაბინძურების კონტროლის სახელმძღვანელო, PD 52.04.186-89. 1991, 215 გვ.
2. www.tbilisis.gov.ge – ბენზინგასამართი სადგურები.
3. <http://24saati.ge/index.php/category/business/2009-12-31/2490html> - ნავთობპროდუქტების იმპორტი საქართველოში.
4. წარმოების სხვადასხვა დარგების მიერ ატმოსფერულ ჰაერში დამაბინძურებელ ნივთიერებათა გამოყოფის ზვედრითი მაჩვენებლების მეთოდიკების კრებული. საქართველოს გარემოს დაცვისა და ბუნებრივი რესურსების დაცვის სამინისტრო. თბილისი, 1998, 245 გვ.
5. საცავთაგან ატმოსფეროში მავნე ნივთიერებების გაფრქვევათა განსაზღვრის მეთოდური მითითებანი, მინსკი, 1997, 65 გვ.
6. EMER/CORINAIR ევროპაში ატმოსფერულ გაფრქვევათა ინვენტარიზაცია, ატმოსფერულ გაფრქვევათა ინვენტარიზაციის სახელმძღვანელო, 1997, 148 გვ.

АНАЛИЗ ВЫБРОСОВ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ С АВТОЗАПРОВОЧНЫХ СТАНЦИЙ

Л.В.Гвердцители, Д.В.Эристави, Н.Т. Мдинарадзе.

Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Определено по источникам загрязнения автозаправочной станции выбросы и приземная максимальная концентрация углеводородов нефти в атмосфере.

ANALYSIS OF THE OIL CARBO-HYDROGENS THROW OUT OF PETROL-STATION

Leila Gverdtsiteli, Dimitri Eristavi, Nino Mdinardze

Georgian Technical University

SUMMARY

The throw out and earth surface concentration of the oil carbo-hydrogenes in atmosphere according to sources of polution of petrol-station is defined.

**ВАРИАЦИЯ СТОКА РЕКИ АРАГВИ В ТЕКУЩЕЙ КЛИМАТИЧЕСКОЙ
ФЛУКТУАЦИИ И ПРОГНОЗ НА БЛИЖАЙШЕЕ БУДУЩЕЕ (2030-2050 гг.)**

Г.С. Метревели, Т.А.Шарашенидзе

Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили

Климат земли формируется под влиянием тепловой энергии принимаемой её атмосферой от солнца и из недр планеты. Величина энергии зависит от факторов космического и земного происхождения[1], характеризующихся различной повторяемостью и степенью воздействия на этот поток.

Активность преобладающей части факторов характеризуются цикличностью и внутрицикловыми вариациями. Поэтому климат Земли, отражающий многолетний режим атмосферы, также характеризуется цикличностью и различными вариациями накладывающийся на циклы.

За последние ~10-11 тыс. лет климат Земли находится в цикле потепления[2], известном под названием «Голоцен» (рис.1). Средняя температура воздуха в этом цикле ~14,0⁰С. Под влиянием различных факторов с относительно коротким периодом действия, температура воздуха, а также остальные элементы климата испытывают колебания, называемые флуктуациями. При подобных явлениях средняя глобальная температура воздуха падает до 11.5⁰С (похолодание) или повышается до 16.5⁰С (потепление). Продолжительность таких флуктуаций составляет ~300-450 лет и они имеют существенное влияние на окружающую среду и социальные условия населения. Многочисленные примеры из истории человечества подтверждают высокую вероятность повторения подобных социальных потрясений в регионах с высокой плотностью населения.

В настоящее время климат Земли находится под влиянием очередной флуктуаций, стартовавшей 1880-ые годы (рис.2). В начальной стадии процесс потепления развивался под воздействием естественных факторов. Однако, после 1960-ых годов резко активизировался антропогенный фактор и в результате синхронного действия этих факторов, глобальная температура воздуха возросла до 14.5⁰С, а в высоких широтах прирост температуры превысил 3.0⁰С[3]. При этом, поскольку процесс ускоряется, она может прогрессировать, по крайней мере до конца текущего столетия.

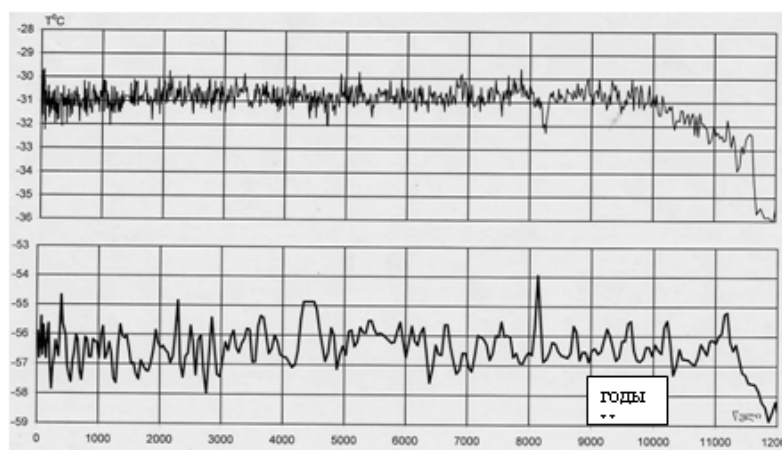


Рис. 1. Колебание температуры воздуха в Голоцене в северном и южном полушариях (По данным бурения ледовых щитов Гренландии (выше) и Антарктиды)

В прошлые тысячелетия климатические флуктуации, даже в периоды их экстремального развития не могли вызвать таких тяжелых социальных потрясений, которые может вызвать текущая

ფლუქტუაცია. Это объясняется «демографическим взрывом» XX века, в результате чего численность планеты выросла с 1,8 млрд. человек (XIX в.) до 7.1 млрд., причем рост плотности населения в прибрежной зоне океанов и морей идет с угрожающим для экологии и безопасности народов, темпом.

Опасность нынешней флуктуаций заключается в том, что она провоцирует ряд процессов, из которых наиболее существенные [4]: а). Усиление контрастности климата; б). Изменение традиционной схемы распределения влаги по суше; г). Современная эвстазия –повышение уровня морей и океанов в результате теплового расширения воды и изменения баланса пресной воды между сушей и океаном в пользу последнего.

Изменения температуры, уровня моря и площади снежного покрова в северном полушарии

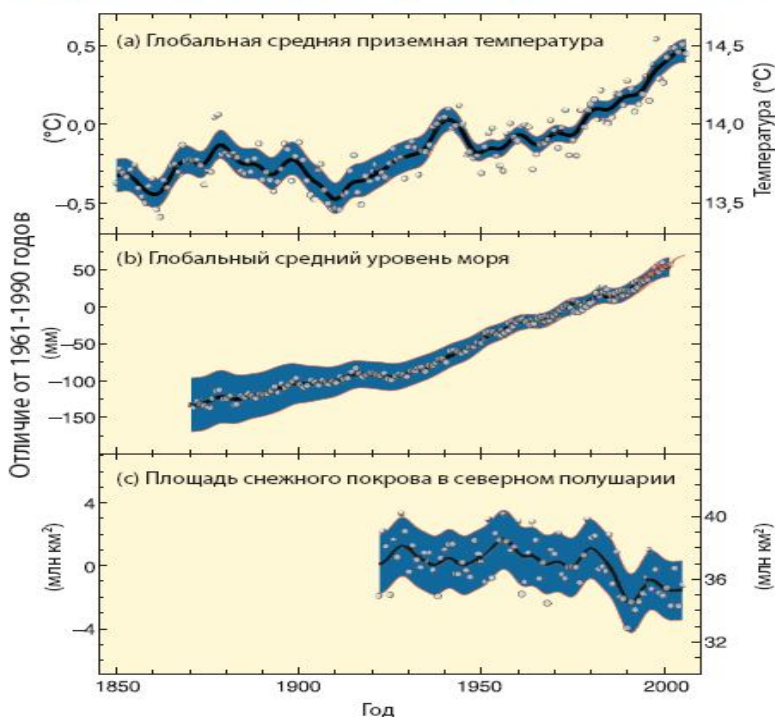


Рис. 2. Изменение температуры воздуха, уровня моря и снежного покрова в северном полушарии Земли в текущей климатической флуктуаций (Credit from Summary of the Working Group, ..)

В Грузии эти процессы проявляются с различной интенсивностью и эффективностью. Современная эвстазия серьезно угрожает в дельте р. Риони тем, что: а). Повысила уровень моря, реки и озера Палиастими на 0.2 м, а в ближайшее будущее (2030-2050 гг.) эта величина может удвоиться; б). Усиление контрастности климата проявляется в увеличении дефицита увлажнения в засушливой части Восточной Грузии и существенном повышении количества осадков в высокогорной части страны. Вероятно, эти явления являются результатом акселерации процесса меридионального переноса влаги через Большой Кавказ. Достоверность подобных выводов подтверждается данными исследования водности рек Риони (бассейн Черного моря) и Лиахви (бассейн Каспийского моря), а также регрессионным анализом уровневных рядов Черного моря [5].

С целью большей детализацией характера влияния текущей флуктуаций на процесс меридионального переноса влаги через Большой Кавказ, была исследована водность р. Арагви за период систематических гидрологических и климатических наблюдений (1928-2000 гг.). Выбор данной реки объясняется важностью проблемы, а также ролью р. Арагви для водного и рекреационного хозяйства Грузии. Важным условием при выборе реки было то обстоятельство, что современное оледенение бассейна с его климатической активностью недостаточно и не могут существенно повлиять на точность расчетов за их незначительностью.

Река Арагви, левобережный приток р. Куры, образуется при слиянии рек Тетри (Белая) и Шави (Черная) Арагви на высоте 1040 м [6.]. Гидрографическая длина реки, т.е. расстояние от устья до наиболее удаленной от него точки на водоразделе, равна 122 км, средний уклон ~24‰. Основные притоки реки, кроме указанного, Пшавис Арагви и Аркала.

Водосбор, площадью 270 км², расположен на южных отрогах центральной части Большого Кавказа. Он простирается от 443 м до 3773 м при средней высоте 1864 м (рис. 3). В гидрорежиме

реки выделяется половодье с марта до конца августа, после чего наступает осенняя межень, часто прерываемая дождевыми паводками. Зимняя межень длится с декабря по февраль и имеет устойчивый режим.

Река Арагви является основным источником коммунального и ирригационного водоснабжения г. Тбилиси. Ее фильтраты с XIX века снабжают город через Булачаурской и Натахтарской водопроводы. Быстрый рост населения породили ряд водохозяйственных, энергетических и рекреационных проблем, с целью решения которых у пос. Живали 1985 году построено одноименное водохранилище сезонного регулирования. Объем водохранилища составляет 544 млн. м³, а площадь водного зеркала 12 км². Из него вода городу подается через Жинвальский магистральный канал (ЖМК), пропускная способность которого 12 м³/с.

Река и водохранилище рассматриваются как потенциальный ресурс, способный покрыть дефицит коммунальной и ирригационной вод и инертных материалов в сближающем десятилетие, а водосбор и побережье водоема как районы для расширения рекреации и туризм; в будущем предусматривается строительство второй линии ЖМК, рекреационных комплексов и широкой туристической сети.

Следовательно, прогноз водности реки и экологий бассейна в условиях изменения климата при интенсивном освоений бассейна, представляют совокупность сложных проблем, решение которых существенно обогатит информационную базу, необходимую для контролирования экологических процессов в бассейне р. Арагви.

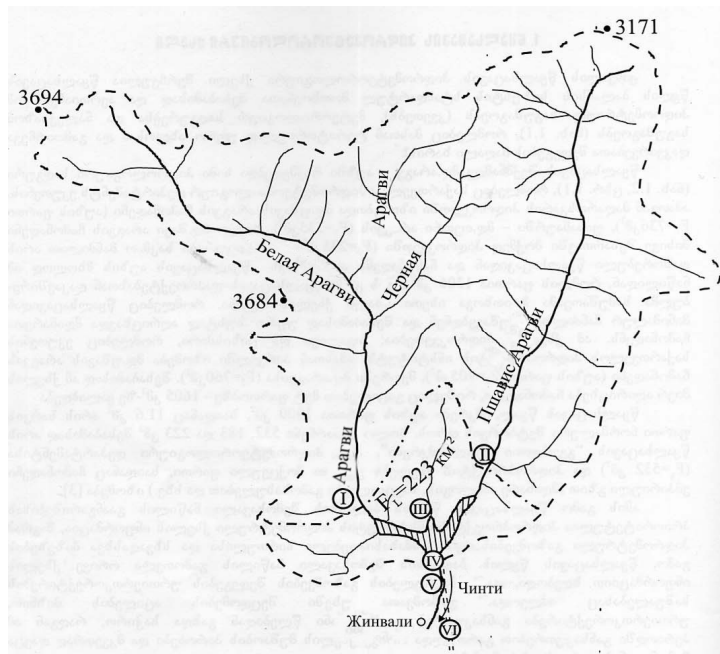


Рис. 3. Бассейн р.Арагви и Жинвальское водохранилище с измерительной гидрометеорологической сетью: I - г/п Цихисдзири; II - г/п Аркала; III- г/п Тваливи; IV - г/п Жинвали ГЭС; V - г/п Чинти; VI - г/п. Мцхета

Исследование водности реки Арагви

Систематические гидрологические наблюдения над стоком реки проводились в 1928 - 1998 годы [7]. В остальные годы, включая 2010, подобные промеры выполнялись частными организациями и группами независимых исследователей причем, заполнить информационный пробел указанных лет удалось по расчетным данным расхода воды через Жинвали ГЭС за суточный, недельный и годовой отрезки времени, а также по измерениям расхода воды р. Арагви (г/п. Цихисдзири) и р. Пшавис Арагви (г/п. Тваливи), выполненным поплавочным и инструментальным методами 30.05.10, 27.06.10 и 11.07.10. Такие контрольные промеры обычно проводятся при комплексных исследований экологических, гидрометеорологических и других показателей речных бассейнов. При выполнении указанных промеров отбирались пробы ила и воды с целью анализа на содержание органических и других опасных загрязнителей.

По среднемесячным и годовым величинам расхода воды в створе Жинвали ГЭС (бывший гидрометеорологический пост Чинти), удалось построить статистические ряды, продолжительность

которых была достаточной для расчета приращения стока с точностью 95-97%. С целью определения тенденций изменения среднемесячного и годового стока реки, были построены соответствующие графики по уравнениям криволинейной регрессий (рис.4,5) и рассчитаны годовые значения приращения стока.

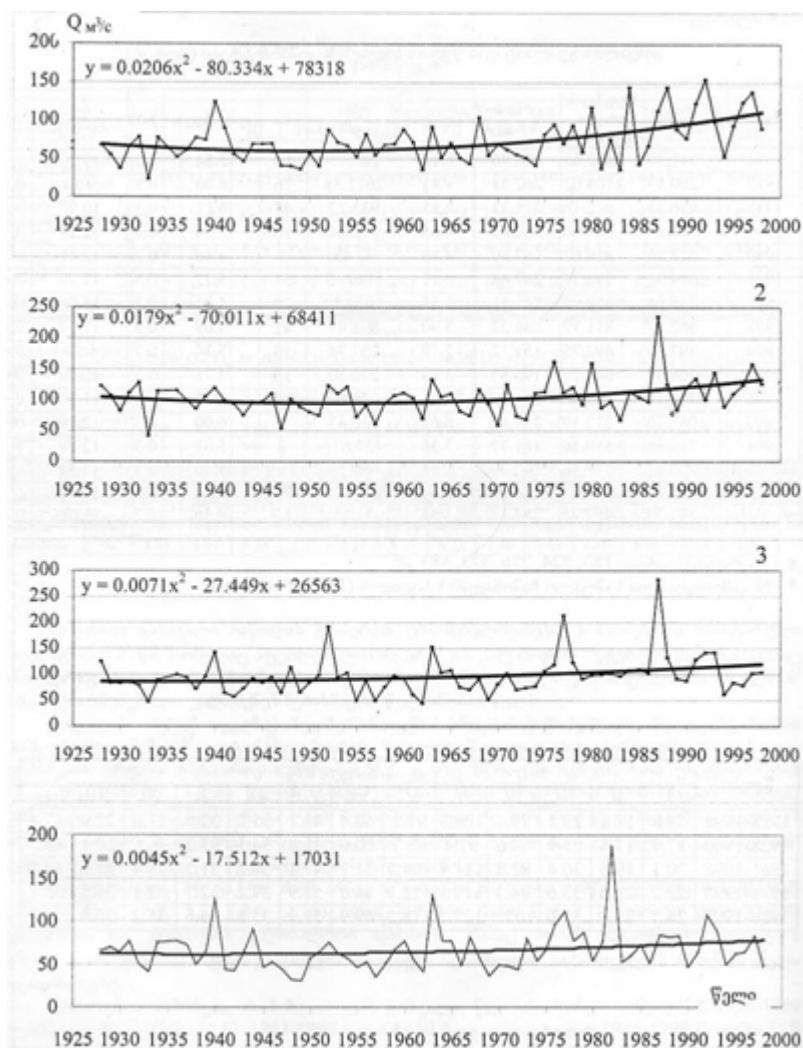


Рис. 4. Графики колебания среднего месячного стока р. Арагви за Апрель (1), Май (2), Июнь (3) и Июль (4)

С этой целью, весь период наблюдений был разбит на три N, С, К и М фрагменты примерно с равным содержанием членов. N фрагмент (базисный) содержал информацию о среднем годовом расходе воды за 1928-1960 гг., С - за 1961-1998 гг., а М - за 1978-2000, 2006-2010. Для каждого из них были определены средние величины расхода воды Q_N , Q_C и Q_M . Далее по разностям вида $Q_C - Q_N$ и $Q_M - Q_N$ определялись величины изменения расхода воды относительно базисного периода, в $\text{м}^3/\text{с}$ и % (таб. 1) по следующим выражениям:

$$\Delta Q_C = Q_C - Q_N, \quad \Delta Q_M = Q_M - Q_N, \quad \Delta Q_{MC} = Q_M - Q_C, \quad \text{м}^3/\text{с} \quad (1)$$

$$\Delta Q_C = \frac{10^2(Q_C - Q_N)}{Q_N}, \quad \Delta Q_M = \frac{10^2(Q_M - Q_N)}{Q_M}, \quad \Delta Q_{MC} = \frac{10^2(Q_M - Q_C)}{Q_C}, \quad \% \quad (2)$$

По результатам выполненных расчетов, четко проявляется тенденция увеличения расходов воды, как за год, так и за преобладающее количество месяцев. Наибольшее увеличение расхода наблюдается в апреле. Для этого месяца разность $Q_C - Q_N$ равна $25 \text{ м}^3/\text{с}$, т.е. приращение стока равно 41%, в мае на $16 \text{ м}^3/\text{с}$ (~16%), в январе $5.0 \text{ м}^3/\text{с}$ (~22%).



Рис.5. Графики колебания среднего месячного стока р. Арагви за Январь (1), Октябрь (2) и среднегодового (3)

В отличие от них в осенний период, с присущим ему неустойчивой меженью, сток заметно уменьшается. В октябре расход воды сократился на $2.0 \text{ м}^3/\text{с}$ (~6%) относительно его величины за 1928-1951 гг.

Таблица 1. Изменение расхода воды р. Арагви - г/п. Живали на фоне текущей климатической флуктуаций

| Фрагмент | Период наблюдения, годы | Месяц | | | | | | | | | | | | годы |
|----------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | |
| N | 1928-1998, 2000, 2009-2010 | 18,8 | 18,9 | 28,6 | 73,1 | 104,3 | 97,2 | 66,4 | 44,7 | 35,2 | 32,4 | 27,6 | 22,0 | 47,4 |
| C | 1928-1960 | 17,35 | 17,78 | 25,91 | 64,58 | 97,36 | 88,70 | 60,02 | 41,38 | 34,08 | 33,69 | 26,59 | 20,08 | 43,98 |
| M | 1961-1998 | 20,07 | 19,65 | 30,38 | 81,35 | 111,4 | 104,7 | 71,65 | 47,74 | 36,18 | 31,13 | 28,37 | 23,63 | 50,55 |
| K | 1986-2000 | 24,71 | 23,91 | 37,04 | 105,3 | 127,5 | 118,5 | 69,95 | 51,94 | 35,79 | 35,59 | 35,18 | 28,92 | 57,94 |

N - Базисный статистический ряд средних годовых расходов воды,

C - Сток реки за природный период потепления климата,

M - Сток реки за природно-антропогенный (комбинированный) период потепления климата,

K - Сток реки за период функционирования Жинвальского водохранилища.

За весь период наблюдений тенденция изменения среднегодового стока положительная, особенно после 1960-ых годов, т.е. после активизации антропогенного фактора. 1976-2000 гг. расход реки относительно базисного N периода увеличился $\sim 10.0 \text{ м}^3/\text{с}$ (~23%). При этом судья по тенденций и статистическим параметрам исходного гидрологического ряда, приращение стока будет возрастать и к 2010 году может достигнуть $10.7-11.0 \text{ м}^3/\text{с}$.

Следовательно, принимая $\Delta Q_M \approx 10.7 \text{ м}^3/\text{с}$, за 1976-2000 гг. суммарное приращение стока р. Арагви ($\Delta W \text{ км}^3$) составляет 1.32 км^3 , что значительно превосходит объем ледниковых образований, расположенных в бассейне реки. Определив величину ледниковых вод в расходе воды реки равной

около 5%, сток ледниковых вод в результате потепления климата составляет 0.1 км³. Остальная часть ΔW, т.е. 1.22 км³ могла сформироваться в результате увеличения атмосферных осадков.

Указанная величина приращения стока достаточна для выработки около 32.0 МВт электроэнергии и удовлетворения потребности г.Тбилиси в высококачественной питьевой воде на 50-55%.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гигинейшвили Г., Метревели Г., Т. Берташвили Б. Влияние современного потепления климата на морское побережье. Тбилиси, 1999, ст. 29-38.
2. Метревели Г.С., Швангирадзе М.Х. Оценка уязвимости прибрежной зоны Грузии. Рамка-Конвенция изменения климата Организации Объединенных Наций. Второе национальное сообщение. Тбилиси, 2009, ст. 55-89.
3. Метревели Г.С., Рехвиашвили Ш.Д. Баланс воды Жинвальского водохранилища. Тбилиси, 1999, ст. 54.
4. Основные гидротехнические характеристики (за 1963-1970, 1971-1975, 1976-1980, 1981-1985, 1986-1990), том. 9, Закавказье и Дагестан вып. I Западное Закавказье. Гидрометеиздат Л. 1968, 1977, 1982, 1987.
5. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрографическое описание рек, озер и водохранилищ, том 9. Закавказье и Дагестан вып. I Западное Закавказье. Гидрометеиздат Л. 1984, ст. 398-416.
6. Summary of the Working Group II Report. Accept. By IPCC. Cambridge 2007, 2008;
7. N.Tchivtchivadze, G. Metreveli, N. Moconelidze, L.Lagidze. Analysis, Prioritization and Design of Rehabilitation Work on the Irrigation System in Liakhvi river basin (The Georgian-Obsidian Zone of Conflict). EU Grant Project. Fond "Agriculture Development Group". Tbilisi, 2007. 75 pp.

მდინარე არაგვის ჩამონადენის ვარიაცია მიმდინარე კლიმატურ ციკლში და პროგნოზი უახლოესი მომავლისათვის (2030-2050წწ.)

გიორგი მეტრეველი, თამარ შარაშიძე

ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

მდინარე არაგვი უმნიშვნელოვანესი ობიექტია თბილისის წყალმომარაგების, ენერგეტიკული და რეკრეაციული თვალსაზრისით. უახლოეს მომავალში მოსალოდნელია მისი როლის მკვეთრი გააქტიურება, განსაკუთრებით წყალმომარაგების და რეკრეაციული მიმართულებით. ამ გარემოებამ განაპირობა მის ჩამონადენზე კლიმატის მიმდინარე ფლუქტუაციის გავლენის გამოკვლევა. მსგავსმა კვლევებმა, რომლებიც შესრულდა მოსაზღვრე აუზებში, უჩვენა მათი ჩამონადენის მნიშვნელოვანი ზრდა. მსგავსმა კვლევებმა, რომლის დროსაც გამოყენებული იყო ჩამონადენზე ინსტრუმენტული დაკვირვებათა სტატიკური რიგები უჩვენა, რომ ჩამონადენის ცვალებადობის ტენდენცია დადებითია და ეს მოვლენა უფრო ცხადად 1960-იანი წლების შემდეგ გამოჩნდა. ამ პერიოდში მდინარის ხარჯი გაიზარდა 1,32 მ³/წმ-ით. აქედან 90% წვიმის ჩამონადენის მატების შედეგია, რაც ტენის მერიდიონალური გადატანის გააქტიურებით შეიძლება აიხსნას. სავარაუდოდ, 2030 - 2050 წლებისათვის ჩამონადენი იმდენად გაიზარდება, რომ შესაძლებელი იქნება დამატებით 32,0 МВт ელექტროენერჯის მიღება და თბილისის წყალმომარაგების გაზრდა 50-55%.

VARIATION OF THE RIVER ARAGVI WATER DISCHARGE IN THE CURRENT CLIMAT CHANGE CYCLE AND ITS PROGNOZIFICATION IN THE NEAREST FUTURE (2030-2050)

Giorgi Metreveli, Tamar Sharaschidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

River Aragvi is very important object in terms of water supply, energy and recreation of Tbilisi. In the nearest future it is expected that its role will increase, mostly towards water supply and recreation. These circumstances have caused the need of identification of current climate fluctuation of its water discharge. The similar studies that took place in the neighbouring basins, shown the significant grow of their water discharge. The analogous studies, where was used instrumental static row observation of water discharge, has shown that tendency of changes of water discharge is positive. This phenomenon became more obvious after 1960. During this period water discharge increased by 1.32 m³/sec. Among them 90% is the result of increased rain discharge, which can be explained by the activation of the meridional humidity movement. It is anticipated that in 2030-2050 water discharge will be increased at the level that it will be possible to receive additional 32.0Mbt electric power and increase Tbilisi water supply by 50-55%.

სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტების შენახვის რაციონალური მეთოდების შესახებ

ქეთევან ებრალიძე, ლია სამხარაძე, ნელი ყალაბეგაშვილი, დალი იოსელიანი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ზურაბ ამირიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ხილის და ბოსტნეულის აქტიური მოხმარების გამო მათი მომხმარებლამდე უწყვეტი და ხარისხიანი მიწოდება მეტად აქტუალურია. პრობლემა დღეისათვის კიდევ უფრო გამძაფრებულია სოფლის მეურნეობის პროდუქტების წარმოების ინტენსიფიკაციასთან დაკავშირებით.

ხილის და ბოსტნეულის კვებითი, გემოვნებითი და ბიოლოგიური ღირებულებების შენარჩუნება დიდ სიმძლეებთან არის დაკავშირებული. აღნიშნული პრობლემის გადაწყვეტა შესაძლებელია ნაყოფში მიმდინარე სასიცოცხლო პროცესების (ქიმიური და ბიოქიმიური) გახანგრძლივებით, რომელიც დამოკიდებულია აირად გარემოს შედგენილობაზე (O_2 და CO_2), ტენიანობაზე და ტემპერატურაზე [1, 2]. საქართველოში, პოსტ-საბჭოთა ქვეყნებში და საზღვარგარეთ შესრულებულია მრავალი სამუშაო ხილ-ბოსტნეულის შენახვის დროს მათში მიმდინარე ქიმიური შედგენილობის ცვლილებების, წონის დანაკარგისა და შენახვის ხანგრძლივობის დადგენის მიზნით [5, 9, 10]. ცხრილში 1 მოცემულია ზოგიერთი ხილის და ბოსტნეულის შენახვის ოპტიმალური ტემპერატურა და ფარდობითი ტენიანობა [11].

ცხრილი 1. ხილის და ბოსტნეულის შენახვის ხანგრძლივობა და პირობები.

| პროდუქტის დასახელება | პროდუქტის შენახვის პირობები | | |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| | შენახვის დრო, დღე | შენახვის ტემპერატურა, °C | ფარდობითი ტენიანობა, % |
| კიტრი | 10-15 | +10..+11 | 90-95 |
| ბადრიჯანი | 10-15 | +8..+12 | 85-90 |
| სტაფილო | 30-240 | 0 | 90-95 |
| ახალი კარტოფილი | 30-90 | +4..+6 | 90-95 |
| კარტოფილი | 90-200 | +4..+6 | 90-95 |
| ბოლოკი | 7-21 | +1..+2 | 95-100 |
| ნიორი | 90-210 | +1..+2 | 65-70 |
| წითელი პომიდორი | 7-14 | +8..+11 | 90-95 |
| ხახვი | 30-180 | +0,5..+1,5 | 65-70 |
| მწვანილი | 10-25 | -0,5..-1 | 95-100 |
| ტკბილი წიწაკა | 12-20 | +8..+9 | 95-100 |
| ჭარხალი | 30-210 | 0 | 90-95 |
| მწარე წიწაკა | 14-21 | +7..+10 | 95-100 |
| ყურძენი | 20-120 | 0..-1 | 90-95 |
| ლიმონი | 30-200 | +12..+14 | 85-90 |
| მსხალი | 15-120 | 0..-1 | 90-95 |
| ფორთოხალი | 60-120 | +6..+10 | 85-90 |
| მანდრინი | 14-30 | +5..+8 | 85-90 |
| გარგარი | 7-20 | 0..-1 | 90-95 |
| ვაშლი (ზამთრის ჯიშში) | 30-200 | -1..+4 | 90-95 |
| კივი | 30-90 | 0..+1 | 90-95 |
| ქლიავი | 14-28 | 0..+1 | 90-95 |
| საზამთრო | 14-21 | +10 | 85-90 |
| ნესვი | 14-30 | +3..+10 | 85-90 |
| ალუბალი | 5-10 | 0..+2 | 90-95 |
| ატამი | 14-30 | 0..-1 | 90-95 |
| მარწყვი | 5-10 | 0 | 90-95 |

საქართველოში ხილის და ბოსტნეულის შენახვის პროგრესული ტექნოლოგიების დასაწერად აუცილებელია მსოფლიოში არსებული მიღწევების გაცნობა და ადგილობრივი ხილის და ბოსტნეულის ბიოლოგიური ბუნების დრმა ცოდნა.

ხილ-ბოსტნეულის შენახვის მეთოდები მათი შესწავლის ხარისხისა და წარმოებაში აპრობაციის მიხედვით შეიძლება დაიყოს 2 ჯგუფად. I ჯგუფში შედის პრაქტიკაში ფართოდ აპრობირებული შენახვის პირობები: კარტოფილის და ბოსტნეულის შენახვა კონტეინერებში ინტენსიური ვენტილაციის პირობებში; შენახვა მოდიფიცირებული და რეგულირებადი აირების გარემოში, შენახვა ტაბლეტირებული კალიუმის მეტაბისულფიტის (კმბს) გამოყენებით. II ჯგუფს შეიძლება მივაკუთვნოთ შესწავლის სტადიაში მყოფი მეთოდები, რომელთა ეფექტურობა წარმოებაში ჯერჯერობით ერთმნიშვნელოვნად არ არის დადასტურებული, ზოგიერთი მათგანი კი სადისკუსიოა (რადიოპასტერიზაცია, ელექტროანტისეპტირება – საცავებში ჰაერის დამუშავება ოზონ-აეროიონებით, ლურჯი სინათლით დასხივება, შენახვა რეგულირებადი წნევის პირობებში, ნაყოფის ფიტოპათოგენური დაავადებების შეზღუდვის მიზნით ეთილენის პროდუცენტების გამოყენება, ანტისეპტიკური ხსნარების გამოყენება და ა.შ.) [12, 13].

ხილის და ბოსტნეულის შენახვის დროს ფიზიოლოგიური და მიკრობიოლოგიური პროცესების ინჰიბირებისათვის იყენებენ ფიზიკურ და ქიმიურ ფაქტორებს. ქიმიური ნივთიერებები, რომლებიც გამოიყენებიან საკვები პროდუქტების შესანახად, თავისი მოქმედებით იყოფიან 3 ჯგუფად: 1. ანტისეპტიკები, რომელთა მოქმედება მიმართულია მიკროორგანიზმების სიცოცხლისუნარიანობით გამოწვეული ცვლილებების წინააღმდეგ; 2. ნივთიერებები, რომლებიც ხელს უშლიან ქიმიურ ცვლილებებს (მაგ. ანტიმჟანგავები); 3. ნივთიერებები, რომლებიც ხელს უშლიან ფიზიკურ ცვლილებებს (მაგ. ემულგატორები) [14].

ფიტოპათოგენური მიკროფლორის განვითარება იწვევს ხილ-ბოსტნეულის დანაკარგს. ამიტომ, როგორც ვეგეტაციის, ასევე შენახვის პერიოდში ანტისეპტიკების გამოყენება ერთ-ერთი ეფექტური მეთოდია. ისინი ახდენენ ინფექციური დაავადებების გამომწვევი მიკრობების დათრგუნვას. ტექნოლოგიურად ქიმიური ანტისეპტიკების გამოყენებას გააჩნია მთელი რიგი დადებითი თვისებები – გამოყენების სიმარტივე, მცირე დოზებით მიკროფლორის დათრგუნვის სწრაფი და მაღალი ეფექტი. ლიტერატურაში მოიპოვება ამომწურავი მონაცემები ანტისეპტიკების დოზების და მათი გადაჭარბების შემთხვევაში ტოქსიურობის შესახებ. ამგვარი ქიმიური მეთოდით დამუშავება უფრო მომგებიანია, ვიდრე ისეთი ფიზიკური მეთოდებით დამუშავება, როგორცაა ოზონირება ან სხვადასხვა სახის დასხივება [13]. ქიმიური ანტისეპტიკები უფრო სშირად მჟავებია – ჭიანჭველმჟავა, გოგირდმჟავა, ბენზონის მჟავა, პროპიონის მჟავა, სორბინის და ბორის მჟავები. მათი მოქმედება განპირობებულია მჟავე გარემოში მჭიდროდ დაკავშირებული თავისუფალი არადისოცირებული მოლეკულების არსებობით.

ქვეყნები, რომლებიც დაკავებული არიან ყურძნის და სხვადასხვა ხილის მოყვანით, იყენებენ სხვადასხვა ინჰიბიტორებს: თიაბენდაზოლს, ბენომილს, ტოპსინს, ფუნდაზოლს, ლიგრინს, ასევე ანტიბიოტიკებს – პენიცილინს, სტრეპტომიცინს და სულფამიდებს. გამოიყენება დამუშავების სხვადასხვა მეთოდი – გარეცხვა, შესხურება, ორთქლით [14] და სხვა აირებით შებოლვა (ფუმიგაცია) [15]. ასეთი დამუშავების დროს გამოყენებულმა ნივთიერებამ არ უნდა გამოიწვიოს ორი წლის განმავლობაში ცხოველების მწვავე და ქრონიკული მოწამვლა. ყველაზე მნიშვნელოვანია საკვებ პროდუქტებში დამატებული ნივთიერებების მოხმარების შესაძლებლობა მთელი სიცოცხლის განმავლობაში. ანტისეპტიკები დაშლის შემთხვევაში უნდა იძლეოდეს უვნებელ პროდუქტებს, ადვილად უნდა ხდებოდეს მათი განსაზღვრა ქიმიური მეთოდებით, რაც უზრუნველყოფს მათ კონტროლს საკვებ პროდუქტებში. პრაქტიკამ აჩვენა, რომ ანტისეპტიკებიდან ყველაზე ეფექტურ შედეგს იძლევა კმბს [12]. მას ათავსებენ ტარაში ყურძნთან ერთად, სადაც ხდება მისი თანდათანობით დაშლა და SO₂-ის წარმოქმნა. SO₂ თრგუნავს ფიტოპათოგენური მიკროფლორის განვითარებას და ყურძნის ფერმენტების აქტიურობას. SO₂ და სულფიტები გამოიყენება როგორც მაკონსერვირებელი და მათეთრებელი საშუალება. მათი გამოყენება ნებადართულია ხილის და ბოსტნეულის გადამუშავების დროს, ხოლო ზოგიერთ ქვეყანაში (ინგლისი, ავსტრალია) ზორცის პროდუქტებშიც. კმბს დაშლის შედეგად მცირე დოზებით მუდმივად SO₂-ის გამოყოფა ხელს

უწყობს გარეგნული მხარის, გემოვნებითი და კვებითი ღირებულების შენარჩუნებას. კმბს ტაბლეტების შემადგენლობაში შედის 97% “სუფთა” კმბს, 1% საკვები ფელატინი, 1% მაგნიუმის სტეარატი და 1% სტეარინის მჟავა. ფელატინი ტაბლეტის ზედაპირზე წარმოქმნის თხელ გარსს, რომელიც ერთის მხრივ გამოიცხავს პროდუქტების უშუალო კონტაქტს რეაქტივებთან და მეორეს მხრივ, აფერხებს ტაბლეტიდან ატმოსფეროში SO₂-ის სწრაფ მიწოდებას და ამით ახანგრძლივებს ანტიესპეტიკურ მოქმედებას. ტაბლეტების გამოყენებას არ სჭირდება სპეციალური ყუთების გამოყენება. ეს მეთოდი გვადლევს საუკეთესო შედეგს ყურძნის ხანგრძლივი შენახვის დროს რადგან ნაყოფის გარშემო გროვდება არა მხოლოდ SO₂, არამედ ყურძნის სუნთქვის დროს გამოყოფილი CO₂-იც. ამ ორი გაზის ერთობლივი მოქმედება დამორგუნველად მოქმედებს ობის სოკოზე, რომელიც აზიანებს ყურძენს. ტაბლეტების განაწილება ყუთში უნდა მოხდეს თანაბრად, რადგან ერთად თავმოყრის ადგილებში შეიძლება ნაყოფი გაუფერულდეს SO₂-ის სიჭარბის გამო, ნაყოფს ეძლევა SO₂-ის გემო.

ცნობილია, რომ ხილ-ბოსტნეულის შენახვის დროს ნაყოფის Ca-ით საკმარისად უზრუნველყოფის დროს მცირდება სუნთქვის ინტენსივობა, ქვეითდება ეთილენის სინთეზი [7,8], ფერხდება მწიფობის და გადამწიფების პროცესი. მისი საკმარისი რაოდენობა იცავს ვაშლის ნაყოფს სხვადასხვა ფიზიოლოგიური დაავადებებისაგან, აფერხებს ნაყოფის დაბერებას. კალციუმის პრეპარატებით შეიძლება დამუშავდეს ნაყოფი ხიდან მოკრეფის შემდეგ და ყუთებში ჩაწყობის დროსაც. Ca-ის პრეპარატებს ხსნიან ფუნგიციდებთან ერთად, რათა გააძლიერონ ხსნარის ანტიესპეტიკური მოქმედება. გერმანიაში იყენებენ ფუნგიციდების შემცველ კალციუმის პრეპარატებს ვუქსალ-11 და დიუნგალ-კომბი-სტიპ-ს. მოსავლის აღებისას Ca-ის პრეპარატებით დამუშავება ხდება ნაყოფის 1 წთ-იანი ექსპოზიციით CaCl₂-ის წყალხსნარში. გორული სინაპის და შამპანური რენეტის დასამუშავებლად მიზანშეწონილია გამოყენებული იქნას CaCl₂-ის 2%-იანი ხსნარი, ექსპოზიცია 1 წთ. ასეთი დამუშავების დროს მნიშვნელოვნად მატულობს გორული სინაპის და შამპანური რენეტის ნაყოფის გამძლეობა ფიზიოლოგიური და სოკოვანი დაავადებების მიმართ. ეგზოგენური კალციუმის გავლენით მცირდება სუნთქვის ინტენსივობა და მჟანგავი ფერმენტების – ასკორბინოქსიდაზას და ო-დიფენილოქსიდაზას აქტივობა, ხანგრძლივდება კლიმაქტერიქსის პერიოდი საკონტროლო ვარიანტთან შედარებით 30-35 დღით. ნაყოფში ნივთიერებათა ცვლის პროცესის შენელების შედეგად ნაკლებად იხარჯება სამარაგო ნივთიერებები – შაქრები, მჟავები, მთრთვილავი ნივთიერებები. ნაყოფი გამოირჩევა უკეთესი გემოთი და შეხედულებით. პრეპარატის ეფექტი მაქსიმალურია, როცა დამუშავება ხდება რეგულირებადი წნევის ქვეშ. ვაკუუმირება ხელს უწყობს ქსოვილებში Ca-ის შეღწევას. ავსტრალიაში შემუშავებული ტექნოლოგიით დამწიფებულ ვაშლებს აწყობენ CaCl₂-ის წყალხსნარში, ხოლო ზედაპირზე ქმნიან ვაკუუმს.

უკანასკნელ წლებში სტაფილოს შენახვის პრაქტიკაში დაუბრუნდნენ შეცარცვას. ცნობილია, რომ სტაფილოს მოსავლის აღების შემდგომი შეცარცვა სუსპენზიით ზედაპირზე ქმნის ტუტე გარემოს, რომელიც უარყოფითად მოქმედებს სოკოვანი დაავადებების განვითარებაზე.

კარტოფილის და ბოსტნეულის შენახვის დროს დანაკარგის შემცირების ერთ-ერთი პერსპექტიული მეთოდი სინთეზური ზრდის რეგულატორების გამოყენებაა. აკად. აბახის სახ. ბიოქიმიის ინსტიტუტში ყურადღება დაეთმო ისეთ პრეპარატებს, როგორცაა ეთრელი, ჰიდრელი, დიჰიდრელი და კამპაზანი, რომლებიც წარმოადგენენ p-ქლორეთილფოსფორმჟავას წარმოებულებს [4]. მათი დაშლის შედეგად გამოიყოფა ფიტოჰორმონი ეთილენი, რომელიც თავის მხრივ ახდენს სხვა ბუნებრივი ფიტოჰორმონის – აბსციზის მჟავას წარმოქმნის ინდუცირებას, რაც იწვევს არა მხოლოდ ზრდის პროცესის ინჰიბირებას, არამედ გააჩნია ფუნგიტოქსიკური მოქმედება. ამიტომ ბოლქვებს და მიწისქვეშა ნაყოფს, რომელიც დამუშავებულია ეთილპროდუცირებული პრეპარატებით, გააჩნიათ ხანგრძლივი მშვიდი პერიოდი და ინარჩუნებენ ფიტოპათოგენურ დაავადებებისადმი მდგრადობას. ეთრელის ბიოლოგიური შესაძლებლობების შესწავლამ აჩვენა, რომ ის არ არის ტოქსიკური, რაც მისი საკვებ პროდუქტებში გამოყენების საშუალებას იძლევა. ბოლო წლებში დაიწყო ეთრელის და ჰიდრელის გამოყენება წიპწოვანი და კურკოვანი ხილის მწიფობის პერიოდის რეგულირებისათვის.

ხილის და ბოსტნეულის შენახვის დროის გახანგრძლივების მიზნით კვლევები ჩატარებული იქნა იოდშემცველ ანტისეპტიკებზე [12]. სხვადასხვა პროდუქტებზე (ყურძენი, ქლიავი, ხახვი, ნიორი და სხვ.) მიღებულია ურთიერთგამომრიცხავი შედეგები, რაც არ იძლევა საბოლოო დასკვნის გაკეთების შესაძლებლობას და ამ მიმართულებით კვლევები კვლავ გრძელდება.

ხილის შენახვის დროს (განსაკუთრებით ციტრუსების) ბევრ ქვეყანაში, იყენებენ სინთეზურ ანტისეპტიკებს – ფუნგიციდებს, დიფენილს, ორთოფენილფენოლს, ბენომილს, თიაბენდაზოლს და სხვ. ყველა ეს ნაერთი თრგუნავს ობის სოკოების განვითარებას. კარგ შედეგს იძლევა ხილის დამუშავება ბენომილით რეგულირებადი აირის გარემოში. ბენომილის დახმარებით გახანგრძლივდა სხვადასხვა სახეობის ატმის შენახვის დრო. გამოვლენილია აგრეთვე ფუნგიციდების დადებითი მოქმედება მანდარინის შენახვაზე.

იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ მომხმარებელი თხოულობს ქიმიკატების სულ უფრო მცირე რაოდენობით გამოყენებას ხილის და ბოსტნეულის დაცვის მიზნით, დიდი ყურადღება ეთმობა ბუნებრივი ნივთიერებების მოძიებას, რომელთაც ექნება ანტიბაქტერიული და ანტიდამუხანგავი თვისებები. მიმდინარეობს აქტიური კვლევები ახალი ტექნოლოგიების დასამუშავებლად, რათა შემცირებული იყოს ქიმიკატების გამოყენება [15, 16]. ამ მიმართულებით გამოკვლევები ჩატარებული იყო წიპწოვან ხილზე, სუფრის ჯიშის ყურძენზე, ციტრუსებზე, ვაშლზე, გარგარზე, ქლიავზე, მსხალზე და მანდარინზე [17-19]. ზოგიერთი ავტორის მიერ შემუშავებული იქნა ციტრუსების მკურნალობის მეთოდი $30-36^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურის პირობებში [19, 20], თუმცა ეს მეთოდი არ გამოიყენება დიდი ხანგრძლივობის და დიდი ენერგეტიკული დანახარჯების გამო. ავტორებმა [15] “Fremont“ და “Fairchild“ ჯიშის მანდარინის ლპობის შესამცირებლად ხილი დაამუშავეს ძმარმჟავას ორთქლით 15 წთ განმავლობაში. ძმარმჟავას კონცენტრაცია შეადგენდა 0,5-დან 100 მკლ/ლ. კარგი შედეგები იქნა მიღებული ძმარმჟავას 50% (Fremont) და 75% (Fairchild) კონცენტრაციების გამოყენებისას.

ხილის შენახვის ერთ-ერთი მეთოდია ზედაპირის დაფარვა ცვილით [12]. ცვილის გარსი საშუალებას იძლევა შემცირდეს მასის დანაკარგი, შენეღდეს დამწიფება და სოკოვანი დაავადებების განვითარება. პრაქტიკაში გამოყენებულ პრეპარატებს მიეკუთვნება გერმანიაში დამზადებული პროტექსანი და ყაზახეთში შემუშავებული პრეპარატი გლესი, რომელთაც აქვთ სანთლისმაგვარი კონსისტენცია, იხსნებიან წყალსა და ცხიმში, არატოქსიურებია, კარგად თანხვდებიან ფუნგიციდებთან და ანტიოქსიდანტებთან, რაც ზრდის მათი გამოყენების უნიკალურობას. ცვილი გამოიყენებოდა აგრეთვე საბჭოთა კავშირში ნიორის დასაფარად, რაც ნიორს ინახავდა 7-9 თვის განმავლობაში. მრავალი საშუალო იქნა ჩატარებული საკვებად ვარგისი დამცავი გარსის შექმნის მიზნით [21, 22]. ასეთი გარსები ზრდიან შენახვის ხანგრძლივობას, აფერხებენ მიკროორგანიზმებით გამოწვეულ პათოგენურ დაზიანებებს, უნარჩუნებენ ხილ-ბოსტნეულს ტენს, ჟანგბადს, არომატს [23, 24]. აღნიშნული თვისებების გაუმჯობესების მიზნით დამცავ გარსებს უმატებენ ანტიდამუხანგველებს, ანტიბაქტერიულ პრეპარატებს, საღებავებს, არომატულ ნივთიერებებს [25].

მარწყვს, როგორც მალფუჭებად პროდუქტს, გააჩნია მოკლე მწიფობის პერიოდი, რაც პრობლემურს ხდის მის მარკეტინგს [26]. უფრო მიღებული მეთოდია მარწყვის სწრაფი გაცივება და შენახვა დაბალ ტემპერატურაზე ($0-4^{\circ}\text{C}$) [27]. ეფექტურია აგრეთვე საკვებად ვარგისი დამცავი ბიოგარსების გამოყენება, რაც თრგუნავს მის სუნთქვას, ხელს უშლის გაუწყლოებას და მიკროორგანიზმების ზრდას, არეგულირებს O_2 და CO_2 -ის კონცენტრაციებს [28]. მიმდინარეობს აქტიური მუშაობა ახალი ბიოგარსების შესაქმნელად [29]. შესწავლილი იქნა პოლისაქარიდებზე დაფუძნებული ბიოგარსების მოქმედება ხილზე და ბოსტნეულზე [30]. პოლისაქარიდებზე დაფუძნებული გარსები: სახამებელი, კარაგენანი და ჰიტოსანი [31], მხვლელტავი კაკტუსის ლორწო [32], ხორბლის წებოვანა [33], ჰიტოსანი [34] და ამილაზა [35] შესწავლილი იქნა მარწყვის შენახვის გასაუმჯობესებლად. შეისწავლეს აგრეთვე ყავისფერი წყალმცენარეებიდან მიღებული პოლისაქარიდების მოქმედება [36]. სხვადასხვა დაავადებების აღსაკვეთად ახდენდნენ ახლად დაკრეფილი ხილის ანტაგონისტებით დამუშავებას [37].

ვაშლის ნაცრისფერი ლპობის [38] და სხვადასხვა ხილის დაავადებების წინააღმდეგ გამოიყენეს *Cryptococcus laurentii* [39]. 2009 წელს ჩინელი მეცნიერების მიერ შემუშავებული

იქნა ახალი მეთოდი ბიოგარსის მისაღებად, რისთვისაც გამოყენებული იყო *Cryptococcus laurentii*, როგორც აქტიური შემადგენელი ნაწილი შემდეგ კომბინაციაში: 2% ნატრიუმის ალგინატი, 2% გლიცერინი, 0,5% პალმიტინის მჟავა, 0,5% გლიცერინის მონოსტეარატი და 0,5% β -ციკლოდექტრინი [40]. ავტორების მიერ შემოთავაზებულმა საჭმელად ვარგისმა ბიოგარსმა არ გამოიწვია მნიშვნელოვანი ცვლილებები გარეგანი ფერის პარამეტრებზე, შენარჩუნდა ანტოციანინის შემცველობა. აღნიშნული ბიოგარსის გამოყენებისას შეინიშნებოდა მიკრობული ლაზობის და წონის დანაკარგის შემცირება. შენარჩუნებული იყო სიმკვრივე და ხარისხი. მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე ავტორები აღნიშნავენ, რომ ასეთი შემადგენლობის ბიოგარსები შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული მარწყვის ვარგისიანობის გასახანგრძლივებლად.

დამცველი გარსის ეფექტურ ნედლეულად არის მიჩნეული ოლეორეზინი [41], შესწავლილ იქნა ჰიტოსანი, კახეინის, ეთერზეთების (როზმარინი, შტოში, ზეთისხილი, ხახვი, ნიორი) და ეთერზეთებით გამდიდრებული აპკების დამცავი მოქმედება კალიფორნიულ კაკალზე. დადგინდა, რომ მნიშვნელოვანი ანტიმიკრობული აქტიურობა გამოამჟღავნა როზმარინის და ზეთისხილის ზეთებით ჰიტოსანის გამდიდრებამ, კერძოდ, გააუმჯობესა კალიფორნიული კაკლის ანტიოქსიდანტური დაცვა.

ანტიბაქტერიულ ნივთიერებად არის მიჩნეული ბოსტნეულიდან და ბალახებიდან გამოწვლილული ეთერზეთები [42-44]. ნიორიდან და ხახვიდან გამოწვლილმა ეთერზეთებმა აჩვენეს განსაკუთრებული ანტიბაქტერიული მოქმედება სოკოს და გრამ(+) ბაქტერიების მიმართ [45].

მეცნიერებმა კარტოფილიდან გამოყვეს პოლისაქარიდები, როგორც მარგინალი და შეისწავლეს მისი როლი კარტოფილის შენახვის პერიოდში ავადმყოფობის დათრგუნვის და ცოცხალი უჯრედის დაცვის პროცესში [46]. მიღებულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ მარგინალის არსებობამ უჯრედში მნიშვნელოვნად (2,5-5,0-ჯერ) შეამცირა უჯრედის კვლომა გამოშრობის შემდგომ პროცესში, თუმცა მარგინალის არსებობას არსებითი გავლენა არ მოუხდენია დაავადებების შემცირებაზე.

ნაზი ფოროვანი ეპიდერმისის მქონე ბოსტნეულის (მწვანე ბოსტნეული, სტაფილო და სხვ.) მოკლევადიანი შენახვისას ეფექტურ საშუალებას წარმოადგენს წყლით მორწყვა. პერიოდულ მორწყვას აწარმოებენ შეზღუდული რაოდენობის წყლით, რაც საჭიროა გამოშრობის თავიდან ასაცილებლად, სუნთქვის დროს გამოყოფილი სითბოს მოსახსნელად, მიკროორგანიზმების ჩამოსარეცხად. დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მოსარწყავი წყლის ტემპერატურას.

განხილული ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ხილის და ბოსტნეულის შენახვის არსებული მეთოდების და ტექნოლოგიების მრავალფეროვნებისა და მრავალრიცხოვნების მიუხედავად აღნიშნული პრობლემა არ კარგავს თავის აქტუალობას და კვლევები სხვადასხვა მიმართულებით კვლავაც გრძელდება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Хранение плодов / Пер. с нем. И.М. Спичкина, под ред. Ульянова А.М. М.: Колос. **1984**, 367 с.
2. **გბერუაშვილი**. ხილის შენახვის რეჟიმების დასაბუთება. ტექ. მეცნ. ხარისხის საკანდიდატო დისერტაცია. **2005**
3. **Нижарадзе А.Н., Гелашвили Э.Д.** Сб. научных трудов НИИ пищевой промышленности Грузии. **1973**, т. 5, с. 135-139, с. 73-76
4. **Гелашвили Э.Д.** Хранение инжира. Сб. научных трудов НИИ пищевой промышленности. Грузия. **1973**, т. 5, с. 96
5. **მღებინიუკი, ი.კუპატაძე, ეგელაშვილი**. ბოსტნეულში მიმდინარე ქიმიური ცვლილებები მაცივარში შენახვის დროს. საქ. კვების მრეწველობის სამეცნიერო კვლ. ინსტიტუტის სამეცნიერო შრომების კრებული. **2004**, ტ. 7
6. **ნბარათურია, ლ.მოისწრაფიშვილი, ე.უთურაშვილი, ვ.მეხაშიშვილი, ი.კუპატაძე**. პიტნის, ქინძისა და კამის ნედლეულის შენახვის საკითხებისათვის. საქ. კვების მრეწველობის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის სამეცნიერო შრომათა კრებული. **2004**, ტ. 7, გვ. 238
7. Как сохранить фрукты и овощи свежими. Прогрессивные технологии. **2008**
8. **Fan X. and Sokorai K.I.B.** Effect of Ionizing Radiation on Furan Formation in Fresh-Cut Fruits and vegetables. Journal of Food Science. **2008**, v. 73, №2, p. 79

9. **იბახილია.** ჯიშური თავისებურებების და Ca-ის გავლენა ვაშლის ნაყოფის ხარისხსა და შენხვის უნარიანობაზე. კვების პროდუქტების ტექნოლოგიების სამეცნიერო ხარისხი. საკნდიდატო დისერტაცია. **1988**
10. **Venditti T., Dore A., Molinu M.G., Agabbio M., D'hallewin G.** Combined effect of curing followed by acetic acid vapor treatments improves postharvest control of *Penicillium digitatum* on mandarins. *Postharvest Biology and Technology*. (in press). **2009**, 54, p. 111-114
11. <http://karat-fruit.ru/usloviya-i-sroki/>
12. **Бекетов П.В.** Снижение потерь картофеля и овощей при уборке и хранении. М. Россельхимия, издат. **1986**, с. 220
13. **Хранение плодоовощной продукции и картофеля.** М. **1983**
14. **Schirra M., D'hallewin G., Ben-Yehoshua S., Fallik E.** Host-pathogen interactions modulated by heat treatment. *Postharvest Biol. Technol.* **2000**, 21, p. 71-85.
15. **Sholberg, P.L.** Fumigation of fruit with acetic acid to prevent postharvest decay. *HortScience*. **1995**, 30, p. 1271-1275. Fumigation of table grapes with acetic acid to prevent postharvest decay. *Plant Dis.* **1996**, 80, p. 1425-1428. Fumigation of fruit with short-chain organic acids to reduce the potential of postharvest decay, *Plant Dis.* **1998**, 80, p. 689-693. Fumigation with acetic acid vapor to control decay of stored apples. *Fruits*. **2001**, 56, p. 355-366. Use of measured concentrations of acetic acid vapour to control postharvest decay in d'Anjou pears. *Postharvest Biology Technology*. **2004**, v. 32, p. 89-98
16. **Stange Jr., Eckert J.W.** Influence of postharvest handling and surfactants on control of green mold of lemons by curing. *Phytopathology*. **1994**, 84, p. 612-161
17. **Venditti T., Molinu M. G., Dore A., Agabbio M., D'hallewin G.** Sodium Carbonate Treatment Induces Scoparone Accumulation, Structural Changes and Alkalinization in the Albedo of wounded *Citrus* fruits. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, v. 53, №9, p. 3510-3518.
18. **Ben-Yehoshua S., Barak E., Shapiro B.** Postharvest curing at high temperatures reduces decay of individually sealed lemons, pomelos, and other citrus fruit. *J. Am. Soc.Horti.Sci.* **1987**, 112, 658-663
19. **Ponce C.E., Del Valle, Roura S.** Shelf life of leafy vegetables treated with natural essential oils, *Journal of Food Sci.* **2004**, v. 69, №1, p. 50-56
20. **Sebranek J.** Antioxidant effectiveness of natural rosemary extract in pork sausage. IOWA State University Animal Industry Report. **2004**.
21. **Quintavalla S., Vicini L.** Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Sci.* **2002**, 62, p. 373-380
22. **Min S., Krochta J.** Inhibition of *Penicillium commune* by edible whey protein films incorporating lactoferrin, lactoferrin hydrolysate, and lactoperoxidase systems. *J. Food Sci.* **2005**, 70, p. 87-94.
23. **Pranoto Y., Rakshit S.K., Salokhe V.M.** Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT.* **2005**, 38, p. 859-865
24. **Garcia M., Martino M., Zaritzky N.** Plasticized Starch Based Coatings to Improve. Strawberry (*Fragaria ananassa*) Quality And Stability. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, p. 3758-3767
25. **El Ghaouth A., Arul J., Ponnampalam R.** Boulet M Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Sci.* **1991**, 56, p. 1618-1620
26. **Lee J.Y., Park H.J., Lee C.Y., Choi W.Y.** Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **2003**, 36, p. 323-329
27. **Diab T, Biliaderis CG, Gerasopoulos D, Sfaktiotakis E.** Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *J. Sci. Food Agric.* **2001**, 81, p. 988-1000
28. **Nisperos-Carriedo M.** Edible coatings and films to improve food quality. Technomic Publishing Company. 1997
29. **Ribeiro C., Vicente A.A., Teixeira J.A., Miranda C.** Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*. **2007**, 44, p. 63-70.
30. **Del-Valle V., Hernández-Muñoz P., Guarda A., Galotto MJ.** Development of a Cactus-Mucilage Edible Coating (*Opuntia Ficus Indica*) and Its Application to Extend Strawberry (*Fragaria ananassa*) Shelf-Life. *Food Chem.* **2005**, 91, p. 751-756
31. **Tanada-Palmu P.S., Grosso C.R.F.** Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Postharvest Biol. Technol.* **2005**, 36, p. 199-208
32. **Han C., Zhao Y., Leonard S.W., Traber M.G.** Edible coatings to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (*Fragaria ananassa*) and raspberries (*Rubus ideaus*) *Postharvest Biol. Technol.* **2004**, 33, p. 67-68
33. **Garcia M., Martino M., Zaritzky N.** Starch-based coatings: effect on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *J Agric Food Chem.*, **1998**, 76, p. 411-420

34. **Rhim J-W.** Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm Wiss u Technol.* **2004**, 37, p. 323–30.
35. **Cota L.V., Maffia L.A., Mizubuti E.S.G., Macedo P.E.F., Antunes R.F.** Biological control of strawberry gray mold by *Clonostachys rosea* under field condition. *Biocontrol.* **2008**, 46, p. 515-522
36. **Roberts R.G.** Postharvest biological control of gray mold of apple by *Cryptococcus laurentii*. *Phytopathology.* **1990**, 80, p. 526-530
37. **Zhang H.Y., Zheng X.D., Fu C.X., Xi Y.F.** Biocontrol of postharvest blue mould rot of pear by *Cryptococcus laurentii*. *J. Hort. Sci. Biotechnol.* **2003**, 78, p. 888-893
38. **Yan Fan, Ying Xu, Dongfeng Wang, Li Zhang, Jipeng Sun, Liping Sun, Bin Zhang.** *Effect of alginate* coating combined with yeast antagonist on strawberry (*Fragaria annassa*) preservation quality. *Postharvest Biol. Technol.* **2009**, p. 84-90
39. **Alejandra G. Ponce, Sara I. Roura, Carlos E. Del Valle, Maria R. Moreira.** Antimicrobial and antioxidant activities of edible coatings enriched with natural plant extracts; In vitro and in vivo Studies. *Postharvest Biol. Technol.* **2008**, v. 49, №2, p. 294-300
40. **Ponce A.G., Fritz R., del Valle C.E., Roura S.I.** Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *LWT.* **2003**, 36, p. 679-64
41. **Friedman M., Henika P.R., Mandrell R.E.** Bactericidal activities of plant essential oils and of some of their isolated constituents against *C.jejuni*, *E.coli*, *L.monocytogenes* and *S.enterica*. *J. Food Prot.,* **2004**, 65(10), p. 1545-1560
42. **Burt SA:** *Essential oils*: their antibacterial properties and potential applications in foods: a review. *Inter J Food Microbiol* **2004**, 94, p.223-253.
43. **Benkeblia N.** Antimicrobial activity of essential oil extracts of various onions (*Allium cepa*) and garlic (*Allium sativum*). *LWT Food Sci.* **2004**, v. 37, №2, p. 263-268
44. **Biocontrol Science and Technology.** *Mar 2010*, v. 20, ISSUE 3, p. 227-244

ON RATIONAL STORAGE METHODS FOR AGRICULTURE PRODUCTS

Ketevan Ebralidze, Lia Samkharadze, Neli Kalabegashvili, Dali Ioseliani, Gulnara Balarjishvili,
Zurab Amiridze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

In the presented work is reviewed the literature reflection investigations carried out for the purpose of prolongation of agriculture products storage time. Both old traditional and new technological storage methods for vegetables and fruits are considered. The impact of antiseptics, emulsifiers and antioxidants on nutritional, market and application properties of vegetables and fruits, as well as on their chemical and biological structure are shown.

О РАЦИОНАЛЬНЫХ МЕТОДАХ ХРАНЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

К.Г.Эбралидзе, Л.О.Самхарадзе, Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани, Г.И.Баладжишвили,
З.С.Амиридзе
Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили

РЕЗЮМЕ

В представленной работе дан обзор литературы, отражающей исследования проведенные с целью продления времени хранения сельскохозяйственных продуктов. Рассмотрены как старые традиционные, так и новые технологические методы хранения овощей и фруктов. Показано влияние антисептиков, эмульгаторов и антиоксидантов на пищевые, товарные и потребительские свойства овощей и фруктов, а также на их химическое и биологическое строение.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ПОДСОЛНЕЧНЫЙ ШРОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ

М.Г.Сирадзе, И.Г.Бердзенишвили, Н.С.Непаридзе

Грузинский технический университет

Пищевой подсолнечный белок является одним из новых видов пищевых добавок, используемых в качестве белкового обогатителя продуктов питания. В связи с этим важно установить требования к сырью для получения этого пищевого продукта.

Сырьем для получения подсолнечных белковых изолятов и концентратов является подсолнечный шрот, образующийся в качестве попутного продукта при производстве подсолнечного масла.

Один из основных факторов, влияющих на качество шрота как сырья для производства пищевых растительных белков, это качество исходных семян [1]. Поэтому к семенам подсолнечника, используемым для пищевых целей, должны предъявляться более жесткие требования по чистоте, влажности, кислотному числу и т.д.

| Показатели | Характеристика и нормы |
|--|------------------------|
| Влажность, % | 6-8 |
| Сорная примесь, % (не более) | 1 |
| Наличие семян клещевины | Не допускается |
| Масличная примесь, % (не более) | 3 |
| Кислотное число масла, мг КОН (не более) | 2 |
| Зараженность вредителями хлебных злаков | Не допускается |

Влажность семян до 8% характеризует сухое и средней сухости состояние семян, а содержание сорной примеси до 1% и масличной примеси до 3% характеризует чистое состояние семян подсолнечника.

Анализ корреляционной зависимости между кислотным числом масла в семенах и содержанием сырого протеина в соответствующих шротах показал, что между этими параметрами существует обратная зависимость. При кислотном числе масла в семенах 1-2 мг КОН среднее содержание сырого протеина в шротах составляет 45,1% на сухое вещество, при 2 - 2,5 мг КОН - 45,3%, при 3 - 4 мг КОН - 40,0%.

В связи с этим кислотное число масла в семенах для производства пищевых белковых продуктов не должно превышать 2 мг КОН.

Используемый для производства пищевых белков шрот должен представлять собой продукт с максимально возможным содержанием нативных белков, минимальным содержанием углеводов и других посторонних примесей, низким содержанием липодов и высокой бактериальной чистотой [1]. Производственный шрот имеет следующие основные показатели: содержание лузги – 16%, массовая доля влаги и летучих веществ – 8 – 10,0%, массовая доля сырого жира – 1,5 – 2,0% на абсолютно сухое вещество, массовая доля сырого протеина – 39,0 – 42,0% на абсолютно сухое вещество, массовая доля суммарного растворимого протеина по отношению к общему протеину – 65,0 – 75,0% на абсолютно сухое вещество, массовая доля золы, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте, – 1,5% на абсолютно сухое вещество.

Использовать такой шрот для производства пищевых продуктов нецелесообразно, так как качество извлекаемого из него белка не будет соответствовать требованиям, предъявляемым к пищевым продуктам.

Требования к лужистости шрота. Высокое содержание лузги в шроте приводит к ухудшению цветности белковых продуктов, повышенному содержанию углеводов примесей, снижению содержания сырого протеина в шроте, что приводит к уменьшению выхода белковых веществ [2]. Зависимость перечисленных характеристик от лужистости показана в табл.1.

Таблица 1. Зависимость перечисленных характеристик от лузжистости

| Показатели | Обезжиренная мука | | Производственный шрот | |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|
| | содержание лузги 2-4% | содержание лузги 5-6% | традиционный | высоко- протеиновый |
| Массовая доля влаги и летучих веществ, % | 5,25 | 6,18 | 8,56 | 8,70 |
| Массовая доля сырого протеина, % на абсолютно сухое вещество | 55,0-61,0 | 48,1-51,0 | 42,5-44,0 | 44,54-46,2 |
| Массовая доля клетчатки, % на абсолютно сухое вещество | 5,12-6,0 | 8,7-10,45 | 9,65-12,5 | 12,0-14,9 |

Содержание лузги в шроте в значительной мере сказывается на цвете получаемых из него белковых продуктов.

О влиянии содержания лузги в шроте на цветность белков можно судить по данным табл.2.

Таблица 2. О влиянии содержания лузги в шроте на цветность белков

| Образец белка | Коэффициент диффузионного отражения при длине волны, нм | |
|------------------------------------|---|------|
| | 540 | 600 |
| Из обезжиренной муки | 60,2 | 63,5 |
| Из традиционного шрота | 43,6 | 46,1 |
| Из высокопротеиновой фракции шрота | 52,7 | 56,4 |

Наилучшие результаты получены при использовании сырья с лузжистостью 2 – 5%. Однако, учитывая возможности современного производства, для получения пищевых белковых продуктов следует рекомендовать использование подсолнечного шрота с лузжистостью не более 8%.

Требования к масличности шрота. Производственный шрот маслоэкстракционных заводов содержит 1,25-2,5% липидов. Это относительно высокое содержание масла не может не оказывать отрицательного влияния на вкусовые качества белковых продуктов [3]. Для установления норм содержания липидов в шроте мы исследовали влияние остатка масла в шротах после полного цикла экстракции и так называемой остаточной масличности на формирование вкусовых качеств пищевого белка, в частности на наличие в белке привкуса подсолнечного масла.

Традиционный подсолнечный шрот подвергали исчерпывающей экстракции и обработке горячим этиловым спиртом. Результаты изучения влияния глубины обезжиривания шротов на качество полученного из них изолята белка приведены в табл.3.

Таблица 3. Результаты изучения влияния глубины обезжиривания шротов на качество полученного из них изолята белка

| Изолят белка | Массовая доля влаги и летучих веществ, % | Масличность (исчерпывающая экстракция), | Остаточная масличность, | Массовая доля сухого протеина, |
|---|--|---|-------------------------|--------------------------------|
| | | | | |
| Исходный шрот | 5,79 | 1,48 | 1,94 | 45,1 |
| Из исходного шрота | 6,09 | 0,83 | 1,59 | 84,6 |
| Из шрота после исчерпывающей экстракции | 6,67 | 0,29 | 1,10 | 90,5 |
| Из шрота, обработанного спиртом | 6,77 | 0,032 | 0,04 | 93,0 |

Органолептический анализ белковых продуктов показал, что в изоляте из традиционного шрота осязатим явный привкус подсолнечного масла, который значительно слабее выражен в белке из

შროთა после исчерпывающей экстракции и практически отсутствует в белке из шрота, обработанного горячим спиртом.

Проведенные исследования показали, что для получения белковых продуктов с хорошими органолептическими показателями необходимо использовать шрот с минимальным содержанием липидов. Считаем, что современная технологическая схема и оборудование позволят получить содержание липидов в шроте не выше 1%.

Требования к содержанию растворимых белков шрота. Состояние протеина в шроте определяется процессами измельчения, жарения, прессования, экстракции и отгонки растворителя из шрота. Особенно значительное влияние оказывает влаготепловая обработка, которая является необходимой операцией при переработке масличных семян любыми способами. При этом известно, что в зависимости от интенсивности и условий тепловых воздействий на масличные семена или продукты их переработки качество многих полезных веществ семян может существенно изменяться.

Наиболее чувствительны к действию тепла водорастворимые белки, содержание которых значительно снижается при 100°C. Содержание солерастворимой фракции белка наиболее быстро уменьшается при нагревании выше 100°C, а после 130°C почти не меняется. Содержание щелочерастворимой фракции возрастает с увеличением температуры до 130°C, а в интервале 130-140°C уменьшается. Нерастворимый остаток накапливается при повышении температуры до 140°C.

Как и при жарении, белковые вещества претерпевают большую денатурацию в процессе отгонки растворителя из шрота.

Возможности современного маслоэкстракционного производства в случае необходимости позволяют вести технологический процесс при более «мягких» режимах и получать шрот с более высоким значением растворимых белков – преимущественно водной и солевой фракций. Так, если содержание растворимого протеина в традиционном производственном шроте составляет 67 – 72%, в том числе содержание щелочерастворимого протеина – 21,5 – 24%, то в шроте полученном при «мягком» режиме, содержание растворимых белков достигает 76,0–84,8%, причем содержание щелочерастворимого белка снижается до 13,8 – 18,5%.

В лабораторных условиях и в опытном производстве из образцов шрота «мягких» и обычных производственных режимов были получены образцы белка. При этом выход белка, извлеченного из шрота «мягкого» режима, на 2 – 5% выше, чем из обычного шрота. Кроме того, белковые продукты из шрота «мягкого» режима имеют более высокий коэффициент диффузного отражения, что характеризует белизну продукта.

О влиянии режимов маслодобычания на физико-химические показатели белков можно судить по данным табл.4.

Таблица 4. физико-химические показатели белков

| Показатели | Белок из шрота „мягкого” режима | Белок из обычного производственного шрота |
|--|---------------------------------|---|
| Массовая доля сырого протеина, % на абсолютно сухое вещество | 88,94 | 88,06 |
| Массовая доля золы, % на абсолютно сухое вещество | 1,87 | 1,69 |
| Массовая доля влаги и летучих веществ, % | 5,12 | 6,27 |
| Массовая доля клетчатки, % на абсолютно сухое вещество | 0,54 | 0,62 |
| Массовая доля липидов, % на абсолютно сухое вещество | 1,86 | 1,48 |
| Коэффициент диффузного отражения | 50-56 | 40-41 |

Для производства пищевых белковых продуктов следует использовать шрот, полученный при таких режимах маслодобычания, которые обеспечивают содержание в нем 75 – 82% растворимого протеина и 80 – 85% водо- и солерастворимых белков.

В результате проведенных исследований, требования к семенам подсолнечника и выработанному из них шроту как сырью для производства пищевых растительных белков, можно конкретизировать следующим образом:

- на переработку должны поступать здоровые, зрелые семена с кислотным числом не более 2мг КОН и влажностью не более 8%;
- шрот, образующийся при переработке таких семян, должен отвечать следующим нормам: содержание лузги – не более 8%, массовая доля влаги и летучих веществ -7,0 – 9,5%, массовая доля сырого жира – не более 1,0% на абсолютно сухое вещество, массовая доля сырого протеина – 48,0% на абсолютно сухое вещество, массовая доля суммарного растворимого протеина – не менее 80,0%.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н., Кюз Э.П., Стойкова В.Я. Некоторые проблемы повышения качества подсолнечного шрота как источника кормового и пищевого белка. – Масло-жировая промышленность, 1994, №11.
2. Коваленко Л.М., Шербаков В.Г. Влияние лузжистости подсолнечного шрота на качество белковых продуктов. – Известия вузов СССР. Пищевая технология, 1992, №5.
3. Бородулина А.А., Супрунова Л.В. Изменение качества белка семян подсолнечника в зависимости от условий получения жмыхов и шротов. – Бюллетень научно-технической информации по масличным культурам, 1992, вып. III.

მზესუმზირის კოპტონი ცილოვანი პროდუქტების მიღებისათვის

მანანა სირაძე, ირინა ბერძენიშვილი, ნინო ნეპარიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დადგენილია, რომ გადასამუშავებლად მოწოდებული უნდა იქნას ჯანმრთელი, მწიფე მზესუმზირის თესლები მჟავური რიცხვით არა უმეტეს 2მგ КОН და ტენიანობით არა უმეტეს 8%. ასეთი თესლების გადასამუშავების შედეგად მიღებული კოპტონი უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ ნორმებს: ჩენჩოს შემცველობა – არა უმეტეს 8%, ტენისა და აქროლადი ნივთიერებების მასური წილი - 7,0 – 9,5%, ნელლი ცხიმის მასური წილი - არა უმეტეს 1,0% აბსოლუტურად მშრალ ნივთიერებაზე, ნელლი პროტეინის მასური წილი – 48,0% აბსოლუტურად მშრალ ნივთიერებაზე, ჯამური ხსნადი პროტეინის მასური წილი - არა უმეტეს 80,0%.

PRESSED SUNFLOWER SEEDS FOR PRODUCTION OF PROTEIN PRODUCTS

Manana Siradze, Irina Berdzenishvili, Nino Neparidze

Georgian Technical University

SUMMARY

The sunflower seeds to be processed must be mature and disease-free, with the acid number no more than 2 mg KOH and the humidity no more than 8%. After processing, the pressed sunflower seeds must meet the following norms: the content of hull – no more than 8%; the fraction of total mass of moisture and volatile substances – 7.0-9.5%; the fraction of total mass of oil – no more than 1.0% for absolutely dry substance; the fraction of total mass of soluble protein – no less than 80.0%.

ქიმიური დეზინფექტანტების მოქმედების მექანიზმები

გიორგი ჩიმაკაძე*, ზიგფრიდ კურატაშვილი, ინგა აბლუშელიშვილი, ვენედიქტე წერეთელი

**გ.რობაკიძის სახელობის უნივერსიტეტი
საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი*

ადამიანი ახალი სადეზინფექციო საშუალებების შექმნასთან ერთად ხელოვნურად ხელს უწყობს მიკრობების ცვალებადობის მექანიზმის სრულყოფას და ამით თავისდაუნებურად ქმნის დეზინფექტანტების მიმართ მდგრადი მიკროორგანიზმების ახალი შტამების წარმოქმნის პირობებს.

დეზინფექციის ერთერთ ძირითად მეთოდს წარმოადგენს ანტიმიკრობული თვისებების მქონე ქიმიური ნივთიერებების გამოყენება. მსოფლიო ბაზარზე არსებული სადეზინფექციო საშუალებების მრავალფეროვნების მიუხედავად, მათ შემადგენლობაში არსებული აქტიურად მოქმედი ნივთიერებების რაოდენობა საკმაოდ შეზღუდულია, რადგან პრეპარატების მიმართ წაყენებული მოთხოვნები მკვეთრად ამცირებენ დეზინფექტანტების აქტიურ საწყისად გამოყენებული ქიმიური ნაერთების არეალს. ამდენად, არსებული სადეზინფექციო საშუალებების წარმოება ემყარება რამოდენიმე ტრადიციულ ქიმიურ ნივთიერებათა ჯგუფს, რომლებიც ერთმანეთისგან განსხვავდებიან ბაქტერიციდული მოქმედების სპექტრით: ალდეჰიდებს, აქტიური ქლორის და აქტიური ჟანგბადის შემცველ ნაერთებს, გუანიდინის ნაწარმებს, ფენოლებს, სპირტებს, ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს, ამინებს [1-16].

სადეზინფექციო საშუალებები ფართოდ გამოიყენება სან-ეპიდემიური და ვეტ-სანიტარული ღონისძიებებისთვის; ქირურგიული და ლაბორატორიული ინსტრუმენტების სტერილიზაციისთვის; ენდოგენური და ეგზოგენური ინტოქსიკაციის, სეფსისის, პერიტონიტის სამკურნალოდ და ა.შ.; სტომატოლოგიაში კბილის ღია არხების გასაუვნებლად; წყლის დეზინფექციისთვის; საარქივო დოკუმენტების დასამუშავებლად და სხვ. [17-37]. შესაბამისად მათ უნდა ახასიათებდეთ მოქმედების ფართო სპექტრი.

ცნობილია მხოლოდ სამი ტიპის ქიმიური ნაერთი, რომელთაც უდავოდ ახასიათებთ სპოროციდული აქტივობა. ესენია – ალდეჰიდები, აქტიური ქლორის და აქტიური ჟანგბადის შემცველი ნაერთები. აქედან გამომდინარე ნაშრომის მიზანია დეზინფექტანტის შემადგენელი ბიოციდური აქტივობის განმსაზღვრელი ძირითადი ქიმიური ნაერთების მოქმედების მექანიზმების განხილვა.

ალდეჰიდები. ალდეჰიდების ჯგუფიდან დეზინფექციის პრაქტიკაში გამოიყენება ფორმალდეჰიდი, გლიოქსალი, გლუტარალდეჰიდი, ქარვის ალდეჰიდი, ორთოფტალის ალდეჰიდი. მაღალი ანტიმიკრობული აქტივობის მიუხედავად, ფორმალდეჰიდის გამოყენება შეზღუდულია ძლიერი გამაღიზიანებელი და კანცეროგენული თვისებების გამო [7, 8, 12]. ალდეჰიდებს შორის ყველაზე ფართოდ გამოიყენება გლუტარალდეჰიდი, როგორც მაღალი ღონის დეზინფექტანტი და სტერილანტი. მისი ეფექტური მოქმედებისათვის აუცილებელია შესაბამისი აქტივატორების გამოყენება [2, 38].

ალდეჰიდების შემცველი პრეპარატები წარმოადგენენ მაღალეფექტურ და საიმედო სტერილანტებს, ამავე დროს არ იწვევენ ინსტრუმენტების და სხვა მასალების კოროზიას, არ აზიანებენ ქსოვილებს და ზედაპირებს, ხასიათდებიან სტაბილურობით, სწრაფი დაშლით გარემო არეში, შესაძლებელია მათი გამოყენება ოპტიკური ინსტრუმენტების დეზინფექციისთვის, ეფექტურებია ორგანული ნივთიერებების თანაობისას.

გლუტარალდეჰიდის წყალხსნარებს აქვთ მჟავა რეაქცია (pH 3,0-4,0) და არ გააჩნიათ სპოროციდული აქტივობა, ხოლო ტუტე არეში (pH 7,0-9,0) ისინი სპოროციდულია [30, 40]. გლუტარალდეჰიდის სპოროციდული აქტივობის პოტენცირება შესაძლებელია სხვადასხვა ბუფერების (მაგალითად, ფენოლ/ფენოლატი) საშუალებით. გლუტარალდეჰიდის შემცველი სადეზინფექციო საშუალება უნდა იყოს აქტივირებული და შეიცავდეს დანამატებს (ფენოლები, სპირტები, კომპლექსონები), რომლებიც გააძლიერებენ მის ეფექტურ მოქმედებას. გლუტარალდეჰიდის აქტივაცია პირდაპირ დაკავშირებულია რადიკალური ნაწილაკების წარმოქმნასთან და პოლიმერიზაციის

რეაქციასთან, რომლის მიმდინარეობის სიჩქარე განსაზღვრავს მის სპოროციდულ თვისებებს. პოლიმერიზაციის რეაქციის ინიცირება ტრადიციულად შეიძლება ორი გზით წარიმართოს: ტუტე არეს შექმნით (pH 7,0-9,0) და ტემპერატურის გაზრდით (40-500C) [2, 40].

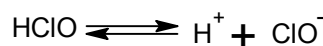
ამრიგად, გლუტარალდეჰიდის საფუძველზე დამზადებული ყველა მაღალი დონის დეზინფექტანტი საჭიროებს წინასწარ ტუტე არეს შექმნას ან ტემპერატურულ დამუშავებას. ტემპერატურის მატება მნიშვნელოვნად ზრდის გლუტარალდეჰიდის პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარეს, ამიტომ ამ ხერხით აქტივირებული ხსნარები გამოიყენება ერთჯერადად და ამ შემთხვევაში მათი კონცენტრაცია არ აღემატება 1 %-ს. ტუტე არეში გლუტარალდეჰიდის პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს შენელებული სიჩქარით, რაც საშუალებას იძლევა ალდეჰიდის მაღალი კონცენტრაციის შემცველი (2,0-3,5%) ხსნარების გამოყენების საშუალებას მრავალჯერადად, 30 დღელამის განმავლობაში [2, 39, 40].

გლუტარალდეჰიდის საფუძველზე დამზადებული პრეპარატები გამოყენებული უნდა იქნას მხოლოდ კრიტიკული და ნახევრადკრიტიკული საგნების დამუშავების დროს და არა არაკრიტიკული ზედაპირებისათვის, რადგან მათ ახასიათებთ მთელი რიგი უარყოფითი თვისებები: კონცენტრატის სპეციფიკური სუნი, ძლიერი ტოქსიკურობა, ცილოვან ნივთიერებათა ფიქსაცია და ამავე დროს აღნიშნული პრეპარატები ძვირადღირებულია, რის გამოც მათი ფართო გამოყენება არ არის რეკომენდირებული [41]. სწორედ ამიტომ ინგლისში 2002 წლიდან კანონმდებლობით აკრძალულია მათი გამოყენება [42].

აქტიური ქლორის შემცველი ნაერთები. აქტიური ქლორის შემცველი ნაერთები, რომელთაც ახასიათებთ ფართო მოქმედების ანტიმიკრობული სპექტრი, ტრადიციულ სადეზინფექციო საშუალებებს წარმოადგენენ. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ ათეული წლების განმავლობაში მათმა გამოყენებამ გამოიწვია მიკროორგანიზმების რეზისტენტობა აღნიშნული პრეპარატების მიმართ. ამ ნაერთების მოქმედების მექანიზმი ჯერ კიდევ სრულად არ არის გამოკვლეული. სავარაუდოდ, მათი ზემოქმედებით მიკრობულ უჯრედებში ზორციელდება ზოგიერთი უმნიშვნელოვანესი ფერმენტული რეაქციის ჩანშობა, ცილების და ნუკლეინის მჟავების დენატურაცია [2, 13, 18].

აქტიური ქლორის შემცველი დეზინფექტანტებიდან აღსანიშნავია ნატრიუმის და კალციუმის ჰიპოქლორიტები, ქლორამინები, დიქლორიზო-ციანურატი. ქლორის შემცველი ორგანული ნაერთები ხასიათდებიან სამუშაო ხსნარებში ქლორის ნელი გამოყოფით და შედეგად აქვთ პროლონგირებული ბიოციდური მოქმედება. დღეისათვის უდავოდ დამტკიცებულია, რომ ქლორის შემცველი ნაერთების ბაქტერიციდული მოქმედების განმსაზღვრელია ქვექლოროვანი მჟავა (HClO). აღსანიშნავია, რომ ყველა უმაღლესი მრავალუჯრედიანი ორგანიზმი, ადამიანის ჩათვლით, განსაკუთრებულ უჯრედულ სტრუქტურებში ასინთეზებს ქვექლოროვან მჟავას და მაღალაქტიურ მეტასტაბილურ ქლორფანგბადიან და ჰიდროპეროქსიდულ ნაერთებს (ოქსიდანტების მეტასტაბილურ ნარევს) მიკროორგანიზმების და უცხო წარმოშობის სუბსტრატების საწინააღმდეგოდ [18, 40, 43-48].

ქვექლოროვანი მჟავა წყალხსნარებში დისოცირდება წყალბადის და ჰიპოქლორიტ-იონების წარმოქმნით:



ნეიტრალურ არეში HClO-ს და ჰიპოქლორიტ-იონის ClO⁻-ს კონცენტრაციები დაახლოებით თანაბარია. pH-ის შემცირება იწვევს ამ რეაქციის წონასწორობის გადახრას მარჯვნივ, ანუ HClO-ს კონცენტრაციის გაზრდას, ხოლო pH-ის გადიდება – ჰიპოქლორიტ-იონების კონცენტრაციის გაზრდას [48, 49]. ქლორის ფანგბადოვანი ნაერთები უმაღლეს ბაქტერიციდულ აქტივობას ამჟღავნებენ pH 7,0-7,6 დიაპაზონში, რომლის დროსაც ჰიპოქლორიტ-იონების და ქვექლოროვანი მჟავას კონცენტრაციები თანაბარია [49]. ეს ფაქტი აიხსნება იმით, რომ pH-ის აღნიშნულ ზღვრებში წარმოიქმნება მეტასტაბილური სისტემები მთელი რიგი ნაერთების და ნაწილაკების სახით, რომელთაც აქვთ გაცილებით მაღალი ანტიმიკრობული მოქმედება ქვექლოროვან მჟავასთან შედარებით, კერძოდ: ¹O₂-სინგლეტური მოლეკულური ფანგბადი; ClO⁻- ჰიპოქლორიტ-რადიკალი; Cl⁻-რადიკალი (ატომური ქლორი); O⁻-ატომური ფანგბადი; OH⁻-ჰიდროქსიდის რადიკალი. ქლორის ფანგბადოვანი ნაერთების

რეაქციებს აკატალიზებენ H^+ და OH^- იონები, რომელთა რაოდენობები წყალში დაახლოებით ტოლია ნეიტრალურთან ახლოს მდგომ pH-ის პირობებში [18, 49, 50].

აღნიშნულ მექანიზმს ექვემდებარება ყველა ამ ტიპის პრეპარატი. მაგალითად, ნატრიუმის დიქლორიზოციანურატის შემცველი პრეპარატები. ამ შემთხვევაშიც მოქმედ ნივთიერებას წარმოადგენს ქვექლოროვანი მჟავა, რომელიც წარმოიქმნება ნატრიუმის დიქლორიზოციანურატის წყალთან მოქმედებით. pH-ის რეგულირება ხდება შესაბამისი ბუფერების გამოყენებით [40].

ამ მიმართულებით მნიშვნელოვანია ელექტროქიმიურად აქტივირებული ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარი. ელექტროლიზის შედეგად წარმოიქმნება ნატრიუმის ჰიპოქლორიტი და მიმდინარეობს მთელი რიგი პარალელური რეაქციები ზემოთ აღნიშნული რადიკალების წარმოქმნით [48].

ყოველივე ზემოთქმულიდან შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა: ანტიმიკრობული პრეპარატის მიმართ მიკროორგანიზმების რეზისტენტობის გამომუშავების გამორიცხვა შესაძლებელია მხოლოდ მეტასტაბილური მოქმედი ნივთიერებების შემცველი ხსნარების გამოყენებით, რომელთა მრავალმხრივი და გაუთვალისწინებელი (მიკროორგანიზმებისთვის) დაშლის რეაქციის განვითარება იწვევს ცხოველმყოფელობის პროცესების რღვევას. აქედან გამომდინარე, სადებიფექციო ხსნარის ნებისმიერ კომპოზიციაში სასურველ პირობას წარმოადგენს ქლორშემცველი ნაერთების ჩართვა [51].

აქტიური ჟანგბადის შემცველი ნაერთები.

აქტიური ჟანგბადის შემცველი ნაერთებიდან სხვადასხვა ობიექტების დეზინფექციისთვის და სტერილიზაციისთვის ფართოდ გამოიყენება წყალბადის პეროქსიდი [2, 9, 47, 52-55]. წყალბადის პეროქსიდს ახასიათებს მაღალი ბაქტერიციდული, ვირულიციდური, ფუნგიციდური, ტუბერკულოციდური და სპოროციდული აქტივობა. პრეპარატები, რომლებიც შეიცავენ წყალბადის პეროქსიდს 3,0 – 6,0 % კონცენტრაციის ინტერვალში სტაბილური და საიმედო დეზინფექტანტებია. მაღალი კონცენტრაციის პირობებში (6,0 – 25,0 %) იგი წარმოადგენს სტერილანტს. 0,85 %-იანი ფოსფორმჟავით აქტივირებული 7,5 %-იანი წყალბადის პეროქსიდი კლასიფიცირდება როგორც მაღალი დონის სადებიფექციო საშუალება [2, 9].

წყალბადის პეროქსიდი არის ძლიერი დამჟანგავი, რომლის მოქმედების საფუძველს წარმოადგენს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა, რომლებიც აზიანებენ უჯრედული მემბრანის ლიპიდებს, დნმ-ს და მიკრობული უჯრედის სხვა მნიშვნელოვან კომპონენტებს [2, 9].

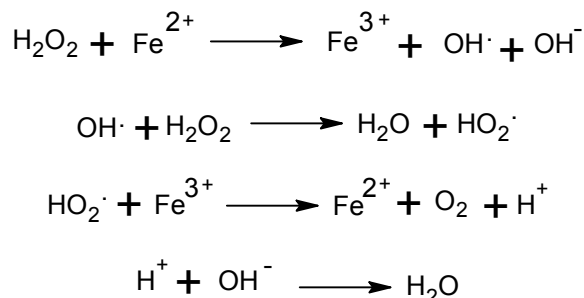
წყალბადის პეროქსიდის მაღალი კონცენტრაციების გამოყენების შემთხვევაში, ფერმენტული სისტემები ვერ ახორციელებენ მათ რეზისტენტულ დაცვას [9]. ამ დადებითი თვისებების ფონზე, რაც გამოიხატება მოქმედების ფართო სპექტრით (მათ შორის ბაქტერიების სპორებზე), სისხლის და სხვა ბიოლოგიური ნივთიერებების გახსნის უნარით, სწრაფი დაშლით არატოქსიკურ ნაერთებად და სუნის უქონლობით, მას პარალელურად ახასიათებს უარყოფითი თვისებაც – მაღალი ტოქსიკურობა (II კლასი) ქსოვილების მიმართ.

ტოქსიკურობის, კოროზიის შემცირების, ანტიმიკრობული აქტივობის და სტაბილურობის გაზრდის მიზნით, წყალბადის პეროქსიდის საფუძველზე იქმნება კომპოზიციური პრეპარატები [2, 35, 56]. პრაქტიკული გამოყენებისთვის შედარებით მოსახერხებელია პეროქსიდების მყარი ფორმით გამოყენება (ნატრიუმის პეროქსიკარბონატი, კარბამიდის პეროქსიდი, ნატრიუმის პეროქსიბორატი).

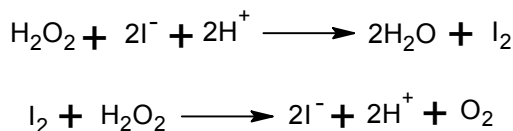
გარკვეულ პირობებში სუფთა წყალბადის პეროქსიდი იშლება აფეთქებით, დიდი ენერგიის (98 კჯ/მოლ.) გამოყოფით. საშიშია აგრეთვე მისი კონცენტრირებული წყალხსნარებიც. წყალბადის პეროქსიდის კატალიზურ დაშლას იწვევს ზოგიერთი ფერმენტი, მძიმე მეტალთა ან იოდის იონები. წყალბადის პეროქსიდით დეზინფექციის მიზნით ჭრილობის დამუშავების დროს სისხლში არსებული კატალაზა იწვევს მის ინტენსიურ დაშლას ჟანგბადის გამოყოფით. ფერმენტი პეროქსიდაზა H_2O_2 -ის მეშვეობით ახორციელებს სხვა ნივთიერებების ჟანგვას. კატალაზა და პეროქსიდაზა გარდაქმნიან H_2O_2 -ს წყლად და ჟანგბადად [9, 18].

H_2O_2 -ის დაშლა მიმდინარეობს რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმით. რეაქციის ინიცირებას იწვევს კატალიზატორები, მაგალითად, H_2O_2 -ის და Fe^{2+} -ის წყალხსნარებში მიმდინარეობს ელექტრონის გადატანა Fe^{2+} -დან H_2O_2 -ის მოლეკულაზე Fe^{3+} -ის და ძლიერ არამდგრადი ანიონ-რადიკალის $[H_2O_2]^-$ წარმოქმნით, რომელიც მომენტალურად იშლება OH^- ანიონად და OH რადიკალად. OH რადიკალი ძლიერ აქტიურია. თუ სისტემაში არ არის ორგანული ნაერთები, მაშინ მისი ჰიდროქსილის რადიკალი

რეაგირებს H_2O_2 -თან ნაკლებაქტიური $\text{HO}_2\cdot$ რადიკალის წარმოქმნით, რომელსაც შესწევს უნარი აღადგინოს Fe^{3+} , რითაც იხურება კატალიზური ციკლი [2, 9, 18]:



ზოგიერთი კატალიზატორი H_2O_2 -ის დაშლის ინიცირებას ახდენს არაჯაჭვური მექანიზმით, მაგალითად:

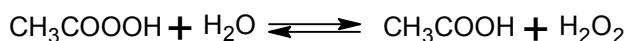


წყალბადის პეროქსიდს ახასიათებს საინტერესო თვისება, მას გააჩნია უნარი სხვადასხვა არეში გამოამჟღავნოს როგორც დამჟანგავის, ისე აღმდგენლის თვისება. ამ თვისებიდან გამომდინარე მიზანშეწონილია მისი გამოყენება სადებინფექციო კომპოზიციებში [2, 9].

პერმანგანატი (პმ). სინერგეტიკული სპოროციდული ეფექტი მიიღწევა, როდესაც წყალბადის პეროქსიდი კომბინაციაშია მმარმჟავასთან [57]. პმ-ს მოქმედების მექანიზმი სრულად არ არის შესწავლილი. *Staph.aureus*-ის მაგალითზე დადგენილია, რომ ამ ნაერთის სუბლეტალური კონცენტრაციების მოქმედებით შეიმჩნევა ინტრაციტოპლაზმური მემბრანების სტრუქტურული ზაცია, რაც შეესაბამება სუნთქვის აქტივობის ზრდას, შემდგომში მემბრანების დაშლას, უჯრედული სუნთქვის მოშლას და ბაქტერიების დაღუპვას [58]. აგრეთვე დადგენილია, რომ პმ ისე როგორც პერფორინი და პერპროპიონი მჟავები ახდენს როგორც კატალაზას, ისე პეროქსიდაზას ინაქტივაციას, მაშინ როდესაც წყალბადის პეროქსიდი ახდენს მხოლოდ კატალაზას ინაქტივაციას [59]. ფერმენტული სისტემების ასეთი დაზიანება შეუქცევადია. შესაბამისად პმ-ს მოქმედებით ზიანდება ბაქტერიების როგორც უჯრედული მემბრანა, ისე ფერმენტული სისტემა. არსებული მონაცემების მიხედვით პმ-ის მიმართ მიკროორგანიზმების რეზისტენტობა პრაქტიკულად გამორიცხულია [60].

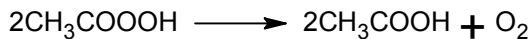
პმ-ს გააჩნია მოქმედების ფართო სპექტრი. პათოგენური მიკროორგანიზმები *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium bovis*, *Bacillus Anthracis*, *Staph. aureus* და *E. coli*-ის სხვადასხვა შტამები რამოდენიმე წუთის განმავლობაში სრულად იღუპებიან მისი 0,0025 – 0,2 %-იანი ხსნარების მოქმედებისას. ამასთან, განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რომ აღნიშნული კონცენტრაციების ზედა ზღვრის ფარგლებში იღუპებიან სპორებიც. აღსანიშნავია, რომ პმ-ს აქტივობა დიდად არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. მის ეფექტურობაზე უარყოფითად მოქმედებს ხისტი წყალი, აგრეთვე დასამუშავებელ ობიექტებში ცილების და ნახშირწყლების არსებობა. პმ-ს ეფექტურობის გაზრდა შესაძლებელია ეთანოლის, ნ-პროპანოლის ან იზოპროპანოლის დამატებით [61, 62].

პმ საკმაოდ ადვილად იშლება. იგი წყალბადის პეროქსიდზე უფრო არამდგრადია. კონცენტრირებული ხსნარები ფეთქებადი და ცეცხლსაშიშია. განზავებულ ხსნარებში პმ ჰიდროლიზურად იშლება მმარმჟავად და წყალბადის პეროქსიდად:



ამ რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და pH-ის მნიშვნელობაზე: თუ 40°C-ზე ნახევრადდაშლის პერიოდი რამდენიმე თვეა, 40°C-ზე ერთ კვირამდე მცირდება. pH 2,7-ზე მისი 0,2%-იანი ხსნარი სტაბილურია რამდენიმე კვირის განმავლობაში, მაშინ როდესაც pH 5,7-ზე ნახევრადდაშლის პერიოდი შეადგენს ერთ კვირაზე ნაკლებს [40, 61].

მძიმე მეტალების თანაობისას მიმდინარეობს დაშლის სხვა რეაქცია:



კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენებით შესაძლებელია ამ მეტალების კატალიზური ზემოქმედების მნიშვნელოვანი შემცირება. ჰმმ-ს სტაბილიზაციისთვის იყენებენ ფოსფატებს და ფოსფონატებს, აგრეთვე ლიმონმჟავას, კრეზოლსულფომჟავას, დიბიკოლინმჟავას, დინიკოლინმჟავას, პირიდინის N-ოქსიდს და ნიკოლინმჟავას N-ოქსიდს. ჰმმ სხვა სადებიფექციო საშუალებებთან შედარებით ხასიათდება ძლიერი კოროზიული მოქმედებით. იგი აზიანებს რკინას, ფოლადს, თითბერს, სპილენძს, კაუჩუკს, საშენ მასალებს, ელექტრონულ ხელსაწყოებს. კოროზიული აქტივობის შემცირება შესაძლებელია პოლიფოსფატების, დიქრომატის ან თიოშარდოვანას დამატებით. მაგრამ მაღალი კოროზიული თვისებების გამო მისი გამოყენება შეზღუდულია [61].

ცალკეულ გამოკვლევებში [59, 61] ნაჩვენებია, რომ ჰმმ, ისე როგორც პერჭიანჭველმჟავა და პერპროპიონმჟავა, ხასიათდება ტოქსიკურობით. ლაბორატორიულ ცხოველებში ჰმმ-ს ზემოქმედებით შეიმჩნევა ერითროციტების, ჰემოგლობინის საერთო რაოდენობის და ეოზინოფილური გრანულოციტების მატება და სხეულის წონის კლება. მას ხსნიან ფილტვების ქსოვილის დაზიანებით და შესაბამისად, O₂/CO₂-ის თანაფარდობის დარღვევით.

ამგვარად, ძლიერი ტოქსიკურობის გამო ჰმმ-ს გამოყენება ითვალისწინებს უსაფრთხოების აუცილებელი რეკომენდაციების დაცვას.

ოზონი. ოზონი წარმოადგენს მინიმალური სელექტურობის მქონე მოქმედების ფართო სპექტრის დეზინფექტანტს, რომელიც ეფექტურად ანგრევს ორგანული ბუნების პრაქტიკულად ყველა მოლეკულურ ობიექტს. დადგენილია მისი მაღალეფექტური მოქმედება სოკოების, სპორების, ობის, ამების, ვირუსების და მიკრობების ინაქტივაციის პროცესში. მისი მოქმედება დაფუძნებულია ფერმენტული სისტემის მუშაობის ბლოკირებასა და ინჰიბირებაზე. გარდა ამისა შესაძლებელია მისი მოქმედება ჟანგვა-აღდგენით პროცესების მექანიზმებზე. დამჟანგავი აგენტის გარკვეული რაოდენობა სავარაუდოდ შლის უჯრედის მემბრანას, რაც აგრეთვე იწვევს მიკროორგანიზმების დაღუპვას [63, 64]. ოზონის მოქმედების მექანიზმის განსჯისას განიხილავენ მისი მოქმედების აქტივობის შედარებას სხვა დეზინფექტანტებთან, მაგალითად ჰიპოქლორიტ-იონებთან (OCI). უკანასკნელის შედარებით ნაკლები აქტივობა აიხსნება იმით, რომ უჯრედის მემბრანის თავისუფალი ელექტრონული მუხტი გარკვეული ხარისხით ხელს უშლის უჯრედში მის შეღწევას. რადგან ოზონი არ ურთიერთქმედებს წყალთან, უჯრედის ამ თვისებას მისთვის მნიშვნელობა არა აქვს. pH-ის ფართო დიაპაზონში მისი მოქმედების ეფექტურობა გაცილებით მცირედ იცვლება, ვიდრე ქლორშემცველი დეზინფექტანტების [64, 65-67].

ავტორებს [68] მიაჩნიათ, რომ მჟანგავი აგენტები (მოლეკულური ოზონი, წყალბადის ზეჟანგი), შლიან სპორების გარე შრეს და ამის შემდეგ მოქმედებენ როგორც დეზინფექტანტები. ეს საფარი, რომელიც უჯრედის მოცულობის დაახლოებით 50%-ს შეადგენს, შეიცავს დაახლოებით 80% სპორების პროტეინს, და წარმოადგენს ბარიერს ფერმენტებისთვის [69, 70]. სპორების გარსის დესტრუქცია შესაძლებელია სხვა დამჟანგავების მოქმედებითაც, მაგალითად, წყალბადის ზეჟანგით ან ჰიპოქლორიტით, რომლებიც აცილებენ გარსს და ამით აიოლებენ დეზინფექტანტის შეღწევას პროტოპლაზმაში [71]. მაგრამ ოზონი აღწევს უჯრედში გაცილებით სწრაფად, ვიდრე წყალბადის პეროქსიდი და ამით მისი ეფექტურობა გაცილებით მაღალია (2-4 რიგით).

ოზონის მოქმედების მექანიზმი, სხვადასხვა არეში (მაგალითად, წყალში და ჰაერში), ერთმანეთისგან განსხვავებულია, რაც განპირობებულია ოზონის დაშლის პროცესების სპეციფიკურობით ყოველი კერძო შემთხვევისთვის და შედეგად მაღალაქტიური პროდუქტების წარმოქმნით.

წყალში ოზონის ეფექტურობა (ანტიმიკრობული და სპორების მიმართ) განსაკუთრებით მაღალია. სხვადასხვა ავტორების მონაცემები ემთხვევა ერთმანეთს და ადასტურებს სრული სტერილიზაციის შესაძლებლობას [72-74]. ოზონი ძალიან სუფთა წყალშიც კი რეაგირებს ჰიდროქსიდ-ონებთან ჰიდროქსილის რადიკალის წარმოქმნით. ოზონის და ჰიდროქსილის რადიკალის ბალანსზე გავლენას ახდენს ოზონის კონცენტრაცია, არეს pH, მინარევების რაოდენობა და ბუნება.

ჰაერში ოზონი იშლება სინგლეტურ (ელექტრონულ-აღზნებულ), “აქტიურ” ჟანგბადად. ამ პროცესს ხელს უწყობს ულტრაიისფერი სხივების მოქმედება. ულტრაიისფერი სხივების მოქმედების გარეშე ოზონის სიცოცხლის ხანგრძლივობა რამდენიმე ათეულ საათს შეადგენს და ამ პერიოდში იგი რეაგირებს საწყისი მდგომარეობით, მცირდება მისი ჟანგვითი უნარი, იზრდება სელექტიურობა სხვადასხვა რეაქციებში და ინარჩუნებს ინაქტივაციის უნარს მიკროორგანიზმების მიმართ [75].

სპორების საერთო დამახასიათებელ თვისებას წარმოადგენს დამჟანგავების მიმართ მაღალი რეზისტენტობა, რაც გამოწვეულია მათი აგლომერატებად გართიანების ტენდენციით. სპორების აგლომერატები წარმოქმნიან მეზოფორულ სისტემას და აიოლებენ წყლის ორთქლის კონდენსაციას, ამასთანავე ცვლიან თავიანთი არსებობის და ოზონის შესაძლო მოქმედების პირობებს [18-63].

სანიტარულ-ეპიდემიოლოგიური დაცვის ღონისძიებების ეფექტურობისთვის აუცილებელია მიკრობებთან ბრძოლის ერთიანი სამეცნიერო კონცეფციის შემუშავება, რომელიც დაეფუძნება ბიოლოგიის ფუნდამენტურ კანონებს, ქიმიის, ფიზიკის და სხვა მეცნიერებების თანამედროვე მიღწევების შემდეგ პრინციპულ დებულებებს:

1. ქიმიური საშუალებების ეფექტურობის შეფასება უნდა მოიცავდეს მონაცემებს არა მარტო მისი ანტიმიკრობული აქტივობის სპექტრზე და გაუვნებლობის პროცესის ხანგრძლივობაზე, არამედ აგრეთვე მონაცემებს მიკროორგანიზმების უნარზე გამოიმუშავონ რეზისტენტობა მოცემული საშუალებების მიმართ;
2. ახალი, უსაფრთხო, ეფექტური ქიმიური ანტიმიკრობული საშუალებების შექმნა უნდა ემყარებოდეს მიკრო- და მაკროორგანიზმებს შორის ფუნდამენტური განსხვავებების გამოყენებას, მათ შორის უმაღლეს ორგანიზმებში მოქმედი მექანიზმების ან მოდელირების გზით;
3. ქიმიური ანტიმიკრობული საშუალებების უსაფრთხოების ხარისხის შეფასებისას აუცილებელია იმის განსაზღვრა, წარმოადგენენ თუ არა მოცემული დეზინფექტანტის აქტიურად მოქმედი ნივთიერებები ან სხვა კომპონენტები ქსენობიოტიკებს.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ ქიმიური დეზინფექტანტების უმრავლესობის მიმართ მიკროორგანიზმებს უმუშავდებათ რეზისტენტობა. მიკროორგანიზმების რეზისტენტობის განვითარების გამორიცხვა შესაძლებელია მხოლოდ მეტასტაბილური მოქმედი ნივთიერებების ხსნარების გამოყენებით. ექსპოზიციის დროს მათი თავისთავადი დაშლა განაპირობებს მიკროორგანიზმებისთვის გაუთვალისწინებელი, მათი ცხოველყოფილობის პროცესის დამრღვევი რეაქციების განვითარების გზების სიმრავლეს და შესაბამისად დეზინფექტანტების ეფექტურობას.

ამრიგად, ეფექტური სადეზინფექციო საშუალებების შექმნის სწორ მიმართულებად შეიძლება ჩაითვალოს აქტიურად მოქმედი რამდენიმე ნივთიერების კომპოზიციების გამოყენება. შედეგად, მაქსიმალურ სინერგიზმთან ერთად მეტასტაბილური ნაერთების წარმოქმნა განაპირობებს მიკროორგანიზმებისთვის გაუთვალისწინებელი რეაქციების წარმართვას და შესაბამისად, რეზისტენტობის გამორიცხვას.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული ფონდის ხელშეწყობით (გრანტი № GNSF/ST 09-709-8-130)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Белова В.И., Волков Ю.П. Основные направления исследований в разработке дезинфицирующих средств. М., 1991, 215 с.
2. Федорова Л.С., Арефьева Л.И., Путинцева Л.С. и др. Современные средства дезинфекции и дезинсекции. Характеристика, назначение, перспективы. Медицина и здравоохранение. М., №2, 1991, с. 3-25.
3. Ваишков В.И. Антимикробные средства и методы дезинфекции. М., 1977, 295 с.
4. Гудзь О.В. Тенденции развития дезинфектологии в Украине. Провизор, 1998, №12, с. 43-46.
5. Дезсредства. Справочник под ред. Монисова А.А. и Шандалы М.Г., ТОО Пароль, М., 1996.
6. Волков Ю.П. Перспективы развития исследований в области разработки дезинфицирующих средств. Материалы научной конференции «Актуальные проблемы дезинфекции, стерилизации, дезинсекции и дератизации». М., 1992, с. 13-14.

7. *Babb J.* Methods of cleaning and disinfection. *Zentr Sterilization*, № 4, 1993, 227-37.
8. *Favero N.S., Bond W.W.* Sterilization, disinfection, and antisepsis in the hospital. In: Balows a., Hausier W.J., Herrmann K.L., et al. editors. *Manual of Clinical Microbiology*, 5th ed. Washington, DC: American Society for Microbiology, 1991, p. 183-200.
9. *Turner F.J.* Hydrogen peroxide and other oxidant disinfectants. In: Block S.S., editor. *Disinfection, sterilization and preservation*. 3rd ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 1983, p. 240-50.
10. *Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г.* Полигуанидины – класс малотоксичных дезсредств пролонгированного действия. *Дезинфекционное дело*, № 4, 2000, с. 48-55.
11. Экологически безопасные полимерные биоциды. Сб. статей ИЭТП, М., 2000.
12. *Zaidi M., Wenzel R.P.* Disinfection, sterilization, and control of Hospital waste. In: Mandell G.L., Bennett J.E., Dolin R., editors. *Principles and practice of infectious diseases*. 5th ed. Philadelphia: Churchill Livingstone; 2000, p. 2995-3005.
13. *Dychdala G.R.* Chlorine and chlorine compounds. In: Block S.S., editor. *Disinfection, sterilization and preservation*. 3rd ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 1983, p. 157-82.
14. *Larson E.L.* Alcohols. In: Block S.S., editor. *Disinfection, sterilization and preservation*. Philadelphia: Lea & Febiger; 1991, p. 191-203.
15. *Merianos J.J.* Quaternary ammonium antimicrobial compounds. In: Block S.S., editor. *Disinfection, sterilization and preservation*. Philadelphia: Lea & Febiger; 1991, p. 225-55.
16. *В.Н.Шерасимов, Е.А.Голов, И.В.Бабич с соавт.* Исследование механизма действия нового класса перекисных дезинфектантов – пероксидгидратов. *Дезинфекционное дело*. № 1, 1999, с. 14 – 18.
17. *Л.К.Брусова, В.И.Семилет, А.С.Соколов, Е.В.Москаленко с соавт.* Опыт применения современных дезинфектантов в лечебно-профилактических учреждениях г. Ростова-на-Дону. *Дезинфекционное дело*, № 1, 2003, с. 46 – 47.
18. *В.М.Бахир, В.И.Вторенко, Б.И.Леонов, С.А.Паничева, В.И.Прилуцкий.* Эффективность и безопасность химических средств для дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации. *Дезинфекционное дело*, №1, 2003, с. 29-36.
19. *Перова М.Д., Петросян Э.А., Банченко Г.В.* Гипохлорит натрия и его использование в стоматологии. *Стоматология*, № 2, 1989, с. 84 - 87.
20. *Г.И.Рачитский, В.П.Чуев, Р.Х.Камалов, С.М.Сметаняк, Л.А.Колченко.* Гипохлорит натрия: широкие возможности в стоматологии. *Стоматология*, № 6, 2001, с. 67-90.
21. *Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И.* Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. - М.: ВНИИИМТ, 2001, 176 с.
22. *John H. Haines, Stuart A. Kohler.* An evaluation of ortho-phenyl phenol as a fungicidal fumigant for archives and libraries. *J. Amer. Inst. Conserv.*, v. 25, , № 1, 1986, p. 49-55.
23. *Hanna Szczepanowska, Charles M. Lovett .* A study of the removal and prevention of fungal stains on paper. *J. Amer. Inst. Conserv.*, v. 31, № 2, 1992, p.147-160.
24. *Григорьев А.Б., Раса Р.* Сравнительная оценка высоко и низкоконтрированного гипохлорита натрия для дезинфекции питьевых вод. *Водоснабжение и санитарная техника*, № 10, 2006, с. 42-46.
25. *Бахир В.М.* Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения. *Питьевая вода*, №1, 2003, с. 13 - 20.
26. Практическое руководство по применению средств дезинфекции и стерилизации в лечебно-профилактических учреждениях. Под ред. А.В.Авчинникова. Смоленск: СГМА, 2002, 200 с.
27. *Л.А.Пономаева, Е.П.Селькова, Г.А.Гвелесиани, Е.В.Юркова, К.Г.Толстов.* Пособие по применению средств дезинфекции и стерилизации в лечебно-профилактических учреждениях и организации режимов дезинфекции и стерилизации в отделениях эндоскопии и стоматологии. – М: ТОО “ФАРТ”, 1998, 96 с.
28. *Bond W.W., Ott B.J., Franke K., McGracken J.E.* Effective use of liquid chemical germicides on medical devices; instrument design problems. In: Block SS, ed. *Disinfection, sterilization and preservation*. 4 th ed. Philadelphia, PA: Lea & Gebiger, 1991, 1100 p.
29. APIC Guideline for selection and use of desinfectants. *American Journal of Infection Control*, vol.24, №4, 1996, p. 313-342.
30. *Spaulding E.H.* Chemical disinfection of medical and surgical materials. In: Lawrence C, Block SS, ed. *Disinfection, sterilization and preservation*. Philadelphia: Lea & Febiger, 1968, p. 517-531.
31. Who guidelines on hand hygiene in health care (advanced draft). *Global patient safety challenge 2005-2006: “Clean care is safer care”*. April 2006.
32. *McDonnel G., Russel A.D.* Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance. *Clinical microbiology reviers*, Jan. 1999, p. 147-179.

33. *Reybrouck G.* Evaluation of antibacterial and antifungal activity of disinfectants. In: Russell A.D, Hugo W.B., Auliffe GAJ (eds.). Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization. 3 rd ed., Blackwell, Oxford, 1999, p. 124-144.
34. *Дудницкий И.А.* Контроль качества дезинфекции. Ветеринария, №9, 1991, с. 21-25.
35. *Белова В.И., Арефьева Л.И., Лиманова В.Е. и др.* Основные направления исследований в области создания дезинфицирующих препаратов. Актуальные вопросы совершенствования дезинфекционных и стерилизационных мероприятий. Ч.2., М., 1990, с. 137-141.
36. *Бутко М.П., Тиганов В.С., Фролов В.С. и др.* Экобицид М для дезинфекции объектов ветнадзора и профилактики инфекционных болезней животных. Ветеринария, №2, 2009, с. 33-36.
37. *Dancer S.J.* How do we assess hospital cleaning? A proposal for microbiological standards for surface hygiene in hospitals. Journal of Hospital Infection, **56**, 2004, p. 10-15.
38. *Scott E.M., Gorman S.P.* Glutaraldehyde. In: Block SS, ed. Disinfection, sterilization and preservation. 5 th ed. Lippincott Williams and Wilkins, New York, 2001, p. 361-381.
39. *Рутала В.А.* Дезинфекция, стерилизация и удаление отходов. В: Венцел Р.П.б ред. Внутрибольничные инфекции. Медицина. М., 1990, с. 159-211.
40. *Дульнева Л.В., Лазеба В.А., Смирнов А.В., Суглобова Е.Д.* Современная практика дезинфекции аппарата “искусственная почка”. Нефрология, т.9, №3, с. 73-79.
41. *Glass B.* Exposure to Glutaraldehyde Alone or in a Fume Mix: a Review of 26 cases. Journal of the NZMRT, v.40, № 2, June, 1997, p. 13-17.
42. *Richards J.* Withdrawal of Disinfectant Hit by Safety Fears. BBC News on Line: Health. January22, 2002.
43. *Арчаков А.И.* Микросомальное окисление. М., Наука, 1975, 327 с.
44. *Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М.* Эфферентные методы в медицине (теоретические и экспериментальные аспекты экстракорпоральных методов лечения). М., Медицина, 1989, 352 с.
45. *Арчаков А.И., Карузина И.И.* Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии. Вестник АМН СССР, № 1, 1988, с. 14-28.
46. *Small D.A., Chang W., Toghrol F., Bentley W.E.* Toxicogenomic analysis of sodium hypochlorite antimicrobial mechanisms in *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Microbiol. Biotechnol., **74**, 2007, p. 176-185.
47. *Small D.A., Chang W., Toghrol F., Bentley W.E.* Comparative global transcription analysis of sodium hypochlorite, peracetic acid, and hydrogen peroxide on *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Microbiol. Biotechnol., **76**, 2007, p. 1093-1105.
48. *Бахир В.М., Леонов Б.И., Паничева С.А. и др.* Химический состав и функциональные свойства хлорсодержащих дезинфицирующих растворов. Вестник новых медицинских технологий, № 4, 2003, с. 55-63.
49. *Краснобородько И.Г.* Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л., Химия, 1988, 193 с.
50. *Бахир В.М., Вторенко В.И., Прилуцкий В.И., Шомовская Н.Ю.* Экологические предпосылки применения в лечебно-профилактических учреждениях электрохимических установок “СТЭЛ” для синтеза моющих, дезинфицирующих и стерилизующих растворов. Медицинский алфавит, № 11, 2003, с. 24-25; Медицинский алфавит, № 1, 2004, с. 25-27.
51. *Церетели Б.С., Чимакадзе Г.А., Кураташвили З.А., Катамадзе Т.М.* Изучение биоцидной активности некоторых композиционных препаратов. Известия национальной академии наук Грузии, серия химическая, т. 35, № 1, с. 99-101.
52. *Chang W., Small D.A., Toghrol L., Bentley W.E.* Microarray analysis of *Pseudomonas aeruginosa* reveals induction of pyocin genes in response to hydrogen peroxide. BMC Genomics, 2005, **6**, p. 115-121.
53. *Chang W., Small D.A., Toghrol L., Bentley W.E.* Microarray analysis of toxicogenomic effects of peracetic acid on *Pseudomonas aeruginosa*. Environmental science & technology, **39**, 2005, p. 5893-5899.
54. *Chang W., Small D.A., Toghrol L., Bentley W.E.* Global transcriptome analysis of *Staphylococcus aureus* response to hydrogen peroxide. Journal of bacteriology, **188**, 2006, p. 1648-1659.
55. *Chang W., Toghrol L., Bentley W.E.* Toxicogenomic response of *Staphylococcus aureus* to peracetic acid. Environmental science & technology, **40**, 2006, p. 5124-5131.
56. *Белова В.И., Волков Ю.П.* Основные направления исследований в разработке дезинфицирующих средств. Научные основы дезинфекции и стерилизации. М., 1991, с. 13-18.
57. *Пудова О.Б., Никольская В.П., Буянова В.В., Титова К.В.* Количественная оценка спорцидной активности различных модификаций пероксигидратов фторида калия, перекиси водорода, надуксусной кислоты. Дезинфекционное дело, № 3, 1999, с. 19-22.
58. *Pavlova J. B., Kulikocskij A.V.* Submicroscopic study of bacteria and spores under the effect of peracetic acid and some aspects of the mechanism of action of the preparation. Zh. Mikrobiol. (Mosk). № 1, 1978, p. 37-41.

59. *Merkf V., Sokol D.* Zum Wirkungsmechanismus der Peressigsäure, Perameisensäure und Perpropionsäure. *Z. ges. Hyg.*, **18**, 1972, p. 638-641.
60. *Malchesky P.S.* Medical Application of peracetic acid. In: Block SS, ed. *Disinfection, sterilization and preservation*. 5 th ed. Lippincott Williams and Wilkins, New York, **49**, 2001, p. 979-995.
61. *Flemming H.C.* Die Peressigsäure als Desinfektionsmittel. Ein Überblick. *Zbl. Bakt. Hyg., I ABT. Orig. B.* 1984, Bd. 179, № 2, p. 97-111.
62. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. М., 1972, с. 341-361.
63. *Мищенко В.Н., Осипов В.В., Прокопенко С.Л., Серенко Е.Г.* Физико-химические методы сохранения и обработки архивных документов [Электронный ресурс] Национальная библиотека Украины имени В.И. Вернадского: пробл. функционирования, тенденции развития. Вып. 3, 2005. Режим доступа: www.nbu.gov.ua.
64. *Horvath M., Bilitzky L., Huttner J.* OZONE. *Akademiai Kiado, Budapest*, 1985, p. 69-79.
65. *Min Cho, Hyenmi Chung, Jeyong. Yoon.* Effect of pH and Importance of Ozone initiated Radical Reactions In Inactivating Bacillus subtilis Spore. *Ozone: Sci. & Engrg.*, v. 24, № 2, 2002, p. 145-150.
66. *Rip G. Rice, J. Fred Wilkes.* Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems. *Corrosion, The NACE Ann. Conf., Cincinnati, Ohio, March 11-15, 1991, paper 205*, p. 1-43.
67. *Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun.* Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, v. **93**, 1993, p. 671-698.
68. *Khadre, M.A., Yousef A.E.* Sporocidal action of ozone and hydrogen peroxide, a comparative study. *Intl. J. Food Microbiol.*, № 71, 2001, p. 131-138.
69. *Murrell, W. G.* The biochemistry of sporulation // In: Rose, A. R., Wilkinson, J. K.(Eds.) *Advances in microbial physiology* Academic Press, Inc., New York, v. 1, 1967, p. 133-262.
70. *Aronson, A. I.; D. Horn.* Characteristics of the spore coat proteins of Bacillus cereus T. In: H. O. Halvorson; R. Hanson; L. L. Campbell, (Eds.), *Spore V. Am. Soc. Microbiol, Washington, DC.* 1972, p. 19-27.
71. *Bayliss, C. E., Waites W.M.* The effect of hydrogen peroxide on spores of Clostridium bifermentans. *J. Gen. Microbiol.*, v. 96, 1976, p. 401-407.
72. *Naitoh S.* Studies on the application of ozone in food preservation: effect of metallozeolites and ascorbic acid on the inactivation of Bacillus subtilis spores with gaseous ozone. *J. Antibact. Antifung. Agents.* № 20, 1992, p. 629-632.
73. *Ishizaki K., N. Shinriki, H. Matsuyama.* Inactivation of Bacillus spores by gaseous ozone *J. Appl. Bacteriology*, № 60, 1986, p. 67-72.
74. *Currier, R. P., D. J. Torracco, J.B. Cross, G.L. Wagner, P.O. Gladden, L.A. Vanderberg.* Deactivation of clumped and dirty spores of Bacillus globigii. *Ozone: Sci. & Engrg.*, v. 23, № 4, 2001, p. 285-294.
75. *Hoigne J, Bader H.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II Dissociating organic compounds. *Water Res.* № 17, 1983, p. 185-194.

MECHANISMS OF ACTION CHEMICAL DISINFECTANTS

G.G.Chimakadze *, Z.A.Kuratashvili , I.G.Abdushelishvili , V.S.Tsereteli

* *Gr.Robakidze University*

The Georgian State Agrarian University

SUMMARY

Mechanisms of action of the chemical compounds characterised by doubtless spore activity are considered. For creation of new effective disinfectants it is possible to consider as correct direction application of compositions from several actively operating substances that will promote their achievement maximum synergism and to exception of resistance of microorganisms.

МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДЕЗИНФЕКТАНТОВ

Г.Г.Чимакадзе*, З.А.Кураташвили, И.Г.Абдушелишвили, В.С.Церетели

**Университет им. Гр.Робакидзе*

Грузинский государственный аграрный университет

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены механизмы действия химических соединений, характеризующихся несомненной спороцидной активностью. Правильным направлением для создания новых эффективных дезинфицирующих средств можно считать применение композиций из нескольких активно действующих веществ, что будет способствовать достижению их максимального синергизма и исключению резистентности микроорганизмов.

ბიოეთანოლის წარმოება ცელულოზაზემცველი მასალებიდან

ლეილა ტატიაშვილი, თეიმურაზ უჩანეიშვილი, ნანა წეროძე, ირმა მიქაძე, ავთანდილ დოლიძე

სსიპ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

თანამედროვე მსოფლიოში ენერგორესურსების მოძიებისას მნიშვნელოვანი ყურადღება ეთმობა ბიოეთანოლის წარმოებას ცელულოზური ნედლეულიდან. ეთანოლის წვისას შიდაწვის ძრავებში 10-ჯერ ნაკლები ნახშირორჟანგი გამოიყოფა, ვიდრე ტრადიციული ბენზინის წვისას, რაც წარმოადგენს გლობალური დათბობის ერთერთ მიზეზს.

გარემოს ნახშირორჟანგით დაბინძურების შემცირების მიზნით ამერიკაში, შვედეთსა და ბრაზილიაში ბენზინს უმატებენ ეთანოლს, რომელიც იწარმოება ცელულოზაზემცველი განახლებადი ნედლეულიდან [1].

ნებისმიერი მცენარეული ნარჩენი შეიცავს ცელულოზასა და ლიგნინს. საკვები მცენარეული ნედლეულიდან ბიოსაწვავის წარმოების მიმართულებას გამოუჩნდა კრიტიკოსები, რომელთა მოსაზრებაც დაფუძნებული იყო იმაზე, რომ ეს ფაქტი გამოიწვევდა განვითარებადი ქვეყნებისათვის საკვები პროდუქტების რაოდენობის შემცირებასა და შესაბამისად მასზე ფასების მომატებას.

ეთანოლი წარმოადგენს მაღალექტანურ საწვავს. იგი მიიღება შაქრების ფერმენტაციის გზით, რომელსაც თავის მხრივ ლეულობენ შაქრის ლერწმისა და მარცვლოვან მცენარეთა სახამებლისაგან. მაგალითად, სიმინდის, ხორბლის და სხვა მარცვლეული პროდუქტებისაგან [2].

ამ პრობლემის გადაწყვეტის მიზნით მოსინჯულ იქნა ბიოეთანოლის მიღება არასასურსათო პროდუქტებიდან. კერძოდ, აღნიშნული პროცესისათვის იყენებდნენ ჩალის, ნამჯისა და სხვა ისეთი ნარჩენების მცენარეულ ბოჭკოებს, რომელთა სიმცირემ წარმოშვა პრობლემები საქონლის გამოკვების საკითხში [3].

აქედან გამომდინარე, სავარაუდოდ, ამჟამად ყველაზე რაციონალური არის ბიოსაწვავის წარმოება ხე-ტყის გადამუშავებისას მიღებული ნარჩენებისაგან - კერძოდ, ნახერხისაგან [4].

ეთანოლის წარმოების პროცესში შეიძლება გამოიყოს შემდეგი ტექნოლოგიური ეტაპები: 1. ნედლეულის დაქუცმაცება და ჰიდროლიზი [5, 6]; 2. მიღებული ნარევის ფერმენტული დუღილი; 3. დუღილის შედეგად მიღებული ხსნარიდან სპირტის გამოხდა.

ხის მერქანი ძირითადად შედგება ცელულოზისა და ლიგნინისაგან. როგორც აღვნიშნეთ, ბიოეთანოლის წარმოების მიზნით საჭიროა ამ ბიოპოლიმერების ჰიდროლიზი.

პრაქტიკაში ცელულოზის ჰიდროლიზი მონოსაქარიდებამდე ხორციელდება ორი გზით: ქიმიური და ფერმენტული.

მჟავური ჰიდროლიზი უფრო სრულად მიმდინარეობს, ვიდრე ფერმენტული, ვინაიდან მჟავის მოლეკულა მცირე ზომის გამო უფრო ადვილად აღწევს ცელულოზის კრისტალურ სტრუქტურაში და იწვევს მის დაშლას უფრო მაღალი ხარისხით. ამასთან, განზავებული მჟავის შემთხვევაში არ არის საჭირო ნედლეულის წინასწარი დამუშავება და შესაძლებელია მჟავის აღდგენა პროცესის დამთავრების შემდეგ. მიუხედავად ამ უპირატესობებისა, მთელი რიგი ავტორები მიუთითებენ მჟავური ჰიდროლიზის რიგ ნაკლოვანებებზე. კერძოდ, პროცესი საკმაოდ ძვირია. გარდა ამისა მჟავური ჰიდროლიზის დროს წარმოიქმნება არასასურველი პროდუქტები - ფურფუროლი, ორგანული მჟავები და სხვ.

ცელულოზის ფერმენტული გარდაქმნა ხორციელდება მიკროორგანიზმების (ბაქტერიების, სოკოების, აქტინომიცეტების) შტამებით, რომელთაც ცელულაზების სინთეზის უნარი შესწევთ.

მოლეკულური აგებულების მიხედვით ცელულოზა წარმოადგენს წრფივ პოლიმერს, რომლის ანჰიდროგლუკოზური რგოლები დაკავშირებულია β -1,4-D-გლუკოზიდური კავშირებით. ცელულოზის პოლიმერიზაციის ხარისხმა შესაძლოა შეადგინოს 10 ათასი, ხოლო მოლეკულურმა მასამ - 1.5 მლნ-ზე მეტი. ერთი ანჰიდროგლუკოზური რგოლის სიგრძე ტოლია 5.15 \AA [7, 8].

ცელულოზის მაკრომეკულის კონფიგურაცია იძლევა შიდა- და მოლეკულათშორისი კავშირების რეალიზაციის შესაძლებლობას. თეორიული შეხედულებები ცელულოზის სტრუქტურის ამორფულ-კრისტალური მდგომარეობის შესახებ დაფუძნებულია ელექტრონოგრაფიულ, რენტგენოგრაფიულ და სხვა სახის გამოკვლევებზე [9-11].

ისევე, როგორც ყველა წრფივ ჰიდროფილურ პოლიმერს, ცელულოზას გააჩნია პირველადი ფიბრილების წარმოქმნის უნარი, რომელშიც მაკრომოლეკულათა ჯაჭვის პარალელურად განლაგებული ჯგუფები ერთმანეთთან დაკავშირებულია მრავალი წყალბადური ბმით [12, 13].

ცელულოზის ქიმიური გარდაქმნები მიმდინარეობს ჰეტეროგენულ და ჰომოგენურ სისტემებში. ჰომოგენურ რეაქციებში (მაგ. ჰიდროლიზი კონცენტრირებულ მჟავებში, ჟანგვა სპილენძ-ამიაკის ხსნარში და სხვ.) ცელულოზა ჯერ იხსნება, ხოლო შემდეგ შედის რეაქციაში. შესაძლოა ცელულოზის რეაქციები დაიწყოს ჰეტეროგენურ არეში და დასრულდეს ჰომოგენურში (მაგ. ცელულოზის აცეტილირება), თუმცა უმეტესად ცელულოზის ურთიერთქმედების რეაქციები, მათ შორის ფერმენტული ჰიდროლიზი, თავიდან ბოლომდე მიმდინარეობს ჰეტეროგენურ არეში.

აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობის სიჩქარეზე გავლენას ახდენს რამოდენიმე ფაქტორი: ცელულოზის ნაწილაკთა ზომა, პოლიმერიზაციის ხარისხი და ფარდობითი ზედაპირი. ეს უკანასკნელი ყველაზე მნიშვნელოვანია, რადგან სუბსტრატის ზედაპირზე აღსორბირება წარმოადგენს აუცილებელ და პირველ ეტაპს ფერმენტული გარდაქმნების განხორციელებაში [14, 15].

ცელულოზის ფერმენტული დესტრუქცია, როგორც წესი მიმდინარეობს არა ცალკეული ფერმენტების, არამედ პოლიფერმენტული კომპლექსების მოქმედებით. ამ სისტემაში შემავალ ფერმენტებს ენიჭებათ განსაზღვრული ფუნქციები. ერთ-ერთი მათგანი ახდენს მონოსაქარიდულ ნარჩენებს შორის შიდაგლიკოზიდური ბმების ეფექტურ ჰიდროლიზს (მათ უწოდებენ ენდოდეპოლიმერაზებს, ენდოგლუკანაზებსა და ენდოფერმენტებს). ზოგიერთი კი უპირატესად შლის პოლისაქარიდული მოლეკულის დაბოლოებაზე არსებულ გარეგლიკოზიდურ ბმებს (ეგ ზოდეპოლიმერაზები, ეგ ზოგლუკანაზები და ეგ ზოფერმენტები). გლუკოზიდაზები ახორციელებენ დი- და ოლიგოსაქარიდების გლიკოზიდურ ბმათა ჰიდროლიზს [16].

ცელულოზის ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ცელულაზური პოლიფერმენტული სისტემების მეშვეობით. ცელულაზური კომპლექსი შედგება ოთხი ტიპის ფერმენტისაგან: ენდო-1,4- β -გლუკანაზები, ეგ ზო-1,4- β -გლუკანაზები, ეგ ზო-1,4- β -გლუკოზიდაზები და ცელობიაზები [17, 18].

ცელულოლიტური ფერმენტები მიეკუთვნებიან კარბოჰიდრაზულ კლასს. ისინი ახდენენ ო-გლიკოზიდური ბმის ჰიდროლიზის კატალიზს და წარმოადგენენ ბუნებაში ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ ფერმენტებს [19, 20].

პოლიფერმენტულ სისტემებში მნიშვნელოვანი როლი ენიჭებათ ენდოგლუკანაზებს, რადგან ისინი პირველები მოქმედებენ ცელულოზაზე. ენდოგლუკანაზებით გლიკოზიდური ბმების ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ამ უკანასკნელთა გაწყვეტითა და კონფიგურაციის შენარჩუნებით, რასაც შესაძლოა თან ახლდეს ტრანსგლიკოზილირება [17, 19, 21].

ენდოგლუკანაზის, ისევე როგორც სხვა კარბოჰიდრაზების, დამახასიათებელ თვისებებს წარმოადგენს სპეციფიკური მიდგომა გლიკოზიდური ბმის კონფიგურაციისადმი და მონოსაქარიდის ნარჩენის ჟანგვითი ციკლის ხარისხისადმი. უნდა აღინიშნოს, რომ შესაძლებელია 1,3- და 1,6-გლიკოზიდური ბმების დაწყვეტა. [17, 21].

ცელულოზისა და ცელოლოგოსაქარიდების ჰიდროლიზის პროცესში ცელობიო-ჰიდროლაზები შლიან ცელობიოზასა (ძირითად პროდუქტს) და გლუკოზას (მეორად პროდუქტს). ცელობიოჰიდროლაზებს არ ძალუძთ ხსნადი კარბოქსიმეთილცელულოზას ჰიდროლიზირება [21]. გლუკოზიდური ბმის ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ცელულოზის ბოლოს ან მისი ფრაგმენტის კონფიგურაციის შემობრუნებით. ცელობიოჰიდროლაზები წარმოადგენენ ̢-1,4-გლუკოზიდური ბმის სპეციფიკურ ფერმენტებს [19, 21].

ეგზოგლუკოზიდაზები ცელობიოჰიდროლაზისაგან გამოირჩევა იმით, რომ პოლი- ან ოლიგოსაქარიდების სუბსტრატებზე მათი მოქმედების ძირითად პროდუქტს წარმოადგენენ არა დი-, არამედ მონოსაქარიდები. ამჟამად ეგზოგლუკოზიდაზები ცელულოლიტური ფერმენტებიდან ყველაზე ნაკლებად შესწავლილ ცელულაზურ კომპლექსად რჩება [17].

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ცელულოზის ღრმა ჰიდროლიზი ხორციელდება ცელულაზურ პოლიფერმენტთა სისტემის შეთანხმებული მოქმედების შედეგად.

ყოველივე ამის გათვალისწინებით, მიზანშეწონილია ჩატარდეს კვლევითი სამუშაოები განახლებადი ცელულოზაშემცველი ნედლეულის ფერმენტული დეპოლიმერიზაციის მეთოდით ბიოეთანოლის მისაღებად. ასევე შემუშავდეს მჟავური და ფერმენტული ჰიდროლიზის ოპტიმიზაციის პირობები. ჩატარდება ამ პროცესების დამაჩქარებელი და ხელშემწყობი ნივთიერებების ძიება და შეფასება.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Weng Jing-Ke., Li Xu., Bonawitz Nicholas., Chapple Clint.* Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology.* 2008, Vol. 19 Issue 2, p166-172;
2. *Tad W., Patzek ., A.* First-Law Thermodynamic Analysis of the Corn-Ethanol Cycle. *Natural Resources Research.* 2006, Vol. 15, p. 255-270;
3. *Saha B.C., Dien B Qureshi N., Hector R.E., Cotta M.A.* Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Use of barley straw hydrolysate . *Biomass and Bioenergy,* 2010, 34 (4), p.559-565;
4. *Kleinert M., Barth T.* Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. . *Energy and Fuels* 2008, Vol. 22, p. 1371–1379;
5. *Kelsey R.G., Shafizadeh F.* Enhancement of cellulose accessibility and enzymatic hydrolysis by simultaneous wet milling. *Biotechnology and Bioengineering.* 1977. Vol. 22. P. 1025-1036;
6. *Neilson N.G., Kelsey R.G., Shafizadeh F.* Enhancement of enzymatic hydrolysis by simultaneous attrition of cellulosic substrates. *Biotechnology and Bioengineering.* 1982. Vol. 24. P. 293-304;
7. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.;
8. *Елинов И.П.* Химия микробных полисахаридов. М., 1984. 162 с.;
9. *Гlegg P.E., Танг Л.Дж. Бруэр Р.Дж.* Фракционирование целлюлозы. Целлюлоза и её производные, М., 1974. Т. 1. с. 382-412;
10. *Никитин В. М., Оболенская А.Б., Шеголаев В.П.* Химия древесины и целлюлозы. М., 1978., 363 с.;
11. *Трипп В.У.* Определение кристалличности целлюлозы. Целлюлоза и её производные, М., 1974. Т. 1. с. 214-235;
12. *Сихтола Х., Макконен Х.* Целлюлоза. Химия древесины, М., 1982. с. 96-129;
13. *Элlefсен Е., Теннесен Б.* Полиморфные модификации целлюлозы. Целлюлоза и её производные, М., 1974. т. 1. с. 154-182;
14. *Клесов А.А., Рабинович М.Л.* Ферментативный гидролиз целлюлозы. Инженерная энзимология и биоорганический катализ. М. 1978. Т. 12. с. 39-91;

15. *Ruang A.A.* Kinetic studies on insoluble cellulose-cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*. 1975, v. 17, p. 1421-1433;
16. *Клесов А.А.* Ферментативный катализ. М., 1984. Т. 2. 216 с.;
17. *Клесов А.А.* Ферментативное превращение целлюлозы. *Итоги науки и техники. Сер. Биотехнол.* М., 1983. Т. 1. С. 63-150;
18. Номенклатура ферментов. Рекомендации международного биохимического союза. М., 1974. , 321 с.;
19. *Родинова Н.А.* Ферментативное расщепление целлюлозы. *Целлюлазы микроорганизмов.* М., 1981. с. 4-40;
20. *Klyosov A.A., Rabinowitch M.L.* Conversion of cellulose to glucose: present state of the art and potential. *Enzyme Engineering: Future Directions.* N.Y., 1980 , p. 83-166;
21. *Shikata S., Nisizawa K.* Purification and properties of an axocellulase component of novel type from *Trichoderma viride*. *J. Biochem.* 1975. v. 78, p. 499-512.

ПРОИЗВОДСТВО БИОЭТАНОЛА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Л.Т.Татиашвили, Т.Г.Учанеишвили, Н.П.Церодзе, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Получение биотоплива из возобновляемого непищевого сырья с использованием ферментативной биodeградации служит росту доли альтернативной энергии, что в свою очередь улучшает условия окружающей среды. Дистилляцией спирта из смеси получаемого в результате ферментативной деградации остатков переработки древесины - опилок и брожением, возможно разработать рациональный метод эффективного производства биоэтанола с учётом местных условий и возможностей. Для развития производства биоэтанола необходима оптимизация кислотного и ферментативного гидролиза и разработка новых подходов.

BIOETHANOL PRODUCTION FROM CELLULOSE CONTAINING MATERIALS

Leila Tatiashvili, Teimuraz Uchaneishvili, Nana Tserodze, Irma Mikadze, Avtandil Dolidze
LEPL Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Biofuel reception from renewable unedible raw material using enzymatic biodegradation serves on the increase in the share of alternative energy, that improves environmental conditions. It is possible to work-out rational method of efficient biofuel production taking into consideration local conditions and opportunities due to alcohol distillation from the mixture received as a result enzymatic degradation of wood processing residues - sawdust and fermentation. Optimization of acid and enzymatic hydrolysis and planning new approaches are necessary for development bioethanol production.

ვაზის ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციის-სიწითლის საწინააღმდეგო ჰუმინური პრეპარატი

ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე*, ავთანდილ დოლიძე

სსიპ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
*სსიპ საქართველოს მეზღვების, მევენახეობისა და მეღვინეობის ინსტიტუტი

მევენახეობას და მეღვინეობას, როგორც სოფლის მეურნეობის წამყვან დარგებს, ჩვენი ქვეყნის ეკონომიკის განვითარებაში მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია. სამწუხაროდ, ქვეყანაში ხარისხიანი მოსავლის წილი თანდათან მცირდება. ამ ნეგატიურ მოვლენას სხვა მრავალ მიზეზებთან ერთად განაპირობებს ვაზის მავნებლების და დაავადებების ინტენსიური გავრცელება. მათ წინააღმდეგ პესტიციდების უკონტროლო გამოყენებამ მნიშვნელოვნად შეცვალა ბიოგარემო. გამოყენებული პესტიციდების დიდი ნაწილი იკარგება გარემომცველ ბუნებაში და ხდება ჰაერის, წყლის, ნიადაგის დაბინძურება, ხოლო შხამ-ქიმიკატების ნაშთი და მათი მეტაბოლიტები მცენარეულ და ცხოველურ საკვებთან ერთად ხვდება ადამიანის ორგანიზმში. ასეთ ეკოლოგიურ გარემოში მატულობს ადამიანთა დაავადებები და უარესდება ჯანმრთელობა. უკანასკნელ წლებში გამკაცრებული ეკოლოგიური მოთხოვნების პირობებში დიდი ყურადღება ექცევა პესტიციდების ნარჩენი რაოდენობის შემცველობას ყურძენში, ღვინოში და საერთოდ, სურსათში. აღნიშნულიდან გამომდინარე ვენახის მავნებლებისა და დაავადებებისგან დასაცავად აქტუალურია ისეთი პრეპარატების გამოყენება, რომელიც დამზადებულია ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე, ადგილობრივი რესურსების მაქსიმალური გამოყენებით.

უკანასკნელ წლებში მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტერესი ჰუმინური ნივთიერებისადმი, რაც გამოწვეულია მათ საფუძველზე მომზადებული მკვებავი პრეპარატებისა და მიკროსასუქების მაღალი ეფექტურობით, ასევე ეკოლოგიური უსაფრთხოებით. ჰუმინური პრეპარატების სისტემატიური გამოყენება აუმჯობესებს ნიადაგის სტრუქტურას, მის ბუნებრივ და იონგაცვლით თვისებებს, იწვევს ნიადაგის მიკროორგანიზმების გააქტიურებას. ამავე დროს მნიშვნელოვნად იზრდება მცენარის მდგრადობა სხვადასხვა დაავადებებისადმი, უმჯობესდება მკვებავი ნივთიერებების და აუცილებელი მიკროელემენტების ათვისება [1].

საქართველოში გამოყენებული მცენარეთა დაცვის საშუალებები, მათ შორის ჰუმინური პრეპარატები, მთლიანად იმპორტირებულია მაშინ როდესაც დროს საქართველოში გვაქვს ჰუმინური ნაერთების შემცველი ტორფის და მურა ნახშირის საბადოები, ასევე ბუნებრივი ნაერთების საფუძველზე მკვებავი მიკროელემენტების შემცველი ხელატური პრეპარატების მომზადების გამოცდილება [2].

საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტის (GNSF/ST08/8-516) სამუშაოების შესრულების ფარგლებში ვაზის ადაპტოგენური თვისებების გაუმჯობესების მიზნით ხდება მისი დამუშავება მიკროელემენტების (Fe, Mn, Mo, Co, Cu, Zn და B) კომპლექსური ფორმით შემცველი ჰუმინური პრეპარატით. პრეპარატი მზადდება ფოთის (მალთაყვა) ტორფიდან კაუსტიკური ან კალცინირებული სოდით ექსტრაგირებული ჰუმინების საფუძველზე. მომზადებული ფოთლოვანი შესხურების პრეპარატის გამოცდა ტარდება GWS-ის ვენახების (თელავის რაიონის სოფ. აკურა) საცდელი ნაკვეთში.

GWS-ის ვენახებში ისევე, როგორც კახეთის რეგიონის სხვა ვენახებში, სულ უფრო მეტი ინტენსივობით ფიქსირდება საფერავის ჯიშის ვაზის ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციის გავრცელება, რაც გამოიხატება ფოთლებზე წითელი ლაქების წარმოქმნით ან მათი მთლიანი გაწითლებით. ფოთლებზე წითელი ლაქების პირველი გამოჩენა ფიქსირდება მაისის მესამე დეკადაში. ვაზის ფოთლების პიგმენტაციის მატება განსაკუთრებით თვალსაჩინოა მწვანე ოპერაციის ე.წ. “ცის ვაზსნის” შემდეგ ნამხრევებზე გამოტანილ მოზარდ ფოთლებზე. ძირითადი დედა ფოთლების გაწითლება-გახვეების შემდეგ ნამხრევების ინტენსიურ ზრდასთან ერთად ხდება ნორჩი ფოთლების მასიური პიგმენტაცია. ასეთ ფოთლებზე, როგორც მავნებლისათვის საუკეთესო საკვებ სუბსტრატზე, მატულობს აბლაბუდიანი ტიპის დასახლება. დაკვირვებების შედეგად აღინიშნა ფოთლების გაწითლების ორი ფორმა: პირველ შემთხვევაში ღია მოწითალო-ჟოლოსფერი პიგმენტაცია იწყება ფოთლის კიდეებიდან, რომელიც

თანდათან იზრდება და იკავებს მთლიანად ფოთლის ფირფიტას, ძარღვების ჩათვლით; პიგმენტაციის მეორე ფორმაში ფერისცვალებას განიცდის ჯერ ძარღვთაშორისები, რომელიც ღებულობს მოწითალო-იასამნისფერს და თანდათან ვრცელდება მთელ ფოთოლზე, ძარღვები კი რჩება მწვანედ [3].

რამდენადაც საფერავის ჯიშის ვაზის ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაცია – გაწითლება უარყოფითად მოქმედებს ყურძნის მოსავლის რაოდენობრივ და ხარისხობრივ მახასიათებლებზე, მიზანშეწონილად იქნა მიჩნეული ტორფის კომპლექსური გადაშენებით აღნიშნული დაავადების საწინააღმდეგო პრეპარატების მომზადება.

არსებული ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, ნაადრევი პიგმენტაცია გამოწვეულია ვაზის ფოთოლში ქლოროფილის სტრუქტურის დარღვევით და მის საწინააღმდეგოდ რეკომენდირებულია K^+ და Mg^{+2} შემცველი პრეპარატების გამოყენება. აღნიშნულთან ერთად მხედველობაში იქნა მიღებული ის გარემოება, რომ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში ვაზის ქლოროზის (რაც ასევე გამოწვეულია ქლოროფილის სტრუქტურის დარღვევით) საწინააღმდეგოდ შემუშავებული პრეპარატებიდან ყველაზე ეფექტური აღმოჩნდა Fe-Mn-ის ხელატური კომპლექსი. აღნიშნულიდან გამომდინარე, საჭიროდ ჩავთვალეთ ვაზის ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციის-სიწითლის საწინააღმდეგოდ მცენარისთვის მიგვეწოდებინა როგორც K^+ და Mg^{+2} კათიონი (ქლოროფილის სტრუქტურის ძირითადი ელემენტების დანაკლისის აღდგენის მიზნით), ასევე Fe^{+2} და Mn^{+2} კათიონები, როგორც ქლოროფილის სინთეზში მონაწილე ფერმენტების აუცილებელი შემადგენელი ელემენტები [3].

Fe^{+2} და Mn^{+2} კათიონების ვაზისთვის მიწოდება ხორციელდება ე-ნ-ის შემცველი ჰუმინური პრეპარატის ფოთლოვანი შესხურებით. განსხვავებით ადრე მომზადებული ხელატური პრეპარატებისგან, როდესაც ტარდებოდა ტორფის წინასწარი ჰიდროლიზი კონცენტრირებული მჟავის გამოყენებით, ხოლო შემდგომ კაუსტიკური სოდის ხსნარით ექსტრაგირებული გუმინური ნაერთების Fe-Mn-ის კომპლექსის მიღება, ჩვენ შემთხვევაში მერქანისმაგვარი ჩანარებისგან გასუფთავებული, გამშრალი და დაფქვილი ტორფი მუშავდება კალიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით, რაც განაპირობებს K^+ კათიონის შემცველობას პრეპარატში. 24 საათიანი დაყოვნების შემდეგ ტორფიდან კალიუმის ჰიდროქსიდით ექსტრაგირებული ჰუმინური ნაერთების საფუძველზე მზადდება Fe-Mn-ის შემცველი ჰუმინური პრეპარატი. ვაზისთვის Mg^{+2} -ის კათიონის მიწოდება ხორციელდება გრანულირებული პრეპარატის საშუალებით, რომლის მიღება ხდება ტორფიდან ჰუმინების ექსტრაქციის შემდეგ დარჩენილ ნალექზე მაგნიუმის სულფატის (კიზერიტი) და დოლომიტის ფქვილის გათვლილი რაოდენობის დამატებით მიღებული ცომისებური მასის დამუშავებით (სპეციალურ თვალაკში გატარება, გრანულებად დაჭრა და გაშრობა). მიღებული გრანულირებული პრეპარატი გამოიყენება ვაზის ფესვთა სისტემაში შესატანად.

ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციიანი ვაზების ერთი ნაწილი დამუშავდა Mg^{+2} -ით გამდიდრებული Fe-Mn-ის ჰუმინური კომპლექსის შესხურებით, მეორე ნაწილზე Fe-Mn-ის გუმინური კომპლექსის შესხურებასთან ერთად ფესვთა სისტემაში შეტანილ იქნა გრანულირებული პრეპარატი. ჩატარებულმა ცდებმა აჩვენა, რომ გრანულირებული პრეპარატის გამოყენების შემთხვევაში ფოთლების სიმწვანის აღდგენის ხარისხი უფრო მაღალია. სავარაუდოდ, შესხურებისას ფოთლებიდან არ ხდება Mg-ის საკმარისი რაოდენობით შეღწევა, გრანულირებული პრეპარატიდან კი მცენარე ღებულობს Mg-ის საჭირო რაოდენობას ადვილადსათვისებელი ჰუმინური კომპლექსის ფორმით.

გასათვალისწინებელია ის გარემოებაც, რომ Fe-Mn-ის შემცველი ჰუმინური პრეპარატის მომზადების შემდეგ დარჩენილი ნალექის საფუძველზე გრანულირებული მკვებავი პრეპარატის მომზადება უზრუნველყოფს ტორფის კომპლექსურ, უდანაკარგო გადაშენებას.

ჩატარებული ცდების საფუძველზე მიზანშეწონილად მიგვაჩნია გამოზამთრებული და შესაბამისად დასუსტებული ვაზის ფესვთა სისტემაში მკვებავი ელემენტების შემცველი გრანულირებული პრეპარატის შეტანა, რაც გააძლიერებს მცენარის იმუნიტეტს და შესაბამისად სხვადასხვა დაავადებებისადმი მდგრადობას.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглова О.С. Удобрения и стимуляторы роста. Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. – 320 с.
2. Чихладзе Г.М., Шишнихвиლი М.Е. Способ получения сложного органо-минерального удобрения. Авторское свидетельство СССР №588219, кл. С 05F 11/02, 1978.
3. ლ. თარალაშვილი, ლ. ცხვედაძე, თ. დეკანოსიძე, დ. გაგუნაშვილი . ვენახებში ფოთლების ნაადრევი პიგმენტაციის გავრცელება კახეთის რეგიონში და მის წინააღმდეგ ასალი მოდიფიცირებულ

საშუალებათა გამოცდის შედეგები. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის „მოამბე“ 2009, №25. გვ. 36-38.

4. Кабата-Пендиас З.А., Пендиас С. Микроэлементы в почвах и растениях. М.:Мир. 1989 г., 439 с.

ГУМИНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ ПРОТИВ ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЙ ПИГМЕНТАЦИИ-КРАСНОТЫ ВИНОГРАДНЫХ ЛИСТЬЕВ

О.Г.Ломтадзе, Л.К.Цхведадзе*, А.В.Долидзе

Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили

**Грузинский институт садоводства виноградарства и виноделия*

РЕЗЮМЕ

Разработан метод комплексной переработки торфа, получением препаратов против преждевременной пигментации-красноты листьев винограда сорта «Саперави». Жидкие препараты получали из гуминовых соединений экстрагированных из торфа (месторождение Поти-Малтаква) гидроксидом калия, в котором дополнительно вносили катионы Fe и Mn. В оставшем после экстракции осадке, добавлением магнийсодержащих минералов кизерита и доломита получали питательное гранулированное удобрение обогащенные катионом Mg. Листьевое опрыскивание винограда Fe-Mn содержащим гуминовым препаратом с одновременным внесением в корневую систему гранулированного удобрения обеспечило значительное позеленение листьев опытных кустов винограда по сравнению с контрольным.

HUMIC PRERARATY AGAINST PREMATURE PIGMENTATION-REDNESS VINE LEAVES

Omar Lomtadze, Ludmila Tshvedadze,* Avtandil Dolidze

Peter Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry.

**Georgia Institute of Horticulture, Viticulture and Oenology*

SUMMARY

Development a method for integrated treatment of peat for drugs against premature pigmentation - redness leaves grapes Saperavi. Liquid preparations obtained from humic compounds extracted from peat (deposit Poti-Maltakva), potassium hydroxide, which in addition have been made cations Fe and Mn. In the remaining after extraction of liquid humates precipitate, by adding magnesium minerals (dolomite, kieserite) were received magnesium nutritional granular fertilizer. Spraying the leaves of grape Fe-Mn containing humic preparations with simultaneous application of the root system of granular fertilizer provided significant greening leaves experienced vines compared to control.

РУЧНАЯ ЭЛЕКТРОДУГОВАЯ СВАРКА СТАЛЕЙ МАРОК ТИПА 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) И 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.Г.Хуцишвили, Г.А.Даданидзе, А.К.Суламанидзе, Б.Р.Саралидзе
Грузинский технический университет

В качестве материала в нефтегазовой промышленности для изготовления труб и элементов стальной конструкции в основном применяются углеродистые стали, которые подвергаются сильной коррозии в связи с наличием в нефти и газоконденсате агрессивных компонентов, таких, как например сероводород. В институте металлургии и материаловедения Грузии разработаны конструкционные стали марок 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) и 12Х4СМФЮТ (ДИ-47), которые обладают повышенной коррозионной стойкостью в средах умеренной агрессивности. Эти стали выплавлены на Украине Запорожском металлургическом заводе «Днепросталь».

Электродуговая сварка сталей 12Х3СМФЮТ (ДИ-46), 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) существующими электродами не обеспечивает равноценности сварного шва с основным металлом с точки зрения коррозии.

Согласно опубликованным данным, стали приближенные по химическому составу к ДИ-46 и ДИ-47, свариваются с подогревом перед сваркой электродами основного типа. Температура подогрева свариваемых кромок перед сваркой должна составлять, как минимум 150⁰ С при толщине листов 10 мм., увеличиваясь с толщиной материала [1-4]. Сварка с предварительным подогревом и последующей термической обработкой, что по-видимому, является невозможным при изготовлении нефтепромысловых трубопроводов.

Особые трудности возникают, если сварные соединения нельзя подвергать термообработке, а также, если вместо требуемой закалки с последующим отпуском, приходится применять только отпуск. В таких случаях прибегают к ряду особых технологических приемов [5-8]. Низколегированные стали можно сваривать без термообработки [9].

При ручной электродуговой сварке плавящимся электродом сварка производится металлическим электродным стержнем, на поверхность которого путем опрессовки под давлением наносится специальное покрытие определенного состава и толщины [10].

В настоящее время большинство конструкций из среднелегированных сталей свариваются вручную. Для сварки сталей ДИ-46 и ДИ-47, подобраны электроды с учетом химического состава и механических свойств сталей. К главным особенностям сварки среднелегированных сталей следует отнести использование низководородистых электродов с фтористо-кальциевым покрытием, используется постоянный ток обратной полярности. Наиболее подходящими электродами для сварки этих сталей оказались электроды НИАТ-3М и УОНИ-13/55.

Использование существующих сварочно-присадочных материалов для сварки сталей ДИ-46 и ДИ-47 вышеуказанных электродами УОНИ-13/55 НИАТ-3М не является лучшим вариантом решения вопроса, т.е. если они удовлетворяют всем требованиям с точки зрения свариваемости, то не могут обеспечить равноценную коррозионную стойкость шва по сравнению с основным металлом. Наряду с этим вышеуказанные стали ДИ-46 и ДИ-47 разработаны для использования в нефтегазовой промышленности, характеризующейся меньшей агрессивностью.

В связи с этим возник вопрос о создании сварочно-присадочных материалов для сварки новых коррозионностойких сталей. По объему выполняемых работ ручная сварка покрытиями электродами занимает важное место как в отечественной, так и в зарубежной практике.

Ручная электродуговая сварка плавящимся электродом производится металлическим электродным стержнем, на поверхность которого путем окунания в жидкую массу или путем опрессовки под давлением наносится специальное электродное покрытие определенного состава и толщины. В настоящее время в сварочной технике применяют в основном электроды с руднокислым, фтористо-кальциевым (основным), рутиловым и органическим покрытием.

При изготовлении специальных электродов для сварки сталей ДИ-46 и ДИ-47 применялось специальное покрытие для электродов, а для стержня использовалась проволока из стали марки ДИ-47. Состав электродного покрытия дан в таблице 1.

Таблица 1. Электродное покрытие

| Компоненты | Состав вес, %-ах | | |
|--|------------------|----|----|
| | 1 | 2 | 3 |
| Плавиковый шпат | 35 | 37 | 39 |
| Карбонаты натрия | 2 | 3 | 4 |
| Кремнезем | 2 | 3 | 4 |
| Мрамор | 24 | 15 | 7 |
| Хром металлический | 1 | 2 | 3 |
| Марганец металлический | 1 | 2 | 3 |
| Кремнефтористый натрий | 5 | 6 | 7 |
| Фториды редкоземельных металлов (CaF ₃ , LaF ₃ , NdF ₃ , PrF ₃ , YF ₃) | 10 | 12 | 15 |

Химические составы сварных швов, выполненных электродами с предлагаемым электродным покрытием, и соответствующие свойства приведены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав и механические свойства сварных швов

| Состав вариантов | Химический состав сварного шва, % | | | | | | | | |
|------------------|-----------------------------------|------|-------|------|-------|-----------------------|-----------------------------------|------|-----------------------|
| | C | Mn | Si | Cr | Mo | V | Ti | Al | Ni |
| 1 | 0,09 | 0,56 | 0,69 | 3,5 | 0,3 | 0,082 | 0,4 | 0,18 | Следы |
| 2 | 0,09 | 0,56 | 0,69 | 3,5 | 0,3 | 0,082 | 0,4 | 0,18 | Следы |
| 3 | 0,1 | 0,6 | 0,69 | 4,2 | 0,3 | 0,082 | 0,4 | 0,18 | Следы |
| Состав вариантов | Химический состав сварного шва, % | | | | | Механические свойства | | | Твердость по Бринеллю |
| | W | Cu | ΣPЗМ | S | P | бв МПа | а _n МДж/м ² | α° | |
| 1 | 0,1 | 0,05 | 0,006 | 0,08 | 0,015 | 960 | 0,60 | 115 | 213 |
| 2 | 0,1 | 0,05 | 0,006 | 0,08 | 0,015 | 970 | 0,60 | 115 | 213 |
| 3 | 0,1 | 0,05 | 0,008 | 0,08 | 0,019 | 1000 | 0,70 | 115 | 218 |

Таблица 3. Режимы для ручной электродуговой сварки

| Диаметр электрода мм | Сила тока, α | | |
|----------------------|---------------|--------------|------------|
| | Положение шва | | |
| | Нижнее | Вертикальное | Потолочное |
| 3 | 90-130 | 70-90 | 70-80 |
| 5 | 200-250 | 170-190 | 170-180 |

Как видно из таблицы сварной шов характеризуется удовлетворительными механическими свойствами. Твердость находится в пределах характеризуемой хорошей обрабатываемостью. Химический состав сварного шва обеспечивает равноценную коррозионную стойкость сварного шва и основного металла.

С целью повышения механических свойств и коррозионной стойкости, металла шва использовались спец.электроды для сварки сталей ДИ-46, ДИ-47 и других высокопрочных сталей со следующим составом покрытия в %-ах: плавиковый шпат 35-40; мрамор 20-28; карбонаты натрия 2-4; кремнезем 2-4; кремнефтористый натрий 5-7; хром 1-3; марганец 1-3; фториды редкоземельных металлов 1-15. На состав покрытия получено авторское свидетельство [11].

При ручной электродуговой сварке сталей ДИ-46 и ДИ-47 не обеспечивается равноценная коррозионная стойкость шва с основным металлом, это подтверждается сравнением химических составов свариваемых сталей существующих электродов. В этой связи были разработаны сварочные электроды со спец.покрытием.

Большинство конструкций из среднелегированных сталей свариваются вручную. К особенностям способа сварки среднелегированных сталей следует отнести использование

низководородистых электродов с фтористо-кальциевым покрытием с применением постоянного тока обратной полярности, короткой дугой выполнение швов каскадным и блочным методами.

Режим для ручной электродуговой сварки сталей 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) и 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) электродом, имеющим специальное покрытие, приведены в таблице 3.

При сварке 10 мм-ых образцов канавка заполняется тремя, проходами, а при толщине 7 мм – двумя проходами. Охлаждение производится до комнатной температуры после каждого прохода.

Результаты механических испытаний сварных соединений при ручной электродуговой сварке представлены в таблице 4.

Таблица 4. Механические свойства сварных соединений

| Марка сталей | бв, Мпа | α_n МДж/см ² | Уголь загиба α^0 |
|-------------------|---------|--------------------------------|-------------------------|
| 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) | 960 | 0,60 | 115 |
| 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) | 1000 | 0,66 | 115 |

На рис.1 и 2 представлены соответственно микроstructures сварных швов, из стали ДИ-46 сваренных электродом имеющим специальное покрытие и микроstructures сварных швов сваренных электродом имеющим спец.покрытие стали ДИ-47. Отсюда следует, что структура как основного металла, так и сварного шва и переходной зоны, бейнитная, однако, в связи с тем, что скорость охлаждения сварного шва относительно высокая, ее структура характеризуется мелкозернистостью [12]. По результатам исследования склонность к холодным трещинам сталей ДИ-46 и ДИ-47, разработанным и сваренным соответствующими электродами, характеризуются высокими показателями [13].

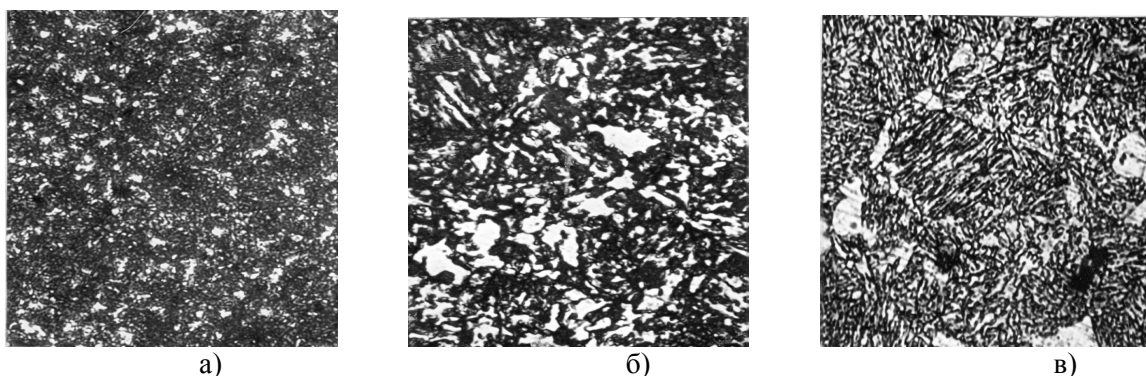


Рис. 1. Микроstructures сварных соединений из стали ДИ-46 сваренных электродом, имеющим спецпокрытие: X 400 а) шов HV – 393; б) околошовная зона HV - 377; в) основной металл HV - 368.

Таким образом, разработанный и изготовленный электрод имеющий специальное покрытие предназначенный для ручной электродуговой сварки сталей ДИ-46 и ДИ-47 характеризуются высокими показателями.

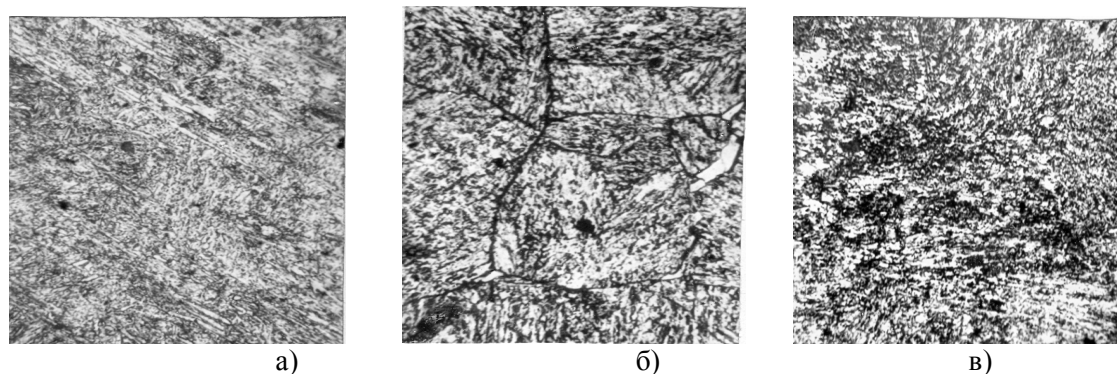


Рис. 2. Микроstructures сварных соединений из стали ДИ-47 сваренных электродом, имеющим спец.покрытие: X 450; а) шов HV – 380; б) околошовная зона HV – 334; в) основной металл HV – 364.

Большинство конструкций из среднелегированных сталей свариваются вручную. К особенностям способа сварки среднелегированных сталей следует отнести использование низководородистых электродов с фтористо-кальциевым покрытием с применением постоянного тока обратной полярности, короткой дугой выполнение швов каскадным и блочным методами.

Режим для ручной электродуговой сварки сталей 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) и 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) электродом, имеющим специальное покрытие, приведены в таблице 3.

При сварке 10 мм-ых образцов канавка заполняется тремя, проходами, а при толщине 7 мм – двумя проходами. Охлаждение производится до комнатной температуры после каждого прохода.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Сварка и свариваемые материалы: В 3-х т. Т. I. Свариваемость материалов, Справ. Изд. /Под ред. Э. Л. Макарова - М.: Металлургия, 1991, с. 528
2. Гривняк И. Свариваемость сталей: Пер. со словац. Л.С.Гончаренко: Под. ред. Э.Л.Макарова. М.: Машиностроение. 1984, 216 с.
3. Николаев Г.А., Куркин С.А., Винокуров В.А. Сварные конструкции. Прочность сварных соединений и деформации конструкций: Учеб. Пособие. – М.: Высш. Школа, 1982. 272 с.
4. Кулик В.М., Савицкий М.М. Новая методика оценки стойкости сварных соединений закаливающих сталей против образования холодных трещин // Автоматическая сварка. 2007, №1, с. 11 – 17.
5. Бурский Г.В., Савицкий М.М., Олейник О.И., Сухоярский В.Э. Усовершенствованная методика оценки сопротивляемости металла ЗТВ замедленному разрушению. Автоматическая сварка. 1999, №4, с. 31 – 34.
6. Кулик В.М., Савицкий М.М., Бурский Г.В. Оценка сопротивляемости металла ЗТВ высокопрочной стали замедленному разрушению моделированием релаксации напряжений. Автоматическая сварка. 2005, №5, с. 19 – 25.
7. Стеренбоген Ю. А., Бурский Г. В., Савицкий М.М. О методике Имплант и ее использовании при испытаниях высокопрочных сталей. Сб. Докл. II симп. СЭВ, «Применение математических методов при изучении свариваемости». София: ВМЭИ им. Ленина, 1983. с. 138 – 140.
8. Inagaki M., Tomura H., Araki T. Effek of testing parameters and standardization in inplant cracking test in Japan. –[1980]. -14p. – (Intern. Inst. Of Welding: Doc.IIW IX-1151 -80).
9. Патон Б.Е. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением, «Машиностроение», М., 1974, с. 461-526.
10. Ющенко К.А., Левченко О.Г., Булат А.В., Безушко О.Н., Самойленко В.И., Мисечко В.В. Санитарно-гигиенические характеристики покрытых электродов для сварки высоколегированных сталей. Киев. 1991. с.256.
11. Авторское свидетельство №104923 «Состав электродного покрытия» 22.06.1989 г.
12. Кальнер В.Д., Зильберман А.Г, Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. Металлургия, М., 1981, с.214.
13. Суламанидзе А.К, Хуцишвили М.Г., Даданидзе Г.А. Исследование влияния обмазки на технологическую прочность сварного шва. Georgian Engineering News. 2008. #4. –С. 118-119.

ნავთობსადენებისათვის განკუთვნილი ფოლადების 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) და 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) ხელით ელექტრო რკალური შეღებვა

მალხაზ ხუციშვილი, გურამ დადიანიძე, ართურ სულამანიძე, ბესიკ სარალიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
რეზიუმე

ნავთობსადენებისათვის განკუთვნილი ფოლადების 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) და 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) ხელით ელექტრო რკალური შეღებვისათვის დამუშავებულია, დამზადებულია და გამოცდილია ახალი ექტროდი. იგი ხასიათდება მაღალი მაჩვენებლებით.

MANUAL ELECTRIC ARC WELDING STEEL GRADES 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) AND 12Х4СМФЮТ (ДИ-47) INTENDED FOR USE IN OIL AND GAS INDUSTRY

Malkhaz Khutsishvili, Guram Dadianidze, Arthur Sulamanidze, Besik Saralidze
Georgian Technical University

SUMMARY

Thus, designed and manufactured by the electrode with a special coating intended for manual arc welding of steels 12Х3СМФЮТ (ДИ-46) and 12Х4СМФЮТ (ДИ-47), are characterized by high rates.

მისალოცი

აკადემიკოსი გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილი – 95 წლისაა



ღვაწლმოსულ ქართველ მეცნიერს, ცნობილ ქიმიკოსს, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსს, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებულ მოღვაწეს **გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილს** დაბადებიდან 95 წელი უსრულდება.

გიორგი ციციშვილი დაიბადა თბილისში, ცნობილი ექიმის ლადო და მუსიკოსის ქსენია ციციშვილების ოჯახში 1915 წლის 24 ოქტომბერს. 1931 წელს 16 წლის ასაკში დაამთავრა თბილისის №107 გერმანული სკოლა, წარმოებაში მოიპოვა სამუშაო სტაჟი და 1932 წელს გახდა საქართველოს ინდუსტრიული ინსტიტუტის, 1935 წლიდან – თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სტუდენტი. სწავლასთან ერთად იგი მუშაობდა უნივერსიტეტის

ფიზიკის ინსტიტუტის კოსმიური სხივების ლაბორატორიაში.

1937 წელს გიორგი ციციშვილმა წარმატებით დაამთავრა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი, ჩაირიცხა ასპირანტურაში და 1938 წლის დასაწყისში მივლინებული იყო ქ. მოსკოვში, ლ.კარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევით ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტიტუტში, სადაც ცნობილი მეცნიერის, პროფესორ ალექსანდრე ჟუხოვიცკის ხელმძღვანელობით მოამზადა და 1940 წელს დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია. საქართველოში დაბრუნებისთანავე, 1940 წელს გიორგი ციციშვილი მუშაობას იწყებს თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, 1941 წლიდან – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტში.

II მსოფლიო ომის დროს გიორგი ციციშვილი ასრულებდა სახელმწიფო დავალებებს ქვეყნის თავდაცვითი უნარიანობის ასამაღლებლად, 1944 წელს დაჯილდოვდა მედლით “კავკასიის დაცვისათვის”.

ომის დამთავრების შემდეგ გიორგი ციციშვილმა გააგრძელა კვლევები თეორიული და ექსპერიმენტული ქიმიის დარგში და 1947 წელს დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია. ენციკლოპედიაში “მსოფლიოს გამოჩენილი ქიმიკოსები” (მოსკოვი, 1991) აღნიშნულია გიორგი ციციშვილის ამ პერიოდის ფუნდამენტური შრომების ჩამონათვალი ნივთიერების აღნაგობის შესწავლის დარგში – მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნის დროს წყალბადშემცველი ჯგუფის პოტენციური მრუდის ცვლილება და ვალენტური რხევების სიხშირის შემცირება (1939-42), ჰალოგენწყალბადების ასოციაციის თეორიული დასაბუთება და მათი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების გაანგარიშება (1942-50), მოლეკულებს შორის განზიდვაზე პოლარობის გავლენის შესახებ ამოცანის ჩამოყალიბება და მისი გადაწყვეტის კვანტურ-ქიმიური მეთოდის შემუშავება (1944-47).

ამავე 1947 წელს, დისერტაციის დაცვამდე გიორგი ციციშვილი დაინიშნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორად და არჩეულ იქნა ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის გამგედ. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარდა შრომატევადი სამუშაო ინსტიტუტის სტრუქტურის და ძირითადი სამეცნიერო მიმართულებების დასახვეწად,

კვლევითი ბაზის შესაქმნელად, მისი ძალისხმევით 1950 წელს მთავრობის დადგენილებით ინსტიტუტს აღუდგა პეტრე მელიქიშვილის სახელი.

გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის ძირითადი სამეცნიერო მიმართულება გახდა სორბციული პროცესების კვლევა. ცნობილი მეცნიერი, აკადემიკოსი მიხეილ დუბინინი 1976 წელს წერდა – “გიორგი კლადიშვილის ძე ციციშვილმა შექმნა საქართველოს აღსორბციული სკოლა”. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით აღიზარდა მაღალკვალიფიციური კადრები და შეიქმნა ექსპერიმენტული ბაზა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ჩასატარებლად, გამოკვლეულია სორბციული პროცესების სტატიკა, კინეტიკა და ენერგეტიკა. გამოკვლევის ობიექტებს ჯერ წარმოადგენდა საქართველოს მონტმორილონიტური თიხები, ხოლო 1960-იანი წლების დასაწყისიდან – სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითები, ცეოლითმაგვარი და სხვა მასალები. მონტმორილონიტური თიხების კვლევის შედეგად მიღებულია ახალი მონაცემები მათი აღნაგობის, მჟავური აქტივაციის პროცესის, სორბციული ჰისტერეზისის ხასიათის, ორთქლის სორბციული კინეტიკის, ულტრაფორიანობის ეფექტის, თიხებზე რადიოაქტიური იონების სორბციისა და სხვა თვისებების შესახებ. ამ მონაცემების თანახმად მონტმორილონიტები გვევლინება როგორც არაერთგვაროვანი სორბენტები მიკროფორებით და გარდამავალი ფორმებით, ეს უკანასკნელები განაპირობებენ სორბციულ მოცულობას, ასევე მნიშვნელოვანია ნაწილაკების გარე და შიგა აღსორბციული სივრცის განსხვავება.

გიორგი ციციშვილის პირველი მონოგრაფია, “სორბციული პროცესები” (თბილისი, 1959), სადაც გადმოცემულია ძირითადი თეორიული წარმოდგენები ორთქლისა და გახსნილი ნივთიერების სორბციის შესახებ, კვლევის ექსპერიმენტულ მეთოდებსა და ცდების უმნიშვნელოვანეს მონაცემებთან შერწყმით, დღესაც სამაგიდო წიგნია სპეციალიტებისათვის.

გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარებულია სამუშაოების დიდი ციკლი ცეოლითური მოლეკულური საცრების – აღსორბენტების, იონმიმომცველებისა და კატალიზატორების მისაღებად. შემუშავებულია ცეოლითების ჰიდროთერმული სინთეზის მეთოდები როგორც განსაკუთრებით სუფთა რეაქტივების, ასევე ბუნებრივი ალუმინსილიკატების, ძირითადად საქართველოს პერლიტისა და კლინოპტილოლიტ-შემცველი ტუფების გამოყენებით. კერძოდ, მოწოდებულია პერლიტის კომპლექსური გამოყენების მეთოდიკა A და X ტიპის ცეოლითების მისაღებად. დიდი ყურადღება ეთმობოდა სხვადასხვა კათიონური ფორმის მიღებას და იონმიმომცველი პროცესების კვლევას, მომზადებულია ლითიუმის, კალიუმის, ცეზიუმის, ბარიუმის, ტყვიის, ნიკელის, კობალტის, კადმიუმის, სპილენძის, ვერცხლის და სხვა ცეოლითები. მიღებული ნიმუშების აღნაგობისა და თვისებების გამოკვლევა მიმდინარეობდა სორბციული, ქრომატოგრაფიული, სხვადასხვა სპექტრული, თერმოგრაფიული, კატალიზური და სხვა მეთოდებით. შესწავლილია ცეოლითების თვისებებზე მათი ტიპის, კათიონის სახეობისა და ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა, გამოვლენილია ცეოლითებზე სხვადასხვა ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედების თავისებურება, რაც მიმდინარეობს კათიონებზე, ალუმინსილიკატური კარკასის მონაწილეობით. ცეოლითების ზედაპირის ენერგეტიკული რელიეფის მიკროკალორიმეტრული შესწავლის საფუძველზე მოწოდებულია ნახშირწყალბადების, ნახშირბადის დიოქსიდის, ამიაკისა და სხვა მოლეკულების აღსორბციის მექანიზმი განსხვავებული სტრუქტურის ცეოლითებზე. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით დადგენილ იქნა L, ომეგა, ერიონიტის და ოფრეტიტის ტიპის ცეოლითების აღსორბციული ცენტრების ბუნება და მათი ფორმირების მექანიზმი. ცეოლითური კატალიზატორების შექმნასთან დაკავშირებით შესწავლილია დეკათიონირებული ფორმები და მიღებულია ულტრასტაბილური ცეოლითები.

გიორგი ციციშვილმა დიდი ინტერესი გამოავლინა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების შესწავლისადმი და გახდა ამ ძვირფასი ნედლეულის შესწავლის, წარმოების ორგანიზებისა და პრაქტიკაში გამოყენების ერთ-ერთი მთავარი ინიციატორი. გიორგი

ციციშვილის და მისი თანამშრომლების, ქართველ მეცნიერთა და ინჟინერთა მეცნიერული და საორგანიზაციო მუშაობის მეოხებით, თბილისი ცეოლითების კვლევის და გამოყენების აღიარებული სამეცნიერო ცენტრია. 1985 წელს გამოვიდა (გამომცემლობა “ქიმია”, მოსკოვი) გ.ციციშვილის, თ.ანდრონიკაშვილის, გ.კიროვის და ლ.ფილიზოვას მონოგრაფია “ბუნებრივი ცეოლითები”, რომელიც 1990 წელს გამოცემული იყო პოლონურ ენაზე, ხოლო მისი განახლებული რედაქცია ინგლისურ ენაზე გამოვიდა 1992 წელს. ცნობილი ქიმიკოსი ტავერესი წერდა (Zeolites, 1993, v. 13, p. 503), რომ ეს წიგნი “...იმსახურებს უმაღლეს რეკომენდაციას, რადგანაც იგი გამოსაყენებელია მრავალი დარგის სპეციალისტებისათვის”.

გიორგი ციციშვილი აქტიურად თანამშრომლობდა აღსორბციის დარგში მსოფლიოს წამყვან სამეცნიერო-კვლევით ორგანიზაციებთან და ავტორიტეტულ სპეციალისტებთან. 1958-59 წლებში იგი ეწვია ჩეხოსლოვაკიას და ამ ვიზიტების შედეგი იყო მრავალწლიანი ნაყოფიერი თანამშრომლობა ქართველ, ჩეხ და სლოვაკ ქიმიკოსებს და ტექნოლოგებს შორის, კერძოდ – ქიმიის ინსტიტუტთან, ქ. პრაღა, რომელსაც ხელმძღვანელობდა აკადემიკოსი რუდოლფ ბრდიჩკა. ასევე ნაყოფიერი იყო გიორგი ციციშვილის ვიზიტები კუბის (1986, პროფესორი კარლოს გუტიერესი) და ვიეტნამის (1990, პროფესორი ხო ში თხონგი) სამეცნიერო კვლევების ეროვნულ ცენტრებში. გიორგი ციციშვილმა დიდი წვლილი შეიტანა აღსორბციული მოვლენების კვლევების იმ საერთაშორისო კომპლექსური პროგრამის შექმნასა და განხორციელებაში, რომლის ფარგლებში მრავალი წლის განმავლობაში მუშაობდნენ საბჭოთა კავშირის და ე.წ. “სოციალისტური ბანაკის” მკვლევარები ისეთი ცნობილი მეცნიერების ხელმძღვანელობით, როგორებიცაა მიხეილ დუბინინი, კონსტანტინე ნიკოლაევი, ნიკოლაი პოლიაკოვი, ვლადიმერ სერპინსკი, ზოია გრიაზნოვა, ვალტერ შირმერი, ჰარი პფაიფერი, მარტინ ბიულოვი, გიორგი კიროვი და მრავალი სხვა. 1969 წელს ქ. ბრისტოლში (დიდი ბრიტანეთი) გამართულმა კონფერენციამ, რომელიც მიეძღვნა მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევას, სტიმული მისცა გიორგი ციციშვილისა და აღსორბციის და ცეოლითების კვლევის დარგში აღიარებული ავტორიტეტის, პროფესორ რიჩარდ ბარერის მრავალწლიან საქმიან ურთიერთობას. გიორგი ციციშვილს ასევე მჭიდრო მეცნიერული კონტაქტები ჰქონდა ისეთ გამოჩენილ მეცნიერებთან, როგორებიცაა გეზა შაი, ლეონარდ სენდი, დონალდ ბრეკი, ედიტ ფლენიგენი, ჯონ ვარდი, ვალტერ მაიერი, ფრედ მამპტონი, რიჩარდ შეპარდი, ჰიდუო მინატო, ჰელმუტ კარგე, ლოვატ რისი და სხვ.

1950 წელს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მათემატიკური და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა განყოფილების წევრ-კორესპონდენტად, 1960 წელს – აკადემიკოსად, ხოლო 1963 წელს – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრად და ამავე წელს ჩამოყალიბებული ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივნად. თითქმის სამი ათეული წლის განმავლობაში გიორგი ციციშვილი სათავეში ედგა საქართველოში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განვითარებას. 1989 წლიდან იგი არის საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის მრჩეველი და პეტრე მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორი.

გიორგი ციციშვილის და მისი თანამშრომლების სამეცნიერო ნაშრომები დაჯილდოებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის (1965) და ალექსანდრე თვალჭრელიძის (1987) სახელობის პრემიებით, გიორგი ციციშვილის სამეცნიერო და საზოგადოებრივი მოღვაწეობა – მრავალი მედლით და ორდენით, მათ შორის საბჭოთა კავშირის “ხალხთა მეგობრობის” (1985) და საქართველოს “ღირსების” (1995) ორდენებით.

გიორგი ციციშვილმა დიდი ძალა მოახმარა სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას – მისი ინიციატივით 1953 წლიდან ტარდებოდა საქართველოს, აზერბაიჯანისა და სომხეთის მეცნიერებათა აკადემიების ქიმიის ინსტიტუტების გაერთიანებული სამეცნიერო სესიები, აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის აღსორბენტების

სამეცნიერო საბჭოს მუშაობაში და 1981 წლიდან იყო ცეოლითების კომისიის თავმჯდომარე, 1975 წლიდან მისი ინიციატივით გამოდის ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია”, 1977 წელს გიორგი ციციშვილი არჩეული იყო ცეოლითების საერთაშორისო ასოციაციის (IZA) საბჭოს წევრად, 1992 წელს მან ჩამოაყალიბა ცეოლითების საქართველოს ასოციაცია, რომელიც მისი თაოსნობით 1998 წელს გახდა ევროპის ცეოლითების ასოციაციათა გაერთიანების (FEZA) წევრი; 1992 წლიდან გიორგი ციციშვილი რედაქტორია ოთხენოვანი (ქართული, რუსული, ინგლისური, გერმანული) ქიმიური ლექსიკონისა, რომელიც დაიბეჭდა 2004 წელს.

გიორგი ციციშვილი აქტიურ მონაწილეობას ღებულობს სამეცნიერო ფორუმების ორგანიზებასა და მუშაობაში, მათ შორის აღსანიშნავია თბილისში, სოხუმსა და საქართველოს სხვა ქალაქებში ჩატარებული კონფერენციები და სიმპოზიუმები ცეოლითების კვლევისა და გამოყენების საკითხებზე, ასევე UPAC-ის კონგრესი (მოსკოვი, 1965), საერთაშორისო კონფერენციები მიძღვნილი ზედაპირული მოვლენების (ბრისტოლი, 1969), მოლეკულური საცრების (ვუსტერი, აშშ, 1970; ციურიხი, 1973, და სხვ.), ადსორბციის საკითხების შესწავლისადმი (ფლორენცია, 1971), პირველი საერთაშორისო კონფერენცია ბუნებრივი ცეოლითების კვლევის შესახებ (ტუსონი, აშშ, 1976) და სხვა სიმპოზიუმები (ბერლინი, 1978; ბუდაპეშტი, 1985; ტოკიო, 1986).

1981-1990 წ.წ. ბატონი გიორგი ხელმძღვანელობდა “ქიმიური კომპლექსის” სპეციალურ კომისიას, რომელიც ამუშავებდა ქიმიის სფეროში მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების და მთლიანად, დარგის განვითარების გრძელვადიან პროგნოზებს. მონაცემები შეტანილია საქართველოს მეცნიერულ-ტექნიკური პროგრესის კომპლექსურ პროგრამაში.

გიორგი ციციშვილი ყოველთვის დიდ ყურადღებას უთმობდა პედაგოგიურ მოღვაწეობას. 1940 წლიდან თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, რომლის პროფესორი გიორგი ციციშვილი გახდა 1949 წელს, მას წაკითხული აქვს ლექციების კურსი, 1996 წელს თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობაში გამოვიდა გიორგი ციციშვილის მონოგრაფია “კვანტური ქიმია”.

ვულოცავთ სახელოვან იუბილეს ბატონ გიორგის, ჭეშმარიტ ქართველ ინტელიგენტს, დიდ მეცნიერს, რომელმაც განსაკუთრებული ღვაწლი დასდო საქართველოში ქიმიური მეცნიერების წინსვლას და დღესაც შემოქმედებით ძიებაშია, ეწევა მნიშვნელოვან საქმიანობას ქართული მეცნიერების სასიკეთოდ, და ვუსურვებთ ჯანმრთელ, ხანგრძლივ, ბედნიერ სიცოცხლეს.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის
ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
ჟურნალ “მაცნე, ქიმიის სერიის” სარედაქციო კოლეგია

CONGRATULATION

Department of Chemistry and Chemical Technology of the Georgian National Academy of Sciences, the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, and the Editorial Board of Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, chemical series, congratulate Member of the Georgian National Academy of Sciences Giorgi Tsitsishvili, wonderful person, well known and honoured scientist, Doctor of Chemical Sciences with jubilee of 95th anniversary and desire him long happy life.

ПОЗДРАВЛЕНИЕ

Отделение химии и химической технологии Национальной Академии наук Грузии, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили и Редакционная коллегия химической серии Известий Национальной Академии наук Грузии поздравляют известного учёного, доктора химических наук,

профессора, заслуженного деятеля науки, академика НАН Грузии Георгия Владимировича Цицишвили со славным юбилеем – 95-летием со дня рождения и желают ему долгих лет счастливой жизни.

ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. 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 – jpg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

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 jpg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support.

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), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.