

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

2012 № 2 – 3

ტომი
Volume 38

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

2012 № 2 – 3

**ტომი
Volume 38**

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 **38 № 2 – 3**

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

2012

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი, ი.ჟორდანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), კ.ჯაფარიძე, თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52
პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქებრალიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1–დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეფერატებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili, K.Japaridze, E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Rózylo (Poland),
Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze,
Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi
Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; e-mail: chematsne@posta.ge
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site www.ipoc.org.ge
Abstracts of articles are published in Chemical Abstracts* and Georgian Abstracts Journal**.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили, К.Г.Джапаридзе, И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружилю
(Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (редактор),
Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52
Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; эл.почта: chematsne@posta.ge
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте www.ipoc.org.ge
Резюме статей публикуются в Chemical Abstracts* и Грузинском реферативном журнале **

* 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210-0012, USA, American Chemical Society
** LERL TECHINFORMI, <http://www.tech.org.ge>; www.tech.caucasus.net

შინაარსი

ლექტროქიმიკა

მ.ხუციშვილი, ს.გასვიანი, ლ.აბაზაძე, ნ.მაისურაძე, ც.გაბისონია. ქრომის დისილციდის მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზი ლობილებიდან 135

ორბანული ქიმიკა

ნ.ჩაგანავა, მ.ციცაგი, მ.ხაჩიძე, მ.ჩხაიძე, მ.ბუზარიაშვილი. 4-ჰიდროქსიკუმარინის აზოტუმცველი ჰეტეროციკლური წარმოებულების სინთეზი 139

ი.ჯინიყაშვილი, ქ.სარაჯიშვილი, რ.დედარაიანი, მ.ბურჯანაძე, ვ.ციციშვილი. 1H-პიროლო[3,2-h]ფტალაზინ-6,9-დიონის სინთეზი* 142

ბიოორგანული ქიმიკა

მ.თათვიძე, ვ.ხვედელიძე, ი.ჯაფარიძე, ე.ქამადაძე, ა.კალანდია. მოცვის ნაყოფის ფენოლური ნაერთები 143

ფიზიკური ქიმიკა

გ.აგლაძე, გ.წურწუმია, ნ.ქოიავა, ნ.გოგიშვილი, ლ.ბერიაშვილი, ი.ზარიძე. მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების შესწავლა 148

რ.ჭელია, ო.ლეკაშვილი, ც.კაკულია, ლ.ჯანაიაშვილი, მ.ბეროშვილი, თ.ქორქია, ფ.დოლოგუშინი, ა.სმოლიაკოვი, მ.ეზერნიცკაია, ა.ქორიძე. ელექტრონული კომპლექსაცია ფეროცენილ ჯგუფებს შორის ოქრო-რენიუმის კლასტერებში 153

გ.ბალარჯიშვილი, ლ.სამხარაძე, ნ.ყალაბეგაშვილი, დ.იოსელიანი. ანიზოლის აცილირება ძმარმჟავას ანჰიდრიდით მოდიფიცირებულ კლინობტილოლიტზე 160

რ.თუშურაშვილი, ც.ბასილაძე, გ.ხიდეშელი, მ.ფანჩიძე. ულტრაიისფერი გამოსხივების გავლენის შესწავლა ზოგიერთ ორგანულ საღებარზე მათი ფოტომდეგობის გაზრდის მიზნით 162

ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ნ.მირძველი, მ.ნიჭარაძე, ვ.გაბუნია. ბუნებრივი მინერალური ნედლეულიდან ახალი წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღება 165

ე.ქაჩიბაია, რ.იშნაძე, თ.პაიკიძე, დ.ძანაშვილი. ზოლ-გელ მეთოდით სინთეზირებული $LiCr_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O_4$ -შპინელი როგორც Li-იონური აკუმულატორების საკათოდე მასალა* 171

რ.ჯანელიძე, ი.ბლაგიძე, გ.მშველიძე, მ.კაციაშვილი, ო.ვოგოლინი, ე.ციციშვილი. CdTe და AgBr ნახევარგამტარული ნაერთებით ლეგირებული ბოროსილიკატური მინების ოპტიკური სპექტრები და ელექტრული გამტარებლობა* 175

ი.ბერძენიშვილი, მ.სირაძე. თერმოდინამიკური მიდგომის გამოყენება გლუკოზის მეტაბოლიზმის ანალიზისთვის* 181

თ.კორძაზია, ლ.ებრიკაშვილი, მ.ზაუტაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.მაგანია. ზოგიერთი ნავთობპროდუქტის ანალიზი აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით* 185

ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, ზ.ახვლედიანი, ლ.ბიჩკოვა, მ.მაგანია. ტყვია სელენიდის ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის სპექტრების თანმიმდევრული მიახლოებებით ანალიზი * 192

თ.მარსავიშვილი, მ.მაჭავარიანი, გ.ტატიშვილი. ნანოსენსორის მუშაობის კვანტური თეორიისთვის* 201

ჟ.კერესელიძე. ზოგიერთი აზოტუმცველი ჰეტეროციკლის ტაუტომერული გარდაქმნების ახალი მონაცემები* 216

მათემატიკური ქიმიკა

გ.ჩაჩავა, მ.რუსია, ლ.ლობჯანიძე, მ.გვერდწითელი. დარიშხანის ქვეჯგუფის ელემენტების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა 217

* რეზიუმე

გ.ნაჩავა, მ.გვერდწითელი, ვ.გ.ჩაჩავა. ასტატის ჰიდრიდის წარმოქმნის ჯიბის თავისუფალი ენერჯის მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	219
მ.ქარჩხაძე, ნ.ოვსიანიკოვა, მ.გვერდწითელი. წრფივად კონდენსირებული არომატული ნახშირწყალბადების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	221
მ.ქარჩხაძე, მ.კვერნაძე, მ.გვერდწითელი. ელვარდის კორელაციური განტოლების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	223
მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია	
ე.გაგაშელიძე, ვ.პაპავა, ნ.მაისურაძე, ნ.ხოტენაშვილი, რ.ციცკარიშვილი. ჰიბრიდული ფოროვანი სორბენტების მიღება ორგანული წარმოების ნარჩენების ბაზაზე	225
კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია	
ე.ელვალუტაშვილი, ე.გინტური, ა.რჩეულიშვილი, ნ.ბაღდავაძე, ნ.კუჭავა. Cr(III) და Au(III) იონების გავლენა <i>Arthrobacter oxidas</i> 61B და <i>Arthrobacter globiformis</i> 151B ბაქტერიებზე*	230
ე.ელვალუტაშვილი, ე.გინტური, ნ.კუჭავა, ნ.ბაღდავაძე, ა.რჩეულიშვილი. Ag და Au იონების ბიომონათესაობა <i>Spirulina platensis</i> -თან*	233
ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები	
რ.მდივანი, ნ.ზარნაძე, ვ.წერეთელი. ფიტოჰორმონები	234
ბარემოს ქიმია	
მ.გუგუშვიძე, დ.ერისთავი, ა.სარუხანიშვილი. რუსთავის მოძველებული მარტენის წიდის ზიანსა და სარგებლის საკითხისათვის*	247
ქიმიური ეკოლოგია	
ლ.გვერდწითელი, ჯ.გუგუშვიძე, ი.ბაზღაძე. ხორცპროლუქტების წარმოების ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემის დამუშავება	248
თ.შარაშიძე, გ.მეტრეველი, ლ.გვერდწითელი. მდინარე არაგვის ჰიდროლოგიური რეჟიმის შესწავლის შედეგები	251
ა.დოლიძე, ვ.დავითაია, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ნ.წეროძე, რ.ურდია. მევენახეობის ნარჩენებიდან შუალედური პროლუქტების გამოყოფა სამკურნალო და პროფილაქტიკური საშუალებების დამზადების მიზნით	256
ა.დოლიძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ.წეროძე, რ.ურდია, მ.სტეფანიშვილი. პესტიციდების ნარჩენების ნეიტრალიზაციის ალტერნატივები ადგილობრივი პირობებისა და შესაძლებლობების გათვალისწინებით	261
ქიმიური ტექნოლოგია	
მ.ჩხაიძე, ქ.ებრაღიძე, მ.ციცავი, მ.ხაჩიძე, ნ.ჩაგანავა. პომიდვრის კანიდან ბუნებრივი საკვები საღებავების ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული ფლუიდებით	262
ე.გოზალიშვილი, დ.რამაზაშვილი. ქრომ-მანგანუმიანი დუბლექს ფოლადის კოროზიული თვისებები	265
ლ.ტატიაშვილი, ნ.ნონიკაშვილი, ნ.ქარქაშაძე, მ.სტეფანიშვილი, თ.დგებუაძე, ი.მიქაძე. ტყვიაშემცველი ანტიდეტონატორების ალტერნატიული ორგანული დანამატების მიღება და კვლევა	271
ლ.ტატიაშვილი, ნ.წეროძე, ქ.ქონიაშვილი, მ.ჯაფარიძე, რ.ციცკარიშვილი, ი.მიქაძე. ეკოლოგიურად უსაფრთხო ორგანული დანამატების შერჩევა საავტომობილო ბენზინებისათვის	276
ინფორმაცია ავტორებისათვის	280

* რეზიუმე

CONTENTS

ELECTROCHEMISTRY

- M.Khutsishvili, S.Gasviani, L.Abazadze, N.Maisuradze, Ts.Gabisonia.* High-Temperature Electrochemical Synthesis of Chromium Disilicide from Melted Salts* 138

ORGANIC CHEMISTRY

- N.Chaganava, M.Tsitsagi, M.Khachidze, M.Chkhaidze, M.Buzariashvili.* Synthesis of 4-Hydroxycoumarin Nitrogen-Containing Heterocyclic Derivatives* 140
- I.Jinikashvili, K.Sarajishvili, R.Devdariani, M.Burjanadze, V.Tsitsishvili.* Synthesis of 1H-Pyrrolo[3,2-h]phtalazine-6,9-dione 141

BIOORGANIC CHEMISTRY

- M.Tatvidze, V.Khvedelidze, I.Japaridze, E.Qamadadze, A.Kalandia.* Phenolic Compounds in Blueberry Fruit* 147

PHYSICAL CHEMISTRY

- G.Agladze, G.Tsurtsunia, N.Koiava, N.Gogishvili, L.Beriashvili, I.Zaridze.* Dependence of Manganese Hydroxide Precipitation pH on Temperature in Manganese and Ammonia Sulfates Solutions* 152
- R.V.Chedia, O.I.Lekashvili, T.V.Kakulia, L.K.Janiashvili, M.G.Beroshvili, T.V.Korkia, F.M.Dolgushin, A.F.Smolyakov, M.G.Ezernitskaya, A.A.Koridze.* Electronic Communication Between Ferrocenyl Groups in Gold-Rhenium Clusters* 159
- G.Balarjishvili, L.Samkharadze, N.Kalabegashvili, D.Ioseliani.* Anisole Acylation by Acetyl Anhydride on Modified Clinoptilolite* 161
- R.Tushurashvili, Ts.Basiladze, G.Khidesheli, M.Panchvidze.* Study of the Effect of Ultraviolet Light on Some Organic Dyes to Increase Their Photoresistance* 164
- V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Nijaradze, V.Gabunia.* Preparation of New Zeolite Materials With High Dispersity From Natural Mineral Raw Materials* 167
- E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze, D.Dzanashvili.* $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Spinel Synthesized Through Sol-Gel Method as Cathode Material For Li-Ion Accumulators 168
- R.Janelidze, Y.Blagidze, G.Mshvelidze, M.Katsiashvili, O.Gogolin, E.Tsitsishvili.* Optical Spectra and Electrical Conductivity of Borosilicate Glasses Doped with CdTe and AgBr Semiconductor Compounds 172
- I.Berdzenishvili, M.Siradze.* Application of the Thermodynamic Approach to the Analysis of Glucose Metabolism 181
- T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, M.Zautashvili, N.Pirtskhalava, M.Dzagania.* Analysis of Some Oil Products by Gas-Liquid Chromatographic Method * 185
- A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania.* Sequential Approximations in the Analysis of the Spectra of Optical Transmission of Lead Selenide Nanolayers* 192
- T.A.Marsagishvili, M.N.Machavariani, G.D.Tatishvili.* For Quantum Theory of Nanosensor Work* 201
- J.Kereselidze.* New Data of the Tautomeric Transformations of Some Nitrogen Containing Heterocycles* 216
- MATHEMATICAL CHEMISTRY**
- G.Chachava, M.Rusia, L.Lobdjanidze, M.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of the Hydrides of the Elements of Arsenic Subgroup* 218
- G.N.Chachava, M.Gverdsiteli, G.G.Chachava.* Mathematical-Chemical Calculation of Gibbs' Free Energy of Formation for Astatine Hydride* 220
- M.Karchkhadze, N.Ovsvyanikova, M.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Linear-Fused Aromatic Hydrocarbons * 222

* Summary

<i>M.Karchkhadze, M.Kvernadze, M.Gverdtsiteli.</i> Mathematical-Chemical Investigation of Edwards' Correlation Equation*	224
<u>CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS</u>	
<i>E.Gavashelidze, G.Papava, N.Maisuradze, N.Khotenashvili, R.Tsiskarishvili.</i> Obtaining of Hybrid Porous Sorbents on the Base of Production Remains *	227
<u>CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS</u>	
<i>E.Gelagutashvili, E.Ginturi, A.Rcheulishvili, N.Bagdavadze, N.Kuchava.</i> Influence of Cr(III) and Au(III) Ions on <i>Arthrobacter oxidas</i> 61B and <i>Arthrobacter globiformis</i> 151B	228
<i>E.Gelagutashvili, E.Ginturi, N.Kuchava, N.Bagdavadze, A.Rcheulishvili.</i> Bioavailability of Gold and Silver Ions With <i>Spirulina platensis</i>	231
<u>BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS</u>	
<i>R.Mdivani, N.Zarnadze, V.Tsereteli.</i> The Phytohormons*	243
<u>ENVIRONMENTAL CHEMISTRY</u>	
<i>M.Gugeshidze, D.Eristavi, A.Sarukhanishvili.</i> On the Question of Dangers and Benefits of Rustavi Steel Open-Hearth Slag*	247
<u>CHEMICAL ECOLOGY</u>	
<i>L.Gverdtsiteli, J.Gugeshidze, I.Bazgadze.</i> Development of Technological Process Scheme for Cleaning of Meat Products Production Wastewater *	250
<i>T.Sharashidze, G.Metreveli, L.Gverdtsiteli.</i> Results of River Aragvi Hydrological Regeme Study*	255
<i>A.Dolidze, G.Davitaia, I.Mikadze, N.Kavtaradze, N.Tserodze, R.Uridia.</i> Preparation of the Intermediates of Viticulture Wastes for Subsequent Manufacture of Therapeutic and Prophylactic Means*	258
<i>A.Dolidze, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, R.Uridia, M.Stephanishvili.</i> Alternatives of Pesticide Residues Neutralization Considering Local Conditions and Possibilities	259
<u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u>	
<i>M.Chkhaidze, M.Tsitsagi, K.Ebralidze, M.Khachidze, N.Chaganava.</i> Supercritical Fluid Extraction of Natural Food Colorants from Tomato Skin*	264
<i>E.I.Gozalishvili, D.R.Ramazashvili.</i> Corrosion Properties of Chrome-Manganese Duplex Steel*	270
<i>L.Tatiashvili, N.Nonikashvili, N.Karkashadze, M.Stepanishvili, T.Dgebuadze, I.Mikadze.</i> Production and Research of Alternative Organic Additives of Lead Containing Antidetonators*	275
<i>L.Tatiashvili, N.Tserodze, K.Kochiashvili, M.Japaridze, R.Tsiskarishvili, I.Mikadze.</i> Ecologically Safe Organic Additives for Car Gasoline *	279
INFORMATION for AUTHORS	280

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- М.Ш.Хуцишвили, С.Г.Гасвиани, Л.М.Абазадзе, Н.Г.Маисурадзе, Ц.Д.Габисония.* Высокотемпературный электрохимический синтез дисилицида хрома из расплавленных солей* 138

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Н.Т.Чазанова, М.В.Цицаги, М.М.Хачидзе, М.Ш.Чхаидзе, М.С.Бузариашвили.* Синтез азотсодержащих гетероциклических производных 4-гидроксикумарина* 140
- И.Дженикашвили, К.Сараджишвили, Р.Девдариани, М.Бурджанадзе, В.Цицишвили.* Синтез 1Н-пирроло[3,2-*h*]фталазин-6,9-диона* 142

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М.Татвидзе, В.Хведелидзе, И.Джапаридзе, Э.Камададзе, А.Каландия.* Фенольные соединения в плодах черник* 147

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г.Р.Агладзе, Г.С.Цуриумия, Н.Ш.Коцава, Н.Ш.Гогвишвили, Л.Д.Бериашвили, И.Т.Заридзе.* Изучение зависимости рН гидратообразования марганца от температуры в растворах сульфатов марганца и аммония* 152
- Р.В.Чедия, О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джсаниашвили, М.Г.Берошвили, Т.В.Коркия, Ф.М.Долгушин, А.Ф.Смоляков, М.Г.Езерницкая, А.А.Коридзе.* Электронная коммуникация между ферроценовыми группами в кластерах золота-рения* 159
- Г.И.Баларджишвили, Л.О.Самхарадзе, Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани.* Ацилирование анизолы уксусным ангидридом на модифицированном клиноптилолите* 161
- Р.Г.Тушурашвили, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, М.В.Панчвидзе.* Изучение влияния ультрафиолетового излучения на некоторые красители с целью повышения их фотостойкости* 164
- В.Цицишвили, Н.Долаберидзе, Н.Мирдзвели, М.Нижарадзе, В.Габуния.* Получение новых высокодисперсных цеолитных материалов из природного минерального сырья* 167
- Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Д.И.Дзанашвили.* Синтезированная золь-гель методом $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинель как катодный материал Li-ионных аккумуляторов* 171
- Р.Б.Джанелидзе, Ю.М.Благидзе, Г.Г.Мшвелидзе, М.Р.Кацашвили, О.В.Гоголин, Е.Г.Цицишвили.* Оптические спектры и электрическая проводимость боросиликатных стекол легированных полупроводниковыми соединениями CdTe и AgBr* 175
- И.Г.Бердзенишвили, М.Г.Сирадзе.* Применение термодинамического подхода к анализу метаболизма глюкозы 176
- Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пирицхалава, М.А.Дзаганя.* Анализ некоторых нефтепродуктов методом газо-жидкостной хроматографии 182
- А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледзиани, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя.* Последовательные приближения при анализе спектров оптического пропускания нанослоев селенида свинца 186
- Т.А.Марсагишвили, М.Н.Мачавариани, Г.Дж.Татишвили.* К квантовой теории работы наносенсора 193
- Дж.А.Кереселидзе.* Новые данные таутомерных превращений некоторых азотсодержащих гетероциклов 203

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г.Н.Чачава, М.Ш.Русия, Л.В.Лобжанидзе, М.И.Гвердцители.* Математическо-химическое исследование гидридов элементов подгруппы мышьяка* 218

* Резюме

<i>Г.Н.Чачава, М.И.Гвердцители, Г. Г.Чачава.</i> Математическо-химическое вычисление свободной энергии образования Гиббса для гидрида астата *	220
<i>М.Г.Карчхадзе, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители.</i> Математико-химическое исследование линейно конденсированных ароматических углеводов*	222
<i>М.Г.Карчхадзе, М.С.Квернадзе, М.И.Гвердцители.</i> Математико-химическое исследование корреляционного уравнения Эдвардса*	224
<u>ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</u>	
<i>Э.Ш.Гавашелидзе, Г.Ш.Папавა, Н.А.Маисурадзе, Н.З.Хотенашвили, Р.П.Цискаришвили.</i> Получение гибридных пористых сорбентов на основе органических производственных отходов *	227
<u>ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ</u>	
<i>Э.С.Гелагуташвили, Э.Н.Гинтури, АН.Рчеулишвили, Н.В.Вагдавадзе, Н.Е.Кучава.</i> Влияние ионов Cr(III) и Au(III) на <i>Arthrobacter oxidas 61B</i> И НА <i>Arthrobacter globiformis 151B</i> *	230
<i>Э.С.Гелагуташвили, Э.Н.Гинтури, Н.Е.Кучава, Н.В.Вагдавадзе, АН.Рчеулишвили.</i> Биосродство ионов Ag и Au с <i>Spirulina platensis</i> *	233
<u>БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</u>	
<i>Р.В.Мдивани, Н.К.Зарнадзе, В.С.Церетели.</i> Фитогормоны*	243
<u>ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</u>	
<i>М.К.Гугешидзе, Д.В.Эристави, А.В.Саруханишвили.</i> К вопросу о вреде и пользе руставского лежалого мартеповского шлака	244
<u>ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ</u>	
<i>Л.В.Гвердцители, Дж.Э.Гугешидзе, И.Б.Базгадзе.</i> Разработка схемы технологического процесса очистки сточных вод производства мясопродуктов*	250
<i>Т.А.Шарашидзе, Г.С.Метревели, Л.В.Гвердцители.</i> Результаты изучения гидрологического режима реки Арагви*	255
<i>А.В.Долидзе, Г.Ш.Давитая, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Н.П.Церодзе, Р.З.Уридия.</i> Получение полупродуктов из отходов виноградарства с целью последующего изготовления лечебно-профилактических средств*	257
<i>А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Р.З.Уридия, М.А.Степанишвили.</i> Альтернативы нейтрализации остатков пестицидов с учетом местных условий и возможностей*	261
<u>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</u>	
<i>М.Ш. Чхаидзе, М.В.Цицаги, К.Г.Ебралидзе, М.М.Хачидзе, Н.Т.Чаганова.</i> Экстракция суперкритическими флюидами натуральных пищевых красителей из кожицы помидоров *	264
<i>Э.И.Гозалишвили, Д.Р.Рамазашвили.</i> Коррозионные свойства хромо-марганцевой дуплекс стали*	270
<i>Л.Т.Татиашвили, Н.У.Ноникашвили, Н.Г.Каркашадзе, М.А.Степанишвили, Т.Г.Дгебуадзе, И.И.Микадзе.</i> Производство и исследование альтернативных свинецсодержащим антидетонаторам органических присадок*	275
<i>Л.Т.Татиашвили, Н.П.Церодзе, К.Н.Кочиашвили, М.З.Джапаридзе, Р.П.Цискаришвили, И.И.Микадзе.</i> Экологически безопасные органические присадки для автомобильного топлива*	279
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	280

* Резюме

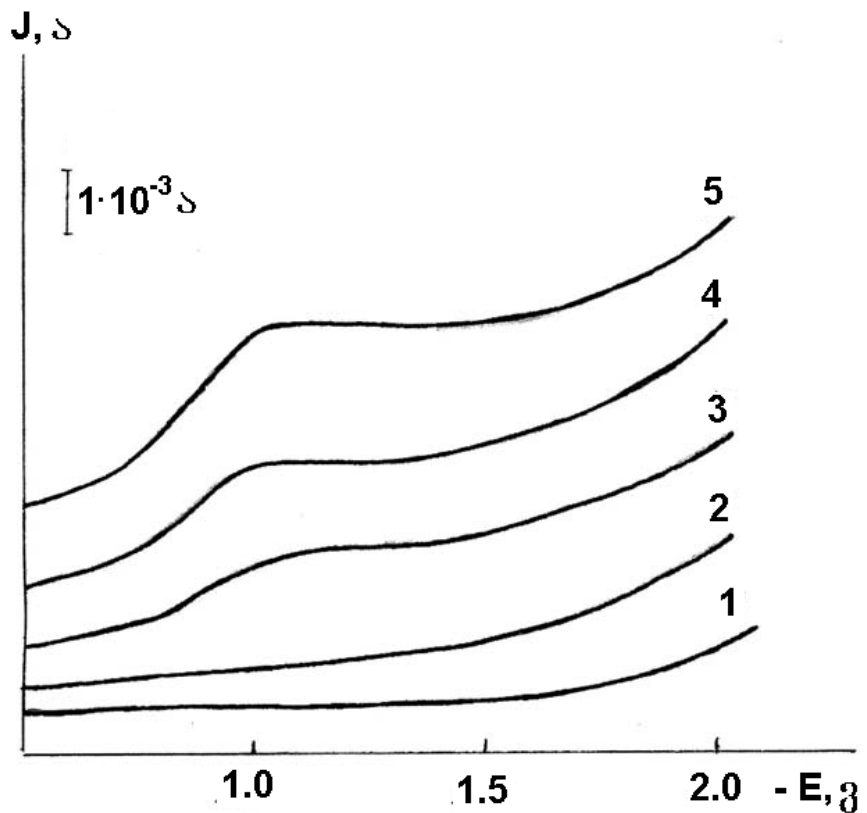
ქრომის დისილიციდის მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზი ლლობილიდან

მარინე ხუციშვილი, სერგო გასვიანი, ლია აბაზაძე, ნინო მაისურაძე, ცისანა გაბისონია

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

წარმოდგენილი ნაშრომი შეეხება ძნელადღებადი ლითონის – ქრომის დისილიციდის მიღებას მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზით $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ იონური ნალღობიდან. როგორც ცნობილია, ქრომის დისილიციდის CrSi_2 -ის ფხვნილი ძირითადად გამოიყენება დაბალხარისხიანი ფოლადების და სხვადასხვა დეტალების ელექტროქიმიური ლეგირებისათვის [1]. რაც შეეხება აღნიშნული ფხვნილის მიღების მეთოდს, დღემდე არსებულ სხვა ცნობილ მეთოდებთან შედარებით, ტექნოლოგიური თვალსაზრისით, უპირატესობა ენიჭება ელექტროქიმიურ მეთოდს იონური ნალღობებიდან. [2-3].

ექსპერიმენტი ტარდებოდა სამელექტროდიანი ელექტროქიმიური უჯრედის გამოყენებით. ანოდად აღებული გვექონდა მინა-გრაფიტის ტიგელი, რომელშიც იტვირთებოდა $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ფონური ნალღობი, კათოდად – პლატინის მავთული, რომლის $d=0,2$ მმ. შედარების ელექტროდად კი – პლატინის ფირფიტა. ტემპერატურა ელექტოლიზერში შეადგენდა 1123 K. $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ -ის ფონურ ნალღობს თანდათანობით ვამატებდით Na_2CrO_4 ქრომის ელექტროქიმიური გამოლექვის პირობების დადგენის მიზნით. ნახ. 1-ზე მოცემულია ქრომის ელექტროქიმიური აღდგენის ვოლტამპეროგრამა, რომელზეც ჩანს ფონური ნალღობიდან ქრომის გამოყოფის საწყისი და საბოლოო პოტენციალები – (0,7 ÷ 0,9).

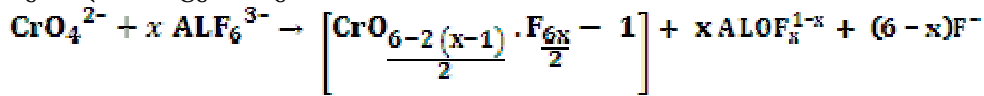


ნახ. 1. ვოლტამპეროგრამა

1. ფონი $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$; 2. ფონი + $2,2 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ Na_2CrO_4 ; 3. ფონი + $2,2 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ Na_2CrO_4 ;
4. ფონი + $2,2 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ Na_2CrO_4

$T = 850^\circ\text{C}$; $v = 0,1$ ვ/წმ

აქ CrO_4^{2-} და AlF_6^{3-} -ის იონებს შორის მიმდინარეობს ფუძე-მჟაური რეაქცია, რომლის დროსაც ადგილი აქვს O^{2-} და F^- იონების გაცვლას ქრომის იონების გარემოში, რაც საბოლოოდ იწვევს ქრომისა და ალუმინის ფტორ-ოქსიდური კომპლექსების წარმოქმნას. ელექტროქიმიურად აქტიური ნაწილაკების წარმოქმნის შესაძლო პროცესი ასეთია:

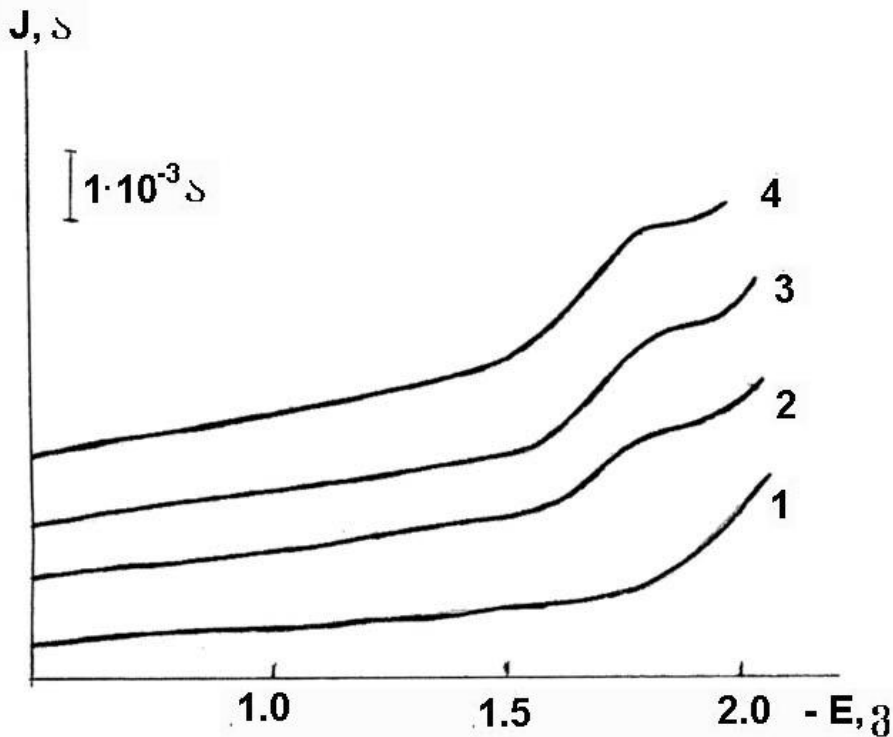


იმისათვის, რომ დაგვედგინა სილიციუმის გამოლექვის პირობები ამავე $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ნალღობიდან, ვამატებდით K_2SiF_6 -ის გარკვეულ რაოდენობას. სილიციუმის აღდგენის სურათი მოცემულია ნახ. 2-ზე. ვოლტამპეროგრამებიდან ჩანს, რომ სილიციუმის გამოლექვის საზღვრები ძვეს (1,6÷1,9)ვ. პროცესის ჯამური სურათი სავარაუდოდ ასეთია [5]:



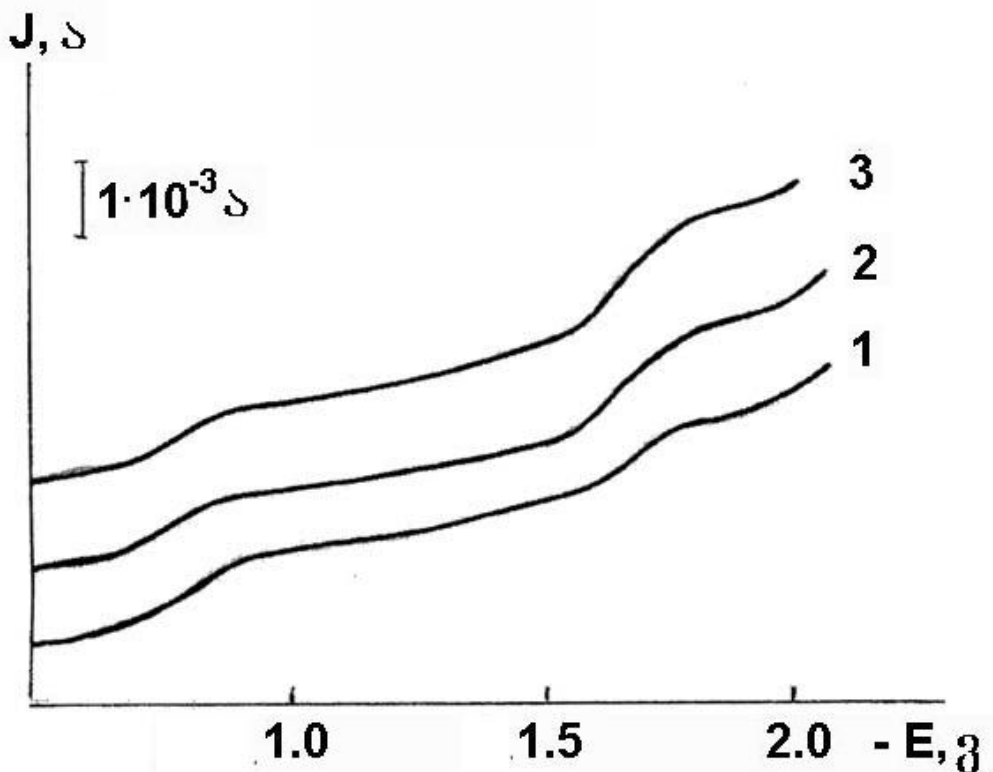
დავადგეთ რა, ფონური ნალღობიდან ქრომისა და სილიციუმის ელექტროქიმიური აღდგენის შესაძლებლობა, შემდგომში მათი ერთდროული გამოყოფის მიზნით, ნალღობში, რომელშიც უკვე არსებობდა ქრომის იონები, დავამატეთ K_2SiF_6 . ნახ. 3-ზე მოცემულია ქრომისა და სისილიციუმის ერთდროული გამოლექვის სურათი.

ნალღობში ქრომისა და სილიციუმის დამატების შემდეგ ვოლტამპეროგრამაზე ჩნდება ორი ტალღა: $E_{11} = -(0,7 \div 0,9)$ ვ და $E_{11} = -(0,6 \div 0,9)$ ვ. ელექტროლიზის პროცესში ადგილი აქვს ქრომისა და სილიციუმის ოქსიდური კომპლექსების შესაძლო წარმოქმნას. როგორც თეორიიდან არის ცნობილი, იმისათვის, რომ განხორციელდეს ორი ან ორზე მეტი კომპონენტის ელექტროქიმიური სინთეზი, საჭიროა, რომ სხვაობა მათი გამოყოფის ელექტროქიმიურ პოტენციალებს შორის არ აღემატებოდეს 0,2 ვოლტს [2, 3, 4].



ნახ. 2. ვოლტამპეროგრამა

1. ფონი $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$; 2. ფონი + $2,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6 ; 3. ფონი + $4,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6 ;
 4. ფონი + $6,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6
 $T = 850^\circ\text{C}$; $v = 0,1$ ვ/წმ



ნახ. 3. ვოლტამპეროგრამა

1. ფონი $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2,2 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6 (I);
2. (I) + $4,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6 (II); 3. (II) + $6,0 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ K_2SiF_6
 $T = 850^\circ\text{C}$; $v = 0,1$ ვ/წმ

ჩვენს შემთხვევაში ქრომისა და სილიციუმის ელექტროქიმიური აღდგენის პოტენციალები მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. (0,7)ვ, რაც უდაოდ დიდია თეორიულად დასაშვებ ნორმასთან შედარებით. გამომდინარე აქედან, შევეცადეთ აგვეხსნა ასეთი მკვეთრი სხვაობის ფონზე, თუ რით იყო განპირობებული აღებული ორი კომპონენტის Cr და Si-ის ელექტროქიმიური სინთეზი.

ჩატარებული ექსპერიმენტის საფუძველზე გამოვთქვით მოსაზრება, რომ ქრომის დისილიციდის წარმოქმნა კათოდზე ხდება ელექტროქიმიურად ახლად აღდგენილ, აქტიურ მდგომარეობაში მყოფი ქრომის ატომების ურთიერთქმედებით სილიციუმის შემცველ კომპლექსთან, რაც შესაძლებელს ხდის კათოდზე წარმოქმნას ქრომის დისილიციდი CrSi_2 .

ქრომის დისილიციდის კომპოზიციური ფხვნილის მიღებისთვის კვლევებს ვაწარმოებდით გალვანოსტატიკურ რეჟიმშიც. შასტური ტიპის ლუმელში 1123 – 1103 K ტემპერატურულ ზღვრებში. დენის კათოდური სიმკვრივე $D_{\text{კათ.}} = 0,3 \pm 1$ ა/სმ². პროცესის მიმდინარეობის დრო $t = 15$ წთ. $\div 0,5$ სთ.

მრავალჯერადმა ექსპერიმენტებმა შესაძლებლობა მოგვცა დაგვედგინა ელექტროლიზის ოპტიმალური პირობები. კათოდზე მიღებული საბოლოო პროდუქტის – წვრილდისპერსული ფხვნილის შედგენილობა რენტგენოფაზური ანალიზის საფუძველზე შეესაბამება – CrSi_2 .

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Салконов Х.В. Силициды и их использование в технике, Киев, 1959 г.
2. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей, Москва: Наука, 1972, стр. 280.
3. Кузнецов С.А., Мораческий А.Г., Стангрит П.Т. Электрохимия, 1992, Т. 18, с. 1522.
4. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов, Киев: Техника, 1983.
5. Кушхов Х.Б., Мальшев В.В., Шаповал В.И. и др. Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Украинский хим. ж., 1991, т. 57, № 10, с. 1097-1100.

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM DISILICIDE FROM MELTED SALTS

Marine Khutsishvili, Sergo Gasviani, Lia Abazadze, Nino Maisuradze, Tsisana Gabisonia
*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Parameters of electrochemical reduction of Cr and Si from background melts $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{SiF}_6$ at 850°C have been studied. Conditions high-temperature electrochemical synthesis of chromium disilicide as well as general parameters of electrolysis are established on the basis of kinetical studies, composition of target product – CrSi_2 .

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСИЛИЦИДА ХРОМА ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

М.Ш.Хуцишвили, С.Г.Гасвиани, Л.М.Абазадзе, Н.Г.Маисурадзе, Ц.Д.Габисония

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе
Тбилисский государственный университета им. И. Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Изучены параметры электрохимического восстановления хрома и кремния из фонового расплава $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 850°C . На основе кинетических исследований установлены условия высокотемпературного электрохимического синтеза дисилицида хрома, а также основные параметры электролиза. Состав полученного конечного продукта – CrSi_2 .

4-ჰიდროქსიკუმარინის აზოტუმიცველი ჰეტეროციკლური წარმოებულების სინთეზი

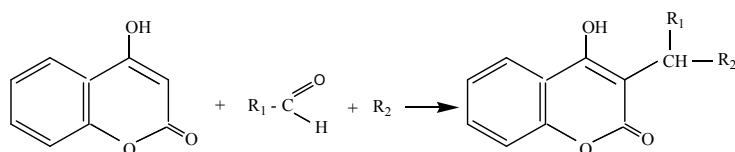
ნანა ჩავანავა, მზია ციცავი, მირანდა ხაჩიძე, მარიამ ჩხაიძე, მანანა ბუზარიაშვილი
 ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

კუმარინი და მისი ნაწარმები ბიოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრის მქონე კლასს წარმოადგენენ. ამ ნაერთებიდან ბევრი მათგანი ავლენს ანტიბაქტერიულ, ანტიფუნგიციდურ, ანტიკოაგულანტურ, ანთებისა და სიმსივნის საწინააღმდეგო აქტივობას. ჩვენს ლაბორატორიაში სამკომპონენტური რეაქციით მიღებულ 4-ჰიდროქსიკუმარინის ერთერთ წარმოებულს აღმოაჩნდა ანტიკოაგულანტური აქტივობა ღვიძლის მორფოლოგიური სურათისა და ფუნქციური პარამეტრების გამოხატული ცვლილებების გარეშე. 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციით ვანილინთან ბენზალდეჰიდთან ქინოლინთან და იზოქინოლინთან ძმარმჟავა არეში სამკომპონენტური რეაქციის გამოყენებით მიღებული იქნა ოთხი ახალი ნივთიერება. სინთეზირებული ნაერთები მდგრადია ბიოლოგიური აქტივობის დასადგენად.

ბუნებრივი და სინთეზური კუმარინები და მათი წარმოებულები გამოირჩევიან მაღალი რეაქციისუნარიანობით და ბიოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრით. მრავალი მათგანი ამჟღავნებს ანტიბაქტერიულ, ანტიფუნგიციდურ, ანტიკოაგულანტურ, ანთებისსაწინააღმდეგო და ანტიკანცეროგენულ აქტივობებს. ამ კლასის ნივთიერებების მიმართ ინტერესი კიდევ უფრო გაიზარდა მას შემდეგ, რაც დადგინდა მათი მნიშვნელოვანი ციტოტოქსიურობა და აივ-საწინააღმდეგო აქტივობა in vitro და in vivo. განსაკუთრებული ანტი აივ-აქტიურობით გამოირჩევიან დი და ტრი-მეთოქსი-4-ჰიდროქსიკუმარინები [1-6].

მეორე მხრივ, ქინოლინები ჰეტეროციკლური ნაერთებია, რომლებიც ასევე ხასიათდებიან მრავალფეროვანი ბიოლოგიური აქტივობებით. GS-9137 ქინოლინის ბირთვის შემცველი ჰეტეროციკლია, რომელიც აივ-ვირუსის ენზიმის – ინტეგრასას ინჰიბიტორია და ძლიერი ანტივირუსული თვისებებით გამოირჩევა. აღსანიშნავია ბუნებრივი და სინთეზური ქინოლინების ანტიმიკრობული აქტივობებიც, კერძოდ გრამდადებითი ბაქტერიების და გრამუარყოფითი ბაქტერიის E coli-ს მიმართ. ამ ნაერთების ბიოაქტიურობას ზრდის ბირთვში ჩამნაცვლებლებად იოდის, ჰიდროქსი, მეთილ ან მეთოქსი ჯგუფების არსებობა. 4-ჰიდროქსი-3-იოდო-ქინოლინ-2-ონი განსაკუთრებით აქტიური აღმოჩნდა მეთიცილინ-რეზისტანტული Staphylococcus aureus-ის მიმართ [7-8].

ჩვენს მიერ სამკომპონენტური რეაქციით მიღებული 4-ჰიდროქსიკუმარინის ზოგიერთი ნაწარმი ბიოლოგიურად აქტიური აღმოჩნდა ღვიძლის მორფოლოგიური სურათისა და მისი ფუნქციური პარამეტრების გამოხატული ცვლილებების გარეშე [9]. ამდენად, საჭიროდ ჩავთვალეთ გავვეგრძელებინა ამ მიმართულებით მუშაობა და ისეთი ჰეტეროციკლური ნაერთების მიღება, რომლებიც შეიცავენ მაღალი ბიოლოგიური აქტივობების მქონე ჰეტეროციკლებს, კერძოდ, 4-ჰიდროქსიკუმარინის და ქინოლინის ან იზოქინოლინის ბირთვებს. ჩვენს მიერ გამოყენებულ სამკომპონენტური რეაქციაში აღდეჰიდების ცვლა იძლევა ერთი მხრივ ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ფრაგმენტის დამატების და მეორე მხრივ პოტენციურად ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების სერიის შექმნის საშუალებას. სინთეზი განხორციელდა 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციით ქინოლინთან (Iა) და იზოქინოლინთან (Iბ), აღდეჰიდად გამოყენებული იქნა ვანილინი (IIა) და ბენზალდეჰიდი (IIბ). რეაქცია ტარდებოდა 55-60°C-ზე. ტემპერატურის გაზრდა მნიშვნელოვნად არ ცვლიდა მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავალს. მიღებული ნივთიერებები 3-(4-ჰიდროქსიკუმარინილ)-5'-ქინოლილ-4''-ჰიდროქსი-3''-მეთოქსიფენილმეთინი (III); 3-(4-ჰიდროქსიკუმარინილ)-5'-იზოქინოლილ-4''-ჰიდროქსი-3''-მეთოქსიფენილ-მეთინი (IV); 3-(4-ჰიდროქსიკუმარინილ)-5'-ქინოლილფენილ-მეთინი (V); 3-(4-ჰიდროქსიკუმარინილ)-5'-იზოქინოლილ-მეთოქსიფენილმეთინი (VI) მდგრადია, რაც საშუალებას იძლევა ჩატარდეს მათი ტესტირება ბიოლოგიურ აქტივობებზე.



III-VI

R₁ – IIა – ვანილინი; IIბ – ბენზალდეჰიდი
 R₂ – Iა – ქინოლინი; Iბ – იზოქინოლინი

ექსპერიმენტული ნაწილი

ნარეკს, რომელიც შეიცავს 0.00025 მოლ 4-ჰიდროქსიკუმარინს, 0,00025მოლ (Iა ან Iბ)-ს და 0,0004 მოლ ალდეჰიდს (IIა ან IIბ)-ს უმატებენ 3 მლ ცინულოვან ძმარმჟავას და ურევენ 60°C–ზე 15 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტს უმატებენ 10%-იან NaOH pH-7-მდე, გამოიყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ გამოსხილი წყლით. მიღებულ პროდუქტს ასუფთავებენ გადაკრისტალებით მეთანოლიდან. (VI) –ის სარეაქციო ნარევის 10%-იანი NaOH-ით დამუშავების შემდეგ ნალექი არ გამოიყოფა და პროდუქტის ექსტრაქცია ხდება დიეთილის ეთერით. ტლ. (III) 138-140°C; (IV) 198-200°C; (V) 132-134°C; (VI) 330-332°C. ი.წ. სპექტრი (III) 477; 678; 763; 1126; 1187; 1373; 1457; 1612; 1666; სმ⁻¹ (IV) 477; 678; 763; 1126; 1187; 1373; 1457; 1612; 1666; სმ⁻¹ (V) 477; 763; 1187; 1303; 1373; 1457; 1612; 1666 სმ⁻¹ (VI) 477; 763; 1187; 1303; 1373; 1457; 1612; 1666 სმ⁻¹.

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. Jae-Chul Jung, Ji-Ho Lee, Seikwan Oh, Jae-Gon Lee and Oee-Sook Park. Synthesis and antitumor activity of 4-Hydroxycoumarin derivatives. *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 2004, 14, p.5527-5531
2. M.A.Al-Haisa, M.S.Mostafa and M.Y.El-Kady. Synthesis and Biological Evaluation of SOME New Coumarine Derivatives. *Molecules* 2003, 8, p.275-286.
3. Davorska Zarvsnik, Samija Muratovic, Selma Spirtovic, Dzenita Softic, Marica Medic-Saric. *BOSNIAN JOURNAL OF BASIC MEDICAL SCIENCES* 2008, 8(3), 28p.277-281.
4. M.A.Al-Haisa, M.S.Mostafa and M.Y.El-Kady. Preparation of Some New Coumarin Derivatives with Biological Activity. *Scientific Journal of King Faisal University(Basic and Applied Sciences)* 2005, Vol.6 №1 p.75-94
5. Ilia Manilov, Caecilia Maichle-Moessmer, Nicolay Danchev. Synthesis, structure, toxicological and pharmacological investigations of 4-Hydroxycoumarin derivatives. *European Journal of Medical Chemistry*, 2006, 41, p.882-890
6. S. Raleva, A. Savov, L. Froloshka, D.Dundarova, I.Manolov, R.Argirova. Examination for anti human immunodeficiency virus-typel(HIV-1) effect of three 4-Hydroxycoumarin(4-hc) derivatives. 2005, 19/2, p.11-17
7. Luo Zai-gang, Zeng Cheng-chu, Wang Fang. Synthesis and biological activities of quinoline derivatives as HIV-1 integrase inhibitors. *Chem . Res. Chinese Universities* 2009, 25(6), 841-845
8. Piyush Bihari Lal, Naresh kumar, Tasleem arif, T.K mandal. in vitro anti-bacterial activity of a novel isoquinoline derivative and its post antibacterial effects on pseudomonas aeruginosa. *African Journal of Microbiology Research*. vol. (2)pp. 126-130, may 2008.
9. ჯინიყაშვილი, მ. ხაჩიძე, მ.ჩხაიძე, მ. ბუზარიაშვილი, მ. ციციავი 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია პიროლოქინოლინებთან. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია 2009 ტ.35 №3 გვ.307-308

SYNTHESIS OF 4-HYDROXYCOUMARINE NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC DERIVATIVES

Nana Chaganava, Mzia Tsitsagi, Miranda Khachidze, Mariam Chkhaidze, Manana Buzariashvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Coumarin and its derivatives represent one of the most active classes of compounds possessing a wide spectrum of biological activity. Many of these compounds have proved to be active as antitumor, antibacterial, antifungal, anticoagulant and anti-inflammatory. One of the 4-hydroxycoumarin derivatives were synthesized in our laboratory by using three component reaction revealed anticoagulative effect without any pronounced changes of liver morphological picture and functional parameters. Four new compounds were synthesized by using a three component reaction with 4-hydroxycoumarin, vaniline, benzaldehyde and quinoline , isoquinoline in acetic acid. All received compounds are stable for biological activity testing.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ГИДРОКСИКУМАРИНА

Н.Т.Чаганова, М.В.Цицаги, М.М.Хачидзе, М.Ш.Чхаидзе, М.С.Бузариашвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавახишвили*

РЕЗЮМЕ

Кумарин и его производные являются одним из наиболее активных классов соединений с широким спектром биологической активности. Многие из этих соединений проявляют антибактериальную, антифунгицидную, антикоагулянтную, противовоспалительную и антиканцерогенную активность. Один из производных 4-гидроксикумарина, синтезированный в нашей лаборатории, с использованием трехкомпонентной реакции, проявил антикоагулянтный эффект без явного изменения морфологической картины печени и функциональных параметров. Были синтезированы четыре новых соединения с использованием трехкомпонентной реакции с 4-гидроксикумарином, ванилином, бензальдегидом, хинолином, изохинолином в уксусной кислоте. Синтезированные соединения являются стабильными для биологического тестирования.

SYNTHESIS OF 1H-PIRROLO[3,2-h]PHTALAZINE-6,9-DION

I.Jinikashvili, K.Sarajishvili, R.Devdariani, M.Burjanadze, V.Tsitsishvili

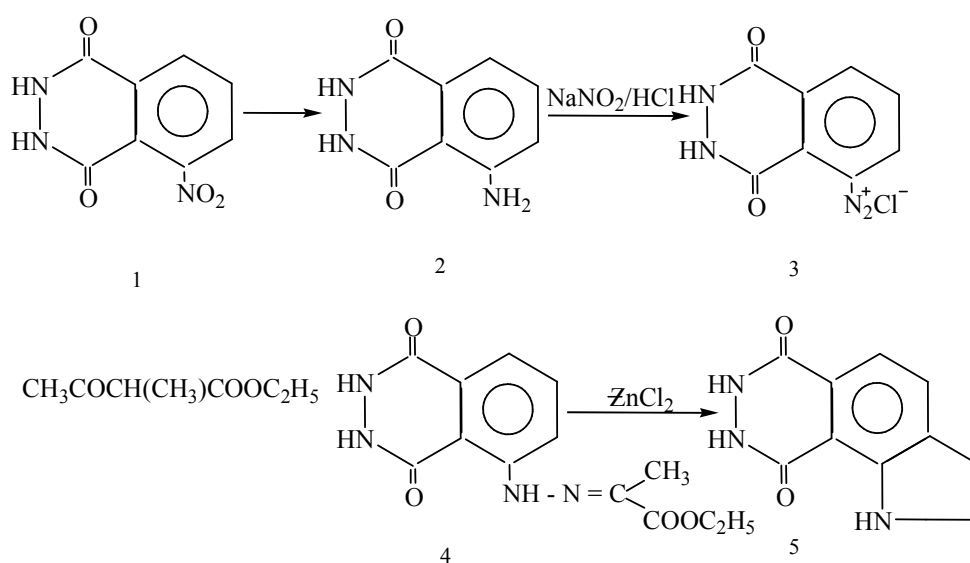
I.Javakhishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Hydrazone was obtained by dinitration of 5-aminophthalaz-1,4-dion hydrochloride obtained by chemical action on 5-nitroptalaze-1,4-dion and by reducing of excreted diazonium salt. 1H-pirrolo[3,2-h]phtalazine-6,9-dion was obtained by cyclization of the latter compound.

In the past decades, the synthesis of heterocyclic compounds was a subject of great interest, due to their wide applicability. Heterocyclic compounds occur very widely in nature and are essential to life. Among a large variety of heterocyclic compounds, heterocycles containing the phtalazine moiety are of interest due to their pharmacological and biological activities[1-3].

Some compounds of phtalhydrazines are used as therapeutic agents in therapy[4-6].1-(2-aminoethylamino)-4-(p-chloranilin)phtalazine shows antimalarial activity against avian malaria type [7]. 2-phenil-4-oxophtalazones showed high tuberculostatic activity against *Mucobacterium tuberculosis* [8,9]. Many phtalhydrazones are characterized by hypotension ability [10]. Hydrazinphthalazines have effect upon central nervous system showing hypophysis effect, they have adrenolytic properties as well and regulate blood pressure.

Phtalhydrazines are 1,4-diketo derivatives of tetrahydrophtalazines. Phtalhydrazines exist mainly in the form of dions. Phtalhydrazines are obtained generally by way of condensation of phtalic acid with hydrazine. Phtalic acids, their ethers, anhydrides and amides react with hydrazines giving Phtalhydrazines. By reaction between aminophtalazones and nitric acid respective Phtalhydrazines are obtained. Phtalhydrazines are inert against electrophylic substitution. Our objective was obt aining 1H-pirrolo[3,2-h]Phtalazine-6,9-dion according to the following scheme:



Hydrazone of ethyl ether of piruvic acid 5-phtalazil-1,4-dion(4) was obtained by dinitration of 5-aminophtalaze-1,4-dion hydrochloride (2) obtained by chemical action of SnCl_2 on 5-nitroptalaze-1,4-dion (1) and by reducing of excreted diazonium salt (3). 1H-pirrolo[3,2-h]phtalazine-6,9-dion(5) was obtained by cyclization of the latter compound.

Composition and structure of synthesized compounds is determined by element analysis and physical methods of investigation.

Experimental

5-nitroptalaze-1,4-dion (1). 96,5 g of 3-nitroptalic anhydride was diluted with 400 ml of glacial acetic acid. The mixture was cooled to 70°C and 26g of hydrazine hydrate (70%) was carefully added upon stirring. The reaction lasted for 30 minutes under boiling. Precipitate was diluted by NaOH (5%). After adding of acetic acid 5-nitroptalaze-1,4-dion was obtained 75g (84%). Melting point $314\text{-}315^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ δ 7.90 (1H, gg, $^3\text{J}7.7$, $^4\text{J}1.4$), 7.97 (1H, $^3\text{J}7.7$), 8.24 (1H g.g, $^3\text{J}7.7$, $^4\text{J}1.4$), 11.37 (2H, NH).

5-aminophtalaze-1,4-dion(2). 10.0g of 5-nitroptalaze-1,4-dion was dissolved in 100 ml of NaOH (5%) and heated up to 50°C . 45g of SnCl_2 dissolved in 225 ml of HCl was carefully added to the mixture during 15

minutes. 40 minutes later the mixture was cooled to 0°C. Crystals of 5-aminophthalazine-1,4-dione hydrochloride was filtrated, washed by water, diluted in ammonia (10%) and filtrated once again. After acidifying with acetic acid 6,5 g amine was obtained. Yield was 95%. Melting point 332-333°C (with destruction). IR (nujol) cm⁻¹: 3300cm⁻¹. ¹H-NMR(CCl₄) δ6.3 (2H, NH+H₂O_{dmsO}), 6.83 (1H, gg, ³J8.2, ⁴J1.0, C₆H₃), 6.99 (1H, gg, ³J7.6, ⁴J1.0, C₆H₃), 7.08 (2H, NH₂), 7.35 (1H, gg, ³J8.2, ³J7.6, C₆H₃).

Hydrazone of ethyl ether of piruvic acid 5-phthalazil-1,4-dione (4). 50ml of HCl (18%) was added to 6,1g (0,033mol) of 5-aminophthalazine-1,4-dione hydrochloride, cooled to 0°C and then 5g NaNO₂ diluted in 35 ml of water was added. The temperature during reaction was 0-3°C. Synthesis lasted for 1h. The obtained salt of diazonium was cooled to -10°C and then 7,0g (0,05mol) 2-methylacetoacetic acid ethyl ether diluted in propanol-2 (25ml) was added. pH of the mixture was reduced to 6 by sodium acetate and left to stand for 3 hours at 0°C. Hydrazone was extracted with chloroform. Solvent was removed in rotary evaporator. 5,9g (75%) of technical hydrazone was obtained. Melting point 220-225°C. IR (nujol) cm⁻¹: 3432cm⁻¹, 3162cm⁻¹, 1658cm⁻¹. ¹H-NMR(CCl₄) 8.24 (1H g.g, ³J 7.7, ⁴J 1.4), 1.24(J 7.1CH₂CH₃), 11.37 (2H, NH).

1H-pirololo [3,2-h]phthalazine-6,9-dione(5). 11g of ZnCl₂ was added to 2g of hydrazone (4) and heated up to 190°C during 15 minutes. After cooling, the mixture was transferred to porcelain mortar, 40 ml of water was added and after homogenization the product was extracted with ethyl acetate. Mixture was dried with sodium sulfate, then filtrated and the solvent was removed in rotary evaporator. 0,56g(40%) of white, crystal compound was obtained.

The IR measurements were carried out with a Thermo Nicolet AVATOR model 370 FT-IR.

The NMR spectra were recorded on a Varian Mercury-300VX spectrometer (¹H-NMR at 300 MHz), using CCl₄ as the solvent.

ლიტერატურა-REFERENCES- ЛИТЕРАТУРА.

1. I.F.Al-Assar, K.N.Zelenin, E.E.Lesiovskaya, I.P.Bezhan, B.A.Chakchir, J.Pharm. Chem. 2002, 36, p.598.
2. R.P.Jain, J.C.Vederas, Bioorg. Med. Chem.Lett. 2004, 14, p.3655.
3. R.W.Carling, K.W.Moore, L.J.Street, D.Wild, C.Isted, P.D.Lesson, S.Thomas, D.O Connor, R.M. McKernan, K. Quirk, S.M. Cook, J.R. Atack,; K.A Wafford, S.A Thompson, G.R Dawson, P. Ferris, J.L.Castro, J.Med. Chem. 2004, 47, p.1807.
4. S.Grasso, G. De Sarro, A. De Sarro, N.Micale, M. Zappala, G. Puja, M. Baraldi, C.De Micheli, J. Med. Chem. 2000, 43, p. 2851.
5. Y.Nomoto, H. Obase, H.Takai, T. Hirata, M. Teranishi, J. Nakamura, T. Ohno, K. Kubo, Chem.Pharm. Bull. 1990.38, p.2467.
6. N. Watanabe, Y. kabasawa, Y. Takase, M. Matsukura, K. Miyazaki, H. Ishihara, K.Kodama, H.Adachi, J.Med.chem. 1998,41, p.3367.
7. R.D.Haworth, S.Robinsin, J.Chem.Soc., 1948, 27, p.777-782.
8. D.J.Drain, D. E.Seymour, J.Chem.Soc., 1955, 4, p.852-855.
9. E.M.Bavin, D.J.Drain, M.Seilur and D.F.Seymour. J.Pharm Pharmacol, 1952, 4, 844-848.
10. N.Craver, W.Barrett, A.Cameron et al., J.Am.Pharm.Soc., 1951, 40, p.559-564.

1H-პიროლო[3,2-h]ფტალაზინ-6,9-დიონის სინთეზი

ირმა ჯინიყაშვილი, ქეთევან სარაჯიშვილი, რუსუდან დევედარიანი, მანანა ბურჯანაძე, ვლადიმერ ციციშვილი
 ივ.ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
 რეზიუმე

5-ნიტროფტალაზ-1,4-დიონის ქლორირებით მიღებულ 5-ამინოფტალაზ-1,4-დიონის ჰიდროქლორიდის დიაზოტირებით და გამოყოფილი დიაზონიუმის მარილის აღდგენით მიღებულ იქნა ჰიდრაზონი. უკანასკნელის ციკლიზაციით მიღებულია შესაბამისი 1H-პიროლო[3,2-h]ფტალაზინ-6,9-დიონი

СИНТЕЗ 1H-ПИРОЛО[3,2-h]ФТАЛАЗИН-6,9-ДИОНА

И. Джиникашвили, К. Сараджишвили, Р. Девдариани, М. Бурджанадзе, В. Цицишвили
 Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили
 Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Хлорированием 5-нитрофталаз-1,4-диона получен гидрохлорид 5-аминофталаз-1,4-дион. Диазотированием хлорпроизводного и восстановлением соли диазония выделен гидразон. Циклизацией последнего получен соответствующий 1H-пироло[3,2-h]фталазин-6,9-дион.

მოცვის ნაყოფის ფენოლური ნაერთები

მაღვინა თათვიძე, ვარდენ ხვედელიძე, ინდირა ჯაფარიძე*, ელენე ქამადაძე*,
ალეკო კალანდია*

ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
*ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ფლავონოიდები პოლიფენოლების მრავალფეროვანი ჯგუფია და გამოირჩევიან ანტიოქსიდანტური, ანტიალერგიული და სხვა აქტიურობებით. ადამიანისათვის ამ ნაერთების წყარო მხოლოდ მცენარეული ნედლეულია, ამიტომაც ძალზე მნიშვნელოვანია ასეთი ნედლეულის აღმოჩენა და გამოყენება.

ფლავონოიდები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა პრეპარატის წარმოებაში. დღეისათვის მოთხოვნები პრეპარატებში შემავალ აქტიურ ნაერთთა იდენტიფიცირებისადმი საკმაოდ გამკაცრებულია, ამიტომ აუცილებელი ხდება კვლევისას მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფის (მწსქ) და ატომურ-აღსორბციული სპექტრომეტრიის გამოყენება.

საინტერესოა მოცვის ნაყოფის გამოყენება სხვა მცენარეებთან კომბინაციაში ანემიის საწინააღმდეგო პრეპარატების წარმოებაში. მოცვი - *Vaccinium myrtillus L* კარგად ცნობილია მსოფლიოში, როგორც ფუნქციონალური პროდუქტი, ანტიოქსიდანტების წყარო, მასში ფენოლური ნაერთების მნიშვნელოვანი რაოდენობით, მრავალფეროვანი ანტოციანების [1–5], ვიტამინების, მინერალების, უჯრედანას, ქლოროგენის მჟავის და ა.შ. [6–8] მაღალი შემცველობის გამო.

საქართველოში მოცვი ძირითადად მთიან ზონაშია და 3 ძირითადი სახეობითაა წარმოდგენილი. მიუხედავად იმისა, რომ მოცვი ხალხურ მედიცინაში უხსოვარი დროიდან ფართოდაა ცნობილი მისი უნიკალური სამკურნალო თვისებების გამო, საქართველოში გავრცელებული ფორმები მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირებით პრაქტიკულად შეუსწავლელია.

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა შეგვესწავლა დასავლეთ საქართველოში გავრცელებული ველურად მზარდი მოცვის *Vaccinium myrtillus L* ნაყოფის ფენოლური ნაერთების (ანტოციანები, ფლავონოიდები, კატექინები, ლეიკოანტოციანები, ფენოლკარბონმჟავები) რაოდენობრივი და თვისობრივი (HPLC მეთოდით) შემცველობა, დაგვედგინა ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების გადამუშავების შემდგომი ცვალებადობა; დაგვედგინა მოცვის ნაყოფში რკინის შემცველობა და მისი ცვალებადობა გადამუშავების დროს.

მოცვის ნიმუშების აღება ხდებოდა სამომხმარებლო სიმწიფის ეტაპზე. შესაბამისად ამავე ეტაპზე მომზადდა ექსტრაქტები და ჩატარდა ზოგიერთი ფენოლური ნაერთის თვისობრივი და რაოდენობრივი კვლევები სპექტრალური და მწსქ მეთოდებით, ხოლო რკინის ანალიზი ატომურ-აღსორბციული მეთოდით.

ნედლეული და მეთოდები

საკვლევი ნიმუშები აღებულ იქნა საქართველოში, იმერეთის რეგიონში, სხვადასხვა რაიონში. ნედლეულად გამოყენებულ იქნა *Vaccinium myrtillus L* სამომხმარებლო სიმწიფის ნაყოფი.

ფლავონოიდების, კატექინების, ლეიკოანტოციანების და ფენოლკარბონმჟავების კვლევისათვის ნიმუშის ექსტრაქცია ხდებოდა 70%-იანი ეთანოლით 70-80°C ტემპერატურის პირობებში. ანტოციანების რაოდენობრივი ანალიზისათვის საკვლევი ნიმუშის ექსტრაქცია მიმდინარეობდა შემჟავებული ეთანოლით (3% მარილმჟავით) (-15)–(-18)°C. რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებულ იქნა შესაბამისი რეაგენტები [24, 25] და მათი შემცველობა განისაზღვრა სპექტრალური მეთოდით სტანდარტული ნაერთებით საკალიბრო მრუდის აგებით, ფლავონოიდებისათვის - რუთინზე (400 ნმ), კატექინებისათვის - (+) კატექინზე (500 ნმ), ლეიკოანტოციანებისათვის - ციანიდინზე (550 ნმ), ფენოლკარბონმჟავებისათვის - კოფეინის მჟავაზე (325 ნმ), ანტოციანებისათვის ციანიდინ-3-გლუკოზიდ ქლორიდზე გადაანგარიშებით (528 ნმ). შედეგები მოცემულია ცხრილში 1, 2 და 3.

ანტოციანების, ფლავონოიდური გლიკოზიდებისა და ფენოლკარბონმჟავებისა თვისობრივი განსაზღვრა - მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით: ქრომატოგრაფი - Waters (USA), Waters HPLC system equipped with a model 525 pump; ქრომატოგრაფიული სვეტი - C₁₈ - 4,6x150 Symmetry;

დეტექტირება – ანტოციანებისათვის 510 ნმ, ფლავონოლებისათვის 360 და 370 ნმ-ზე, ფენოლკარბონმჟავებისათვის 280 ნმ-ზე. მოძრავი ფაზას წარმოადგენდა - 5%-იანი ჟიანჭველმჟავა (A) და მეთანოლი (B), ხაზობრივი გრადიენტი. ასკორბინის მჟავას დეტექტირება ხდებოდა 254 ნმ, მოძრავი ფაზას წარმოადგენდა 20 %-იანი მეთანოლი pH 2,6. გამსხნელის სიჩქარე - 0,7მლ/წთ-ში, საკვლევი ნიმუშის რაოდენობა 20 μ l.

რკინის განსასაზღვრავად გამოყენებული იქნა ატომურ-აღსორბციული მეთოდი. მინუში წინასწარ დაინაცრა, რეაგენტებთან მოქმედებით წარმოიქმნა მარილი, რომელიც შემდგომში გაიხსნა შესაბამის გამსხნელებში.

სტატისტიკური დამუშავება - ანალიზის შედეგების მათემატიკური დამუშავება ტარდებოდა $P < 0,05$ სიზუსტით.

შედეგები და მათი განხილვა

ფენოლური ნაერთების შემცველობა მოცვის ნაყოფში დამოკიდებულია სიმწიფის ეტაპსა და გადაშეშების პირობებზე [1-8].

მოცვის, როგორც საკვებად და გადასამუშავებლად ვარგისი კენკრა ფასდება მასში ფენოლურ ნაერთთა (ანტოციანები, ქლოროგენის მჟავა) მაღალი შემცველობის გამო, რაც ასევე მის სამკურნალო ფუნქციასაც ზრდის [1-5].

დადგენილ იქნა, რომ რაოდენობრივი თვალსაზრისით ანტოციანები ბევრად აღემატება ფლავონოლების შემცველობას. შედეგები განხილულია ცხრილში 1. მშრალ ნაყოფში ეს მაჩვენებელი რამდენადმე კლებულობს, თუმცა შრობის შერჩეული რეჟიმით მაქსიმალურად იქნა შენარჩუნებული (90%-მდე), რაც მშრალი მასის პრეპარატებში უშუალოდ გამოყენების საშუალებას იძლევა.

ცხრილი 1. ფლავონოიდების შემცველობა ნედლ და გამშრალ მოცვის ნაყოფში

ნიმუშის აღების ადგილი	მოცვის ნაყოფი	ფლავონოლები მგ/კგ, 70% C ₂ H ₅ OH		კატექინები მგ/კგ, 70% C ₂ H ₅ OH		ლეიკოანტოციანები მგ/კგ, 70% C ₂ H ₅ OH	
		ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე	ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე	ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე
<i>Vaccinium myrtillus L</i> (შუახვევის რაიონი)	მწიფე ნედლი ნაყოფი	973,75	3895,00	89,24	356,96	205,23	820,92
	მშრალი ნაყოფი	968,11	1210,14	82,65	103,31	196,80	246,00
<i>Vaccinium myrtillus L</i> (იმერეთი)	მწიფე ნედლი ნაყოფი	842,53	3370,12	62,85	251,40	125,07	500,28
	მშრალი ნაყოფი	855,34	1069,18	64,04	80,05	97,64	122,05

ცხრილიდან ჩანს, რომ გაშრობის დროს ფლავონოლების, კატექინებისა და ლეიკოანტოციანების შემცველობა მცირდება; კერძოდ მწიფე ნაყოფში ფლავონოლები შეადგენს 3895 – 3370 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით, კატექინები 356,96 – 251,40 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით და ლეიკოანტოციანები 820,92– 500,28 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით, ხოლო გამშრალ ნაყოფში, შეიძლება ითქვას, რომ სხვაობა 50%-ია.

ნაყოფში ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობა იცვლება ნაყოფის გაშრობის შედეგად (ცხრილი 2), შესაბამისად 8746-2912 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით.

ნაყოფის გაშრობისას ანტოციანების რაოდენობა კლებულობს, შესაბამისად მწიფე ნედლ და გამშრალ ნაყოფში შეადგენს 20841-6689 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით.

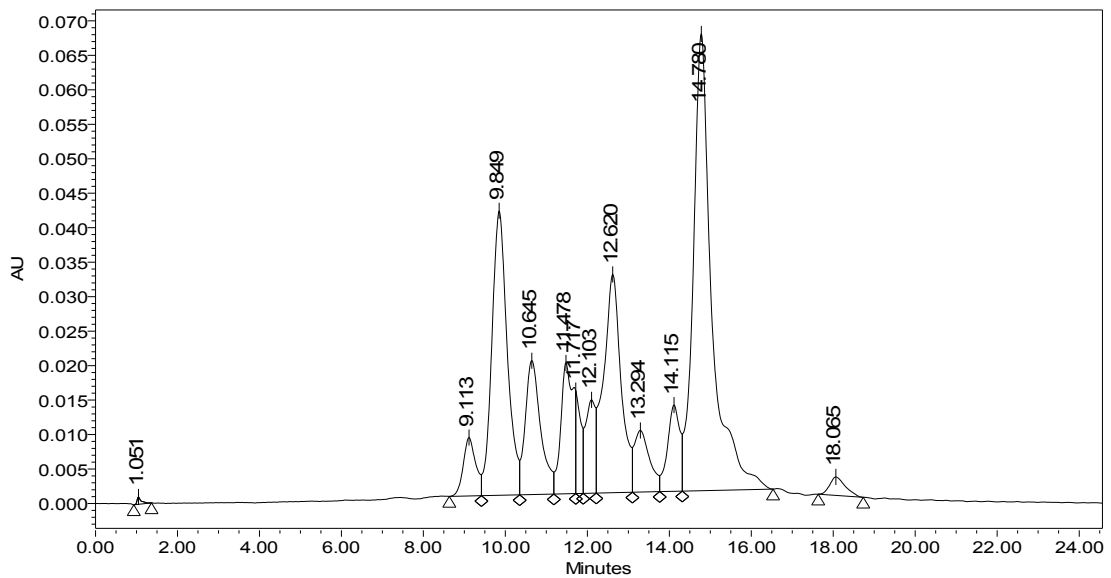
მოცვის ნაყოფის თვისობრივი ანალიზის შედეგები (ქრომატოგრამები) მოცემულია ნახაზებზე 1-3.

ცხრილი 2. ფენოლკარბონმჟავების შემცველობა მოცვის ნაყოფში კვებულების შესაბამისად

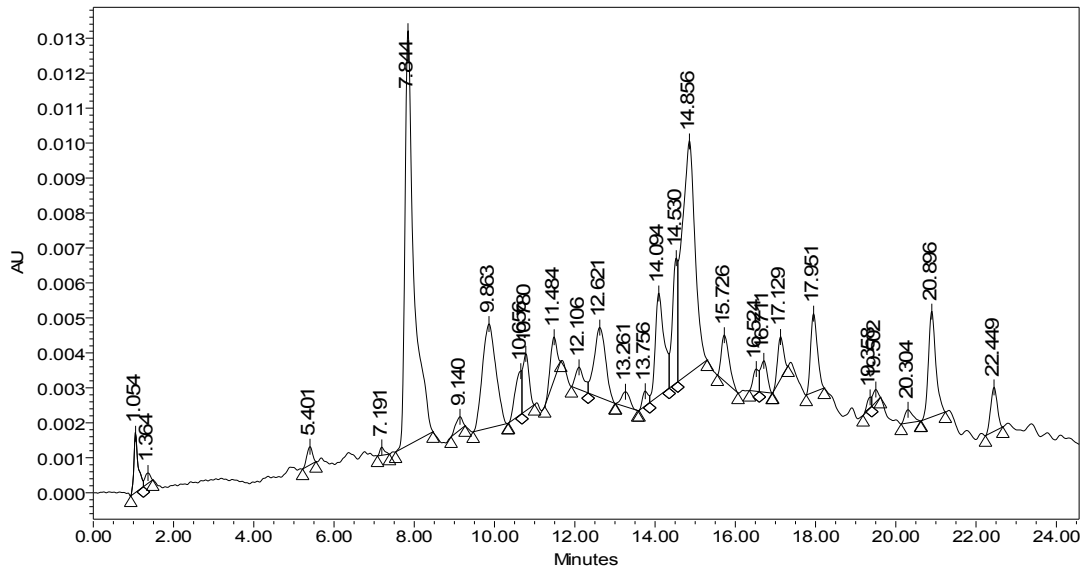
ნიმუშის აღების ადგილი	მოცვის ნაყოფი	ფენოლკარბონმჟავები, მგ/კგ, 70% C ₂ H ₅ OH	
		ნელ მასაზე გადაანგარიშებით	მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით
<i>Vaccinium myrtillus</i> L (შუახევის რაიონი)	მწიფე ნელ ნაყოფი	2186,71	8746,84
	მშრალი ნაყოფი	2330,1	2912,625
<i>Vaccinium myrtillus</i> L (იმერეთი)	მწიფე ნელ ნაყოფი	1556,92	6227,68
	მშრალი ნაყოფი	1603,1	2003,875

ცხრილი 3. ანტოციანების შემცველობა მოცვის ნელ და მშრალ ნაყოფში

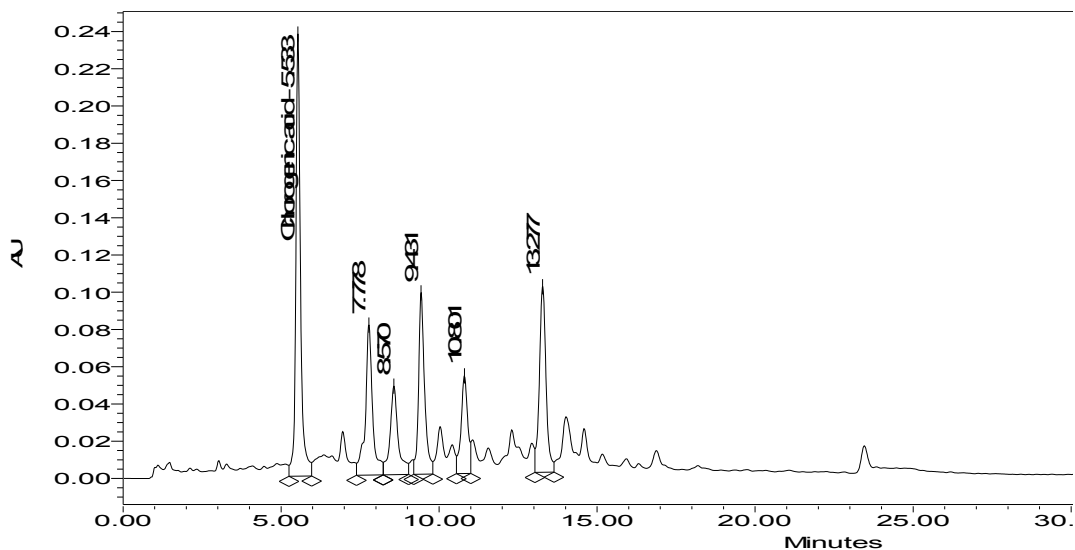
ნიმუშის აღების ადგილი	მოცვის ნაყოფი	ანტოციანები, მგ/კგ. 3%HCl 40% C ₂ H ₅ OH	
		ნელ მასაზე გადაანგარიშებით	მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით
<i>Vaccinium myrtillus</i> L (შუახევის რაიონი)	მწიფე ნელ ნაყოფი	5210,38	20841,52
	მშრალი ნაყოფი	5351,46	6689,325
<i>Vaccinium myrtillus</i> L (იმერეთი)	მწიფე ნელ ნაყოფი	4583,53	18334,12
	მშრალი ნაყოფი	4639,16	5798,95



ნახაზი 1. ანტოციანების HPLC ქრომატოგრამა - *Vaccinium myrtillus* L. სამომხმარებო სიმწიფის ნაყოფი დელფინილინ-3-გალაქტოზიდი (9,849 წთ); პეტუნილინ-3-გალაქტოზიდი (12,620 წთ); მალვილინ-3-გალაქტოზიდი (14,7 წთ)



ნახაზი 2. ფლავონოლების HPLC ქრომატოგრამა *Vaccinium myrtillus L.* სამომხმარებლო სიმწიფის ნაყოფი კვერცეტინ-3-გალაქტოზიდი (9,48წთ); კვერცეტინ-3-გლუკოზიდი (14,27წთ)



ნახაზი 3. ფენოლკარბონმჟავების HPLC ქრომატოგრამა

მოყვანილი ქრომატოგრამებიდან ჩანს, რომ მოცვის ნაყოფის ანტოციანებიდან დომინანტ ნივთიერებას წარმოადგენენ პეტუნიდინის, დელფინიდინის და მალვინიდინის გალაქტოზიდები. რაც შეეხება მოცვის ნაყოფის ფლავონოლებს, იდენტიფიცირებული იქნა კვერცეტინ-3-გალაქტოზიდი (9,48წთ) და კვერცეტინ-3-გლუკოზიდი (14,27წთ).

ფენოლური მჟავები მცენარეში წარმოდგენილი არიან, როგორც თავისუფალი ისე შეკავშირებული ფორმით. გაზრდილი ინტერესი ანტიოქსიდანტური აქტიურობის განსაზღვრისა დამოკიდებულია ფენოლურ მჟავებისა და მათი წამოებულების განსაზღვრაზე. ფენოლკარბონმჟავებიდან, როგორც მოსალოდნელი იყო, დომინირებს მაღალი ანტიოქსიდანტური აქტიურობის მქონე ქლოროგენის მჟავა, რომელიც მათი საერთო შემცველობის მესამედზე მეტითაა წარმოდგენილი.

დასკვნები

შესწავლილია რეგიონში გავრცელებული მოცვის *Vaccinium myrtillus L.* ნაყოფის ანტოციანების, ფლავონოიდური გლიკოზიდების და ფენოლკარბონმჟავების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემცველობა და დადგენილ იქნა, რომ რეგიონში *Vaccinium myrtillus L.* ნაყოფი მდიდარია ამ ნაერთებით. დადგენილ

იქნა, რომ ნაყოფში ფენოლკარბონმჟავები წარმოდგენილია ძირითადად ქლოროგენის მჟავას სახით, რომლიც ნარჩუნდება ნაყოფის გაშრობის შემდგომ და წარმოებულ პრეპარატში.

ფლავონოიდური გლიკოზიდებიდან იდენტიფიცირებულია კვერცეტინ-3-გალაქტოზიდი და კვერცეტინ-3-გლუკოზიდი, რომლებიც ნაყოფის გადამუშავებისას შენარჩუნებულია.

დადგენილია, რომ მოცვის ნაყოფში წარმოდგენილ ფენოლურ ნაერთთაგან ყველაზე მცირე რაოდენობითაა წარმოდგენილი კატექინები, ლეიკოანტოციანინები და ფლავონოიდური გლიკოზიდები.

მოცვის ნაყოფში ფენოლურ ნაერთთა შორის დომინანტ ნივთიერებას წარმოადგენს ანტოციანური პიგმენტები, რომლებიც 50%-მდეა შენარჩუნებული გადამუშავების დროს.

ავტორები მადლობას უხდებიან შოთა რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს ფინანსური (გრანტი GNSF/ST8/513) უზრუნველყოფისათვის.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Mertz, C.; Gancel, A.; Gunata, Z.; Alter, P.; Dhuique-Mayer, C.; Vaillant, F.; Perez, A. M.; Ruales, J.; Brat, P. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity of three tropical fruits. *J. Food Compos. Anal.* 2009, 22, 381–387.
2. Puupponen-Pimia, R.; Nohynek, L.; Alakomi, H.; Oksman-Caldentey, K. Bioactive berry compounds; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, 67, 8–18.
3. LESLIE WADA*, BOXIN OU. Antioxidant Activity and Phenolic Content of Oregon Caneberries. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 3495-3500.
4. Swain T., Hillis W.E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. 1. The quantitative analysis of phenolic constituents. *J. sci food agric.* 1959. 10.63.
5. E.X. Botinov, A.A. Drenin, A.B. Makarova. *Chemistry of vegetative raw materials.* 2006, №1, p. 45-48.
6. Fresh Bilberry fruit, Ph Eur monograph 1602. Crown Copyright 2005.
7. Shahidi, F.; Naczk, M. *Phenolics in Food and Nutraceuticals*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2004; pp 131-155, 490.
8. Rice-Evans, C. A.; Miller, N. J.; Papanga, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.* 1996, 20, 933-956.

PHENOLIC COMPOUNDS IN BLUEBERRY FRUIT

Malvina Tatvidze, Varden Khvedelidze, Indira Djaparidze*, Elene Qamadadze*, Aleko Kalandia*

The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

** The Shota Rustaveli State University (Batumi)*

SUMMARY

The qualitative and quantitative composition of anthocyanins, flavonoids glycosides and phenol carbonic acid in the fruit blueberry *Vaccinium myrtillus* L, growing in the western regions of Georgia, has been studied by liquid chromatography and atomic absorption spectroscopy. Composition of phenolic substances after drying and processing of fruits was established also.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПЛОДАХ ЧЕРНИКИ

М.Татвидзе, В.Хведелидзе, И.Джaparидзе*, Э.Камададзе*, А.Каландия*

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

** Государственный университет Шота Руставели (Батуми)*

РЕЗЮМЕ

Изучен количественный и качественный состав антоцианов, флаваноидных гликозидов и фенол-карбоновых кислот в плодах черники *Vaccinium myrtillus* L, распространенной в западных регионах Грузии. Для исследований применялись методы жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Установлен также количественный состав указанных веществ после сушки и обработки плодов.

მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების შესწავლა

გიორგი აგლაძე^{1,2}, გიგლა წურწუშია^{1,2}, ნანა ქოიავა¹, ნათელა გოგიშვილი¹, ლევან ბერიაშვილი^{1,2}, ირაკლი ზარიძე¹

¹ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
²საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შესავალი

მანგანუმის ორი მნიშვნელოვანი პროდუქტის – ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმისა და აქტიური ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული მიღებისას ანიონსელექტიური მემბრანით გაყოფილი ელექტროქიმიური რეაქტორის კათოლიტში ტემპერატურა შესაძლებელია მანგანუმის ელექტროგამოლექვისათვის ოპტიმალურ, 35⁰C-ზე მაღალი იყოს [1,2]. კათოლიტის გაცხელებას იწვევს ცხელი (94-95⁰C) ანოლიტიდან მემბრანის გავლით სითბოს გადაცემა. შედარებით მაღალ (>40⁰C) ტემპერატურებზე სისტემაში MnSO₄ – (NH₄)₂SO₄ - H₂O იცვლება როგორც ხსნარის pH, ასევე მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH. ეს სიდიდეები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ ლითონის დენით გამოსავალზე და მის სისუფთავეზე. ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმის წარმოების ცნობილ სამრეწველო მეთოდებში [3, 4] კათოლიტის pH შენარჩუნებულია 8-8.25 ზღვრებში, რათა ხსნარში შემცირდეს წყალბადის იონების კონცენტრაცია და შესაბამისად, წყალბადის გამოყოფის თანაური რეაქციის წილი ლითონური მანგანუმის გამოლექვის პროცესში. აღსანიშნავია, რომ ნეიტრალურ და სუსტ ტუტე არეში ლითონური მანგანუმი ხშირად არის გაჭუჭყიანებული მანგანუმის ჰიდროქსიდებით [5]. მანგანუმისა და ამონიუმის მარილთა ხსნარების ნარევი ჰიდროქსიდების წარმოქმნის pH ტიტრაციის მეთოდით შესწავლილია სულფატებსა და ქლორიდებში [4, 6]. ამ სამუშაოებში ტიტრანტად გამოყენებული იყო 1 ნატრიუმის ტუტის ხსნარი და პროცესი ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე.

წარმოდგენილ სამუშაოში მოცემულია ტემპერატურის 25-70⁰C ფარგლებში მანგანუმ – ამონიუმის სულფატების სხვადასხვა შემცველობის ხსნარების pH-ისა და მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH ექსპერიმენტალურად გაზომილი სიდიდეები ამიაკის წყლით გატიტრების პირობებში.

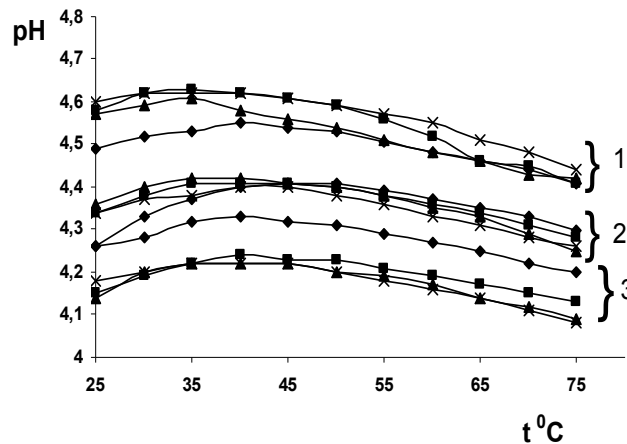
ექსპერიმენტის ჩატარების მეთოდიკა

მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში pH-ის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების და მათში სხვადასხვა ტემპერატურაზე მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო პრეციზიული pH-მეტრი MP512 (ჩინეთი). მოცემულ ტემპერატურაზე მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მანგანუმის ჰიდროქსიდების წარმოქმნის pH-ს ვაფიქსირებდით ვიზუალურად ხსნარის შემღვრევის დაწყების მომენტში მასზე ბიურეტიდან განსაზღვრული მოცულობის ამიაკის წყალხსნარის დამატებისა და ინტენსიური მორევის პირობებში. ცდა ტარდებოდა ცილინდრული ფორმის პირექსის მინის ჭურჭელში, რომელშიც ზემოდან ჩაშვებული იყო pH-მეტრის ელექტროდი. ხსნარის საჭირო ტემპერატურამდე გასაცხელებლად ჭურჭელს გარშემო ჰქონდა პერანგი თერმოსტატიდან განსაზღვრული ტემპერატურის წყლის მისაწოდებლად.

ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო ერთჯერადად გადაკრისტალებული “სუფთა” კვალიფიკაციის მანგანუმის სულფატის მარილი და “ქიმიურად სუფთა” ამონიუმის სულფატი დამატებითი გასუფთავების გარეშე; ტიტრაციას ვახდენდით ბიურეტიდან “სუფთა” კვალიფიკაციის ამიაკიანი წყლის დამატებით. განსაზღვრული შედგენილობის მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების ხსნარები მზადდებოდა დისტილირებული წყლის გამოყენებით. მანგანუმის იონებისა და ამონიუმის იონების კონცენტრაციების განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო, შესაბამისად, ფოლგარდის და კიელდალის ცნობილი ქიმიური ანალიზის მეთოდები [7-9].

ექსპერიმენტის შედეგები და განხილვა

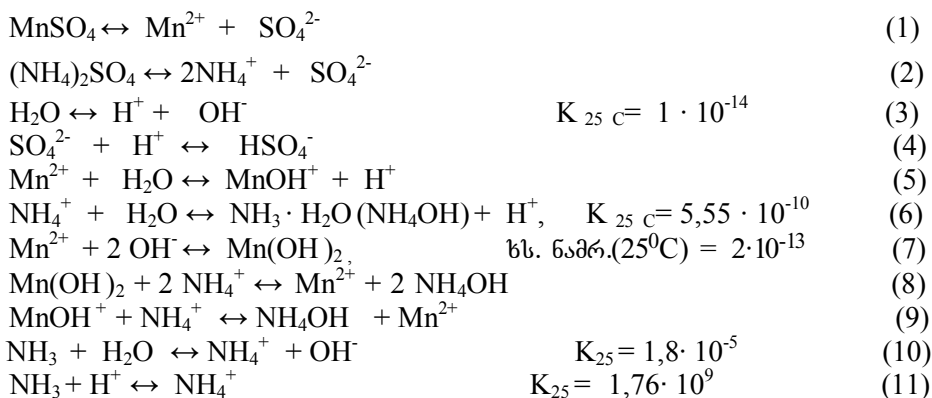
სხვადასხვა შედგენილობის მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების ხსნარების pH-ის ცვლილება ტემპერატურის ფართო ზღვრებში (25-75°C) მოცემულია ნახაზზე 1.



ნახ. 1. მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების ხსნარების pH-ის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან

- 1) ◆ - 15გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; ■ - 15გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$;
▲ - 15გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; × - 15გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$.
- 2) ◆ - 30გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; ■ - 30გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$;
▲ - 30გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; × - 30გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$.
- 3) ◆ - 45გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; ■ - 45გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$;
▲ - 45გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; × - 45გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$.

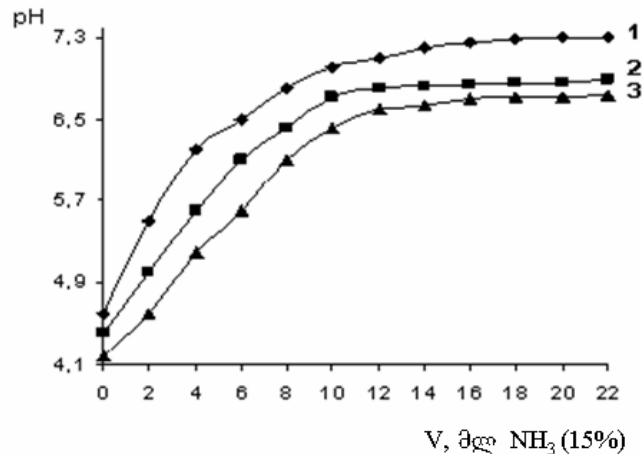
ნახ.1-ზე მოტანილი გრაფიკებიდან ჩანს, რომ ტემპერატურის გაზრდით (25-40°C ფარგლებში) მოცემული კონცენტრაციის მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარების pH დასაწყისში ჯერ მცირედ იზრდება, ხოლო ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით (>40°C) შესამჩნევად ეცემა. გრაფიკებიდან ასევე ჩანს, რომ მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით ხსნარის pH მცირდება. მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში pH-ის ასეთი ცვლილება ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით მიუთითებს ხსნარში არსებულ რთულ წონასწორულ პროცესებზე, რომლებიც შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:



შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე (25-40°C) სულფატ-იონის მაღალი კონცენტრაციის პირობებში შესაძლებელია მე-(4) რეაქციის წონასწორობის გადახრა მარჯვნივ იონური წყვილის – HSO_4^- წარმოქმნით. ამ მოსაზრებას ამყარებს ის ფაქტი, რომ წონასწორული რეაქცია (4) წარმოადგენს გოგირემჟავას დისოციაციის მეორე საფეხურის შებრუნებულ რეაქციას ($HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$), რომლის დისოციაციის კონსტანტა ტოლია 0.01 [10]; ე.ი. ხსნარში HSO_4^- იონების არსებობა მაღალია. შესაბამისად, იონური წყვილის – HSO_4^- -ის წარმოქმნის გამო ირღვევა (3) რეაქციის წონასწორობა და OH^- -ის სიჭარბე განაპირობებს pH-ის გაზრდას. ტემპერატურის შემდგომი მომატებით იზრდება

მანგანუმის და ამონიუმის იონების ჰიდროლიზის რეაქციების სიჩქარეები (5 და 6) და უკვე წარმოქმნილი H^+ იონების სიჭარბის გამო ხსნარის pH მცირდება.

ყველა შესწავლილ მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების ხსნარებში მანგანუმის იონების კონცენტრაციის ან ხსნარის ტემპერატურის გაზრდით ადგილი ჰქონდა მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის შემცირებას. ერთ-ერთი ასეთი პოტენციომეტრული ტიტრაციის მრუდები $70^{\circ}C$ -ზე მოცემულია ნახაზზე 2, ხოლო სხვადასხვა ტემპერატურაზე მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის მნიშვნელობები წარმოდგენილია ცხრილში 1.



ნახ. 2. მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების ხსნარების pH-ის ცვლილება ამიაკის წყალხსნარით ტიტრაციის პირობებში $70^{\circ}C$ -ზე:

- 1 – 15 გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; 2 – 30 გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$;
- 3 – 45 გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$

ცხრ. 1. მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის მნიშვნელობები ტემპერატურის $25-70^{\circ}C$ ფარგლებში

№	ხსნარის შედგენილობა	მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH		
		$25^{\circ}C$	$40^{\circ}C$	$70^{\circ}C$
1	15გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.77	7.35	7.1
	15გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.8	7.4	7.15
	15გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.83	7.35	7.2
	15გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.85	7.4	7.25
2	30გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.65	7.25	6.88
	30გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.6	7.3	6.92
	30გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.65	7.3	6.85
	30გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.65	7.3	6.92
3	45გ/ლ Mn^{2+} + 30 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.55	7.15	6.73
	45გ/ლ Mn^{2+} + 50 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.5	7.1	6.74
	45გ/ლ Mn^{2+} + 70 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.5	7.05	6.76
	45გ/ლ Mn^{2+} + 100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$	7.45	6.95	6.75

ცხრ. 1-ის მონაცემებიდან ჩანს, მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მანგანუმის ჰიდროქსიდების წარმოქმნის pH სიდიდე დამოკიდებულია მანგანუმის იონების კონცენტრაციაზე და ნაკლებად ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე; რაც უფრო მაღალია მანგანუმის იონების კონცენტრაცია, მით უფრო დაბალია მანგანუმის ჰიდროქსიდების წარმოქმნის pH სიდიდე. ეს ექსპერიმენტულად მიღებული შედეგი შესაბამისობაშია ზოგად განტოლებასთან, რომელიც ასახავს მეტალის ჰიდრატწარმოქმნის pH-ის დამოკიდებულებას მეტალის ჰიდროქსიდის ხსნადობის ნამრავლზე, წყლის იონურ ნამრავლზე და მეტალის იონების აქტიურ კონცენტრაციაზე [7]:

$$pH = 1/n \lg L_{Me(OH)_n} - \lg K_W - 1/n \lg a_{Me^{n+}},$$

სადაც, $L_{Me(OH)_n}$ – მეტალის ჰიდროქსიდის ხსნადობის ნამრავლია;
 K_W – წყლის იონური ნამრავლი;
 $a_{Me^{n+}}$ – ხსნარში მეტალის იონების აქტიური კონცენტრაცია.

განტოლებიდან ჩანს, რომ მეტალის კონცენტრაციის გაზრდით (იონის აქტივობის კოეფიციენტის მუდმივობისას) მეტალის ჰიდრატწარმოქმნის pH მცირდება.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარეობს, რომ კათოდზე სუფთა მეტალური მანგანუმის მიღებისათვის ოპტიმალურ – 35°C ტემპერატურაზე აუცილებელია pH-ის შენარჩუნება 7.0-მდე, ხოლო ტემპერატურის 70°C-მდე გაზრდის შემთხვევაში pH კათოლიტში არ უნდა აღემატებოდეს 6.7-ს (მანგანუმის იონების მაღალი შემცველობის ხსნარებში); წინააღმდეგ შემთხვევაში ადგილი ექნება გამოლექილი მეტალის გაჭუჭყიანებას ჰიდროქსიდებით და მანგანუმის იონების დანაკარგს კათოლიტში.

დასკვნები

1. მანგანუმ - ამონიუმის სულფატების [15-45 გ/ლ Mn^{2+} + 30-100 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$] ხსნარებში ტემპერატურის მომატებით pH-ის სიდიდე მცირდება, განსაკუთრებით მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდისას.

2. ტემპერატურის გაზრდით 20-70°C ფარგლებში მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH მცირდება; დადგენილია, რომ რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა და მანგანუმის იონების კონცენტრაცია, მით უფრო დაბალია მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH და იგი პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე.

მადლობა

ავტორები მადლობას უხდებიან შ. რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს ფინანსური მხარდაჭერისათვის (გრანტი № GNSF/ST 09-795 7-200; ხელშეკრულება № 1-7/62).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. გ. აგლაძე. საქართველოს პატენტი 1999, № P 2273.
2. G.Agladze, N.Gogishvili, N.Koiava, I.Zaridze. Bulletin of the Gorgian National Academy of Sciences, 2008, vol.2, №.4, pp.89-91.
3. R.S. Dean. Electrolytic Manganese and its Alloys. The Ronald Press Company, New York 1952. pp.39-45.
4. P.И. Агладзе и Н.Т. Гофман. Электрохимия марганца. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1957, т.1. стр. 27-51.
5. P.И. Агладзе и Э.М. Унгуадзе. Электрохимия марганца. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1957, т.1. стр. 439-461.
6. С.Н. Басманова. Сб. трудов “Исследования по переработке марганцевого и топливного сырья Грузии”. Изд. Мецниереба, Тбилиси, 1967, стр. 20-28.
7. А.П. Крешков. Основы аналитической химии, т. II, 1961, стр. 164-166, 176-179, 248-249, 252-260.
8. Физико-химические методы анализа. Издание 2-е, под редакцией В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского; Л., Химия, 1971, стр. 245-246.
9. В.Н. Алексеев. Количественный анализ. Изд. 4-е, М., Химия, 1972, стр. 308-311.
10. D.J. Pickett. Electrochemical Reactor Design. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New-York, 1979, p. 457.
11. А.Я. Шаталов и И.К. Маршаков. Практикум по физической химии. М., «Высшая школа», 1975, стр. 139-140.

DEPENDENCE OF MANGANESE HYDROXIDE PRECIPITATION pH ON TEMPERATURE IN MANGANESE AND AMMONIA SULFATES SOLUTIONS

Giorgi Agladze^{1,2}, Gigla Tsurtsunia^{1,2}, Nana Koiava¹, Natela Gogishvili¹, Levan Beriashvili^{1,2}, Irakli Zaridze¹.

¹*I. Javakhishvili Tbilisi State University R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*
²*Georgian Technical University*

SUMMARY

Dependences of pH and manganese hydrate formation on temperature change in range of 25-70⁰C of the solution containing different concentrations of MnSO₄ and (NH₄)₂SO₄ has been studied. The rise of temperature of mixture of manganese – ammonia sulfate solution (15-45 g/L Mn²⁺ + 30-100 g/L (NH₄)₂SO₄) causes decrease of pH especially when concentration of manganese ions is increased. Manganese hydrate precipitation pH becomes lower in manganese – ammonia sulfate solutions at high temperatures. At high temperature, as higher is concentration of manganese ions as lower is manganese hydrate precipitation pH and it is practically independent from concentration of ammonia sulfate.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ pH ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МАРГАНЦА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТОВ МАРГАНЦА И АММОНИЯ

Г.Р.Агладзе^{1,2}, Г.С.Цурцумия^{1,2}, Н.Ш.Коиава¹, Н.Ш.Гогийшвили¹, Л.Д.Бериашвили^{1,2}, И.Т.Заридзе¹

¹*Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.И. Агладзе Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили*
²*Грузинский Технический Университет*

РЕЗЮМЕ

Исучено изменение pH растворов с различными концентрациями сульфатов марганца и аммония и pH гидратообразования марганца в интервале температур 25-70⁰C. Установлено, что с увеличением температуры растворов (15-45 г/л Mn²⁺ + 30-100 г/л (NH₄)₂SO₄) уменьшается pH и особенно с возрастанием концентрации ионов марганца. С ростом температуры и концентрации ионов марганца в этих растворах pH гидратообразования марганца уменьшается и практически не зависит от концентрации сульфата аммония.

ელექტრონული კომუნიკაცია ფეროცენილ ჯგუფებს შორის ოქრო-რენიუმის კლასტერებში

როინ ჭელია, ოლიგო ლეკაშვილი, ციალა კაკულია, ლილი ჯანიაშვილი, მარინე ბეროშვილი, თამარ ქორქია, ფიოდორ დოლგუშინი*, ალექსანდრე სმოლიაკოვი*, მარიამ ეზერნიცკაია*, ავთანდილ ქორიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
*ანესმეიანოვის სახელობის ელემენტორგანული ნაერთების ინსტიტუტი, რუსეთის მეცნიერებათა აკადემია, მოსკოვი

შესწავლილია ელექტრონული კომუნიკაცია ფეროცენილ ჯგუფებს შორის ოქრო-რენიუმის კლასტერებში $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (1), $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (2), $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (3) და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (4). კლასტერები სინთეზირებულია $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის ურთიერთქმედებით $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_n\text{Fc})$ -თან ($n=2,4$) არომატული ნახშირწყალბადების არეში 75-90^oC-ზე. ციკლური ვოლტამპერმეტრული და ახლო უბანში ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევებით დადგენილია, რომ (1)-(3) კლასტერები მიეკუთვნებიან II კლასის მოლეკულურ გამტარებს, ხოლო (4)-ის სპექტრში არ შეინიშნება IVCT ზოლები, როგორც ჩანს სპეისერის არ არსებობის გამო.

შერეული ვალენტობის ნაერთები [Mixed-valence (MV)] შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მარტივი სისტემები ელექტროგამტარი მოლეკულის ტესტირებისათვის [1-3]. ფეროცენი ხასიათდება მაღალი შექცევადი რედოქს თვისებებით და მდგრადი (+1/0) წყვილის საფუძველზე იგი ძალიან ხშირად გამოიყენება მუხტის გადატანის შესასწავლად. მოლეკულური ფრაგმენტების (X) გავლით შერეული ვალენტობის ბუნების მქონე $[\text{Fc-X-Fc}]^+$ -ის (Fc=ფეროცენილ) საფუძველზე, სადაც ევექტური დაკავშირების (ძლიერი ურთიერთქმედების) შემთხვევაში ორი Fc-რგოლი საფეხურებრივად იჟანგება, ორ დაჟანგვას შორის პოტენციალთა სხვაობა შეიძლება გამოყენებული იქნას ურთიერთქმედების ძალის შესაფასებლად [4,5]. ორი ექვივალენტური ფეროცენილ ჯგუფების შემცველ ცნობილ ნაერთებში მეტალ-მეტალ სპეისერები არ ახდენენ ფეროცენის ერთეულებს შორის ელექტრონულ კომუნიკაციას [6-8]. რენიუმ-ოქროს კლასტერების უჩვეულო გეომეტრიამ და საინტერესო ელექტროქიმიურმა თვისებებმა განაპირობა მათი ალკინილ და ბუტადიინილ წარმოებულების სინთეზის აუცილებლობა და ელექტრონული კომუნიკაციის შესწავლა. ორი რედოქს-აქტიური ფეროცენილის ჯგუფის უნიკალური სივრცითი განლაგება (ორი ფეროცენული ერთეულის შედარებით ახლო მდებარეობა სივრცეში) საშუალებას იძლევა გამოვიკვლიოთ შიდამოლეკულური ელექტრონული ურთიერთქმედება სივრცეში. ხიდეხს შორის ელექტრონული ურთიერთქმედების შეფასებისათვის სინთეზირებული იქნა რენიუმ-ოქროს კლასტერები [4,5]. მსგავსი სისტემები გამოიყენება არახაზოვან ოპტიკურ მასალებში, მოლეკულურ სადენებში და მოლეკულურ ელექტრონიკაში [7,8]. $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის ოქროს ალკინილურ კომპლექსთან $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{Fc})$ ურთიერთქმედებით მიღებულია კლასტერები $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (1) და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (2) [4,5]. ნაერთის (2) რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ კლასტერს აქვს უჩვეულო აღნაგობა; მასში ოთხი რენიუმის ატომი წარმოქმნის ჩონჩხს “პეპელას” კონფიგურაციით (თითოეული Re_3 ფრთა დაფარულია $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ ფრაგმენტებით) და ორი ექვივალენტური ფეროცენილალკინური ჯგუფი μ_3 -კოორდინირებულია Re_3 ფრთებით წარმოქმნილი ღრუს შიგნით [5]. (2) კლასტერის კიდევ ერთი თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ის განიცდის ორ შექცევად რედოქს პროცესს ფეროცენული ბირთვების მონაწილეობით, რომლებიც განსხვავდება 109 mV-ით. ეს მიუთითებს ძალიან იშვიათ ელექტრონულ კომუნიკაციაზე კლასტერული ჩონჩხის საშუალებით [5]. მაგრამ ქიმიურად ექვივალენტური ფეროცენილური ჯგუფების შემცველი გარდამავალი მეტალების კლასტერები იშვიათობას წარმოადგენს; ასევე ამ კლასტერთათვის არ იყო ნაჩვენები მნიშვნელოვანი ელექტრონული კომუნიკაცია ექვივალენტურ რედოქს ცენტრებს შორის [9]. მსგავს სისტემებში ელექტრონული კომუნიკაციის ხელშემწყობი ფაქტორების შესწავლის მიზნით, სასურველი იყო კომპლექსის მონათესავე კლასტერების რიცხვის სერიის გაფართოება და დადგენა, თუ რა გავლენას ახდენს რედოქს-აქტიურ ცენტრებს შორის კომუნიკაციაზე უჯერი ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის გაზრდა და სახელდობრ, ალკინილური ჯგუფების ბუტადიინილურით შეცვლა. სამუშაოს მიზნის მისაღწევად პირველ ეტაპზე

სინთეზირებულ იქნა ალკინილ- და ბუტადინილფეროცენები, მათი ოქროტრიფენილ ნაწარმები, სამწვერა პეტერომეტალური დირენიუმ-ოქროს კომპლექსები და ტეტრარენიუმ-ოქროს კლასტერები. მათი სტრუქტურა დადგენილია რენტგენოდიფრაქციული და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) მეთოდებით. მეორე ეტაპზე სინთეზირებულ კომპლექსებში მუხტის დელოკალიზაცია შესწავლილი იქნა ციკლური ამპერმეტრიისა და ახლო უბანში ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდებით.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(1)$ სინთეზი განხორციელდა $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ და $\text{Au}(\text{C}_2\text{Fc})\text{PPh}_3$ ურთიერთქმედებით ტოლუოლში. გამოყოფენ ნარინჯისფერ ნივთიერებას 70% გამოსავლით. ანალოგიურად სინთეზირებულია $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(3)$ [10,11]. ფეროცენილალკინილ ლიგანდიანი ტეტრარენიუმ-დიოქროს $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(3)$ და ფეროცენილბუტადინის ლიგანდის შემცველი კლასტერები $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-C}_4\text{Fc})_2(5)$ სინთეზირებულია $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_n\text{Fc})(\text{CO})_8$ ($n=2,4$) კომპლექსების თერმოლიზისა და $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ და $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ შორის რეაქციის პირობების ვარირებით. მისი წარმოქმნა დამტკიცებულია ბმრ მეთოდით: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრში რეგისტრირებულია სიგნალი δ 90.26 მ.ნ., რომელიც პრაქტიკულად ემთხვევა ბის-ალკინილური კლასტერ (3) სიგნალს (δ 90.40 მ.ნ.). აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი კლასტერი - $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}(4)$ მიღებულია $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ -ის ურთიერთქმედებით დირენიუმის აცეტონიტრილიან კომპლექსთან. დადგენილია, რომ ფეროცენილაცეტილიდის ლიგანდი $\text{Re}(1)$ ატომთან წარმოქმნის σ -ბმას, ხოლო $\text{Re}(2)$ -თან π -ბმას. სინთეზირებული კლასტერების მოლეკულური სტრუქტურა და ძირითადი კრისტალოგრაფიული პარამეტრები მოცემულია შრომებში [4,5,10,11].

მიღებული რენიუმ-ოქროს კლასტერები შესწავლილია ციკლური ამპერმეტრიისა და ახლო უბანში ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის (Near-infrared spectroscopy, NIRS) მეთოდებით. მუხტის შიდამოლეკულური გადატანის (inter-valence charge transfer, IVCT) ზოლების პარამეტრები (სისშირე, ექსტინქცია, ნახევარსიგანე) ზიდური სპეისერით დაკავშირებული განსხვავებული დაჟანგულობის ხარისხის მქონე მეტალის ორ ატომს შორის მუხტის დელოკალიზაციის ხარისხის შეფასების საშუალებას იძლევა. თეორია და ამ ზოლების აღწერის ფორმალიზმი დამუშავებულია ხაშის (*N.S.Hush*) მიერ [12]. ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გაანგარიშებული იქნა ელექტრონული სიმკვრივის გადატანის შიდამოლეკულური ენერგია და დელოკალიზაციის პარამეტრი შემდეგი ფორმულებით:

$$V^2(\text{cm}^{-1}) = 4.2 \cdot 10^{-4} \cdot v_{\text{max}} \varepsilon_{\text{max}} \Delta v_{1/2} / d_{\text{MM}}^2 \quad \text{I}$$

$$\alpha^2 = 4.2 \cdot 10^{-4} \varepsilon_{\text{max}} \Delta v_{1/2} / v_{\text{max}} d_{\text{MM}}^2 \quad \text{II}$$

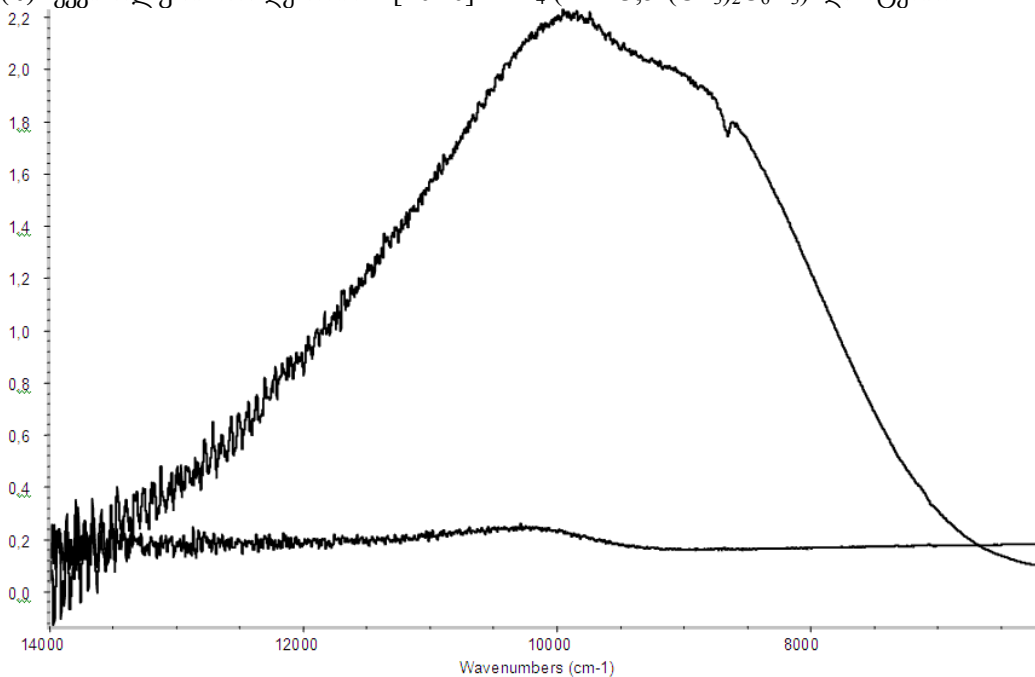
IVCT ზოლის ნახევარსიგანე გამოთვლილია შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta v_{1/2} = \sqrt{2310} v_{\text{max}} \quad \text{III}$$

ექსპერიმენტულად განსაზღვრული ზოლის შევიწროება III ფორმულით გამოთვლილთან შედარებით, მიუთითებს მუხტის დელოკალიზაციას. ორ მეტალურ ცენტრს შორის სპეისერის საშუალებით ელექტრონული კომუნიკაციის კრიტერიუმებია: 1. ახლო იწ სპექტრში ექსტინქციის ფართო ზოლის წარმოქმნა; 2. ამ ზოლის ნახევარსიგანის უფრო დაბალი მნიშვნელობა გამოთვლილთან შედარებით; 3. ზოლის პარამეტრების დამოკიდებულება გამსხნელებზე (სოლვატოქრომიზმი). დელოკალიზაციის პარამეტრის მნიშვნელობა საშუალებას იძლევა გამოყენებულ იქნას რობინისა და დეის კლასიფიკაცია, რომლის მიხედვით ყველა გამტარი იყოფა სამ კლასად: I კლასი ($\alpha \sim 0$), არ არის ელექტრონული კომუნიკაცია მეტალის ატომებს შორის; II კლასი ($0.707 > \alpha > 0$) და III კლასი ($\alpha = 0.707$), მეტალურ ცენტრებს შორის არ არის მუხტების გაყოფა [13].

(1) და (2) კლასტერებში ელექტრონული კომუნიკაცია დადგენილია და მოცემულია შრომებში [4,5]. (3) და (4) კლასტერების NIR სპექტრი გადაღებული იქნა ქლორმეთილენისა და დიეთილის ეთერის ხსნარებში (ნახ.1 და 2). ზემოაღნიშნული ფორმულებით გამოთვლილი ზოლების პარამეტრები მოცემულია ცხრილში 1. ნეიტრალური კომპლექსების ხსნარებში არ შეინიშნება ზოლები ახლო იწ უბანში, ხოლო კომპლექს (1) რკინის ატომის დაჟანგვა იწვევს სპექტრში ძალიან ინტენსიური ფართო ზოლის, ე.წ. IVCT წარმოქმნას. დაჟანგული რკინის ატომის შემცველი კომპლექსი მიღებულია ნეიტრალური კომპლექს (3) ექვიმოლური რაოდენობის $[\text{FcAc}]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}}=3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) დამატებით. დადგენილია, რომ დაჟანგული რკინის ატომის შემცველ კომპლექსში არის საკმაოდ ძლიერი ელექტრონული ურთიერთქმედება რკინის ატომსა და $\text{Re}(2)$ ატომს შორის (ნახ. 3). მიღებული პარამეტრები შეესაბამება ყველა კრიტერიუმს, რათა დაჟანგული კომპლექსი II ტიპის მოლეკულურ გამტარებს მივაკუთვნოთ. კომპლექსისათვის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ შეიმჩნევა ორი შეცვლადი რედოქს პროცესი განსხვავებული 0,099 V, რაც მიუთითებს ელექტრონული კომუნიკაციის არსებობაზე

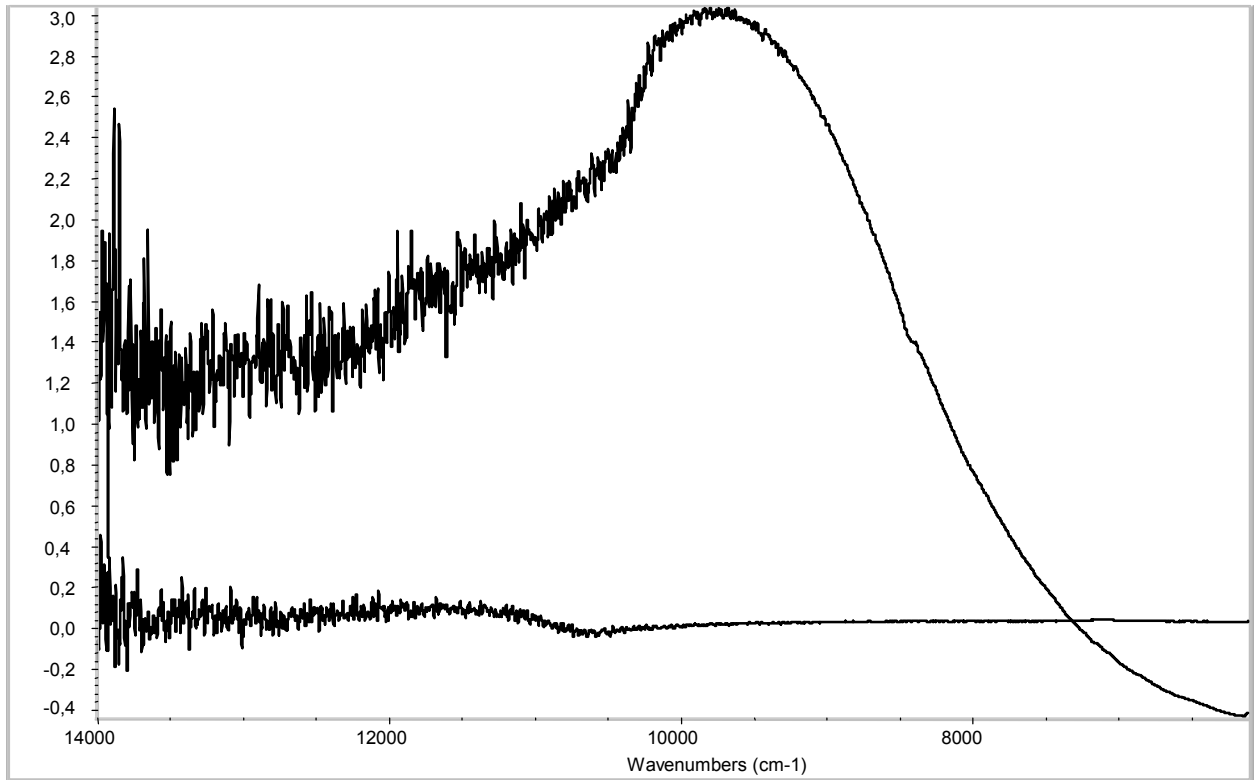
ორ ფეროცენილურ რგოლს შორის. ფეროცენუმცველი რენიუმის კომპლექსების $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ ფორმალური ელექტრონული პოტენციალები შესაბამისად 0,21 და 0,27 V ტოლია. ეს პოტენციალები განპირობებულია კომპლექსების ფეროცენული რგოლების (ბირთვების) შექცევადი 1 Θ დაჟანგვით. $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ კომპლექსის $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ -ში გადასვლისას ანუ ნახშირბადის ხიდის გაგრძელებისას C_2 -დან C_4 -მდე, გაადვილებულია ფეროცენილური ჯგუფის დაჟანგვა 0,28 V-ით (შეადარეთ პოტენციალი 0,49 და 0,21 V). კლასტერის (4) (რომელიც შეიცავს დაჟანგულ რკინის ატომს) ახლო უბნის იწ-სპექტრში არ შეინიშნება IVCT ზოლები, როგორც ჩანს სპეისერის არ არსებობის გამო. ეს ფაქტი აიხსნება მისი სტრუქტურით (ნახ.4): რეტგენოსტრუქტურული ანალიზით დადგენილია, რომ კლასტერ (4) მოლეკულა შეიცავს Re(1), Re(2) და Re(3) ატომებისგან შედგენილ ტრირენიუმის ჩონჩხს. მანძილები Re(1)-Re(2) და Re(1)-Re(3) შესაბამისად 2.9823(5) და 2.8917(5) Å-ია და წარმოადგენს დამაკავშირებელს (უფრო დაშორებული ატომები Re(1)-Re(2) დაკავშირებულია ხიდური Au(PPh₃) ფრაგმენტთან); მანძილი Re(2)...Re(3) (3.5909(5) Å) არ არის დამაკავშირებელი, მაშინ როდესაც $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ ოთხივე რენიუმის ატომი წარმოადგენს დამაკავშირებლებს [5]. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ კომპლექსის $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ ლიგანდის ფეროცენილური ბირთვის დაჟანგვის პოტენციალი (0,27 V), რამდენადმე აჭარბებს $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ კომპლექსის ერთ-ერთი $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ აკლილინური ჯგუფის პირველადი დაჟანგვის პოტენციალს - 0,156 V. კომპლექსი (3) იჟანგება უფრო ადვილად, ვიდრე შესაბამისი კომპლექსი (1) ($\Delta E^0=0.28$ V). კლასტერი (4) დაჟანგვა რამდენადმე გაძნელებულია (3) შედარებით ($\Delta E^0=0.06$ V). მათი დაჟანგვის პოტენციალების მცირედ განსხვავებული მნიშვნელობები მიგვანიშნებს ახლო ელექტრონულ სიმკვრივეზე Fc-ფრაგმენტებს შორის ორივე კლასტერში. (4) კლასტერში ლიგანდის $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2\text{Fc}$ ფეროცენის ჯგუფის დაჟანგვა მიმდინარეობს 0.27 V, ე.ი. რამდენადმე უფრო ძნელად, ვიდრე ადრე შესწავლილი კლასტერ (2) პირველი $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2\text{Fc}$ ჯგუფის დაჟანგვა (0.156 V). დაჟანგული რკინის შემცველი კომპლექსი მიღებულია ნეიტრალურ კლასტერ (4) ექვიმოლური რაოდენობის $[\text{FcAc}]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}}=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) დამატებით.



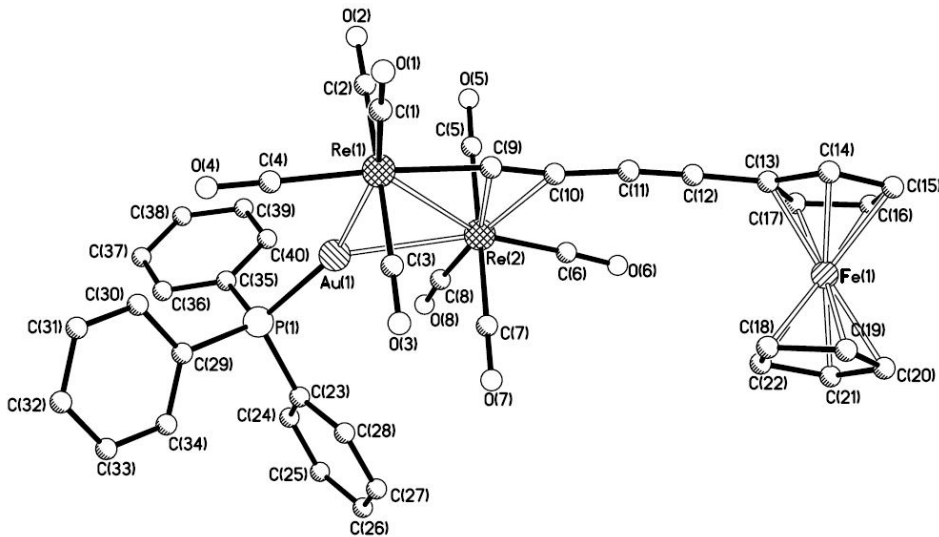
ნახ. 1. საწყისი (ქვედა სპექტრი) და დაჟანგული (ზედა სპექტრი) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})$ კომპლექსის NIR სპექტრი (CH_2Cl_2).

ცხრილი 1. IVCT-ზოლების პარამეტრები კატიონურ კომპლექს $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})$ NIR-სპექტრებში

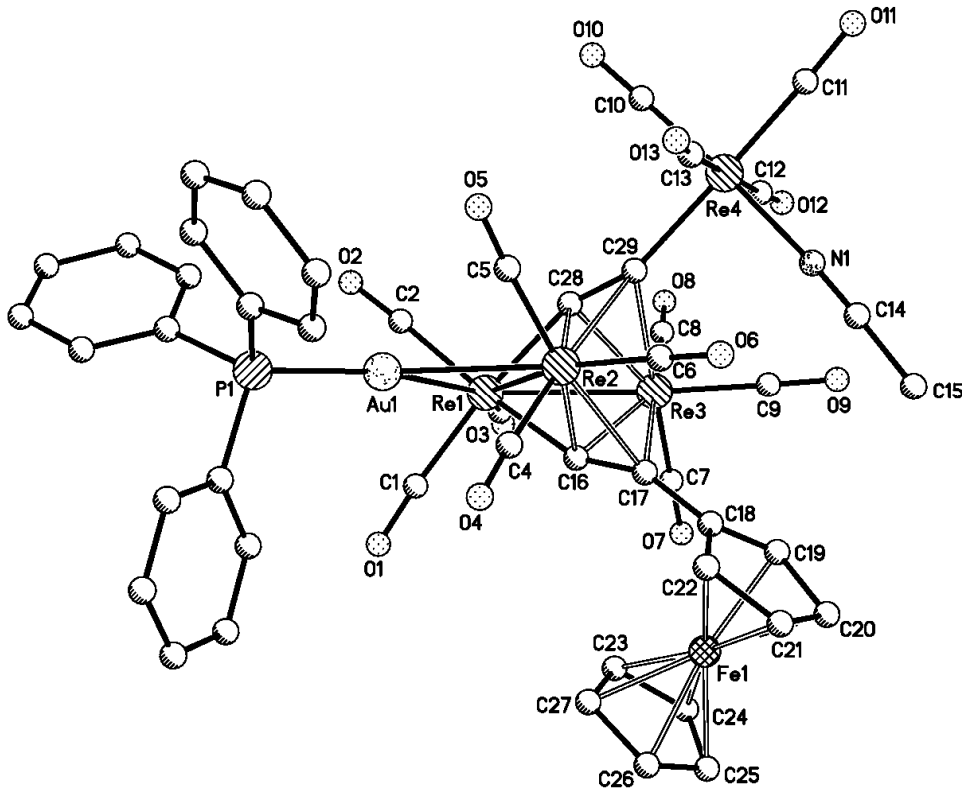
გამხსნელი	ν (სმ ⁻¹)	ϵ	$\Delta\nu$ 1/2 ექსტრემუმი (სმ ⁻¹)	$\Delta\nu$ 1/2 გამოთვლილი (სმ ⁻¹)	$\Delta\nu$ 1/2 ექსტრემუმი / $\Delta\nu$ 1/2 გამოთვლილი	V (სმ ⁻¹)	V Δ B	α
CH_2Cl_2	9951	2690	3845	4794	0.8	990.195	0.123	0.099
Et_2O	9632	1957	2689	4717	0.57	592.79	0.073	0.072



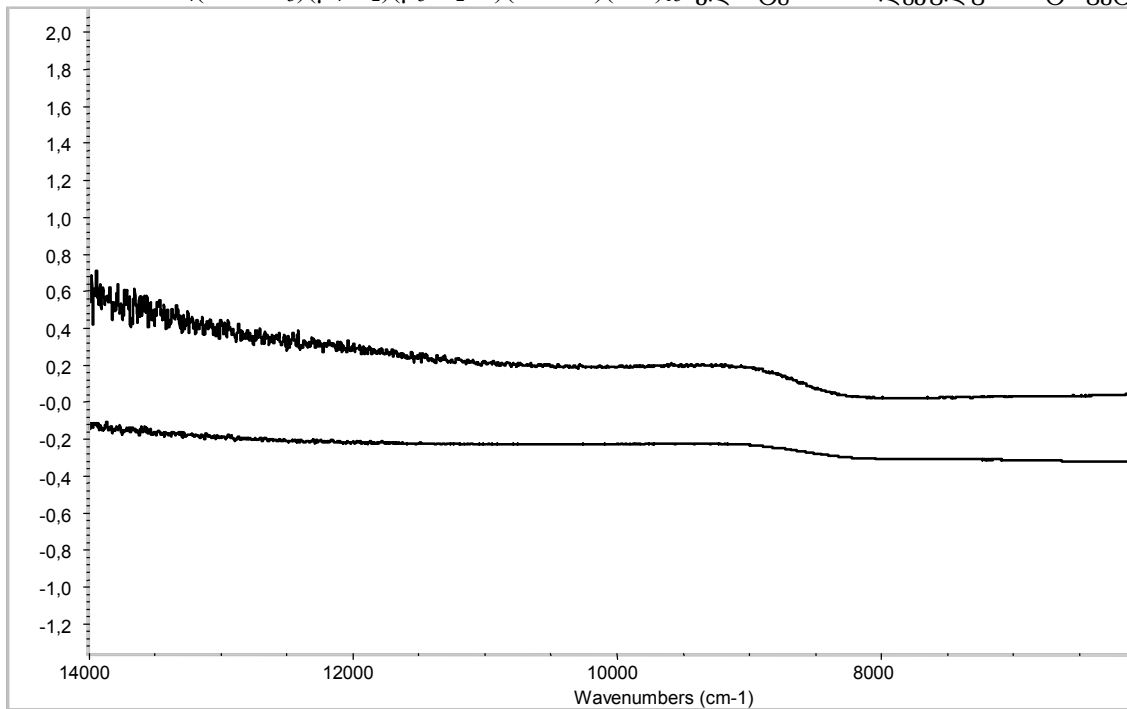
ნახ.2. საწყისი (ქვედა სპექტრი) და დაფანგული (ზედა სპექტრი) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})$ კომპლექსის NIR სპექტრი (Et_2O)



ნახ. 3. $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})$ კომპლექსის მოლეკულური სტრუქტურა



ნახ. 4. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ კლასტერის მოლეკულური სტრუქტურა



ნახ. 5. საწყისი (ქვედა სპექტრი) და დაფანგული (ზედა სპექტრი) კლასტერის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ NIR სპექტრი (Et_2O).

ექსპერიმენტული ნაწილი. რეაქციები ტარდებოდა არგონის ატმოსფეროში; პროდუქტების გამოყოფა კი ხდებოდა ჰაერზე. ქრომატოგრაფიული დაყოფა ხორციელდებოდა სილიკაგელზე (100/250 “Chemapol”). გამსხნელების გაშრობა და დეგაზირება ტარდებოდა არგონის ატმოსფეროში სტანდარტული მეთოდებით. დეიტერირებული გამსხნელები დეგაზირდებოდა არგონით. ბმრ ^1H და $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ სპექტრები რეგისტრირდებოდა (შესაბამისად 400.13 და 161.8 მჰც) სპექტრომეტრ Bruker

AMX-400 გამოყენებით. ბმრ ^1H ქიმიური ძვრადობა მოტანილია მემილიონედ ნაწილებში ტეტრამეთილსილანთან მიმართებაში. ბმრ ^1H ქიმიური ძვრადობები გაზომილია დეიტერირებული გამსხნელების წყალბადის ნარჩენი სიგნალის მიმართ. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ ქიმიური ძვრადობები მოცემულია H_3PO_4 -ის მიმართ მემილიონედ ნაწილებში, და გაზომილია 85% ფოსფორმჟავას ხსნარიდან D_2O -ში. იწ სპექტრები რეგისტრირებულია სპექტრომეტრ FTIR Magna 750 IR (Nicolet) გამოყენებით.

მონოკრისტალების რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი ჩატარდა დიფრაქტომეტრზე BRUKER SMART APEX II (გრაფიტის მონოქრომატორი, Mo-K α გამოსხივება, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -სკანირების ტექნიკა, $T=100 (2)\text{K}$). პროგრამა APEX II გამოყენებულია სტრუქტურული მონაცემების დაჯამების, არეკვლის ინდექსაციის, მესრის კონსტანტების განსაზღვრის, არეკვლის ინტენსივობის ინტეგრირების, შთანთქმის მასშტაბირებისა და კორექციისათვის [14]. პროგრამა SHEXTL კი სივრცითი ჯგუფებისა და სტრუქტურის განსაზღვრის, დაზუსტების, გრაფიკული გამოსახულების და სტრუქტურის აღწერისათვის [15].

კლასტერების ციკლური ვოლტამპერმეტრული გაზომვები ტარდებოდა პოტენციოსტატზე IPC-P20 M გულდასმით გასუფთავებულ CH_2Cl_2 -ის 10^{-3} M ხსნარში, სტანდარტულ სამელექტროდიან უჯრედში, რომელიც აღჭურვილია მბრუნავი მინა-ნახშირბადის სამუშაო ელექტროდით ($S=2 \text{ cm}^2$), პლატინის ფირფიტით, როგორც საწინააღმდეგო ელექტროდი და ნაჯერი კალომელის ელექტროდით, როგორც სტანდარტული ელექტროდი. სკანირების სიჩქარე შეადგენდა 200 mVs^{-1} , ხსნარები შეიცავდა $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, როგორც შიდა ელექტროლიტს. ახლო უბანში იწ სპექტრი რეგისტრირდებოდა სპექტრომეტრ JSD-205 ფურიეს გარდაქმნით. შიდა სტანდარტის სახით გამოიყენებოდა ფეროცენ-ფერიცინიუმის წყვილი ($E^0=0,47 \text{ V}$).

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. D.J. Low, M.I. Bruce, Adv. Organomet. Chem. 2001, 48, 71.
2. A.A. Koridze, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2000, 49, 1135.
3. A.A. Koridze, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2000, 49, 1.
4. A.A. Koridze, V.I. Zdanovich, A.M. Sheloumov, F.M. Dolgushin, M.G. Ezernitskaya, P.V. Petrovskii, Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2001, 50, 2441.
5. A.A. Koridze, A.M. Sheloumov, F.M. Dolgushin, M.G. Ezernitskaya, E. Rosenberg, A. Sharmin, M. Ravera, Organometallics 2008, 27, 6163.
6. P.J. Low, N.J. Brown, J. Cluster Sci. 2010, 21, 235.
7. S.C. Jones, S. Barlow, D. O'Hare, Chem.-Eur. J. 2005, 11, 4473.
8. G.L. Xu, R.T. Crutchley, M.C. De Rosa, Q.J. Pan, H.X. Zhang, X. Wang, T. Ren, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13354.
9. A. Albinati, F. Fabrizi de Biani, P. Leoni, L. Marchetti, M. Pascuali, S. Rizatto, P. Zanello, Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 5701.
10. როინ ჭელია, ოლიკო ლეკაშვილი, ციალა კაკულია, ლილი ჯანიაშვილი, მარინე ბეროშვილი, თამარ ქორქია, ქეთევან სარაჯიშვილი, ალექსეი შელოუძოვი, ფიოდორ დოლოგუშინი, მარიამ ეზერნიცკაია. საქ. მეცნ. ეროვნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 2011, 1, 12-17.
11. R.V. Chedia, F.M. Dolgushin, A.F. Smolyakov, O I. Lekashvili, T.V. Kakulia, L.K. Janiashvili, A. M. Sheloumov, M. G. Ezernitskaya, S. M. Peregudova, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze. Inorganica Chimica Acta, 2011, 378, 264-268.
12. N.S.Hush. Progr. Inorg. Chem. 1967, 8, 391.
13. M.B.Rubin, P. Day. Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 1967, 10, 247.
14. APEX II Software Package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317, 2005.
15. G.M. Sheldrick, Acta Cryst. 2008, A64, 112.

ELECTRONIC COMMUNICATION BETWEEN FERROCENYL GROUPS IN GOLD-RHENIUM CLUSTERS

Roin V. Chedia, Oliko I. Lekashvili, Tsiala V. Kakulia, Lili K. Janiashvili, Marine G. Beroshvili,
Tamar V. Korkia, Fedor M. Dolgushin*, Alexander F. Smolyakov*,
Mariam G. Ezernitskaya*, Avthandil A. Koridze

Institute of Organometallic Chemistry, I. Javakhishvili Tbilisi State University,

**A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow*

SUMMARY

Electronic communication between ferrocenyl groups in gold-rhenium clusters $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (**1**), $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (**2**), $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (**3**) and $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (**4**) was studied. Clusters were synthesized by the reaction of $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ with $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_n\text{Fc})$ ($n=2,4$) in medium of aromatic hydrocarbons at 75-90°C. By means of cyclic voltamperometric and NIR spectrometric investigations it is established that upon lengthening of carbon bridge from C₂ to C₄ that is when $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ complex transforms to $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ the process of oxidation of ferrocenyl group with 0,28 V is simplified (compare 0,49V and 0,21V potentials). (**1**)-(**3**) clusters belong to II class molecular conductors and in NIR spectrum of **4** the IVCT bands does not appear, seemingly because of absence of spacer.

ЭЛЕКТРОННАЯ КОММУНИКАЦИЯ МЕЖДУ ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА-РЕНИЯ

Р.В.Чедия, О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джаниашвили, М.Г.Берошвили, Т.В.Коркия,
Ф.М.Долгушин*, А.Ф.Смоляков*, М.Г.Езерницкая*, А.А.Коридзе

*Институт металлоорганической химии, Тбилисский государственный университет им.
И.Джавахишвили*

**Институт элементоорганических соединений им. А.Несмеянова, Российская Академия Наук,
Москва*

РЕЗЮМЕ

Изучена электронная коммуникация между ферроценильными группами в кластерах золота-рения $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (**1**), $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (**2**), $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (**3**) и $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (**4**). Кластеры синтезированы при взаимодействии $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ с $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_n\text{Fc})$ ($n=2,4$) в среде ароматических углеводородов при 75 – 90°C. При помощи циклической вольтамперметрии и инфракрасной спектроскопии в ближней области установлено, что (**1**)-(**3**) кластеры принадлежат к молекулярным проводникам II класса, а в спектре (**4**) не наблюдаются полосы IVCT, повидимому, из-за отсутствия спейсера.

საბუშაო შესრულებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის დაფინანსებით (სახელმწიფო სამეცნიერო გრანტი № 407).

ანიზოლის აცილირება ძმარმჟავას ანჰიდრიდით მოდიფიცირებულ კლინოკტილოლიტზე

გულნარა ბალარჯიშვილი, ლია სამხარაძე, ნელი ყალაბეგაშვილი, დალი იოსელიანი
 ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 ჰეტერე მელიტიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ბოლო დროს განსაკუთრებულ მნიშვნელობას იძენს გამოკვლევები, რომლებიც მიმართულია კატალიზის (ჰომოგენური, ჰეტეროგენული და ფერმენტული) უფრო ფართო გამოყენებისაკენ ფაქიზ ორგანულ სინთეზში. მამოძრავებელ ფაქტორს აღნიშნულ შემთხვევებში წარმოადგენს ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიების შექმნა, რაც ნიშნავს სამრეწველო ნარჩენების მინიმუმამდე დაყვანას, ან რაც უფრო მნიშვნელოვანია, მათი წარმოქმნის მიზეზების აღმოფხვრას, ასევე ტოქსიკური ნაერთების, საწვავი რეაგენტების და გამხსნელებისაგან თავის არიდებას [1-4]. ამ ტენდენციამ, რომელიც „მწვანე ქიმიის“ სახელითაა ცნობილი [5,6], მიგვიყვანა არსებული ორი კონცეფციის შერწყმამდე. კერძოდ, ტრადიციული კონცეფციის, რომელიც ითვალისწინებს მიზნობრივი ქიმიური პროდუქციის გამოსავლის გაზრდას და ახალი კონცეფციის, რომელიც განსაკუთრებულ მნიშვნელობას ანიჭებს ნარჩენების აღმოფხვრის პრობლემას, ანუ, ეკოლოგიური ფაქტორის შემცირებას. ეკოლოგიური ფაქტორის სიდიდე მკვეთრად იზრდება მრავალტონაჟიანი პროდუქტებიდან ფაქიზი ორგანული სინთეზის პროდუქტებზე გადასვლისას. ეს ნაწილობრივ აიხსნება იმით, რომ მცირეტონაჟიანი ქიმიის ორგანული პროდუქტების წარმოება მოიცავს მრავალსაფეხურიან სინთეზებს, რომლებსაც სტექიომეტრული და ხშირად ჭარბი რეაგენტების გამოყენებით ატარებენ. ამ დროს გარდაუვალია სხვადასხვა გამხსნელებით და გვერდითი პროცესების დროს წარმოქმნილი ნივთიერებებით გარემოს დაბინძურება.

აღნიშნული პრობლემების გადაწყვეტა შესაძლებელია სტექიომეტრული მეთოდების შეცვლით ალტერნატიული, უფრო სუფთა კატალიზური მეთოდებით.

კატალიზურ პროცესებში ხშირად იყენებენ არაორგანულ (H_2SO_4 , H_3PO_4 და სხვ.) და ლუისის ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ და სხვ.) მჟავებს, რომლებიც რეაქციაში შედიან სტექიომეტრული რაოდენობით, მაგრამ როგორც წესი, ისინი ძნელად რეგენერირდებიან პროცესში ხელმეორედ შეყვანის მიზნით. აქედან გამომდინარე, არსებობს მათი შეცვლის ტენდენცია ისეთი მყარი მჟავებით, როგორიცაა ცეოლითები, თიხების მჟავური ფორმები და ჰეტეროპოლიმერები, რომლებიც ვარგისია მრავალჯერადი გამოყენებისათვის [7].

ახალ მჟავურ კატალიზატორებზე გადასვლის მაგალითია ფრიდელ-კრაფტის მიხედვით ალკილირების და აცილირების რეაქციები. მათგან ალკილირების რეაქციებში არაორგანული და ლუისის მჟავების ნაცვლად უკვე ფართოდ გამოიყენება ცეოლითები, რომელნიც კატალიზური აცილირების რეაქციებში უფრო ნაკლებ წარმატებული აღმოჩნდნენ. საერთოდ, აცილირების კლასიკური პროცესი მიმდინარეობს ან აცეტილქლორიდის, ან ძმარმჟავანჰიდრიდის და ჭარბი ლუისის მჟავას გამოყენებით გამხსნელის არეში (აცეტილქლორიდთან რეაქციისათვის ერთ ექვივალენტზე მეტი $AlCl_3$ -ია საჭირო, ხოლო ანჰიდრიდის შემთხვევაში – ორ ექვივალენტზე მეტი). ცეოლითურ კატალიზატორზე აცილირებისათვის მააცილირებელ აგენტად ძმარმჟავას ანჰიდრიდის გამოყენების შემთხვევაში გამხსნელი საჭირო არ არის. ამ დროს გამოირიცხულია აგრეთვე HCl -ის წარმოქმნა. როგორც გამხსნელი, ასევე გამოყოფილი HCl მკვეთრად აუარესებს ეკოლოგიური ფაქტორის სიდიდეს.

მიუხედავად კატალიზური აცილირების რეაქციებში ცეოლითების გამოყენების სიძნელებისა, ფირმა „Phone Poulence“-მა მაინც შეძლო განხორციელებინა არომატული ნაერთების, კერძოდ, ანიზოლის აცილირება ცეოლითურ Beta-კატალიზატორზე [8].

ანიზოლის აცილირების რეაქციები შესწავლილია ორგანული მჟავებით [9] და ბენზოილქლორიდით [10] ფოჟაზიტზე და მორდენიტზე, ხოლო ძმარმჟავა ანჰიდრიდით ჰიდროქსილაპატიტზე და $HAP-ZrBr_2$ -ზე [11]. გამოქვეყნებულია აგრეთვე შრომები [12], სადაც ანიზოლის აცილირების რეაქციებში კატალიზატორებად გამოყენებულია მეზოფორული სილიკატები და მათზე დაფენილი ცეზიუმის მარილის შემცველი ფორმები.

ცნობილია, რომ [13] ანიზოლის აცილირების პროცესში $AlCl_3$ -ის მონაწილეობისას ყოველი 1 კგ პ-მეტოქსიაცეტოფენონის წარმოქმნება 4,5 კგ ჩამდინარე წყალი, რომელიც შეიცავს $AlCl_3$, HCl , გამხსნელს და ძმარმჟავას ნარჩენ რაოდენობას. ალტერნატიულ კატალიზურ პროცესში კი 1 კგ მიზნობრივ პროდუქტზე წარმოქმნება 0,035 კგ ჩამდინარე წყალი (ე.ი. 100-ჯერ ნაკლები) რომელიც შეიცავს 99% H_2O -ს, 0,8% CH_3OOH და 0,2%-ზე ნაკლებ სხვა ორგანულ ნივთიერებებს. გარდა ამისა, კატალიზატორი შეიძლება გამოყენებული იქნეს ხელმეორედ, ასევე მცირდება ტექნოლოგიური ოპერაციების რიცხვი.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა ანიზოლის თხევადფაზური აცეტილირება ბუნებრივი ცეოლითის კლნX (ხეკორძულას ადგილმდებარეობა) სხვადასხვა ფორმებზე.

ექსპერიმენტული ნაწილი

კატალიზატორის მოსამზადებლად ბუნებრივ კლინოპტილოლიტს კლნX ვაფხვიერებით სპეციალურ წისქვილში, ვილებით 0,1-0,2 მმ ზომის ფრაქციას, ვრეცხავდით გამობლივი წყლით, ვამუშავებდით სამჯერადად 1N HCl-ით და ვახურებდით 400°C ტემპერატურაზე 4 სთ განმავლობაში ჰაერის ნაკადში. ნაწილობრივ დეკათიონირებულ და დეალუმინირებულ კლინოპტილოლიტის მიღებულ წყალბადურ ფორმას ვათავსებდით სამეცხეა უკუმაკვირვრიან კოლბაში ანიზოლის და ძმარმეჟავას ანჰიდრიდის ნარევეთან ერთად. ნარევის თანა-ფარდობა შესაბამისად შეადგენდა 5:1. ცდები ტარდებოდა მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 0,5სთ განმავლობაში. პროცესის დამთავრების შემდეგ კოლბას ვათავსებდით ყინულიან წყალში. წარმოქმნილ პ-მეტოქსიაცეტოფენს გამოვყოფდით ბენზოლის ექსტრაქციით, ვრეცხავდით განზავებული NaOH-ის ხსნარით, წყლით და ვაშრობდით უწყლო ნატრიუმის სულფატზე. შემდეგ ვფილტრავდით და ვხდიდით. აღნიშნულ პირობებში გამოსავალი შეადგენდა 55%-ს.

მიღებული შედეგი საგულისხმოა და ცდები გაგრძელდება აღნიშნული მიმართულებით.

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. R.A. Sheldon. CHEMTECH, 1994, Ma. ch. p. 38-47.
2. R.A. Sheldon. Chem. and Ind. 1997, p. 12.
3. R.A. Sheldon. Chem. Tech. Biotechnol., 1997, v. 68, p. 381.
4. R.A. Sheldon. Mol. Catal. A: Chem. 1996, v. 107, p. 75.
5. P.T. Anastas, I.C. Wamer, Green chemistry Theory and Practice, Oxford Univ. Press, 1998.
6. Benign by Design Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention. Eds. P.T. Anasta. C.A. Farris. Acs Symp Ser. nr. 577. Acs. Washington D.C. 1994.
7. R.S. Downing, van Rekkum H., Cheldon R.A. Cattech, 1997, v. 2, p. 95.
8. S. Raton. Chem. Today, 1997, March/April, p. 33-37.
9. S.G. Wagholikar, P.S. Niphadkar, S. Mayadevi, S. Sivasanker. Acylation of anisole with long-chain carboxylic acids over wide pore zeolites. Applied Catalysis A: General, v. 317, issue 2, 2007, p. 250-257.
10. F. Guenadil, H. Aichaoui, D.M. Lambert, C.R. Mocerdy, J-H. Poupaert. Highly Selective Catalytic Friedel-Crafts Acylation of activated Aromatic Compounds Using the Ir. DMF Complex as Catalyst. Letters in Organic Chemistry, 2008, 5, 665-668.
11. Friedel-Crafts. Acylation of Anisole catalyzed by Green, reusable hydroxyapatite – Znc. Bromide Catalyst. Advanced materials Research, 2010, v. 113-114, p. 18-21.
12. K.M. Parida, S. Rana, S. Mallock, D. Rath. Cesium salts of heteropoly acid immobilized mesoporous silica: an efficient catalyst for acylation of anisol. Journal of colloid and inter face science. 2010, v. 350, issue 1, p. 132-139.
13. P.A. Шелдон. Катализ и тонкий органический синтез: на пути в новое тысячелетие. Российский химический журнал, 2000, 2, т. 44.

ANISOLE ACYLATION BY ACETIC ANHYDRIDE ON MODIFIED CLINOPTILOLITE

G.Balarjishvili, L.Samkharadze, N.Kalabegashvili, D.Ioseliani

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

SUMMARY

Anisole acylation by acetic anhydride is carried out under stationary conditions at 70°C temperature and following ratio of anisole:acetic anhydride 5:1 during 0,5 hour. Output of n-methoxyacetophenone comprised of 55%.

АЦИЛИРОВАНИЕ АНИЗОЛА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Г.И.Баларджишвили, Л.О.Самхарадзе, Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани

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

Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Проведено ацилирование анизола уксусным ангидридом в стационарных условиях при температуре 70°C и соотношении анизол:уксусный ангидрид 5:1 в течение 0,5 ч. Выход n-метоксиацетофенона составлял 55%.

ულტრაიისფერი ბამოსხივების გავლენის შესწავლა ზოგიერთ ორბანულ საღებარზე მათი ფოტოგამდგომარობის გაზომვის მიზნით

რიმზეტ თუშურაშვილი, ციური ბასილაძე, გივი ხიდეშელი, მერაბ ფანჩვიძე
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

უკანასკნელ წლებში საგრძნობლად გაიზარდა ინტერესი ხელოვნების ნიმუშების შენახვა-რესტავრაციისადმი. სულ უფრო ცხადი ხდება საბუნებისმეტყველო მეცნიერებების გამოყენების აუცილებლობა ამ საკითხის გადასაჭრელად. მსოფლიო პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება კვლევის თანამედროვე ფიზიკური, ქიმიური, ბიოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.

კლიმატური პირობები, როგორცაა ტემპერატურა, ნესტიანობა, ჰაერის ქიმიური შემადგენლობა და სხვ., მნიშვნელოვანწილად მოქმედებს ხელოვნების ნაწარმოებთა შენახვის ვადაზე. კერძოდ, მკვეთრად უარესდება ნახატების და ფრესკების პირვანდელი მდგომარეობა, ძირითადად, გაუფერულების გამო.

ერთ-ერთ ძირითად ფაქტორს, რომელიც განაპირობებს საღებავების დაშლას, წარმოადგენს სინათლის გამოსხივება, რადგანაც, როგორც ცნობილია, ორგანული და არაორგანული ნივთიერებები მეტად მგრძობიარეა ფოტოქიმიური გარდაქმნების მიმართ. განსაკუთრებით ძლიერ ეფექტს იწვევს ღლის სინათლე, რადგანაც ღრუბლიანობის დროსაც კი დიფუზიური სინათლე 10-ჯერ უფრო დამანგრეველია, ვიდრე ვარვარების ნათურის სინათლე.

სინათლის შემოქმედება ორგანულ მასალებში იწვევს ფოტოქიმიურ რეაქციებს, რომლებიც სინათლის ენერჯიის ქიმიურ ენერჯიად და სითბოდ გარდაქმნის შედეგია. ნებისმიერი ტალღის სიგრძის სინათლე ხასიათდება დესტრუქციული თვისებებით. მაგალითად, ხილული სინათლე, $\lambda = 400 - 500$ ნმ დიაპაზონში ინიცირებს ქიმიურ და ფოტოქიმიურ გარდაქმნებს.

სამუშეო ექსპონატებისათვის განსაკუთრებით საშიშია ულტრაიისფერი გამოსხივება, რომელიც $\lambda = 200 - 400$ ნმ დიაპაზონში იწვევს ინტენსიურ ფოტოქიმიურ რეაქციებს; შედეგად, ადგილი აქვს ქიმიური ბმების გახლეჩას მთელ რიგ ორგანულ ნაერთებში [1].

ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, ხელოვნების ნიმუშებში სინათლის შემოქმედებით გამოწვეული ფოტოქიმიური პროცესების შესწავლა მეტად აქტუალური საკითხია.

ადრე გამოქვეყნებულ ნაშრომებში ჩვენს მიერ შესწავლილია ზოგიერთი საღებრის გარდაქმნა სხვადასხვა ფაქტორის შემოქმედებით, როგორცაა მაღალი ენერჯიების გამოსხივება, ფოტოგამოსხივება, ოზონი. დადგენილია, რომ ყველა შემთხვევაში მიმდინარეობს საღებრების ინტენსიური გაუფერულების პროცესი [2].

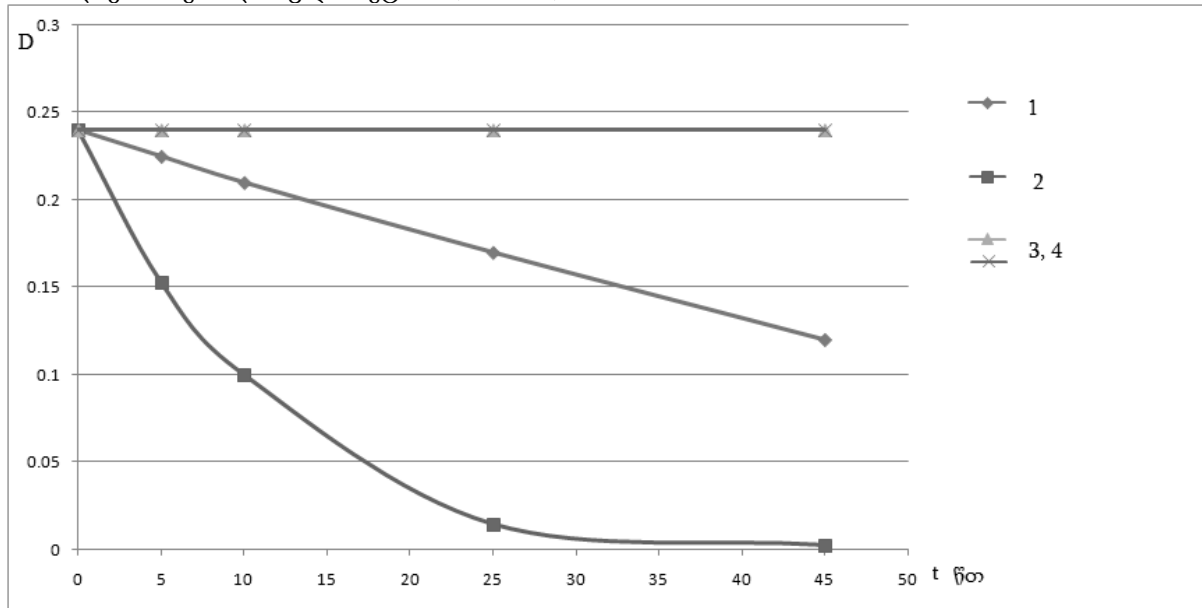
წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია სხვადასხვა ორგანული საღებრის წყალხსნარების სტაბილიზაციის შესაძლებლობის დადგენა მათზე ფოტოგამოსხივების შემოქმედებისას. შესწავლილია საღებრების – მეთილნარინჯის და პირდაპირი წითელი – 2C-ს მოდელური წყალხსნარების ფოტოლიზი. ულტრაიისფერი სხივების წყაროდ გამოიყენებოდა ПРК-7 მარკის ვერცხლისწყალ – კვარცის ნათურა. დაშუქება ტარდებოდა კვარცის სპეციალურ ჭურჭელში, რომელიც აღჭურვილი იყო გამდინარე წყლის გარსაცმით.

ნახ.1-ზე მოტანილია საღებრის – მეთილნარინჯის 0,0005% ($1,5 \cdot 10^{-5}$ მოლი/ლ) წყალხსნარის ფოტოგარდაქმნის შედეგები დანამატის გარეშე და მისი თანაობისას. ნახ.1-დან ჩანს, რომ დანამატის გარეშე გარდაქმნა მიმდინარეობს სწორხაზოვნად 50 წუთი დაშუქების განმავლობაში. აღსანიშნავია, რომ 30 წუთით დასხივების შემდეგ გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 35% (ნახ.1.1).

დანამატად შერჩეულ იქნა გოგირდორგანული ნაერთები, კერძოდ, მეთიონინი და თიოზარდოვანა, რომლებიც, როგორც ცნობილია, ხასიათდებიან მაღალი რადიოპროტექტორული თვისებებით [3].

აღმოჩნდა, რომ ამ სისტემაში მეთიონინი გაუფერულების ინჰიბირების ნაცვლად იწვევს პროცესის მკვეთრ ინტენსიფიცირებას. ასე მაგალითად, მეთიონინის დამატებისას 0,25 გ/ლ რაოდენობით, დასხივების 30 წუთის შემდეგ გარდაქმნება საღებრის 96% (ნახ. 1.2). ამიტომ ამ სისტემაში მეთიონინის ნაცვლად შევიტანეთ სხვა დანამატი – თიოზარდოვანა 0.15 გ/ლ რაოდენობით. როგორც ნახ.1.3 – დან ჩანს, ამ შემთხვევაში პრაქტიკულად არ ხდება საღებრის გაუფერულება.

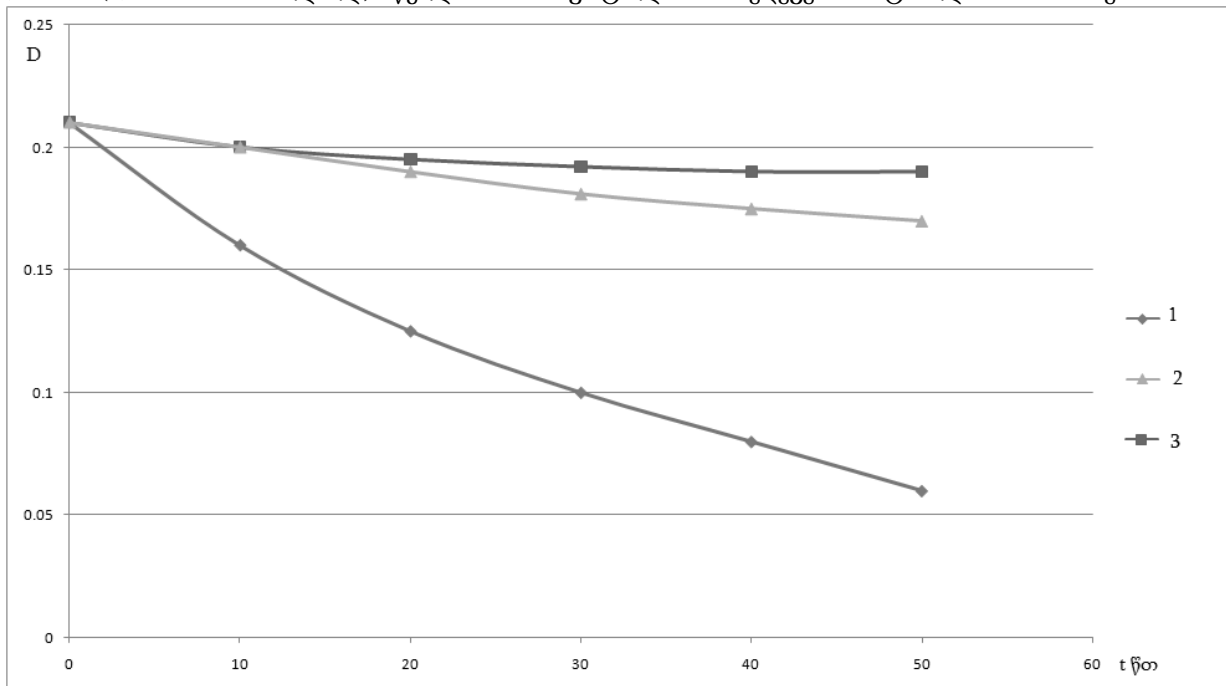
ანალოგიურ შედეგს იძლევა მეთილნარინჯის წყალხსნარში ორივე დანამატის – მეთიონინის და თიოშარდოვანას ერთდროული შეტანა (ნახ. 1.4).



ნახ. 1. მეთილნარინჯის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დასხივების დროისაგან 1 – 0,0005% წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0,25 გ/ლ მეთიონინის თანაობისას, 3 – 0,15 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 4 - მეთიონინის და თიოშარდოვანას ერთდროული დამატება

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ თიოშარდოვანა ხასიათდება იმდენად ძლიერი მასტაბილიზებული ეფექტით, რომ მთლიანად ახშობს მეთიონინით ინიცირებულ მკვეთრ გაუფერულებას.

შემდეგი კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა საღებარი პირდაპირი წითელი – 2C. ამ საღებრის 0,001% ($1,66 \cdot 10^{-5}$ მოლი/ლ) წყალხსნარის ფოტოლიზის შედეგები მოტანილია ნახ. 2-ზე.



ნახ. 2. პირდაპირი წითელი - 2C - ს ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დასხივების დროისაგან 1 – 0,001% წყალხსნარი. 2 – 0,075 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 3 – 0,15 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას

ნახ. 2.1-დან ჩანს, რომ დანამატის გარეშე საღებარი ინტენსიურად უფერულდება. უკვე 30 წუთით დაშუქებისას გარდაიქმნება საღებრის 55%.

რადგანაც წინა სისტემის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ მეთიონინი აჩქარებს გაუფერულების პროცესს, ამიტომ დანამატად გამოვიყენეთ თიოშარლოვანა. ნახ.2.2-დან ჩანს, თიოშარლოვანას შეტანა ხსნარში 0,075 გ/ლ რაოდენობით საგრძნობლად ამცირებს გაუფერულების ხარისხს. კერძოდ, 30 წუთით დაშუქებისას გარდაიქმნება საღებრის მხოლოდ 14%. თიოშარლოვანას რაოდენობის გაზრდა 0,15 გ/ლ – დე იწვევს ხსნარის გაუფერულების პროცესის მკვეთრ შენელებას. ნახევარი საათით დასხივებისას გაუფერულების ხარისხი მხოლოდ 5% - ა (ნახ.2.3). დასხივების შემდგომი გაგრძელებისას საღებარი პრაქტიკულად აღარ იცვლება.

ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ საღებრების – მეთიონინი და პირდაპირი წითელი - 2C-ს წყალხსნარების ფოტოლიზისას თიოშარლოვანას დამატება შესწავლილ სისტემებში მკვეთრად ზრდის ამ საღებრების ფოტომდეგობას, რაც წარმოადგენდა ამ სამუშაოს ძირითად მიზანს.

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. Москва, «Химия», 1986, с.366.
2. რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩვიძე, ც.ბასილაძე, ვ.ხიდეშელი, მ.შანიძე, საქართველოს ეროვნულ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2001, ტ.37, №1-2, გვ.31-36.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия, Радиолит газы и жидкостей. Москва, «Наука», 1986, с.440.

STUDY OF THE EFFECT OF ULTRAVIOLET LIGHT ON SOME ORGANIC DYES TO INCREASE THEIR PHOTORESISTANCE

R.Tushurashvili, Ts.Basiladze, G.Khidesheli, M.Panchvidze
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Photochemical transformation of aqueous solutions of various organic dyes in individual state and in the presence of various additives has been studied to increase their resistance against the action of luminous radiation. It was established that an introduction of thiourea in mentioned solutions caused a sharp increase of the photoresistance of the dyes under study.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ КРАСИТЕЛИ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ФОТОСТОЙКОСТИ

Р.Г.Тушурашвили, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, М.В.Панчвидзе
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Исследованно фотохимическое превращение водных растворов некоторых красителей как в индивидуальном состоянии, так и в присутствии различных добавок с целью повышения их стойкости к действию светового излучения. Установлено, что введение тиомочевина в указанные растворы резко повышает фотостойкость изученных красителей.

ბუნებრივი მინერალური ნედლეულიდან ახალი წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღება

ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატო მირძველი, მანანა ნიჟარაძე, ვახტანგ გაბუნია
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შესწავლილია წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის, ჰიდროთერმალური კრისტალიზაციის გზით მიღების პროცესი. დადგენილია, ამ მიზნით, ალუმინსილიკატურ რეაგენტად, წინასწარ მარილმჟავას 20%-იანი ხსნარით დამუშავებული ბუნებრივი ანალციმემცველი ქანის გამოყენების შესაძლებლობა. რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული მეთოდით გამოკვლევის შედეგად, მასალა იდენტიფიცირებულია, როგორც ფოჯახიტის (NaX) ტიპის წვრილდისპერსული ცეოლითი, მისი სორბციული ტევადობა შეადგენს 11,5 მმოლ/გ, რაც უახლოვდება სინთეზური ეტალონური ნიმუშის სორბციულ ტევადობას (12,2 მმოლ/გ).

ბოლო წლებში ინტენსიურად მიმდინარეობს წვრილდისპერსული ცეოლითების მიღების მეთოდების შემუშავება, რადგან ამ გზით მიღებული მასალები, სამკურნალო პრეპარატების სახით ფართოდ გამოიყენება მედიცინის თითქმის ყველა დარგში და კერძოდ ონკოლოგიაში ავთვისებიანი სიმსივნეების წინააღმდეგ სამკურნალოდ.

რადგან ცეოლითების ბიოლოგიური მოქმედება უშუალოდაა დაკავშირებული მის სპეციფიკურ გარე ზედაპირთან, ამიტომ მიზანშეწონილია ცეოლითების წვრილდისპერსული ფორმების მიღება. მექანიკური გზით ბუნებრივი ცეოლითების მიკრონიზირება სხვა რიგ ნაკლოვანებებთან ერთად აძნელებს მინარეგების გარეშე, მიზნობრივი პროდუქტის მიღებას. ამ სახით მედიცინაში მათი გამოყენება კი საფრთხილია. ამიტომ სასურველია სამკურნალო პრეპარატების დანიშნულების წვრილდისპერსული ცეოლითები წარმოადგენდნენ ეტალონი ბუნებრივი ნიმუშების ანალოგ მაღალი ფაზური სისუთავის ნანოცეოლითურ მასალებს, რის მიღწევაც ქიმიური მეთოდებითაა შესაძლებელი. [1]

სამუშაოს მიზანს შეადგენდა წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის მიღების მეთოდის შემუშავება, საქართველოს ბუნებრივი მინერალის, ანალციმემცველი ქანის გადაკრისტალბის გზით.

კვლევაში ალუმინსილიკატურ რეაგენტად გამოყენებული იყო ქუთაისის რეგიონის, გელათის უბნის ანალციმემცველი ქანი – AG. იგი წარმოადგენს მონაციისფრო კრისტალურ ნივთიერებას შემდეგი ქიმიური შედგენილობით:



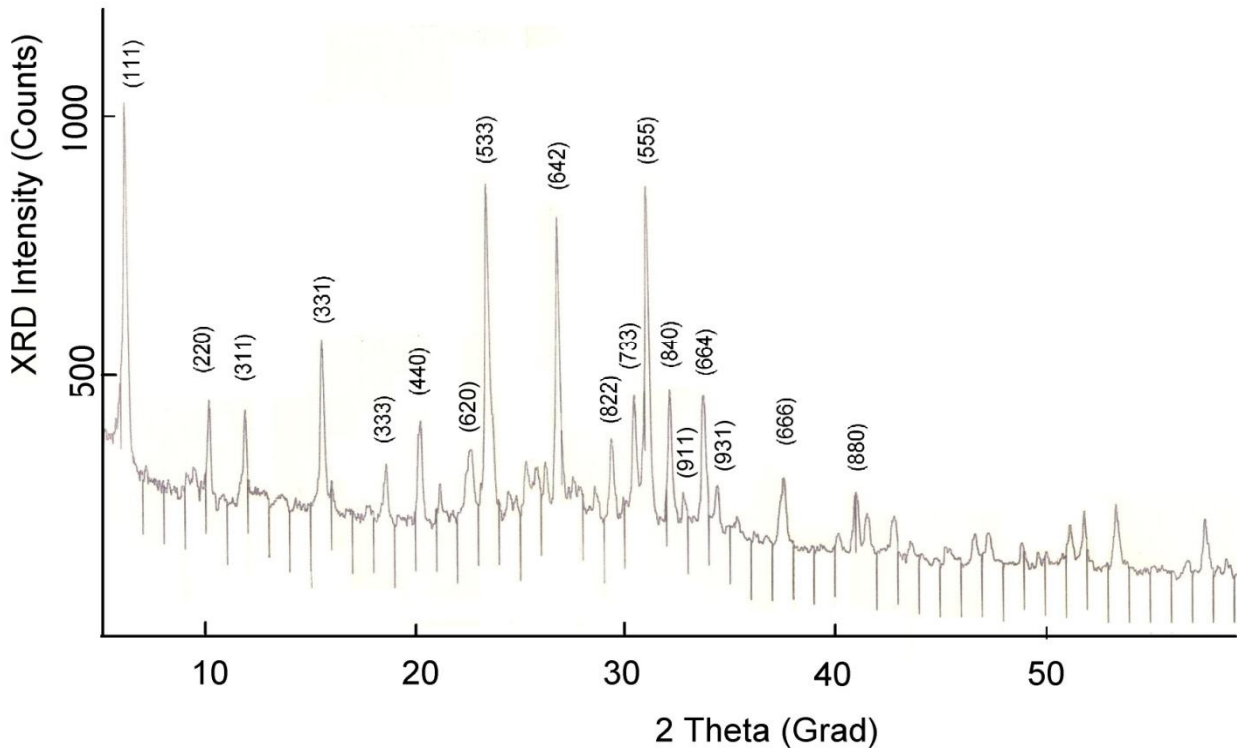
დაწვრილმანებული ალუმინსილიკატური ქანი, შემადგენელი კომპონენტების რეაქციისუნარიანობის გაზრდის, სილიკატური მოდულისა და კატიონური შედგენილობის ცვლილების მიზნით, მუშავდებოდა 20%-იანი მარილმჟავას ხსნარით; ჩვენს მიერ წინასწარ ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ ამ კონცენტრაციის მჟავით დამუშავებისას ალუმინსილიკატურ ნარეგში მიიღწევა SiO_2 -ის შემცველობის მაქსიმუმი [2].

წინასწარ მარილმჟავას ხსნარით დამუშავებულ ანალციმზე 14%-იანი ნატრიუმის ჰიდროქსიდის დამატების შედეგად მიღებულ გელში, ქიმიური ანალიზის კლასიკური მეთოდით განსაზღვრული, ოქსიდების თანაფარდობა შემდეგია:



ცეოლითის წვრილდისპერსული კრისტალების მიღების მიზნით ტუტეალუმინსილიკატური გელი დაბერებული იქნა 7 დღე-ღამის განმავლობაში, ოთახის ტემპერატურაზე. წინასწარმა გამოკვლევებმა გვაჩვენა რომ დაბერების ხანგრძლივობის ზრდა ამცირებს კრისტალიზაციის პროცესს და იწვევს სისტემაში წვრილი ნაწილაკების ინტენსიურ ზრდას [2]. დაბერებული გელის კრისტალიზაცია ხორციელდებოდა ტეფლონის კოლბებში და გრძელდებოდა 40 საათის განმავლობაში, თერმოსტატში 95-100°C-ის პირობებში, მორევის გარეშე.

გარეცხილი და 105°C -ზე გამომშრალი ნიმუშის ფაზური სისუფთავე და ფაზათა ცვლა პირობითი კრისტალიზაციის დროს შემოწმებული იქნა დიფრაქტომეტრზე „Droh“-2, Cu-K გამოსხივებით, დეტექტორის მოძრაობის სიჩქარე $1^{\circ}/\text{წთ}$. რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული მეთოდით კვლევის შედეგად მასალა იდენტიფიცირებულია, როგორც ფოფაზიტის (NaX) ტიპის წვრილდისპერსული ცეოლითი [3].



ნახ. 1. ახალი წვრილდისპერსული ცეოლითური მასალის დიფრაქტოგრამა

მიღებული წვრილდისპერსული ცეოლითური პროდუქტის ქიმიური შედგენილობა დადგენილი იქნა ქიმიური ანალიზის კლასიკური და ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრიის მეთოდებით. იგი შეესაბამება შემადგენელი კომპონენტების ოქსიდურ ფორმაში გამოხატულ ფორმულას: $0,94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,58\text{SiO}_2 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$.

გამოვლენილია, რომ ცეოლითის ალუმინსილიკატური მესრის მაკომპენსირებელი კატიონი ნატრიუმი.

ფოროვანი კრისტალური ნივთიერების წარმოქმნის კრიტერიუმად რენტგენულ-დიფრაქტომეტრულ ანალიზთან ერთად აუცილებელია მიღებული პროდუქტის ადსორბციული თვისებების დახასიათება.

შესწავლილია წინასწარ 350°C -ზე 2სთ-ის განმავლობაში გამომწვარი ნიმუშის სორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ, ექსიკატორული მეთოდის გამოყენებით, $p/p_s=0,40$ წყლის ორთქლის ფარდობით წნევაზე და 20°C ტემპერატურის პირობებში.

ცხრილში 1 წარმოდგენილია ბუნებრივი გამოსავალი მინერალის, ტუტეალუმინსილიკატური გელის, საბოლოო პროდუქტის და ეტალონური ნიმუშის ადსორბციის მონაცემები წყლის ორთქლის მიმართ. საიდანაც ჩანს, რომ სისტემაში წვრილი კრისტალების რიცხვის ზრდასთან და მისი სტრუქტურის განვითარებასთან ერთად სორბციული ტევადობა იზრდება და 40 საათის შემდეგ აღწევს მაქსიმუმს $a=11,5$ მმოლ/გ, ეტალონური ნიმუშისათვის $a=12,2$ მმოლ/გ; ერთდროულად დიფრაქტოგრამაზე იზრდება სტრუქტურული ხაზების რიცხვი და მათი ინტენსივობა.

ცხრილი 1. წყლის ორთქლის ადსორბცია ბუნებრივ ანალციმსა და მის ნაწარმებზე
 $p/p_s = 0,40$ და 20°C -ზე

ნომერი	ნომერი	ადსორბცია		
		a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ	V, სმ ³ /სმ ³
1.	ბუნებრივი მინერალი AG	2,28	0,041	0,078
2.	ტუტეალუმინსილიკატური გელი (7დღე-ღამის დაბერებით)	2,12	0,038	0,872
3.	საბოლოო პროდუქტი NaX	11,5	0,210	0,401
4.	სინთეზური NaX (ეტალონი) [4]	12,2	0,220	0,421

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. М.Абришамкар. Оптимизация параметров, влияющих на эффективность синтеза цеолита ZSM-5. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2010, вып. 636, с. 134-139.
2. V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Alelishvili, M.Nijaradze, M.Suladze. Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials. Study of Pre-Crystallization Processes. Proc. Georg. Nat. Acad. Sci., Chem. Ser., 2009. v. 35, p.197-200.
3. В.Н. Семушин. Рентгенографический определитель цеолитов. Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1986, 125 с.
1. И.Е. Неймарк. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, Изд-во «Наукова Думка», 1982, 216 с.

PREPARATION OF NEW ZEOLITE MATERIALS WITH HIGH DISPERSITY FROM NATURAL MINERAL RAW MATERIALS

V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzveli, M.Nijaradze, V.Gabunia
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Process of preparation of new zeolite material with high dispersity by hydrothermal crystallization has been studied. Possibility of application of analcime-containing rock pre-treated by 20% HCl solution as a aluminosilicate reagent is shown. Prepared material was characterized by X-ray diffraction method as a faujasite type zeolite (NaX) with high dispersity and water sorption capacity (11.5 mmol/g) as compared with capacity of the reference synthetic sample (12.2 mmol/g).

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.Цицишвили, Н.Долаберидзе, Н.Мирдзвели, М.Нижарадзе, В.Габуня
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Изучен процесс получения высокодисперсного цеолитного материала путем гидротермальной кристаллизации. Установлена возможность применения для этой цели в качестве алюмосиликатного реагента анальцимсодержащей породы, предварительно обработанной 20%-ным раствором соляной кислоты. Полученный материал методом рентгеновской диффрактометрии идентифицирован как высокодисперсный цеолит типа фожазита (NaX), его сорбционная ёмкость по воде (11,5 ммоль/г) близка к ёмкости эталонного синтетического образца (12,2 ммоль/г).

PHYSICAL CHEMISTRY

LiCr_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O₄-SPINEL SYNTHESIZED THROUGH SOL-GEL METHOD AS CATHODE MATERIAL FOR Li-ION ACCUMULATORS

Eteri Kachibaia, Ruth Imnadze, Tamar Paikidze, Dali Dzanashvili
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Synthesis and investigation of lithium-manganese spinel is the subject of extensive research, due to the potential opportunity for using this compound as a cathode material of new generation rechargeable batteries [1 – 5]. In this paper phase composition, structure and other physico-chemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiCr_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O₄ type compounds were studied with the purpose of development for power consuming Li-ion accumulators of promising cathode materials based on modified lithium-manganese spinels. Sol-gel method was used to obtain nanosized homogenous phase-pure samples. Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, Cr(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O and LiCH₃COO·2H₂O acetates were selected as initial reagents. Fumaric acid – C₄H₄O₄ was used as a chelating agent, and polyethylene glycol, added to Li, Cr, Ni and Mn acetates on the stage of mixing of the initial reagent (~ 10% of total weight), was used as surface – active substance. Double-doped samples - LiCr_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O₄ were synthesized in the 0 < x ≤ 0.5 range to determine limits of chromium insertion by substitution of nickel atoms in Li-Ni-Mn spinel structure without cubic syngony distortion. Doping of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (x = 0) spinel with chromium was carried out to achieve stabilization of the structure of the desired product during cycling and to improve its properties as a cathode material. Tables 1-4 show diffraction characteristics of LiCr_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O₄ samples in 0 < x ≤ 0.5 range.

Table 1. Diffraction characteristics of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (samp.1) and LiCr_{0.05}Ni_{0.45}Mn_{1.5}O₄ (samp.3) samples, obtained through sol-gel method, in comparison with similar samples (samp.2 and 4), obtained in presence of surface active substance - polyethylene glycol (PEG)

samp.№1 LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄			samp.№2 LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ (PEG)		samp.№3 LiCr _{0.05} Ni _{0.45} Mn _{1.5} O ₄		samp.№4 LiCr _{0.05} Ni _{0.45} Mn _{1.5} O ₄ (PEG)	
hkl	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm
111	65	4.730	70	4.730	50	4.720	12	4.740
311	100	2.474	100	2.473	100	2.467	100	2.484
222	20	2.368	20	2.367	20	2.363	12	2.370
400	100	2.046	85	2.049	75	2.044	100	2.057
331	10	1.877	10	1.877	10	1.877	10	1.814
333,511	25	1.574	25	1.578	20	1.574	25	1.578
440	40	1.448	40	1.448	30	1.445	-	-
a ₀ =0.8185± ±0.0008 nm Phase-pure spinel			a ₀ =0.8198± ±0.0002 nm Phase-pure spinel		a ₀ =0.8180± ±0.0005 nm Phase-pure spinel		a ₀ =0.8220± ±0.0018 nm Phase-pure spinel	

Table 2. Diffraction characteristics of LiCr_{0.1}Ni_{0.4}Mn_{1.5}O₄ and LiCr_{0.2}Ni_{0.3}Mn_{1.5}O₄ samples

samp.№7 LiCr _{0.1} Ni _{0.4} Mn _{1.5} O ₄			samp.№5 LiCr _{0.1} Ni _{0.4} Mn _{1.5} O ₄ (PEG)		samp.№8 LiCr _{0.2} Ni _{0.3} Mn _{1.5} O ₄		samp.№6 LiCr _{0.2} Ni _{0.3} Mn _{1.5} O ₄ (PEG)	
hkl	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm	I/I ₀	d _{av} /nm
111	50	4.720	60	4.740	40	4.730	65	4.720
311	100	2.468	60	2.477	100	2.470	100	2.466
222	20	2.362	12	2.372	20	2.368	20	2.361
400	90	2.045	100	2.054	70	2.045	100	2.045
331	12	1.877	12	1.877	10	1.877	15	1.871
333,511	20	1.574	25	1.585	20	1.576	30	1.575
440	30	1.446	40	1.448	30	1.448	45	1.445
a ₀ =0.8181± ±0.0003 nm Phase-pure spinel			a ₀ =0.8209± ±0.0007 nm Phase-pure spinel		a ₀ =0.8188± ±0.0006 nm Phase-pure spinel		a ₀ =0.8179± ±0.0002 nm Phase-pure spinel	

Table 3. Diffraction characteristics of $\text{LiCr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiCr}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples

samp.№11 $\text{LiCr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		samp.№9 $\text{LiCr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (PEG)		samp.№12 $\text{LiCr}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		samp.№10 $\text{LiCr}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (PEG)	
I/I_0	$d_{a/n}$	I/I_0	$d_{a/n}$	I/I_0	$d_{a/n}$	I/I_0	$d_{a/n}$
70	4.720	60	4.720	70	4.720	80	4.720
100	2.466	100	2.467	100	2.470	100	2.467
30	2.362	22	2.362	30	2.367	25	2.363
100	2.045	90	2.046	100	2.048	15	2.080
20	1.877	20	1.877	22	1.877	90	2.044
30	1.576	30	1.575	30	1.575	15	1.876
50	1.447	45	1.446	50	1.446	25	1.575
-	-	-	-	-	-	40	1.446
$a_0=0.8183\pm$ ± 0.0005 nm Phase-pure spinel		$a_0=0.8182\pm$ ± 0.0002 nm Phase-pure spinel		$a_0=0.8184\pm$ ± 0.0006 nm Phase-pure spinel		$a_0=0.8182\pm$ ± 0.0003 nm Phase-pure spinel	

Table 4. Diffraction characteristics of $\text{LiCr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sample

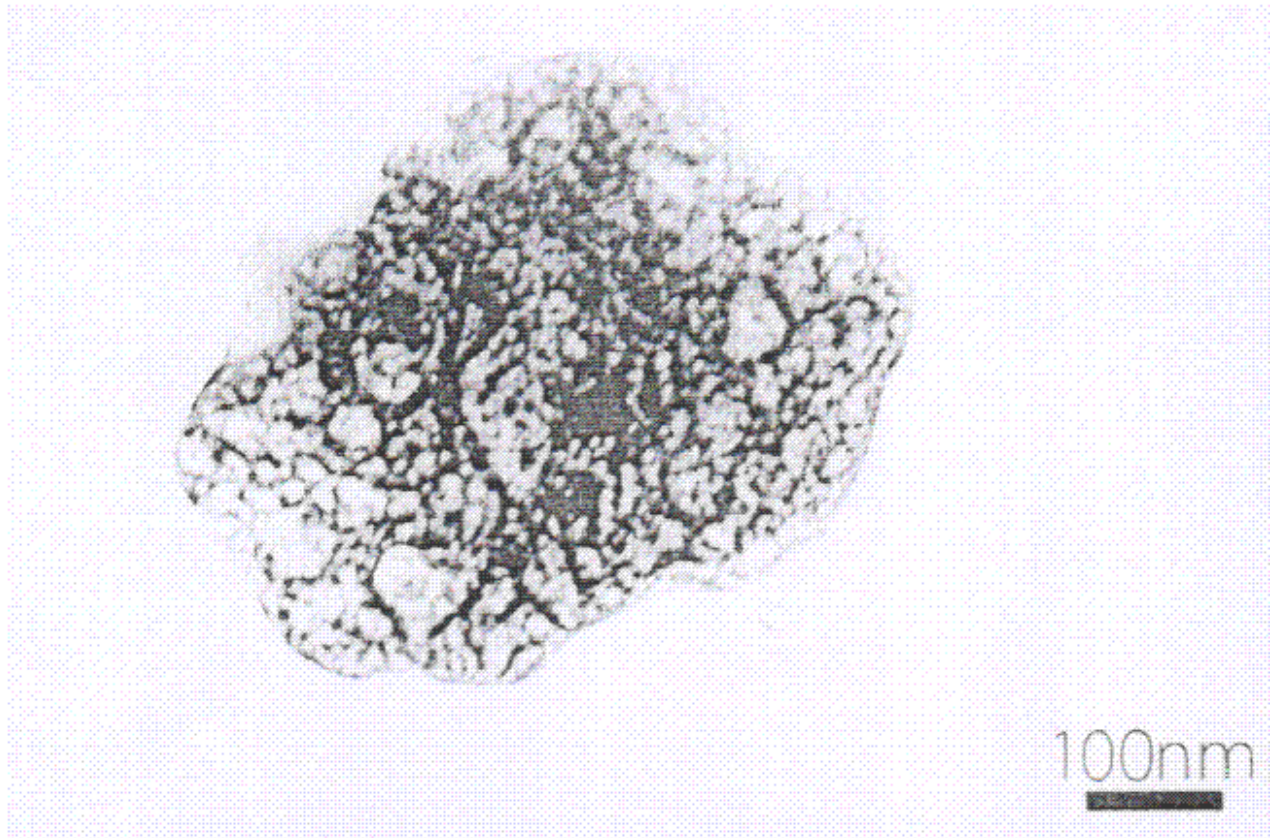
samp.№13 $\text{LiCr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		samp.№14 $\text{LiCr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (PEG)		samp.№15 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
I/I_0	$d_{a/n}$	I/I_0	$d_{a/n}$	I/I_0	$d_{a/n}$
80	4.720	80	4.720	90	4.720
100	2.467	100	2.466	90	2.467
25	2.362	20	2.360	30	2.363
90	2.045	20	2.080	-	-
15	1.877	90	2.046	100	2.046
25	1.576	20	1.877	20	1.876
40	1.446	30	1.575	32	1.575
-	-	45	1.445	50	1.447
$a_0=0.8181\pm$ ± 0.0001 nm Phase-pure spinel		$a_0=0.8181\pm$ ± 0.0004 nm Phase-pure spinel		$a_0=0.8183\pm$ ± 0.0003 nm Phase-pure spinel	

Table 5 summarizes results of the chemical analysis of the synthesized samples. Figure 1 shows a TEM image of the sample with $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ composition. Studies of the synthesized compounds were performed by X-ray diffraction method (X-ray phase and X-ray structure analysis), the classical methods of chemical analyses and atomic-absorption method, as well as by transmission electron microscopy (TEM). Research results confirm the formation of phase-pure cubic spinel with a nanoscale crystal lattice $a = 0.8179 \pm 0.0002 \div 0.8220 \pm 0.0018$ nm in the whole range of $0 < x \leq 0.5$ formula units values. This may serve as evidence of isomorphous substitution of nickel atoms with chromium atoms at $0 < x \leq 0.5$. In this case, X-ray patterns indicate that the synthesis in the presence of surfactant increases the crystallization of the spinel structure. TEM images of samples obtained by sol-gel method in the presence of surfactant indicate the formation of samples with a particle size of $\sim 20\text{-}25$ nm incorporated in agglomerates. The results of preliminary electrochemical testing of the synthesized materials suggest increasing of their operational performances both due to the redox (oxidation- reduction) transition of $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{4+}$, $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{4+}$, and due to a combination of nano-sized particles and the degree of the samples crystallization. Testing of the double-doped spinels, in particular, $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiCr}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples, in the range of 3.5-5.2 V revealed the principal possibility of their utilization within the 5-volt potential range.

Developed cathode materials could be of interest for electric motors and energy storage systems due to their high operating voltage (~ 4.7 B), high energy density, acceptable stability and cycleability.

Table 5. Chemical composition of $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) samples

№	Samples' composition	content, %			
		Li	Cr	Ni	Mn
1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	3.81	-	15.93	45.71
2	$\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	3.88	5.65	9.71	45.09
3	$\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.43.81}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	3.81	2.81	12.36	44.95
4	$\text{LiCr}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	3.85	8.45	6.42	45.47
5	$\text{LiCr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	3.86	11.52	3.40	45.99

**Fig. 1.** TEM image of $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ X 12000**ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА**

1. Kim J.-H., et al. *Electrochem. Acta*, 2004, v. 49, p. 219.
2. Zhao Z., et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, v. 82, p. 3549.
3. A.S.Arigo, et al. *Nat. Mater.*, 2005, v. 4, p. 366.
4. Amarilla J.M., et al. *Solid State Ionics*, 2000, v.12, p. 73.
5. Hwang B.J., et al. *J. Power Sources*, 2001, v. 97-98, p. 443.

ზოლ-გელ მეთოდით სინთეზირებული $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -შპინელი რობორტე Li -იონური აკუმულატორების საკათოდო მასალა

ეთერ ქაჩიბაია, რუფ იმნაძე, თამარ პაიკიძე, დალი ძანაშვილი
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

ენერგოტევადი Li -იონური აკუმულატორებისათვის მოდიფიცირებული ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელების საფუძველზე საკათოდო მასალების შემუშავების მიზნით შესწავლილია $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)–ტიპის ნაერთების ფაზური შედგენილობა, სტრუქტურა, მორფოლოგია და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. საკათოდო მასალები მიღებული იყო ზოლ-გელ მეთოდით. კვლევების შედეგები ამტკიცებს $a = 0.8179 \pm 0.0002 \div 0.8220 \pm 0.0018$ ნმ კრისტალური მესრის პარამეტრის მქონე ფაზურად-სუფთა კუბური შპინელის წარმოქმნას. ამასთან, საკათოდო მასალების ნიმუშები ხასიათდებიან $20 \div 25$ ნმ ზომის ნაწილაკებითა და ზედაპირის ერთგვაროვანი მორფოლოგიით. $3.5 - 5.2$ V დიაპაზონში ნიმუშების ელექტროქიმიურმა ტესტირებამ აჩვენა პოტენციალების 5 V უბანში მათი გამოყენების პოტენციური შესაძლებლობა. შემუშავებული ნიმუშები შეიძლება საინტერესოს წარმოადგენდნენ როგორც მაღალი სიმძლავრის ლითიუმ-იონური მატარებლის საკათოდო მასალები.

СИНТЕЗИРОВАННАЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -ШПИНЕЛЬ КАК КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ Li -ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Д.И.Дзанашвили
*Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.Агладзе
 Тбилисского Государственного Университета им.И.Джავахишвили*

РЕЗЮМЕ

С целью разработки перспективных катодных материалов для энергоемких Li -ионных аккумуляторов на основе модифицированных литий-марганцевых шпинелей, изучены фазовый состав, структура, морфология и др. физико-химические свойства соединений типа $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0.5$. Катодные материалы были получены золь-гель методом. Результаты исследований подтверждают образование фазово-чистых кубических шпинелей с параметром кристаллической решетки $a = 0.8179 \pm 0.0002 \div 0.8220 \pm 0.0018$ нм. При этом, образцы катодных материалов характеризуются размером частиц порядка $20 \div 25$ нм и однородной морфологией поверхности. Электрохимическое тестирование образцов в диапазоне $3.5 - 5.2$ В показало принципиальную возможность их использования в $5 -$ вольтовой области потенциалов. Разработанные соединения могут представить интерес в качестве катодного материала литий-ионных батарей большой мощности.

**OPTICAL SPECTRA AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF BOROSILICATE GLASSES
DOPED WITH CdTe And AgBr SEMICONDUCTOR COMPOUNDS**

Rusiko Janelidze, Yujin Blagidze, Genrikh Mshvelidze, Maia Katsiashvili, Oleg Gogolin, Elene Tsitsishvili

*Georgian Technical University, V.V.Chavchanidze Institute for Cybernetics,
S.Euli 5, 0186 Tbilisi, Georgia, e-mail: helen.oleg@gmail.com*

We report measurements of optical spectra and dynamic (AC) electrical conductivity in borosilicate glasses doped with CdTe and AgBr semiconductor components. The measurements of conductivity have been made in a range of frequencies from 10 to 10^5 Hz. The semiconductor components are added in a glass batch and homogeneously dissolved during the melting process in the melt. The concentration of dissolved dopants in obtained glass samples is governed by the heat treatment conditions leading to their incorporation in a created CdTe and AgBr nanocrystals – the glasses become nanostructured. The AC conductivity in obtained samples rises with increasing average size of the CdTe nanocrystals in CdTe-doped glasses, in contrast to the case of the AgBr-doped glasses. The absorption and luminescence spectra show the pronounced quantum confined features and serve, as also TEM investigations, for the nanocrystals average sizes control.

Introduction

In our previous paper [1] we reported the electrical conductivity, optical spectra and TEM investigation of AgI- and CdSSe-doped borosilicate glasses. This report presents the similar investigation on glasses doped with AgBr and CdTe semiconductor components. It is generally accepted that in many glasses alkali ions move under the influence of an electric field. Therefore, glasses such as alkali borosilicate show ionic conductivity. Ion transport in glass remains an active field of research because of practical implication [2]. On the other hand the doped borosilicate glasses have been used for many years to prepare commercially available colored glass edge filters [3]. The borosilicate glasses serve also as a host network structure for embedding of ensembles of semiconductor nanocrystals (NCs) - quantum dots and rods [4]. Solid phase precipitation of semiconductor components in borosilicate glass is –besides precipitation from solutions- one of the best known and widely used preparation routes of such objects [1 - 5]. The push to study such systems has been the understanding of fundamental physics of systems of reduced dimensionality and low-dimensional confinement but also the development of an understanding of the basic questions of potential applications in communication or computing systems [6]. For both the fundamental study and application it is necessary to gain understanding and control over the growth process and the properties of large ensembles of NCs. The growth process of NCs in turn is determined by the duration and temperature of the heat treatment and depends also on a composition and properties of a host network structure [4,5, 7-9].

Usually the glass constituents consist of two main components, the network former and the network modifier ions [7]. In the case of borosilicate glass, B_2O_3 and SiO_2 are strong glass formers, whereas the metal oxides serve usually as modifiers. The latter are added to achieve the appropriate conditions for a successful formation of the semiconductor NCs, since they cause a reduction of the glass melting point and viscosity and enhance the diffusion velocity of dopants. Besides, modifiers lead to a drastic enhancement of the ionic conductivity associated with a high mobility of the metallic M^+ ions even at small concentrations [7].

In this paper we study the absorption of CdTe-doped and luminescence of AgBr-doped borosilicate glasses and electrical properties of them prepared under different conditions from the case of a full solution of dopants in the glass matrix to the case of their significant incorporation into NCs. These studies are complemented by the TEM investigations.

Experimental procedures, results and discussion

The CdTe-doped borosilicate glass samples examined in the present studies were prepared by a technique similar to the ones described in Refs. [4, 5, 8]. The batches (SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - K_2O - Na_2O (23,5%) + extra CdO (2,5%) and metallic Te (3%)) and (SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - SnO_2 - Sb_2O_3 - Na_2O (13.6%) + extra KBr (1,8%) and AgBr (3%)) were molten at $1300^\circ C$ for 2 hours in a furnace and were then rapidly quenched to room temperature resulting in clear colorless glass sheets. Also undoped glass of the same composition was prepared. To produce the NCs, the obtained glass ingots with homogeneously dissolved dopants were cut into several parts which were annealed in a furnace at temperatures ranging from $500^\circ C$ to $700^\circ C$ for several hours. The samples (0.05 cm thick and 2 cm^2 square) were cut from the ingots for the various measurements. Below we focus on 9 specific samples labeled A_i ($i = 1 - 5$) and B_i ($i = 1 - 4$). Sample A_1 and B_1 are a virgin host network structure, i.e., it does not contain any dopants. In samples A_2 and B_2 the dopants are homogeneously dissolved in a glass matrix. In the last

samples A₃, A₄, A₅, B₃ and B₄ dopants are partially incorporated to NC's. The TEM examinations of these samples show a nearly spherical shape of NCs with various average radiuses R (except sample A₅). Sample A₅ reveals a very large spherical NC with radius about 35 nm. Typical TEM images are shown in Ref [1].

The optical-absorption and luminescence measurements were carried out at room temperature on an AvaSpec-2048 and MDR-2 spectrometers in the photon energy range from 1.5 eV to 3 eV. The obtained absorption spectra for CdTe – doped and virgin glasses are shown in Fig.1, where the numbering of curves refers to the ones for the samples.

For samples A₁ and A₂ absorption is very weak in the studied energy range and rises slowly and monotonically with increasing photon energy. The absorption spectra for the annealed samples A₃ and A₄ exhibit the characteristic blue shifts (with respect to the bulk band gap E_g) and show the pronounced peaks specific for the excitonic quantum confined states [4,5]. The absorption spectrum for sample A₅, which contains the very large NCs, displays a very weak confinement only and is practically bulk absorption. The average sizes of NC's in samples A₃, and A₄ are 2 nm and 3.5 nm respectively.

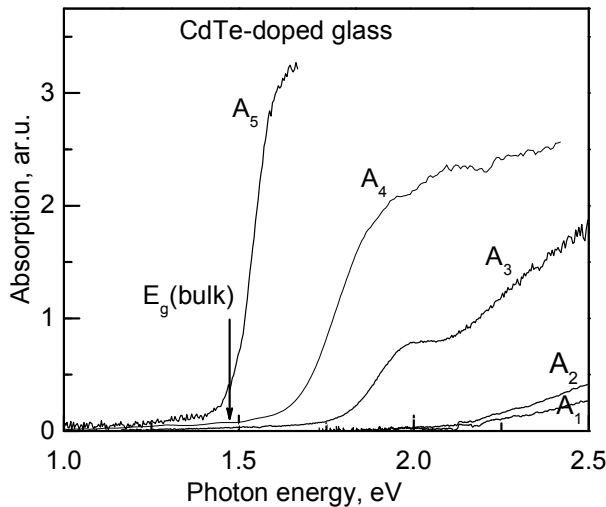


Fig.1. Absorption spectra for glass samples A₁ to A₅ (see text)

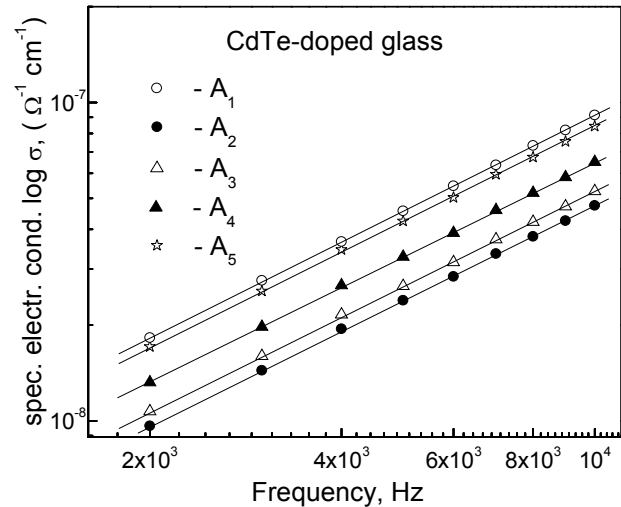


Fig.2. Frequency dependence of AC conductivity for sample A₁ – A₅ (see text)

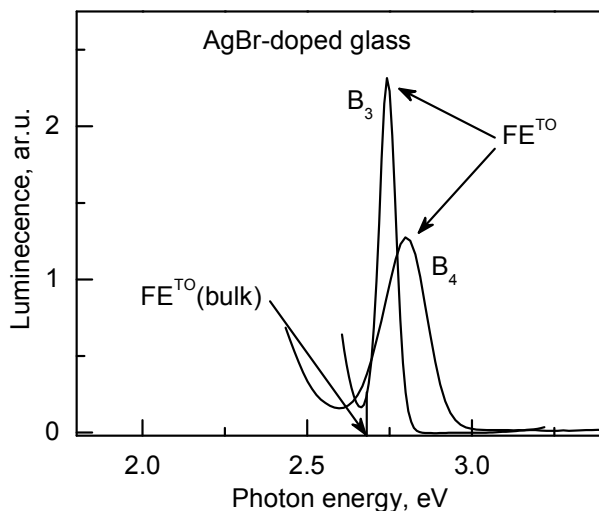


Fig.3. Luminescence spectra for glass samples B₃ and B₄

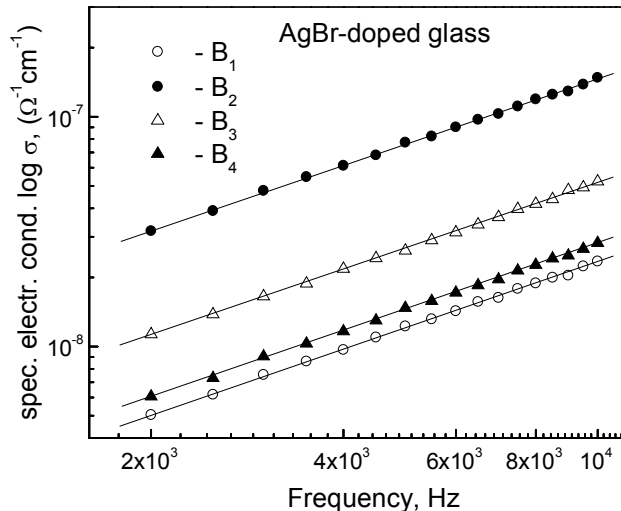


Fig.4. Frequency dependence of AC conductivity for samples B₁ – B₄

For all nine samples, the electrical conductivity was measured in a frequency range from 10 Hz to 10⁴ Hz. The silver electrodes were deposited on both surfaces of samples and electrical measurements were performed using the selective nanovoltmeter UNIPAN 237. For the considered frequency range, the conductivity follows the empirical relation $\sigma(\omega) = A \omega^s$ ($s < 1$) [10], where the frequency exponent $s = 0.95$ were almost the same for all studied samples. For the sake of clearness, in Fig.2 and Fig.4 the obtained dependencies are shown in more narrow range for frequencies in between 2000 Hz and 10000 Hz at room temperature.

Fig.2 shows the conductivity changes from sample to sample in the considered frequency interval for CdTe case. The largest values of the conductivity are observed in undoped sample A_1 and also in A_5 which contains the largest CdTe NC's. For these two samples the magnitudes of the conductivity are very close. When an average size of the NC's decreases, the conductivity is reduced, too, and reaches the smallest values in sample A_2 , which, as we recall, has undergone no heat treatment, so that it contains no NCs, but only the homogeneously dissolved dopants. The obtained results indicate that the electrical conductivity of CdTe-doped borosilicate glasses decreases remarkably with an increase of a concentration of dopants which are homogeneously dissolved in a glass. Consequently, one can conclude that the conductivity is sensitive to a creation and growth stage of the NC's in a glass matrix. Such findings can be explained in terms of a doping effect on the ionic conductivity realized in the borosilicate glasses. Indeed, the observed dependence of the conductivity on the NC (average) size can be viewed as a dependence on a concentration of dopants still dissolved in a glass matrix. (Recall that the samples were prepared from the one glass ingot, so that the initial dopant concentration is the same for all samples.) The larger are NCs the less concentration of such dopants remains. The ionic conductivity of glasses has common structural characteristic that includes a highly ordered framework complemented by a disordered interstitial "sublattice" with a number of equivalent sites greater than the number of available (randomly distributed) ions to fill them [11]. The electrical conductivity of the borosilicate glasses is determined mainly by the concentration and mobility of the metallic Na^+ ions serving as the network modifiers [10]. The Cd and Te dopants, homogeneously dissolved in a glass as less mobile ions and atoms during the melting process, fill partially the available sites of the interstitial sublattice reducing effectively the mobility of the Na^+ ions. Consequently, the conductivity of CdTe-doped glass (sample A_2) becomes suppressed as compared to a virgin glass (sample A_1). Such a change of the conductivity is, evidently, the stronger the higher a concentration of dopants is. Since in the annealed samples some amount of dopants is incorporated into NCs, the actual concentration of still dissolved dopants is now lower than the initial one in a homogenous sample A_2 (no heat treatment). As a result, the conductivity in samples $A_3 - A_5$ is larger than in A_2 . This tendency is amplified with an increase of the NCs sizes and an almost total restoration of the conductivity is achieved for sample A_5 containing the very large particles, the sizes of which remain unchanged under further heat treatment.

To support the above explanation, we studied additionally the optical spectra and AC conductivity in AgBr-doped borosilicate glasses. The AgBr compounds belong to the semiconductors with indirect bandgap and therefore we have measured instead of absorption their luminescence (Fig.3). The spectra also reveal a pronounced confinement features and correspond to the TO-replica of free exciton luminescence from NC's with average radii 2nm (sample B_4) and 5 nm (sample B_3).

As is well known, the compound AgBr dissolves in a glass as Br^- and Ag^+ ions and the Ag^+ ions contribute essentially to the electrical conductivity [12]. Consequently, for the conductivity now one can expect the opposite trend as compared to the chalcogenide-doped glasses. The corresponding AC conductivities at room temperature for samples $B_1 - B_4$ are shown in Fig.4. In this figure one can see that now the conductivity is maximal for the homogenous sample and reduces for the annealed samples in which the Ag^+ and Br^- ions are partially incorporated to the NCs. The larger are NCs, the lower is now the conductivity. Similar results were previously reported for the CuBr- and CuCl- doped borosilicate glasses [13,14]. Hence, the electrical conductivity of glass network contains information on the creation and growth of the semiconductor NCs.

Conclusions

We have presented measurements of the optical spectra and dynamic electrical conductivity in (i) CdTe- and AgBr-doped borosilicate glasses and (ii) in the nanostructured glasses containing CdTe and AgBr nanocrystals of different average radii. In both cases, the frequency dependence of the conductivity was examined. Our measurements show that magnitude of the electrical conductivity exhibits a systematic dependence on a (average) size of NCs in a glass matrix, i.e. on the remaining concentration of dopants still dissolved in the glass matrix. For CdTe-doped glasses, the conductivity decreases with a decrease of the NC size due to a suppression of the metallic ion (Na^+) mobility by the dopants. It contrasts thus the results for the AgBr-doped glasses, where the conductivity decreases with a rise of the NC's size due to a high mobility of the Ag^+ ions. We conclude that the electrical conductivity of glass network contains information on the nucleation and growth of the semiconductor NCs and the conductivity measurements may serve as a method for a preliminary characterization of the nanostructured glass samples.

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. R.Janelidze, O.Bakradze, O.Gogolin, E.Tsitsishvili, C.Klingshirn. Chalcogenide Letters, **7**, 559, (2010).
2. M.D.Ingram. Phys. Chem. Glasses, **28**, 215, (1987) and Current Opinion Solid State Mater. Sci. **2**, 399, (1997); S.S.Das, B.P.Baranwal, C.P.Gupta, P.Singh. J. Power Sources, **114**, 346, (2003).
3. W.A. Weyl. Colored Glasses, Dawson of Pall Mall, London (1959).

4. N.F. Borelli, D.V. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith. J.Appl.Phys .**61**, 5399, (1987) ; B. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gandais, M. Allias, J.- P. Benoit. J.Appl.Phys. **73**, 2775, (1993) and B.G. Potter, J.H. Simmons. Phys.Rev. B, **37**, 10838, (1988); U.Woggon. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer, Berlin, (1996).
5. H. Yukselici, P.D. Persans, T.M. Hayes, Phys.Rev.B, **52**, 11763, (1995).
6. D. Awshalom, D. Loss, and N. Samarth, Semiconductor Spintronics and Quantum Computation, Springer Verlag Berlin -Heidelberg, (2002).
7. H. Scholze, Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer, Berlin, (1977).
8. O. Gogolin, Yu. Berosashvili, G. Mshvelidze, E. Tsitsishvili, S. Oktjabrski, H.Giessen, A. Uhrg and C.Klingshirn, Semicond.Sci. Technol. **6**, 401 (1991).
9. G. Mshvelidze, O. Gogolin, E. Tsitsishvili, Ch. Maerkle, A. Hepting, F. Gindele, W. Send, U. Woggon and C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. (b), **207**, 369 (1998).
10. A.E. Owen. Electric conduction and dielectric relaxation in glass, Progress in Ceramic Science, **3**, 77, Pergamon Press, (1963).
11. D.P. Button, L.S. Mason, H.L. Tuller, and D.R. Uhimann, Sol. State Ionics **9/10**, 585, (1983).
12. J. Swensson, L. Boerjsson, R.L. McGreevy, W.S. Howells, Phys.Rev.B, **55**, 11236, (1997).
13. R. Janelidze, G. Mshvelidze, O. Bakradze, V. Edilashvili, T. Shengelia and O. Gogolin, Proc. Georgian Academy of Sci., Chem. Series, **32**, 316, (2006).
14. R. Janelidze, M. Kaziashvili, O. Bakradze, V. Edilashvili, Proc. Georgian Academy of Sci., Chem. Series, **34**, 91, (2008).

CdTe და AgBr ნახევარგამტარული ნაერთებით ლეგირებული ბოროსილიკატური მინების ოპტიკური სპექტრები და ელექტრული გამტარებლობა

რუსიკო ჯანელიძე, იუჯინ ბლაგიძე, გენრი შშველიძე, მაია კაციაშვილი, ოლეგ გოგოლინი, ელენე ციციშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ვ. ჭავჭავანიძის სახელობის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, ს. ულის 5, 0160 თბილისი, საქართველო

რეზიუმე

მოცემულია CdTe და AgBr ნახევარგამტარული ნაერთების კომპონენტებით ლეგირებული ბოროსილიკატური მინების ოპტიკური სპექტრების და ელექტრული გამტარებლობის გაზომვის შედეგები. მინების შთანთქმის და ლუმინესცენციის ოპტიკური სპექტრები მიგვითითებენ ნანოკრისტალებში (კვანტურ წერტილებში), რომლებიც წარმოიქმნებიან მინებში მათი თერმოდამუშავების დროს, კვანტურგანზომილებიან ეფექტის არსებობაზე. მინების ელექტროგამტარებლობის სიდიდე დამოკიდებულია კვანტური წერტილების საშუალო რადიუსის სიდიდეზე. Cd და Te-ით ლეგირებულ მინებში გამტარებლობა მცირდება კვანტური წერტილების საშუალო რადიუსის შემცირებასთან ერთად. ეს გამოწვეულია ლიგანდების ატომებით გამტარებლობის ჩახშობით, Na^+ ტუტე იონების ძვრადობის შემცირების ხარჯზე. Ag და Br ლეგირების შემთხვევაში კი გამტარებლობა მცირდება კვანტური წერტილების რადიუსის გაზრდასთან ერთად. ეს კი გამოწვეულია Ag-ის ძვრადი იონების ინკორპორირებით კვანტურ წერტილებში, ე.ი. მათი გასვლით გამტარებლობის პროცესიდან.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ CdTe И AgBr

Р.Б.Джанелидзе, Ю.М.Благидзе, Г.Г.Мшвелидзе, М.Р.Кациашвили, О.В.Гоголин, Е.Г.Цицишвили

Грузинский технический университет, Институт кибернетики им. В.В.Чавчанидзе,

С.Эули 5, 0186 Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

Представлены результаты измерений оптических спектров и электрической проводимости в боросиликатных стеклах легированных компонентами полупроводниковых соединений CdTe и AgBr. Оптические спектры поглощения и люминесценции стекол указывают на квантово-размерный эффект в нанокристаллах (квантовых точках), образующихся в стеклах в процессе их термообработки. Величина электропроводности стекол зависит от величины среднего радиуса квантовых точек. В стеклах легированных Cd и Te, проводимость уменьшается с уменьшением среднего радиуса квантовых точек. Это определяется подавлением проводимости атомами растворенного лиганта за счет уменьшения подвижности проводящих щелочных ионов Na^+ . В случае же легирования Ag и Br, проводимость уменьшается, наоборот, с ростом радиуса квантовых точек. Это обусловлено инкорпорированием подвижных ионов серебра в квантовые точки, т.е. их устранением из процесса проводимости.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К АНАЛИЗУ МЕТАБОЛИЗМА ГЛЮКОЗЫ

И.Г.Бердзенишвили, М.Г.Сирадзе

Грузинский технический университет

Дана термодинамическая оценка метаболизма глюкозы при 25⁰С и рН=7. Для реакций метаболического расщепления глюкозы до пирувата рассчитывалось изменение свободной энергии Гиббса и констант равновесия. Установлена последовательность и преимущественность синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) при расщеплении углеводов. Молекулы АТФ используются как источник энергии. Все рассмотренные процессы катализируются ферментами.

Метаболизм (греч. Μεταβολή) в переводе с греческого означает «превращение, изменение». Метаболизм или обмен веществ — химические превращения, которые возникают в живом организме для поддержания жизни. К метаболизму относятся все реакции, при которых клетки получают энергию от окружающей среды для синтеза строительных блоков их макромолекул. Серии химических реакций обмена веществ называют метаболическими путями, в них при участии ферментов одни биологически значимые молекулы последовательно превращаются в другие [1-4]. Если ранее термин «метаболизм», означал просто использование углеводов и жиров в организме, теперь этот термин применяется для обозначения тысяч ферментативных реакций, вся совокупность которых может быть представлена как огромная сеть метаболических путей, многократно пересекающихся (из-за наличия общих промежуточных продуктов) и управляемых очень тонкими регуляторными механизмами [2].

Глюкоза наряду с жирами и белками является важнейшим источником энергии в организме. Уровень глюкозы в крови поддерживается постоянным и равным 0,8-1,0 г/л, благодаря тонкой регуляции процессов ее поступления и потребления. Главная роль углеводов в клеточном метаболизме состоит в том, что их расщепление на более простые соединения обеспечивает синтез АТФ [2, 4-6].

Данная работа направлена на исследование возможности применения термодинамического подхода для анализа протекания метаболизма глюкозы. Одним из преимуществ термодинамического анализа является то, что мы можем зафиксировать начало и конец любого процесса и не беспокоиться о его промежуточных ступенях.

При изучении метаболизма глюкозы прослеживались все ее превращения от той формы, в какой она поступает в организм, до конечных продуктов, выводимых из организма. Стандартное изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали по уравнению [2,4-6]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0,$$

где ΔG^0 – изменение свободной энергии Гиббса в стандартных условиях, ΔH^0 и ΔS^0 – стандартное изменение энтальпии и энтропии реакции.

Рис. 1 представляет схему гликолиза, являющегося метаболическим процессом, в котором глюкоза переходит в пируват и образуется аденозинтрифосфат – АТФ. В аэробных организмах пируват затем входит в митохондрии, где он полностью окисляется до CO₂ и H₂O в цикле лимонной кислоты. Эти реакции производят дополнительный АТФ – его чистый выход составляет 38 молекул АТФ на каждую окисленную молекулу глюкозы. В менее аэробных условиях – в мышцах в процессе активного движения – пируват переходит в лактат. Однако в атмосфере, лишенной кислорода, т.е. в анаэробных условиях – в дрожжах пируват переходит в этанол [4-6].

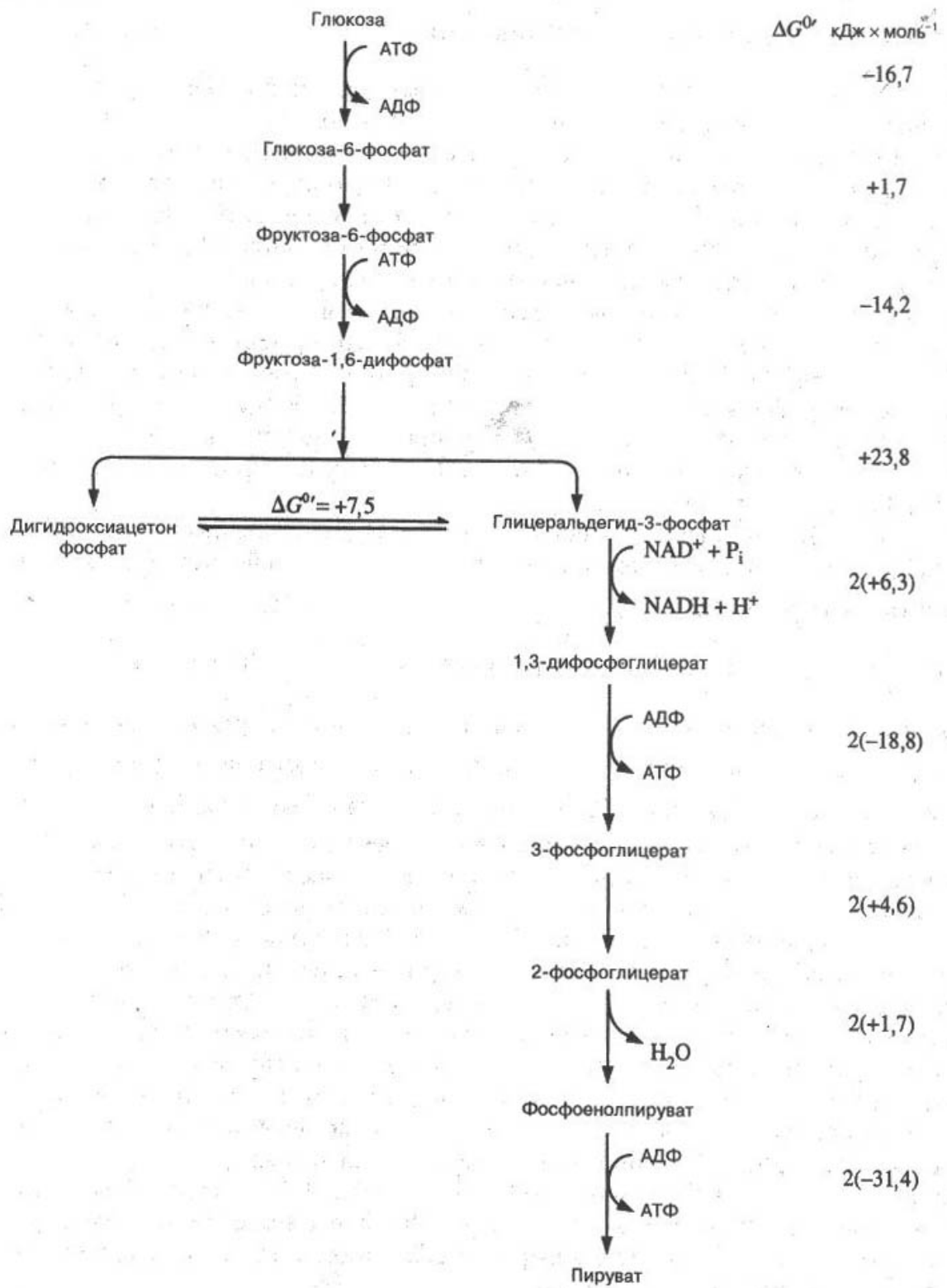
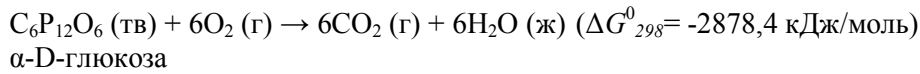


Рис. 1. Гликолитический путь превращения глюкозы в пируват*

* ΔG° для реакций от глицеральдегид-3-фосфата к пирувату умножается на 2, т.к. из моль глюкозы получается по 2 моля этих веществ.

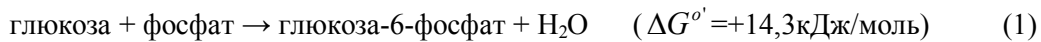
Реакция полного окисления глюкозы до углекислого газа и воды связана с большим отрицательным изменением свободной энергии Гиббса (ΔG^0_f):



Большую часть данного изменения свободной энергии Гиббса обеспечивает энтальпийный фактор ($\Delta H^0_{298} = -2801,6$ кДж/моль), вклад же энтропийного фактора невелик ($-T\Delta S^0_{298} = -77,2$ кДж/моль). Таким образом, когда глюкоза горит прямо в кислороде, почти весь химический потенциал (ΔG) переходит в теплоту. В живых же клетках наоборот, значительная часть химического потенциала остается в виде химической энергии связи в форме АТФ и других синтезируемых молекул. В табл. 1 даны рассчитанные величины свободной энергии Гиббса при 25°C и pH=7 для ступеней метаболического разложения (катаболизма) глюкозы, представленных на рис. 1.

При расчетах свободной энергии Гиббса использованы термодинамические базы констант веществ и биохимические стандартные состояния [7-10]. Последнее означает, что при pH=7 активность воды равна 1, метаболиты находятся в водных растворах и активности растворенных веществ заменены на их общие концентрации в моль·л⁻¹. Стандартные состояния всех растворенных веществ подразумевают концентрацию 1 М.

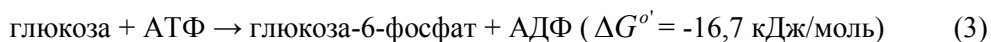
Как видно из табл. 1, первой ступенью в метаболизме глюкозы является образование глюкоза-6-фосфата. Прямая реакция глюкозы с фосфатом имеет относительно высокое положительное изменение стандартной свободной энергии и не играет важной роли в физиологических условиях:



Однако, на первой ступени гликолиза эта реакция связана с гидролизом АТФ и образованием аденозиндифосфата АДФ [11], который термодинамически более стабилен



Сумма этих двух реакций имеет отрицательную стандартную свободную энергию, так что этот процесс идет самопроизвольно. Суммируя обе реакции, получаем (табл.1):



В этом цикле самопроизвольная реакция гидролиза АТФ связана с несамопроизвольным фосфорилированием глюкозы. Эта реакция типична для всех процессов метаболизма, в которых участвует АТФ.

Все реакции в гликолитическом пути распада глюкозы катализируются ферментами. Первая ступень катализируется ферментом гексокиназой. Этот фермент ускоряет реакцию и служит для контроля гликолитического пути, но фермент не влияет на термодинамические свойства. Изменения свободной энергии Гиббса связаны с разностью химических потенциалов реагентов и продуктов реакции, но они не показывают, насколько быстро идет процесс.

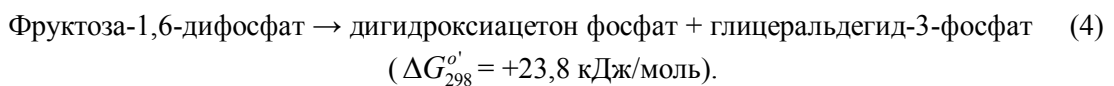
Все реакции в гликолитическом пути распада глюкозы катализируются ферментами. Первая ступень катализируется ферментом гексокиназой. Этот фермент ускоряет реакцию и служит для контроля гликолитического пути, но фермент не влияет на термодинамические свойства. Изменения свободной энергии Гиббса связаны с разностью химических потенциалов реагентов и продуктов реакции, но они не показывают, насколько быстро идет процесс.

Таблица 1. Величины стандартной свободной энергии Гиббса для ступенчатых реакций процесса метаболизма глюкозы при 25°C и pH = 7

Реакции	$\Delta G^{o'}$ (кДж/моль)
D-глюкоза + АТФ → D-глюкоза-6-фосфат + АДФ	-16,7
D-глюкоза-6-фосфат → D-фруктоза-6-фосфат	+1,7
D-фруктоза-6-фосфат + АДФ → D-фруктоза-1,6-дифосфат + АДФ	-14,2
Фруктоза-1,6-дифосфат → дигидроксиацетон фосфат + глицеральдегид-3-фосфат	+23,8
Дигидроксиацетон фосфат → глицеральдегид-3-фосфат	+7,5
Глицеральдегид-3-фосфат + фосфат + NAD ⁺ → 1,3-дифосфоглицерат + NADH + H ⁺	+6,3
1,3-дифосфоглицерат + АДФ → 3-фосфоглицерат + АТФ	-18,8
3-фосфоглицерат → 2-фосфоглицерат	+4,6
2-фосфоглицерат → фосфоенолпируват + H ₂ O	+1,7
2-фосфоенолпируват + АДФ → пируват + АТФ	-31,4
Пируват + NADH + H ⁺ → лактат + NAD ⁺	-25,1
Пируват → ацетальдегид + CO ₂	-19,8
Ацетальдегид + NADH + H ⁺ → этанол + NAD ⁺	-23,7

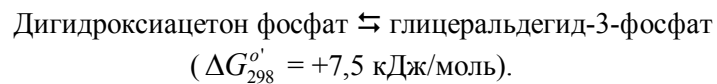
Вторая ступень метаболизма глюкозы это изомеризация глюкоза-6-фосфата в фруктоза-6-фосфат, катализируемая ферментом фосфоглюкоза изомеразы. Эта реакция также несамопроизвольная в стандартном состоянии, но положительное изменение свободной энергии относительно мало, $\Delta G^{o'} = +1,7$ кДж/моль. Константа равновесия, связанная с этим изменением свободной энергии, при 25°C равна 0,50, что означает образование значительных количеств продукта в условиях гликолиза. Далее, гликолитический процесс затягивается на третьей ступени, когда к фруктоза-6-фосфату привязывается вторая фосфатная группа, образуя фруктоза-1,6-дифосфат. Эта ступень, подобно первой, управляется переносом фосфата от АТФ и имеет отчетливо отрицательную величину $\Delta G^{o'} = -14,2$ кДж/моль.

На четвертой ступени гликолитического пути шестиуглеродный сахар фруктоза-1,6-дифосфат распадается на два триуглеродных соединения: дигидроксиацетон фосфат и глицеральдегид-3-фосфат; этот процесс катализируется ферментом альдолазой. Эта реакция дает большую положительную величину изменения свободной энергии Гиббса, которая делает ее очень несамопроизвольной в стандартных условиях:



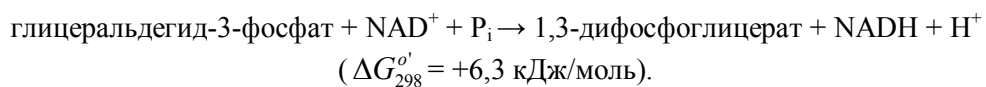
Но концентрации этих метаболитов в клетке в действительности намного меньше 1М, что обуславливает для этой реакции малую величину $Q \approx 10^{-4}$ и гораздо менее положительное значение $\Delta G^{o'}$. При 37°C каждый фактор 0,1 в величине Q снижает свободную энергию примерно на 6 кДж/моль ($RT \ln 0,1 = -5,9$ кДж/моль), так что эффективная величина изменения свободной энергии Гиббса в реальных метаболических условиях $\Delta G \approx 0$. Это прямое следствие того, что в реакции (4) число продуктов реакции больше числа реагирующих веществ – все при низких концентрациях. Принцип Ле Шателье говорит о том, что снижение общей концентрации в такой реакции будет благоприятным для образования продуктов реакции [2,4]. Даже если система в физиологических условиях отчетливо неравновесна, это дает направление, в котором идет самопроизвольный процесс в условиях низких концентраций.

Дигидроксиацетон фосфат находится в равновесии с глицеральдегид-3-фосфатом. Изменение свободной энергии реакции дает константу равновесия $K = 0,05$.

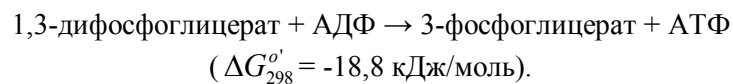


Тем не менее следующие реакции гликолитического пути настолько истощают запас глицеральдегид-3-фосфата, что в процессе гликолиза по существу весь дигидроксиацетон фосфат переходит в глицеральдегид-3-фосфат.

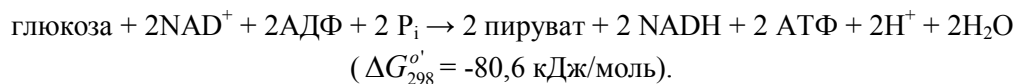
Следующая ступень обуславливает переход в самопроизвольное окисление и фосфорилирование глицеральдегид-3-фосфата в 1,3-дифосфоглицерат. Окисление протекает под действием биологического окислителя никотинамидаденин динуклеотида (NAD), и фосфат берется прямо из запаса «неорганического» фосфата P_i:



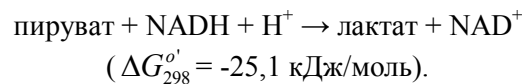
Хотя эта реакция имеет положительное стандартное изменение свободной энергии, процесс продолжается, т.к. следующая ступень гликолиза состоит в переносе одного из фосфатов 1,3-дифосфоглицерата на АДФ для производства АТФ и 3-фосфоглицерата. Эта реакция имеет существенно отрицательное изменение стандартной свободной энергии:



Оставшиеся три ступени на пути к пирувату включают две реакции изомеризации и конечную ступень, состоящую в переносе оставшегося фосфата на АДФ для образования АТФ; никаких новых процессов в этих стадиях не происходит. Полный процесс, при котором одна молекула глюкозы метаболизируется в пируват, можно суммировать реакцией:



В полном гликолитическом процессе образуется 2 моль АТФ и 2 моль физиологического восстановителя NADH. При этом значительная часть имеющихся химических потенциалов сохраняется как химическая энергия для использования в других биосинтетических реакциях и процессах, требующих энергетических затрат. Так при силовых упражнениях NADH служит для восстановления в мышечных клетках пирувата до лактата в соответствии с реакцией:



Таким образом, представленный термодинамический анализ метаболизма глюкозы показал, что в процессе окисления глюкозы выделяется огромное количество свободной энергии, которая расходуется на осуществление реакций, требующих ее затрат. Молекулы АТФ используются как источник энергии для преобразования простых молекул в более сложные составные части живой клетки. Молекула АТФ, выделяя свободную энергию, превращается в молекулу АДФ. Такие взаимные преобразования АТФ \rightleftharpoons АДФ в организме являются способом накопления энергии и ее высвобождения для осуществления необходимых реакций.

В заключение следует отметить, что энергетический подход может быть использован как самостоятельно, так и дополнять другие способы обоснования химизма метаболических процессов.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Марри, Д. Греннер, П. Мейсс, В. Родуэлл.* Биохимия человека. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993, т.1– 384с., т.2– 415с.
2. *Калибачук В.А., Грищенко Л.И., Галинская В.И., Гождинский С.М. и др.* Медицинская химия. – К.: Медицина, 2008, – 399 с.
3. *Мушкамбаров Н.Н., Кузнецов С.Л.* Молекулярная биология. М.: МИА, 2007, – 536 с.
4. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976, – 600 с.
5. *Джоунс М.* Термодинамика в биохимии. В кн.: Биохимическая термодинамика. – М.: Мир, 1982, с. 9– 24.
6. *Калоус В., Павличек З.* Биофизическая химия. – М.: Мир, 1985, – 446 с.
7. <http://www.chemport.ru/data/data10.shtml>. Электронный справочник: Термодинамические свойства некоторых органических веществ.
8. Термодинамические константы веществ. – М.: АН СССР. Вып. I-X, 1965-1981.
9. *Карапетьяну М.Х., Карапетьяну М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968, – 470 с.
10. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971, – 944 с.
11. *C.K. Mathews and K.E. Van Holde.* Biochemistry (Redwood City, Calif: Benjamin/Cummings) 1990, – 1129 p.

თერმოდინამიკური მიდგომის გამოყენება გლუკოზის მეტაბოლიზმის ანალიზისთვის
ირინე ბერძენიშვილი, მანანა სირაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

მოცემულია 25⁰C-სა pH=7-ის პირობებში გლუკოზის მეტაბოლიზმის თერმოდინამიკური შეფასება. პირუვატამდე გლუკოზის მეტაბოლური დაშლის რეაქციებისთვის გამოანგარიშებულია ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილებისა და წონასწორობის კონსტანტის მნიშვნელობები. გლუკოზის მეტაბოლიზმის დროს დადგენილია ადენოზინ ტრიფოსფატის (ატფ) წარმოქმნის უპირატესობა და თანმიმდევრობა. ატფ-ის მოლეკულები ენერჯის წყაროდ გამოიყენება. ყველა პროცესი კატალიზდება ფერმენტებით.

APPLICATION OF THE THERMODYNAMIC APPROACH TO THE ANALYSIS OF GLUCOSE
METABOLISM

Irine Berdzenishvili, Manana Siradze
Georgian Technical University

SUMMARY

Thermodynamic evaluation of glucose metabolism at 25⁰C and pH = 7 is given. For the reactions of metabolic breakdown of glucose to pyruvate Gibbs free energy changes and equilibrium constant were calculated. The sequence and the preference of adenosine triphosphate (ATP) synthesis during the breakdown of carbohydrates were estimated. ATP molecules store the released energy. All the processes are catalyzed by enzymes.

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пирцхалава, М.А.Дзагания

Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили; Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

Исследовано влияние полярности неподвижной жидкой фазы, температуры нагрева хроматографической колонки на её разрешающую способность на примере анализа смесей некоторых веществ, входящих в состав бензинов.

Развитие промышленности нефтехимического синтеза связано с поисками новых источников сырья, в качестве которого могут служить продукты вторичной переработки нефти, содержащие большое количество реакционноспособных ненасыщенных углеводородов. За последние годы возрос интерес к изучению состава индивидуальных углеводородов бензина. Однако, большинство публикаций, в основном, посвящены изучению состава прямогонных бензинов или бензинов вторичной переработки, не содержащих олефиновых углеводородов [1,2]. Вероятно, это объясняется не столько сложностью состава бензинов каталитического и термического крекингов, характеризующихся наличием большого числа различных изомерных структур, сколько серьёзными затруднениями, возникающими при идентификации многокомпонентных хроматограмм. Использование в нефтехимии газовых хроматографов, имеющих набор селективных детекторов, капиллярных и насадочных колонок различных типов, сделало возможным разделение любых, даже самых сложных по составу смесей. Тем не менее, прямое разделение таких сложных смесей, как бензины термического и каталитического крекинга, содержащие углеводороды почти всех известных классов, в том числе парафиновые, нафтеновые, олефиновые и ароматические различной химической структуры, практически невозможно [3].

Основной аналитической задачей в газовой хроматографии является разделение многокомпонентных смесей, причём возникающие при этом трудности возрастают с увеличением числа компонентов. Сложность хроматографической задачи определяется не только числом определяемых компонентов, но и числом «критических», трудноразделяемых пар соединений, характеризующихся близкими свойствами. Разделение каждой новой «критической» пары обычно представляет большую и самостоятельную задачу [5].

Разделение двух соединений в газовой хроматографии определяется селективностью сорбента, мерой которого можно считать относительное удерживание анализируемых соединений, и эффективностью колонки, мерой которой является число теоретических тарелок. Разделение соединений улучшается при использовании колонок большей эффективности, т.е. при увеличении числа теоретических тарелок и при увеличении селективности используемого сорбента. Использование обоих методов для решения проблемы разделения является оправданным и необходимым. Более простым и изящным методом является подбор селективного сорбента для разделения, поскольку даже небольшое улучшение селективности сорбента позволяет в случае трудноразделяемой пары соединений резко уменьшить необходимое для разделения число теоретических тарелок и перейти, таким образом, от применения капиллярных колонок к использованию более простых и надёжных насадочных колонок. Использование селективных сорбентов позволяет улучшить разделение и уменьшить продолжительность анализа. Эффективность хроматографической колонки обычно определяется её типом. На практике наибольшее распространение получили насадочные колонки. Более широкое их применение объясняется лучшей воспроизводимостью свойств насадочных колонок (особенно при использовании неподвижных жидких фаз), большей стабильностью в эксплуатации и возможностью использования более дешёвого детектора [6,7].

Цель настоящего исследования, заключалась в выявлении влияния полярности неподвижной жидкой фазы, температуры нагрева хроматографической колонки на её разрешающую способность на примере анализа градуировочных смесей веществ, входящих в состав бензинов.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили две неподвижные жидкие фазы (НЖФ) различной полярности: полярная фаза 1,2,3 трис(цианэтокси)пропан (полярность по Роршнайдеру – $P=99-100$) и неполярная фаза SE-30 (полярность по Роршнайдеру – $P=5-6$). С учётом требований к неподвижным фазам, связанным с возможностью достаточно высокой эффективности хроматографического разделения в данной работе была выбрана НЖФ 1,2,3трис(цианэтокси)пропан, которая в количестве 15% вес. наносилась на твёрдый носитель целит-545, зернением 50-60меш. Максимальная рабочая температура этой фазы – 180°C . Неподвижная жидкость хорошо растворима в хлороформе или ацетоне.

Разделительная способность колонки исследовалась на примере анализа градуировочной смеси состава: н-нонан, н-декан, бензол, толуол, этилбензол, м-ксилол, кумол, о-ксилол, мезитилен, псевдокумол, тетраметилбензол, т.е. веществ, входящих в состав бензинов. Анализ проводился в изотермическом режиме.

Исследования проводились на хроматографе «Хром-4» (Чехия), с пламенно-ионизационным детектором, газом-носителем служил гелий. Эксперимент проводился при различных скоростях газ-носителя и температуры хроматографической колонки, использовались насадочные колонки различной длины. В итоге были подобраны оптимальные условия разделения.

Исследование эффективности приготовленных насадочных колонок показали, что наилучшее разделение веществ, входящих в состав бензинов было получено на колонках длиной 3,5м и 4,7м, заполненных сорбентом 15% вес. НЖФ 1,2,3трис(цианэтокси)пропан на твёрдом носителе целит-545. Нагрев хроматографической колонки - 100°C , нагрев испарителя - 230°C , расход газа-носителя составлял 30мл/мин в обоих случаях.

Эффективность колонки тем выше, чем острее зоны хроматографируемых соединений (чем уже пики на хроматограмме). Количественной характеристикой этого параметра служит число теоретических тарелок, которое определяется по формуле [8]:

$$N = 5.54 \left(\frac{l'_R}{a_{0,5}} \right)^2$$

где N-число теоретических тарелок; l'_R - исправленное расстояние удерживания; $a_{0,5}$ -ширина пика на половине его высоты.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты сведены в таблицу 1. В таблице 1 приведено число теоретических тарелок, рассчитанное для используемых хроматографических колонок, а также величины высот эквивалентных теоретической тарелки (H).

$$H = \frac{L}{N}$$

где L-длина хроматографической колонки.

Таблица 1. Зависимость числа теоретических тарелок (N) и высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H, мм) для отдельных соединений от длины хроматографической колонки.

Сорбат	Длина хроматографической колонки, м			
	3,5м		4,7м	
	N	H	N	H
н-нонан	1086	3.23	2186	2.15
н-декан	1138	3.07	2246	2.09
бензол	1165	3.01	2539	1.85
толуол	1199	2.92	2601	1.80
этилбензол	1214	2.88	2697	1.74
м-ксилол	1664	2.10	3600	1.31
кумол	1675	2.09	3931	1.19
о-ксилол	1795	1.95	4059	1.16
мезитилен	2216	1.58	4281	1.09
псевдокумол	2223	1.54	4602	1.02
тетраметилбензол	936	3.73	1891	2.48

Из данных, приведённых в таблице 1, видно, что увеличение длины хроматографической колонки приводит к увеличению числа теоретических тарелок по каждому компоненту, в среднем в 2.22 раза, что способствует более полному разделению многокомпонентной смеси.

На колонке длиной 4.7м получены наиболее симметричные, узкие пики на хроматограмме и более полное разделение, особенно пиков № 5,6,7 (рис.1 и рис.2), хотя надо отметить, что продолжительность анализа увеличилась в 1.82 раза.

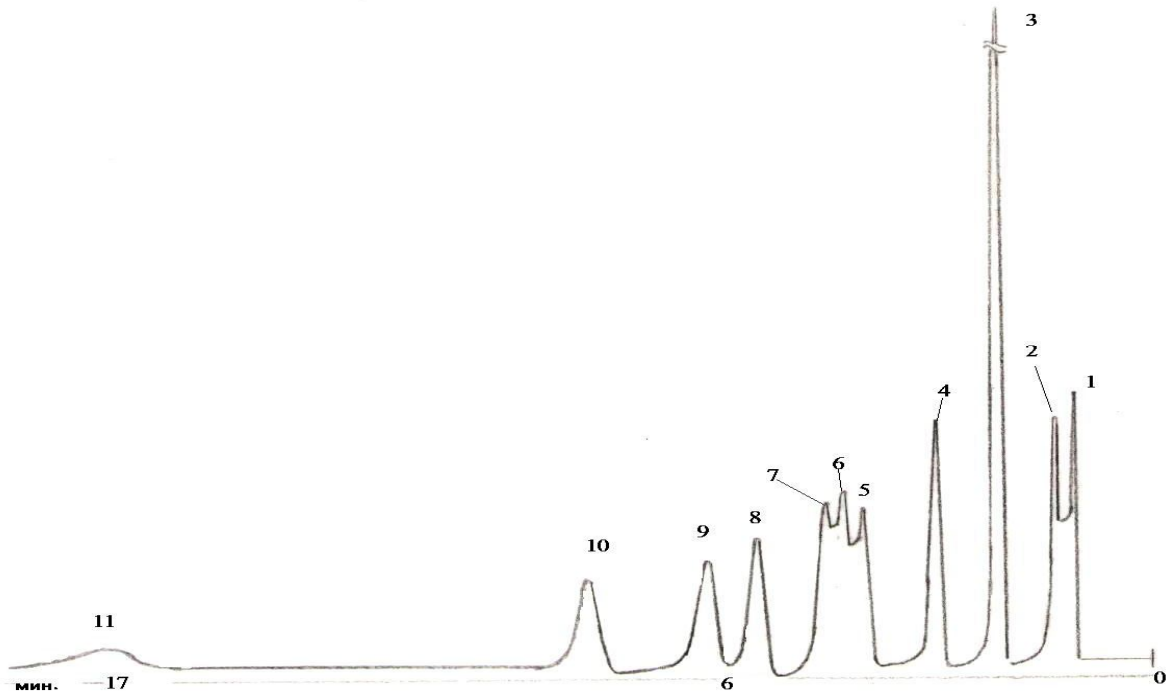


Рис.1. Хроматограмма разделения градуировочной смеси на хроматографической колонки длиной 3.5м. 1-н-нонан; 2-н-декан; 3-бензол; 4-толуол; 5-этилбензол; 6-м-ксилол; 7-кумол; 8-о-ксилол; 9-мезитилен; 10-псевдокумол; 11-тетраметилбензол.

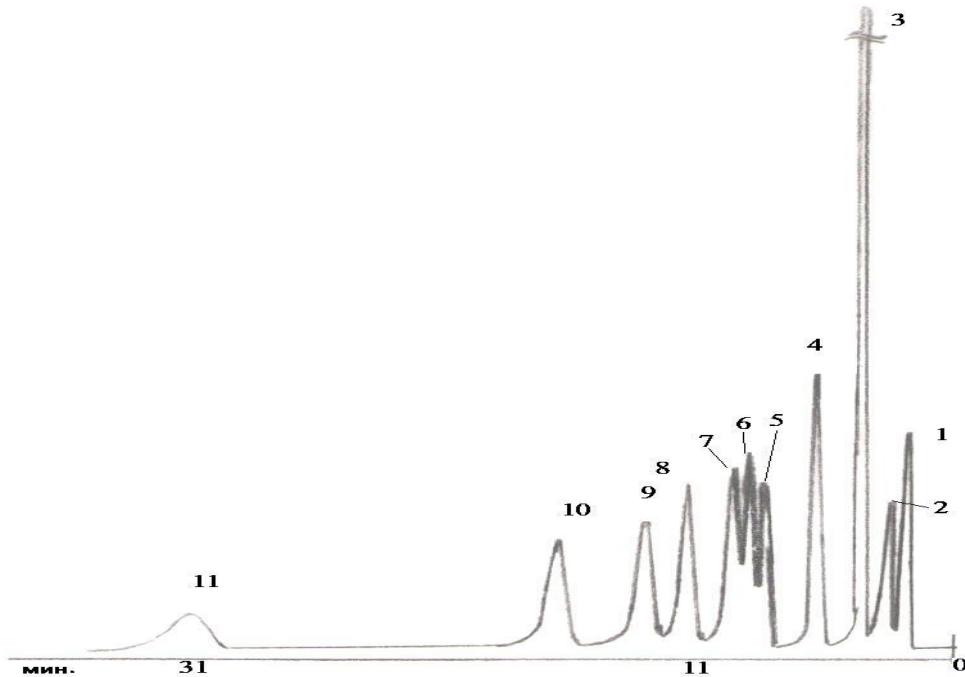


Рис.2. Хроматограмма разделения градуировочной смеси на хроматографической колонки длиной 4.7м. 1-н-нонан; 2-н-декан; 3-бензол; 4-толуол; 5-этилбензол; 6-м-ксилол; 7-кумол; 8-о-ксилол; 9-мезитилен; 10-псевдокумол; 11-тетраметилбензол.

Таким образом, на исследованной колонке можно с успехом анализировать смеси некоторых веществ, входящих в состав бензинов.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *А.А. Гуреев, Ю.М. Жаров, Е.В. Смидович*, Производство высокооктановых бензинов. Москва, Химия, 1981, 211с.
2. *С.Н. Онойченко, В.Е. Емельянов, И.В. Крылов*, Современные и перспективные автомобильные бензины// Химия и технология топлив и масел, 2003, №6, с.3-6.
3. *Ф.А. Чмиленко, Л.П. Сидорова, Н.П. Минаева, А.Н. Сандомирский*, Хроматографический контроль состава синтетического жидкого топлива// Экология та ноосферология, 2009, т.20, №1-2, с.59-61.
4. *К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др.*, Аналитическая хроматография. Москва, 1993.
5. *С.В. Егызарьянц*, Хроматографические методы анализа нефтепродуктов// Вестник Моск. Ун-та., сер.хим., 2009, т.50, №2, с.75-99.
6. *Р. Блундел, С. Гриффитс, Р. Вилсон* // Газовая хроматография. Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. Москва, 1964, с.461.
7. *М.С. Вигдергауз*, Расчёты в газовой хроматографии. Москва, Химия, 1978, 248с.

ზოგიერთი ნავთობპროდუქტის ანალიზი აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით

თეიმურაზ კორძახია, ლუბა ეპრიკაშვილი, მარინე ზაუტაშვილი, ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

ჩატარებულია ბენზინების შემადგენლობაში შემავალი ზოგიერთი ნივთიერების ნარევის ანალიზი. შესწავლილია უძრავი თხევადი ფაზის პოლარობისა და ტემპერატურის გავლენა ქრომატოგრაფიული სვეტის დაყოფის უნარზე.

ANALYSIS OF SOME OIL PRODUCTS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC METHOD

Teimuraz Kordzakhia, Luba Eprikashvili, Marine Zautashvili, Nino Pirtskhalava, Maia Dzaganian

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

SUMMARY

Analysis of some compounds contained in the composition of oil has been carried out. Influence of the polarity and temperature of the stationary liquid phase on the resolution of the chromatographic column has been studied.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ НАНОСЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили*, М.И.Енукашвили*, З.Г.Ахвледiani***, Л.П.Бычкова*,
М.А.Дзаганя*

Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку, Азербайджан

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

**Институт физики им. Э. Андроникашвили, Тбилиси, Грузия

В настоящей работе изучаются спектры оптического пропускания нанослоев селенида свинца с целью исследования влияния толщины слоев на поглощение свободными носителями, напряжения на показатель преломления, непараболичности зон при высокой концентрации носителей заряда на край поглощения. Впервые проведен анализ спектров оптического пропускания нанослоев селенида свинца при последовательном приближении.

В последнее время большой интерес вызывают изменения физических свойств нанослоев селенида свинца, вызванные несоответствием параметров решетки слоя и подложки *KCl*. Этот интерес связан с возможностью создания диэлектрического состояния и повышения удельного сопротивления в этих эпитаксиальных нанослоях, что позволяет эффективно использовать их для создания ИК фотоприемников. Исследование спектров пропускания этих слоев позволяет определять ширину запрещенной зоны в напряженных нанослоях *PbSe*. В этой работе путем последовательных приближений анализируется влияние деформации на показатель преломления, толщины слоев на поглощение свободными носителями, а также непараболичности зон, связанной с высокой концентрацией носителей, на край поглощения. Методом последовательных приближений с использованием расчетных и экспериментальных данных получены значения ширины запрещенной зоны.

Эпитаксиальные слои *PbSe* на подложке *KCl* получались методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Температура источника *PbSe* составляла 450-510⁰С, подложки *KCl* - 240-300⁰С, скорость роста была в пределах 1-5 нм/с.

Инфракрасные спектры пропускания регистрировались на двухлучевом призмочно-дифракционном спектрофотометре «Specord – 75IR» (Цейсс, Йена) в диапазоне волновых чисел 4000-2000 см⁻¹ (соответственно интервале длин волн 2,5-5 мкм). Разрешающая сила прибора при 4000 см⁻¹ равна 5 см⁻¹, при 3200 см⁻¹ – 2 см⁻¹, при 2500 см⁻¹ – 1 см⁻¹ и меньше. Погрешность в определении волновых чисел для диапазона 4000-2000 см⁻¹ составляет ± 2 см⁻¹, для диапазона 2000-400 см⁻¹ - ± 1 см⁻¹. Пробные образцы твердых веществ должны иметь постоянные толщины и достаточно большие поперечные размеры, чтобы полностью перекрывать сечение пучка в кюветном отсеке. При малых размерах исследуемого образца в оба конца кристаллодержателя устанавливались маски из черной бумаги, размер которых соответствовал размеру окна, позволяющего проводить измерения небольших образцов.

В работе анализируется спектр пропускания селенида свинца на примере слоя СЛ-374 с толщиной 70 нм. Гетероструктура *PbSe/KCl* рассматривается как резонатор Фабри-Перо и можно выразить коэффициент пропускания по мощности *T* через коэффициенты отражения *r_{1,2}* по формуле:

$$T = \frac{(1 - r_1^2)(1 - r_2^2) \exp(2\beta_i d)}{[(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \beta d]} \quad (1)$$

Здесь *r₁*, *r₂* - коэффициенты отражения по амплитуде: на границе слоя *PbSe* с воздухом (*r₁*) и подложкой *KCl* (*r₂*); а *N_{PbSe}* - показатель преломления слоя *PbSe*, *N_ε*=1 – показатель преломления воздуха, *N_{KCl}* - показатель преломления подложки *KCl*, и *r₁*, *r₂* и *R* вычисляются по формулам :

$$r_1 = \frac{N_{PbSe} - N_{\epsilon}}{N_{PbSe} + N_{\epsilon}} \quad r_2 = \frac{N_{PbSe} - N_{KCl}}{N_{PbSe} + N_{KCl}} \quad R = r_1, r_2 \exp(\beta_i d) \quad \beta_i = -\alpha / 2 \quad (2)$$

Затем на основе равенства (1) было составлено уравнение, позволяющее выразить коэффициент поглощения *α* через *T* [1]. Обозначив *y*=*exp(2β_id)*=*exp(-αd)*, решаем квадратное уравнение относительно переменной *y*:

$$T(r_1 r_2)^2 y^2 - \left((1-r_1^2)(1-r_2^2) + 2Tr_1 r_2 - 4Tr_1 r_2 \sin^2 \frac{2\pi n d}{\lambda} \right) y + T = 0 \quad (3)$$

В результате по точкам экспериментально измеренного спектра пропускания (в диапазоне от 248 мэВ до 496 мэВ), получаем зависимость коэффициента поглощения α от энергии квантов излучения $h\nu$. Поскольку $\alpha^2 \sim (h\nu - E_g)$, то экстраполяция зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ к нулю (спрямление) в принципе позволяет определить значение ширины запрещенной зоны эпитаксиального слоя.

Однако, в связи с высокими концентрациями носителей заряда выращенных слоев ($\approx 10^{19} \text{см}^{-3}$) велико поглощение на свободных носителях, и край собственного поглощения изменяется, а также проявляется непараболичность зон в зависимости эффективной массы от энергии кванта падающего излучения $h\nu$ [2]. Для оценки края собственного поглощения в чистых – невырожденных полупроводниках с низкой концентрацией носителей заряда во-первых, определялось поглощение на свободных носителях $\alpha_{\text{св.н.}}$ [3]:

$$\alpha_{\text{св.н.}} = \frac{e}{\pi c^3 N \mu m^2} n \lambda^2 \quad (4)$$

и разность $\alpha^* = \alpha - \alpha_{\text{св.н.}}$, а точнее ее квадрат.

В формуле (4) $m=0,08m_0$ - эффективная масса носителей заряда, где m_0 -масса электрона; μ - подвижность носителей заряда, приблизительно равная $3,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (что также приводит к возрастанию $\alpha_{\text{св.н.}}$ для слоя толщиной 70 нм); $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ - концентрация носителей заряда.

Во-вторых, в условиях вырождения электроны заполняют зону проводимости до уровня ниже уровня Ферми, и электронные переходы между краями зон становятся невозможными, что вызывает смещение края собственного поглощения в коротковолновую часть спектра. Поэтому для перехода к определению ширины запрещенной зоны между экстремумами зон E_g - в чистых образцах - вводится поправочный коэффициент, обратный фактору γ , то есть значение α^* умножалось на $1/\gamma$ [4]:

$$\alpha' = \alpha^* \cdot \left(\frac{1}{\gamma} \right) \quad (8)$$

Здесь

$$\gamma = \left\{ 1 + \exp \frac{(1 + m_n / m_p) E_F - (h\nu - E_g)}{(1 + m_n / m_p) kT} \right\}^{-1}, \quad (9)$$

где $m_n / m_p = 1,5$ (при высоких концентрациях электронов их эффективная масса возрастает, а эффективная масса дырок принимается равной ее значению у края (экстремума) зоны. Причем, с учетом

непараболичности зон $(\alpha - \alpha_{\text{св.н.}})^2 \sim \left(\frac{2h\nu}{E_g} - 1 \right)$ и для определения края поглощения E'_g спрямлению

подлежит зависимость $\frac{(\alpha - \alpha_{\text{св.н.}})^2}{\varphi} = \frac{(\alpha^*)^2}{\varphi} = f(h\nu)$, где $\varphi = \frac{2h\nu}{E_g} - 1$. Ширина запрещенной зоны,

предварительно рассчитанная по деформации, равна $E_g = 366 \text{ мэВ}$ [5]; положение уровня Ферми при $T = 300\text{K}$, $E_F = 5 \text{ мэВ}$, экстраполировалось по работе [6]. По спрямлению графической зависимости $(\alpha')^2 = f(h\nu)$ определялось значение E_g в первом приближении. Если не принимать во внимание зависимость показателя преломления от ширины запрещенной зоны, изменяющейся в связи с наличием упругих напряжений в эпитаксиальных слоях, то, как следует из рис. 1(а), ширина запрещенной зоны, полученная по этому алгоритму, составляет $E_g = 443 \text{ мэВ}$, а край поглощения - $E'_g = 446 \text{ мэВ}$.

На следующем этапе учитывалось изменение показателя преломления N при увеличении ширины запрещенной зоны. По оценкам, в широком диапазоне энергий $\frac{dN}{dE}$ определяется из соотношения: на 100

мэВ ширины запрещенной зоны приходится $\Delta N = -0,7$. Так как в расчет первого приближения было заложено значение $E_g = 366 \text{ мэВ}$, то получается, что с учетом упругих напряжений, $N = N(\text{PbSe}) - 0,007(366 - 286) = N(\text{PbSe}) - 0,56$. Зависимость $(\alpha')^2 = f(h\nu)$, построенная аналогичным вышеприведенному образом, для такого изменения показателя преломления представлена на рис. 1(б) и

приводит к значению ширины запрещенной зоны $E_g = 360$ мэВ - меньшему, чем предварительно рассчитанное - 366 мэВ и значению края поглощения E'_g , равному 398 мэВ.

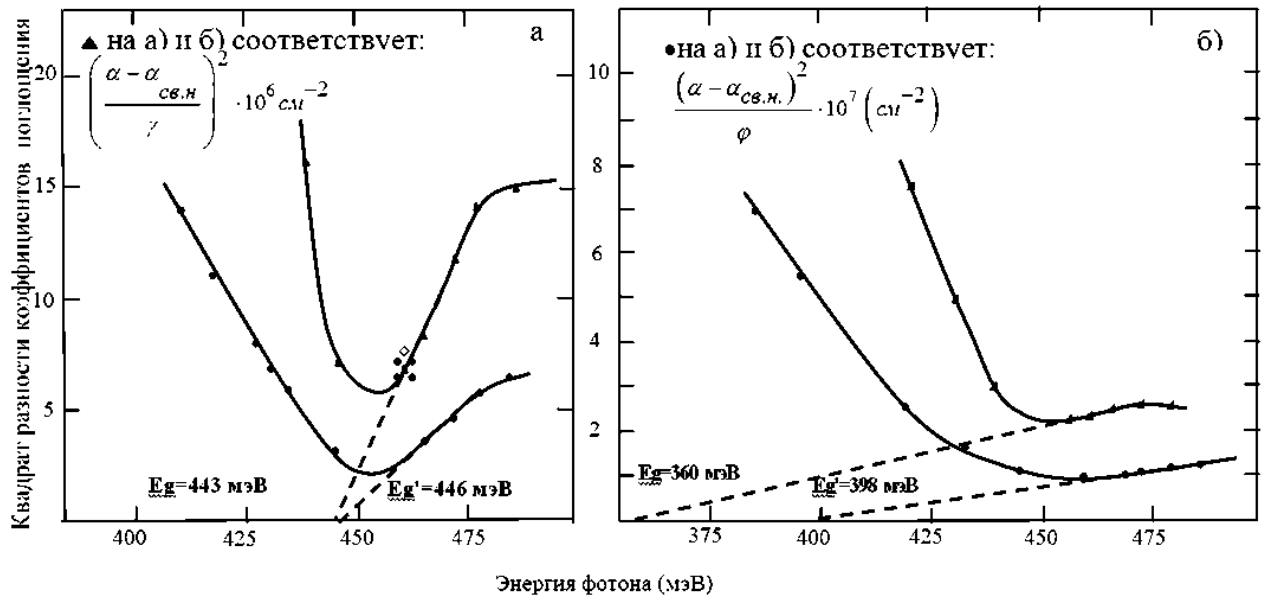


Рис. 1. Зависимость квадратов коэффициентов поглощения от энергии фотонов для определения ширины запрещенной зоны E_g и края поглощения E'_g при предварительном значении $E_g = 366$ мэВ; $\alpha \sim \lambda^2$; а) $N = N(PbSe)$; б) $N = N(PbSe) - 0,56$.

Чтобы объяснить это несоответствие, нами было принято во внимание, что при комнатной температуре даже при высоких концентрациях носителей велико рассеяние на акустических фоновых, поэтому в дальнейших расчетах в формуле (4) с учетом разных механизмов рассеяния был изменен показатель степени p в зависимости от длины волны λ^p , а именно, $p = 1,7$:

$$\alpha_{св.н.} \sim \lambda^{1,7} / N \tag{4.1}$$

В таблице 1 представлены типичные данные, используемые при обработке спектров пропускания для случая $N = N(PbSe)$.

Результаты проделанных расчетов с учетом того, что $\alpha_{св.н.} \sim \lambda^{1,7}$, при остальных неизменных параметрах для обоих случаев: а) $N = N(PbSe)$ и б) $N = N(PbSe) - 0,56$ отображены на рис. 2(а, б).

Полученные значения ширины запрещенной зоны E_g и краев поглощения E'_g составляют в случае а) $E_g = 455$ мэВ, $E'_g = 459$ мэВ; в случае б) $E_g = 381$ мэВ, $E'_g = 408$ мэВ.

В связи с тем, что полученное при анализе спектров пропускания значение $E_g = 381$ мэВ оказалось отличающимся от расчетного $E_g = 366$ мэВ, то в последующем приближении при расчете γ и ΔN подставлялось значение ширины запрещенной зоны, равное 381 мэВ; при этом

$$N = N(PbSe) - 0,007(381 - 286) \approx N(PbSe) - 0,67.$$

Результаты расчетов по новому приближению для обоих вышеуказанных случаев: а) $N = N(PbSe)$ и б) $N = N(PbSe) - 0,67$ представлены на рис. 3(а, б). Как следует из этих рисунков, для случая а) получаем $E_g = 455$ мэВ, $E'_g = 460$ мэВ; для случая б) - $E_g = 387$ мэВ, $E'_g = 409$ мэВ, что вполне согласуется с заложенным в расчет значением ширины запрещенной зоны.

Все исходные данные по показателям преломления и коэффициентам отражения, используемые на различных этапах анализа, собраны в таблице 2.

Таблица 1. Типичные данные по обработке спектров пропускания при $N = N(\text{PbSe})$; $E_g = 366$ мэВ;

$$\alpha_{\text{св.л.}} \sim \lambda^{1,7}.$$

№	λ , мкм	N(PbSe)	Тэкс	α , см^{-1}	$\alpha_{\text{св. нос.}}$, см^{-1}	$(\alpha^*)^2/\varphi$	$1/\gamma$	$(\alpha')^2 =$ $=(\alpha^*(1/\gamma))^2$	$h\nu$, мэВ
1	5,000	4,150	0,267	109295	109294	3,81E+00	8,504	9,80E+01	248
2	4,762	4,225	0,264	107465	98809	1,77E+08	7,196	3,88E+09	260
3	4,545	4,415	0,262	101463	87367	4,05E+08	6,116	7,43E+09	273
4	4,348	4,600	0,260	94980	77750	5,32E+08	5,225	8,10E+09	285
5	4,167	4,720	0,257	90526	70485	6,41E+08	4,488	8,09E+09	298
6	4,000	4,800	0,253	87578	64663	7,57E+08	3,880	7,91E+09	310
7	3,700	4,950	0,246	80570	54920	7,91E+08	2,954	5,74E+09	335
8	3,571	5,020	0,241	77708	50994	7,95E+08	2,622	4,90E+09	347
9	3,397	5,100	0,239	71024	46105	6,24E+08	2,232	3,09E+09	365
10	3,226	5,200	0,237	61987	41407	3,85E+08	1,913	1,55E+09	384
11	3,125	5,250	0,234	57538	38858	2,99E+08	1,754	1,07E+09	397
12	2,941	5,300	0,239	43263	34722	5,60E+07	1,514	1,67E+08	422
13	2,857	5,320	0,238	38351	32928	2,14E+07	1,424	5,97E+07	434
14	2,778	5,320	0,240	32512	31388	8,77E+05	1,350	2,30E+06	446
15	2,703	5,360	0,232	31013	29736	1,08E+06	1,289	2,71E+06	459
16	2,667	5,368	0,228	31401	29022	3,67E+06	1,263	9,02E+06	465
17	2,632	5,376	0,224	31895	28334	8,05E+06	1,239	1,95E+07	471
18	2,597	5,384	0,220	32505	27670	1,45E+07	1,217	3,46E+07	477
19	2,564	5,392	0,217	32317	27029	1,70E+07	1,197	4,01E+07	484
20	2,500	5,400	0,212	31927	25852	2,16E+07	1,163	4,99E+07	496

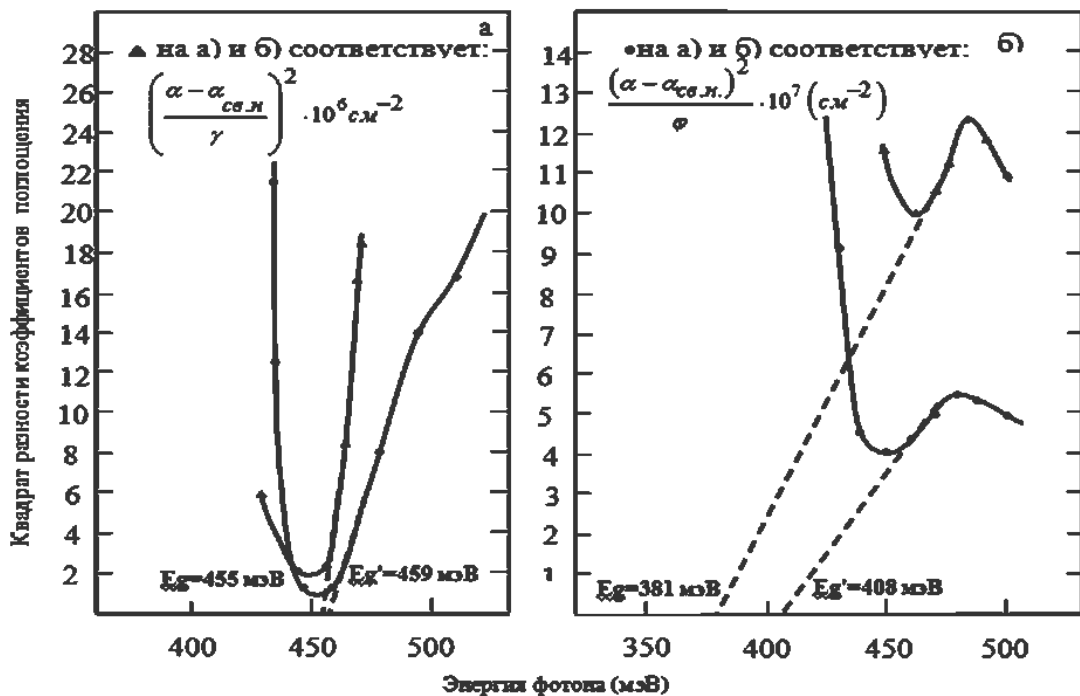


Рис. 2. Зависимость квадратов коэффициентов поглощения от энергии фотонов для определения ширины запрещенной зоны E_g и края поглощения E_g' при предварительном значении

$E_g = 366$ мэВ; $\alpha \sim \lambda^{1,7}$; а) $N = N(\text{PbSe})$; б) $N = N(\text{PbSe})-0,56$.

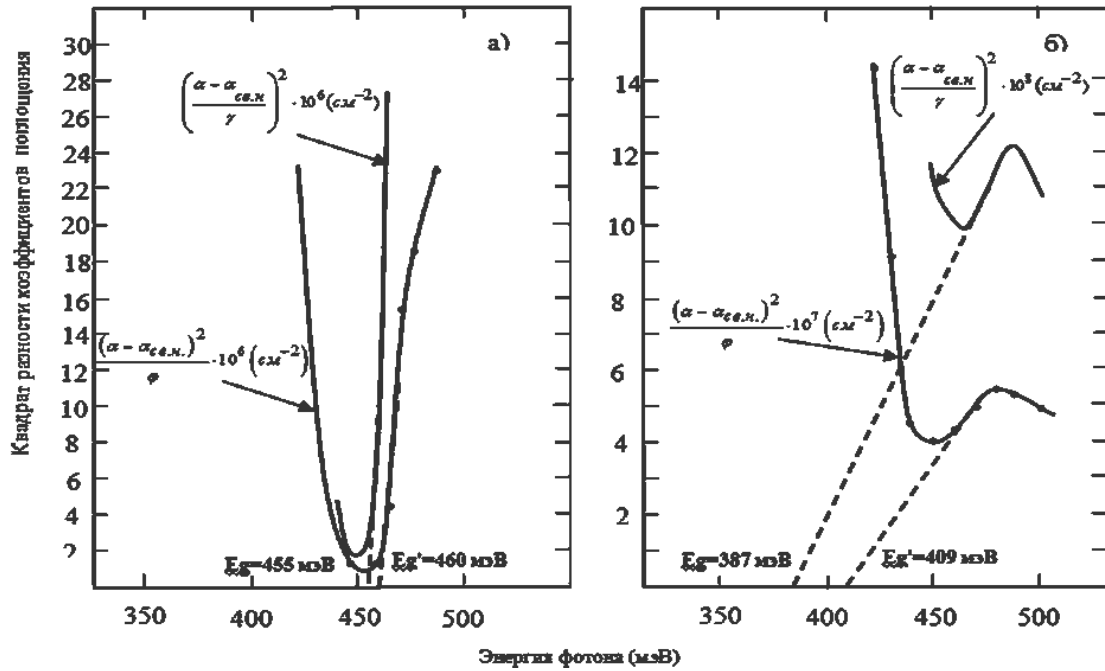


Рис. 3. Зависимость квадратов коэффициентов поглощения от энергии фотонов для определения ширины запрещенной зоны E_g и края поглощения E'_g при предварительном значении $E_g = 381$ мэВ; $\alpha \sim \lambda^{1,7}$; а) $N = N(PbSe)$; б) $N = N(PbSe) \cdot 0,67$.

Таблица 2. Спектральные зависимости данных по показателям преломления N и коэффициентам отражения по амплитуде r_1 и r_2 , используемых в расчетах.

hv	N			r_1			r_2		
	N(PbSe)	N(PbSe)-0,56	N(PbSe)-0,67	N(PbSe)	N(PbSe)-0,56	N(PbSe)-0,67	N(PbSe)	N(PbSe)-0,56	N(PbSe)-0,67
248	4,150	3,590	3,480	0,612	0,564	0,554	0,477	0,419	0,406
260	4,225	3,665	3,555	0,617	0,571	0,561	0,484	0,427	0,415
273	4,415	3,855	3,745	0,631	0,588	0,579	0,500	0,448	0,436
285	4,600	4,040	3,930	0,643	0,603	0,594	0,515	0,466	0,455
298	4,720	4,160	4,050	0,650	0,612	0,604	0,525	0,477	0,467
310	4,800	4,240	4,130	0,655	0,618	0,610	0,531	0,485	0,475
335	4,950	4,390	4,280	0,664	0,629	0,621	0,541	0,498	0,488
347	5,020	4,460	4,350	0,668	0,634	0,626	0,546	0,504	0,494
365	5,100	4,540	4,430	0,672	0,639	0,632	0,552	0,510	0,501
384	5,200	4,640	4,530	0,677	0,645	0,638	0,558	0,518	0,509
397	5,250	4,690	4,580	0,680	0,649	0,642	0,562	0,522	0,513
422	5,300	4,740	4,630	0,683	0,652	0,645	0,565	0,526	0,517
434	5,320	4,760	4,650	0,684	0,653	0,646	0,566	0,527	0,519
446	5,320	4,760	4,650	0,684	0,653	0,646	0,566	0,527	0,518
459	5,360	4,800	4,690	0,686	0,655	0,649	0,568	0,530	0,522
465	5,368	4,808	4,698	0,686	0,656	0,649	0,569	0,531	0,522
471	5,376	4,816	4,706	0,686	0,656	0,649	0,569	0,531	0,523
477	5,384	4,824	4,714	0,687	0,657	0,650	0,570	0,532	0,523
484	5,392	4,832	4,722	0,687	0,657	0,650	0,570	0,532	0,524
496	5,400	4,840	4,730	0,688	0,658	0,651	0,571	0,533	0,525

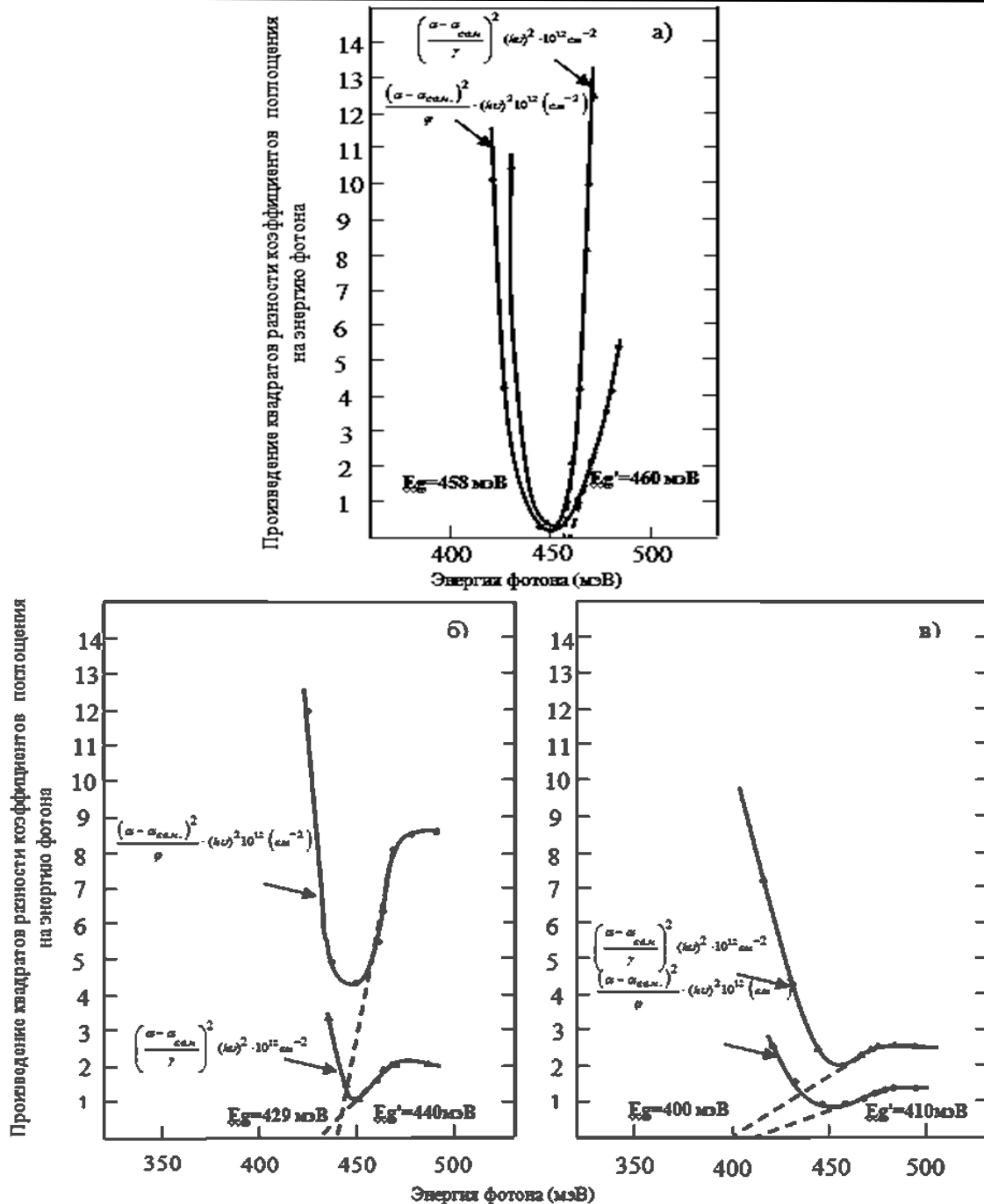


Рис. 4. Зависимость произведения квадратов разности коэффициентов поглощения на энергию фотонов для определения ширины запрещенной зоны E_g и края поглощения E'_g при спрямлении вида

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu), \text{ предварительное значение } E_g = 366 \text{ мэВ; } \alpha \sim \lambda^{1,7};$$

а) $N = N(\text{PbSe})$; б) $N = N(\text{PbSe}) - 0,4$; в) $N = N(\text{PbSe}) - 0,56$.

Предпринята также попытка анализа спектров пропускания путем спрямления $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. Результаты такого спрямления при показателе преломления $N = N(\text{PbSe})$ (рис.4а) достаточно близки к данным, полученным по спрямлению $(\alpha)^2 = f(h\nu)$ (рис.2а). По мере возрастания деформации, когда ΔN меняется, например, от 0,4 до 0,56, наблюдается изменение в ширине запрещенной зоны по сравнению со спрямлением $(\alpha)^2 = f(h\nu)$. В частности, в первом приближении для $\Delta N = 0,56$ ширина запрещенной зоны увеличивается на 20 мэВ (рис.4б,в).

Таким образом, изучение ширины запрещенной зоны селенида свинца E_g проведено по спектрам оптического пропускания путем последовательного приближения с использованием расчетных данных по деформациям и экспериментальных результатов по E_g при учете вырождения. При этом в случае

классического выражения Друде для затухания электронов – поглощение на свободных носителях (показатель p в степени λ^p равен 2) часто приводит к отрицательным значениям $\alpha - \alpha_{св.н.}$. Поэтому пришлось перейти на значение $p=1,7$, так как, в целом, изменение p может являться наложением нескольких механизмов рассеяния. Первое приближение, когда подставляется расчетное значение E_g , дает путем спрямления его значение – 381 мэВ. При втором приближении в γ подставляется именно это значение E_g и в результате получается значение ширины запрещенной зоны, равное 387 мэВ. Наряду с изменением E_g в анализе учитывается, что с утоньшением слоев возрастает вклад деформации и в изменение показателя преломления – он заметно понижается и зависимость $(\alpha)^2 = f(h\nu)$ становится все более пологой при возрастании $h\nu$. Соответственно, рост E_g с утоньшением слоев происходит не очень быстро.

Возможно, в тонких слоях из-за возникновения неоднородных деформаций показатель преломления изменяется с деформацией слабее и, если вместо 0,56 (первое приближение) и 0,67 (второе приближение) показатель преломления уменьшается лишь на 0,4 (при соответствующих деформациях выявляется их анизотропия) то E_g может достигать 430 мэВ. Но это требует подтверждения дальнейшими экспериментами.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Л.П.Бычкова, В.П.Зломанов.* «Анализ спектров оптического пропускания эпитаксиальных слоев селенида свинца.» Ученые записки НАА Азербайджана, 2011, 13, 3, 3-12.
2. *Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов.* «Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Изд. «Наука», 1968, 383с.
3. *Л.П.Бычкова, О.И.Даварашвили, П.Г.Елисеев, М.И.Сагинури, Р.И.Чиковани, А.П.Шотов.* Анализ факторов, влияющих на пороговый генерации в инжекционном гетеролазере на основе $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Квантовая электроника, 1982, 9, 11, 2140-2150.
4. *Ю.В.Мальцев, Е.Д.Ненсберг, А.В.Петров, С.А.Семилетов, Ю.И.Уханов.* Электронные и оптические исследования PbS. ФТТ, 1966, 8, 7, 2154-2162.
5. *А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, L.P.Bychkova, M.A.Dzaganian.* Study on the Forbidden Gap Width of Strained Epitaxial Lead Selenide Layers by Optical Transmission. J. of Materials Science and Engineering, 2012, В 2 (2), 142-150.
6. *Кучеренко И.В., Шотов А.П.* Определение параметров зонной структуры в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ из измерений термоэдс в сильных магнитных полях. ФТП, 1978, 12, 9, 1807-1811.

ტყვია სელენიდის ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის სპექტრების თანმიმდევრული მიახლოებებითი ანალიზი

არიფ ფაშაევი, ომარ დავარაშვილი, მეგი ენუქაშვილი, ზაირა ახვლედიანი, ლარისა ბიჩკოვა, მაია ძაგანია
 აზერბაიჯანის ავიაციის ნაციონალური აკადემია
 ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
 ე.ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
 რეზიუმე

ტყვია სელენიდის ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის სპექტრები გამოკვლეულია ფენების სისქის გავლენის დასადგენად დენის მატარებლების შთანთქმაზე, აგრეთვე დაბაბულობის – გარდატეხის კოეფიციენტზე და ზონების პარაბოლურობასთან გადახრის – შთანთქმის ხასიათაზე დენის გამტართა მაღალი კონცენტრაციისას. პირველად არის ჩატარებული ოპტიკური ტრანსმისიის სპექტრების ანალიზი თანმიმდევრული მიახლოებებით.

SEQUENTIAL APPROXIMATIONS IN THE ANALYSIS OF THE SPECTRA OF OPTICAL TRANSMISSION OF LEAD SELENIDE NANOLAYERS

A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili*, M.I.Enukashvili*, Z.G.Akhvlediani***, L.P.Bychkova*, M.A.Dzaganian*

National Aviation Academy of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Iv. Javakhishvili Tbilisi State University Tbilisi, Georgia*

***E. Andronikashvili Institute of Physics, Tbilisi, Georgia*

SUMMARY

In this paper we study the spectra of the optical transmission of lead selenide nanolayers with the aim for their research on the dependence on the absorption on the free carriers from layer thickness, of refractive index - from strain, the absorption edge – from nonparabolicity of bands at high concentration of the current carriers. First analysis of the spectra of optical transmission of lead selenide nanolayers at sequential approach was carried out.

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАБОТЫ НАНОСЕНСОРА

Т.А.Марсагишвили, М.Н.Мачавариани, Г.Дж.Татишвили

*Тбилисский государственный университет им. И.Джავахишвили,
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе*

Представлена квантовая теория работы наносенсора, излучающего свет в процессе детектирования искомым частиц. Рабочий электрод представляет собой полупроводниковую подложку с нанесенными на ней слоями Ленгмюра-Блоджетта. Молекулы люминофора расположены в каждом слое Ленгмюра-Блоджетта и в процессе адсорбции искомым частиц на молекулы слоя Ленгмюра-Блоджетта излучают фотоны.

Описание слоев Ленгмюра-Блоджетта и электролита проведено с использованием температурных функций Грина операторов поляризации. Это позволяет учитывать эффекты частотной и пространственной дисперсии как слоев Ленгмюра-Блоджетта, так и раствора электролита.

Получены аналитические выражения для коэффициента экстинкции излучения света при адсорбции искомым частиц на рабочий электрод сенсора. Выражение для коэффициента экстинкции в общем виде включает ряд макроскопических параметров, характеризующих систему. Детальные расчеты этих параметров может быть проведен для конкретных моделей, в рамках которых можно учесть зависимость от потенциала электрода, характер затухания электронной плотности электрода вблизи границы раздела фаз, реорганизации раствора и колебательной подсистемы.

1. Введение.

В химии, медицине и экологии все большее применение находят наносенсоры. Наносенсоры дают ученым возможность избирательно идентифицировать очень низкие концентрации токсичных соединений в промышленной продукции, химических материалах, воздухе, воде, почве, биологических системах (например, в бактериях, клетках и вирусах) и т. д. Комбинируя специфические биологические маркеры (например красители) с методами оптического детектирования и высокопроизводительными компьютерными системами, можно создавать наносенсоры для поиска и дифференциации сложных соединений.

Большинство наносенсоров работает по принципу измерения взаимодействия изучаемого образца с неким реагентом с образованием нового продукта реакции. Эта реакция улавливается сенсором, который преобразует ее в электрический или оптический сигнал. Данный сигнал отображается или записывается с помощью компьютера.

Характеристики сенсора: малое время отклика; биологическая совместимость; сверхмалые (нано) размеры; сверхвысокая чувствительность; сверхвысокая точность; прочность [1-7]. В результате получаем низкую стоимость для большого количества разных тестов на одном исследуемом образце.

Достаточно привести лишь несколько примеров, насколько интенсивно развивается сегодня эта область.

Исследователи технологического центра Cidetec-ИК4 в Испании [1] разработали электрохимические датчики, которые, помимо других функций, способны определять возможные мутации в ДНК с большей скоростью, чем это было возможно до сих пор. Интересно, что исследования ДНК в рамках проекта проводились для установления эффективности и чувствительности новых датчиков. Можно ожидать, что уже в ближайшие несколько лет подобные наносенсоры можно будет применять для определения других типов молекул.

В 2004 г. в лаборатории Либера [2] был создан сенсор на основе нанопроводов, позволяющий детектировать даже единичную вирусную частицу. Связывание вируса со специфическим антителом, нанесенным на поверхность нанопровода, вызывает значимое изменение электрической проводимости. Исследовательская группа под руководством Ч. Либера спроектировала наносенсор, анализирующий способность различных молекул связываться с определенными белками, что является основной задачей скрининга потенциальных лекарств. Ученые исследовали ингибиторы белков, регулирующих клеточный рост, в частности иматиниб (с 2001 г. применяется для терапии хронического миелолейкоза). Исследования, изучающие биохимические процессы такого рода,

довольно трудоёмки, использование в этих целях наносенсоров значительно ускоряет и повышает чувствительность скрининга потенциальных лекарственных препаратов.

Работа наносенсора предполагает в процессе детектирования существенное перераспределение электронной плотности в системе, что и является причиной роста электропроводности или фотоизлучения. Перераспределение электронной плотности в системе часто бывает связано с процессом адсорбции искомой частицы на поверхность электрода наносенсора. Естественно, что процессы перераспределения электронной плотности и излучения одиночных фотонов в наносенсорах являются квантовыми и требуют соответствующего рассмотрения.

Ниже рассмотрим квантовую теоретическую модель процесса адсорбции частицы на поверхность электрода наносенсора, в результате чего происходит излучение фотона.

2. Гамильтониан системы.

Для корректного написания гамильтониана системы необходимо конкретизировать устройство наносенсора. Мы предполагаем, что рабочий электрод наносенсора представляет собой подложку из полупроводника, на который нанесено несколько слоев Ленгмюр-Блоджетта с фотолуминисцентными молекулами. Молекулы слоев Ленгмюр-Блоджетта расположены перпендикулярно поверхности электрода, они адсорбированы на поверхности полупроводника (или на уже адсорбированном слое Ленгмюр-Блоджетта) полярными «ножками», а к верхнему (отдаленному от поверхности полупроводника) концу молекул из исследуемой жидкости могут подходить различные частицы. Молекулы слоев Ленгмюр-Блоджетта подбираются таким образом, чтобы на них могли адсорбироваться исследуемые (искомые) частицы. В процессе адсорбции происходит существенное перераспределение электронной плотности системы, в результате чего и происходит излучение фотона.

Для упрощения математических выводов, рассмотрим сначала примесную многоатомную частицу в полярной среде.

Существование электростатического взаимодействия между примесью и средой вызывает поляризацию среды. В свою очередь поляризованная среда воздействует на примесную частицу и поляризует ее. Гамильтониан системы (среда плюс примесная частица) может быть представлен в виде [8, 9]:

$$H = H_m + H_p - \int \langle \vec{P}(\vec{r}) \rangle_0 \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r} - \int \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r}, \quad (1)$$

где H_m^s - Гамильтониан среды; H_p - Гамильтониан частицы; $\langle P(\vec{r}) \rangle_0$ - среднее значение поляризации среды, вызванное электрическим полем примесной частицы с напряженностью поля $E(\vec{r}, Q_0)$, (Q_0 - набор внутримолекулярных координат примеси). Переходя от Гамильтониана неполяризованной среды H_m^s к Гамильтониану поляризованной среды H_m , имеем

$$H = H_m + H_p - \frac{1}{2} \int \langle \vec{P}(\vec{r}) \rangle_0 \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r} - \int \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r}, \quad (2)$$

Где $\delta \vec{P}(\vec{r})$ - оператор флуктуации поляризации среды (отклонение поляризации от среднего значения поляризации).

Согласно флуктуационно-диссипационной теореме:

$$\langle P_i(\vec{r}, t) \rangle_0 = - \int d\vec{r}' \int dt' g_{P_i P_k}^R(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') E_k(\vec{r}', t'), \quad (3)$$

где g_{PP}^R это запаздывающая функция Грина операторов поляризации среды.

В общем виде частица может быть заряженной. Для напряженности электрического поля примесных частиц в дипольном приближении можно использовать выражение:

$$E_\alpha(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' g_{E_\alpha E_\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{i=1}^N \mu_\beta^i(\vec{R}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_i) + g_{E_\alpha \varphi}(\vec{r}', \vec{R}) \rho(\vec{R}). \quad (4)$$

Здесь $g_{E_\alpha E_\beta}$ and $g_{E_\alpha \varphi}$; это функции Грина операторов напряженности электрического поля и скалярного потенциала среды, они могут быть выражены через функцию Грина $g_{\varphi\varphi}$, которая может

быть легко определена из решения соответствующей электростатической задачи. μ^i - дипольный момент i -той связи частицы, R_i - радиус-вектор i -того диполя частицы, ρ , R – заряд частицы и радиус-вектор точки локализации заряда.

Для поляризуемой частицы значение μ^i отличается от соответствующего значения μ_0^i , для частицы в вакууме:

$$\mu_\alpha^i = \mu_{0\alpha}^i + \sum_{j=1}^N \alpha_{\alpha\beta}^i \{g_{E_\beta E_\gamma} \mu_\gamma^i + g_{E_\alpha \varphi} \rho\}, \quad (5)$$

где $\alpha_{\alpha\beta}^i$ - тензор поляризуемости i -той связи частицы. В качестве функций Грина можно использовать соответствующие решения электростатических задач модельных функций, которые дают возможность принять во внимание эффекты пространственной дисперсии среды. Далее, подставляя найденные значения μ_α^i в соотношение (4) мы определяем таким образом напряженность электрического поля системы $E(\vec{r}, R_i)$ и из (3) мы находим поляризацию среды $\langle P(\vec{r}) \rangle_0$.

Подставляя (3) в (2) мы перепишем Гамильтониан системы следующим образом:

$$H = H_m + H_p + \frac{1}{2} \int \vec{E}(\vec{r}, Q) g_{PP}^R(\vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\vec{r}, Q) d\vec{r} d\vec{r}' - \int \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q) d\vec{r}.$$

В этой формуле мы разлагаем напряженность электрического поля в ряд по Q^0 до линейных членов,

$$H = \delta F_0 + H_p + H_m - \int d\vec{r} \delta \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q). \quad (6)$$

Здесь H_p – Гамильтониан поляризованной сольватированной частицы,

$$H^p = H^{p0} + \sum_n d_n Q_n^0 + \sum_{nn'} h_{nn'} Q_n^0 Q_{n'}^0, \quad (7)$$

где

$$h_{nn'} = \frac{1}{2} \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} g_{PP}^R \frac{\partial E^0}{\partial Q_{n'}^0} \Big|_{Q_n^0=Q_{n'}^0},$$

$$d_n = \frac{1}{2} (E^0 g_{PP}^R \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} + \frac{\partial E^0}{\partial Q_n^0} g_{PP}^R E^0) \Big|_{Q_n^0=Q_{n'}^0}$$

В (6) δF_0 - свободная энергия сольватированной частицы, имеющая следующий вид:

$$\delta F_0 = \frac{1}{2} \int dt dt' \int d\vec{r} d\vec{r}' E_\alpha(\vec{r}, Q_0^0) g_{P_\alpha P_\beta}^R(\vec{r}, \vec{r}', t-t') E_\beta(\vec{r}', Q_0^0). \quad (8)$$

С помощью некоторого преобразования координат (сдвига и поворота) гамильтониан H_p может быть приведен к квадратичной форме с частотами ω_s и координатами Q_s .

$$H_p = \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \left[(Q_s - Q_{s0})^2 - \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} \right] + J, \quad (9)$$

где Q_{s0} – равновесное значение координаты Q_s , J – минимальная энергия частицы.

Очевидно, что воздействие со стороны сольватированной поляризованной частицы на среду приводит к дополнительной поляризации среды. Поэтому необходимо использовать электростатические характеристики поляризованной частицы (7) и для напряженности поля ввести $E(Q)$ вместо $E(Q_0)$.

В формуле (6) мы разлагаем напряженность электрического поля E в ряд по $Q - Q_0$ до линейного члена. В результате получим:

$$H = \delta F_0 + H_m + H_p + H_{\text{int}}^{(1)} + H_{\text{int}}^{(2)}, \quad (10)$$

где

$$H_{\text{int}}^{(1)} = -\int \delta \vec{P} \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r} \quad (11)$$

взаимодействие флуктуаций поляризации среды со статическим полем примеси, а

$$H_{\text{int}}^{(2)} = -\sum_s \int d\vec{r} \delta \vec{P}(\vec{r}) \delta Q_s \vec{V}_s(\vec{r}); \quad \vec{V}_s(\vec{r}) = \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, Q)}{\partial Q_s} \Big|_{Q_s=Q_{s0}}, \quad (12)$$

взаимодействие флуктуаций поляризации среды с внутримолекулярными колебаниями примеси.

$$\delta F_0 = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' E_\alpha^0(\vec{r}) g_{P_\alpha P_\beta}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) E_\beta^0(\vec{r}'). \quad (13)$$

Для оценок величины этой энергии иногда достаточно применение упрощенной модели. Для модели гомогенной локальной изотропной среды, для которой

$$g_{P_\alpha P_\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) = -\frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (14)$$

свободная энергия δF_0 принимает форму:

$$\delta F_0 = -\frac{C}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \int d\vec{r} (\vec{E}^0(\vec{r}))^2 \quad (15)$$

Здесь ε – статическое значение диэлектрической проницаемости. Для сферически симметричных частиц с зарядом z , формула (15) приводит к энергии сольватации Борна.

Если частица не заряжена, но имеет равновесный дипольный момент, то для модели сферически симметричных частиц получим:

$$\delta F_0 = -\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{\mu^2}{3r_0^3} \quad (16)$$

где r_0 – радиус частицы.

При адсорбции частицы на слое Л-Б происходит изменение колебательной подсистемы, меняется как число степеней свободы, так и частоты внутримолекулярных колебаний частицы.

ФГ операторов нормальных координат внутримолекулярных колебаний примесной частицы может быть определена из системы уравнений

$$G_{Q_s Q_s'}(\omega_n) = G_{Q_s Q_s'}^0(\omega_n) + G_{Q_s Q_s'}^0(\omega_n) U_{ss'}(\omega_n) G_{Q_s Q_s'}^0(\omega_n) \quad (17)$$

где $G_{Q_s Q_s'}^0(\omega_n)$ – ФГ сольватированной примесной частицы при отсутствии взаимодействия со средой, $U_{ss'}(\omega_n)$ – перенормированное взаимодействие внутримолекулярных колебаний частицы через среду:

$$U_{ss'}(\omega_n) = \int d\vec{r} d\vec{r}' V_{is}(\vec{r}) g_{PP}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_n) V_{ks}(\vec{r}'), \quad (18)$$

Очевидно, что частотный спектр примеси во многом будет определяться частотным спектром перенормированного взаимодействия, а значит – частотным спектром ФГ операторов флуктуаций поляризации среды g_{PP}^R .

Для конденсированной среды будем применять приближение факторизации, при котором ФГ $g_{PP}^{R0}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ можно представить в виде

$$g_{PP}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = f(\omega) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}') \quad (19)$$

В этом случае перенормированное взаимодействие примет вид:

$$U_{ss'}(\omega_n) = f(\omega_n) A_{ss'} \quad (20)$$

Здесь параметр $A_{ss'}$ равен:

$$A_{ss'} = \int d\vec{r} d\vec{r}' V_{is}(\vec{r}) g_{ik}(\vec{r}, \vec{r}') V_{ks'}(\vec{r}')$$

и, таким образом, зависит от формы частицы, от производных дипольного момента частицы по нормальным координатам внутримолекулярных колебаний примеси, от эффектов пространственной дисперсии конденсированной среды через зависимость функции Грина операторов флуктуации поляризации среды от пространственных координат. Эти зависимости могут быть представлены через различные модельные функции («затухающие», «затухающие с осцилляцией» и т.д.).

Для расчетов частотного спектра частицы в среде можно использовать полюсную аппроксимацию [10] (которая содержит Дебаевскую и резонансную функции) для функции Грина операторов флуктуаций поляризации среды. В этом случае,

$$U(\omega_n) = \sum_{i=1}^m \frac{u_i}{|\omega_i - \omega_n|}, \quad \omega_n = 2\pi n kT, n = 0, \pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots \quad (21)$$

где u_i – экспериментальные константы, а m – количество полюсов функции Грина.

Уравнение для определения частотного спектра частицы будет иметь вид

$$1 - \sum_{i=1}^m \frac{u_i \omega_s}{(\omega_n^2 + \omega_s^2)(\omega_i - \omega_n)} = \frac{\left[\left(\frac{\omega_s}{2\pi kT} \right)^2 + n^2 \right] \prod_{i=1}^m \left(\frac{\omega_i}{2\pi kT} - n \right) - \sum_{i=1}^m \frac{u_i \omega_s}{(2\pi kT)^2} \prod_{i=1}^m \left(\frac{\omega_i}{2\pi kT} - n \right)}{\left[\left(\frac{\omega_s}{2\pi kT} \right)^2 + n^2 \right] \prod_{i=1}^m \left(\frac{u_i}{2\pi kT} - n \right)}. \quad (22)$$

Предлагаемая модель позволяет описывать большинство спектров поглощения среды. Следует также учесть, что при выборе параметров полюсов следует оставлять из полного спектра поглощения в основном те из них, чья частота достаточно близка к какой-либо частоте внутримолекулярного колебания.

Система уравнений (17) позволяет находить решение для функций Грина операторов нормальных координат внутримолекулярных колебаний многоатомных частиц, находящихся в среде, и, соответственно, рассчитывать все необходимые параметры для корректного квантового описания системы.

3. Расчет кинетических параметров

Гамильтониан начального состояния для системы (электрод наносенсора, электролит с искомыми частицами и электростатическое поле между электродами) запишем в виде:

$$H^i = H_{sc}^i + H_m^i + H_p^i + H_{p,m}^{int} + H_{sc,m}^{int} + H_{sc,p}^{int} \quad (23)$$

где H_{sc}^i - гамильтониан полупроводниковой части электрода в начальном состоянии; H_p^i - гамильтониан адсорбирующейся частицы в начальном состоянии в растворе электролита; H_m^i - гамильтониан пленки Л-Б (включая молекулы люминофора) и электролита; H_m^i $H_{sc,m}^{int}$ - взаимодействие полупроводниковой части электрода с пленкой Л-Б; $H_{p,m}^{int}$ - взаимодействие частицы с пленкой Л-Б; $H_{sc,p}^{int}$ - гамильтониан взаимодействия частицы с полупроводниковой частью электрода. Частица предполагается поляризованная и «сольватированная».

Аналогично, гамильтониан в конечном состоянии имеет вид (частица находится в адсорбированном, электронно-возбужденном состоянии):

$$H^f = H_{sc}^f + H_m^f + H_p^{f*} + H_{p,m}^{int} + H_{sc,m}^{int} + H_{sc,p}^{int} + e\eta, \quad (24)$$

где η – перенапряжение в точке нахождения частицы.

Вероятность процесса перераспределения плотности электрона с излучением фотона имеет вид

$$dW_a = \sum_{n(N_{\bar{k}\sigma})} \sum_{n'(N_{\bar{k}'\sigma})} e^{\beta(F_i - F_{in})} \phi_i(N_{\bar{k}\sigma}) 2\pi \left| \langle (N_{\bar{k}\sigma}) n' | V_{fi} | (N_{\bar{k}\sigma}), n \rangle \right|^2 \delta(E_{in} - E_{fn'} + \sum_{\bar{k}\sigma} \omega_k (N_{\bar{k}\sigma} - N_{\bar{k}'\sigma})) \quad (25)$$

$(N_{\bar{k}\sigma})$ - число заполнения фотонов; $\phi_i(N_{\bar{k}\sigma})$ - функция распределения фотонов в начальном состоянии; F_i - свободная энергия системы в начальном состоянии; $E_{in}, E_{fn'}$ - энергетические спектры системы в начальном и конечном состояниях (собственные значения гамильтонианов H^i и H^f); V_{fi} - матричный элемент от гамильтониана взаимодействия, в результате чего происходит излучение фотона.

\vec{E} - оператор напряженности поля фотонов, представим в виде:

$$\vec{E}(\vec{r}) = i \sum_{\bar{k}\sigma} \left(\frac{2\pi\omega_k}{V} \right)^{1/2} \vec{e}_{\bar{k}\sigma} (a_{\bar{k}\sigma} e^{i\vec{k}\vec{r}} - a_{\bar{k}\sigma}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}})$$

где $a_{\bar{k}\sigma}^+$, a - операторы рождения и уничтожения фотонов, $\vec{e}_{\bar{k}\sigma}$ - вектор поляризации фотонов, V - объем системы.

После несложных преобразований получим

$$dW_a = \frac{\beta}{i} \int_{C_\theta} d\theta \int d\vec{r} d\vec{r}' \langle E_\beta(\vec{r}', \theta) E_\alpha(\vec{r}, 0) \rangle_i \left\langle e^{\beta\theta H_i} P_\beta^*(\vec{r}')_{fi} e^{-\beta\theta H_f} P_\alpha(\vec{r})_{fi} \right\rangle_i \quad (26)$$

где H_i - гамильтониан системы в начальном состоянии, H_f - гамильтониан системы в конечном состоянии. Предполагается, что фотонов в системе достаточно много и с фотонами могут осуществляться как процессы с поглощением, так и процессы с испусканием фотона.

$$E_\beta(\vec{r}'; \theta) = e^{\beta\theta H_f} E(\vec{r}'; \theta = 0) e^{-\beta\theta H} \quad (27)$$

$$\langle E_\beta(\vec{r}'; \theta) E_\alpha(\vec{r}, 0) \rangle = \sum_{\sigma=1}^2 \sum_k \frac{2\pi\omega_k}{V} e_{\bar{k}\sigma}^\alpha e_{\bar{k}\sigma}^\beta \left\{ \left[1 + \langle N_{\bar{k}\sigma} \rangle_i \right] e^{-\beta\theta\omega_k} e^{i\vec{k}(\vec{r}' - \vec{r})} + \langle N_{\bar{k}\sigma} \rangle_i e^{\beta\theta\omega_k} e^{-i\vec{k}(\vec{r}' - \vec{r})} \right\} \quad (28)$$

процессы с излучением процессы с поглощением

Расчет вероятности процесса переноса заряда с излучением и поглощением фотонов может быть проведен в общем виде, в тех же модельных приближениях, что и для термических процессов переноса электрона.

В результате, для константы скорости процесса перераспределения электронной плотности системы с излучением фотона получаем следующее выражение:

$$K = \sum_{\sigma=1}^2 \frac{|L_{fi}^\sigma|^2}{\sqrt{|\psi^m|}} \phi^v A^v \exp \left\{ -\beta\theta^* \Delta F - \beta\theta^* \hbar\omega_k - \psi^m(\theta^*) - \psi^v(\theta^*) - \psi^{mv}(\theta^*) \right\} \quad (29)$$

Величина L_{fi}^σ - представляет собой дипольный момент перехода при адсорбции частицы на поверхности электрода с излучением фотона (матричный элемент от взаимодействия примесных молекул и молекул среды с полем фотонов, вычисленный с помощью волновых функций конечного и начального состояний системы); ϕ^v и A^v - функция распределения и предэкспоненциальный множитель, аналитические выражения этих функций получаются при расчетах для конкретных моделей. ΔF - свободная энергия процесса; выражение под знаком квадратного корня - вторая производная от показателя экспоненты по θ в точке θ^* ; θ^* - фактор, аналогичный фактору симметрии Бренстеда; $\psi^m(\theta^*)$ - функция реорганизации электролита и пленки Л.-Б., которая зависит от взаимной ориентации адсорбирующейся частицы и пленки Л.-Б. (координаты R и Ψ):

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}, \vec{R}^*, \psi^*) \Delta E_k(\vec{r}', \vec{R}^*, \psi^*) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Im} g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \frac{\operatorname{sh} \frac{\beta\omega(1-\theta)}{2} \operatorname{sh} \frac{\beta\omega\theta}{2}}{\omega^2 \operatorname{sh} \frac{\beta\omega}{2}} \quad (30)$$

Эта функция реорганизации для простых моделей может быть выражены через энергии реорганизации и в основном будет состоять из следующих компонент: реорганизация за счет электронной поляризации молекул в слое Л.-Б., электронной и ориентационной поляризации в растворе электролита.

В формуле (30) функция $\psi^V(\theta^*)$ представляет собой функция реорганизации колебательной подсистемы, ее виз зависит от структуры молекул пленки Л.-Б. и адсорбирующей частицы, расчеты модно проводить в гармоническом приближении.

Наконец,

$$\begin{aligned} \psi^{mV}(\theta) = & \theta \sum_{k=1}^N \ln(\omega_n^f / \omega_n^i) - \theta^* \ln \left[1 + \beta \sum_{k=1}^N (G_k(\bar{R}^*, \psi^*) + \right. \\ & \left. + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\bar{R}^*, \psi^*) \frac{\sqrt{2E_{rk} \omega_k^i}}{\omega_k^f} \right) \left. \right] \left\{ (2\pi)^{1/2} \left[\prod_{s=1}^N \frac{\omega_s^i}{\sqrt{(1-\theta^*)(\omega_s^i)^2 + \theta^*(\omega_s^f)^2}} \right] \left\{ 1 + \right. \right. \\ & \left. \sum_{k=1}^N \left[G_k(\bar{R}^*, \psi^*) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\bar{R}^*, \psi^*) \right] (\beta\theta^* - F_\omega(\theta^*)) \sqrt{2E_{rk} \omega_k^i \theta^* (\omega_k^f)^2} [(1-\theta^*)(\omega_k^i)^2 + \right. \\ & \left. \left. \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{3/2} \right\}; \end{aligned} \quad (31)$$

представляет собой смешанную функцию реорганизации, которая связана с взаимодействием внутримолекулярных колебаний реагирующей подсистемы (адсорбирующаяся молекула и молекула слоя Л.Б., на которую происходит адсорбция) и флуктуаций поляризации среды (раствора электролита и пленки Л.-Б.). Вклад этой функции в константу скорости процесса сравним с вкладом остальных двух компонент для процессов с характерными размерами наноизмерений.

В этой формуле

$$G(\bar{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\bar{r} d\bar{r}' \frac{\partial E_i}{\partial Q}(\bar{r}; \bar{R}, \psi) g^{R_{ik}}(\bar{r}, \bar{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\bar{r}'; \bar{R}, \psi) \quad (32)$$

$$\bar{G}(\bar{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\bar{r} d\bar{r}' \Delta E_i(\bar{r}; \bar{R}, \psi) g^{R_{ik}}(\bar{r}, \bar{r}'; \omega = 0) \frac{\partial E_k}{\partial Q}(\bar{r}'; \bar{R}, \psi)$$

Обширная информация может получена из формы кривой поглощения или испускания фотонов системой как функции от частоты фотона. Если ввести понятие коэффициента экстинкции для процессов поглощения или испускания фотонов в ходе процесса переноса электрона между частицами или на частице. Для процесса испускания фотона при перераспределении электронной плотности при адсорбции примесной частицы на пленке из растворе электролита получается следующее выражение

$$\varepsilon_k = \frac{2\pi\omega_k}{3} \frac{|L_{fi}^\sigma|^2}{\sqrt{|\psi''|}} \phi^V A^V \exp\{-\beta\theta^* \Delta F - \beta\theta^* \hbar\omega_k - \psi^m(\theta^*) - \psi^V(\theta^*) - \psi^{mV}(\theta^*)\} \quad (33)$$

Использование этого соотношения позволяет проводить анализ для широкого спектра процессов. Для этого необходимо выбрать конкретную модель, в рамках этой модели упростить аналитически общие выражения и из сопоставления с экспериментальными данными получить численные значения энергий реорганизаций, дипольного момента перехода, реорганизации квантовой подсистемы и т.д.

4. Заключение.

Как показывают квантовые расчеты, работу наносенсора с излучением фотонов при детектировании искомым частиц, можно описать вполне корректно в довольно общем виде. При

изготовлении рабочих электродов сенсора на полупроводниковую подложку необходимо нанести определенное количество нанослоев Ленгмюра-Блоджета с люминофорами и подобрать эти слои таким образом, чтобы на поверхность электрода искомые частицы могли адсорбироваться. В проведенных расчетах предполагалось, что при адсорбции происходит излучение фотона, который можно регистрировать. Если при детектировании той или иной частицы зарегистрировать интенсивность излучения, то в с определенной точностью можно судить о концентрации этих частиц. Если нас интересует более дельная информация относительно искомой частицы, раствора, в котором находится частица, кинетики процесса взаимодействия частицы с сенсором, вышеприведенная схема расчетов позволяет извлекать необходимую информацию из кривой излучения фотонов в широкой области частот. В этом случае в определенных модельных приближениях по учету эффектов частотной и пространственной дисперсии как слоев Ленгмюра-Блоджета, так и раствора электролита, можно оценить и рассчитать характерные параметры процесса. Более детальный расчет этих параметров может быть проведен для конкретных моделей, в рамках которых можно учесть зависимость параметров от потенциала электрода, характера затухания электронной плотности электрода вблизи границы раздела фаз, реорганизации раствора и колебательной подсистемы.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.kit-e.ru/articles/sensor/2009_04_21.php
2. Friedrich M.J. Nanoscale biosensors show promise. *JAMA* 2005; 293(16):1965
3. http://www.nanoindustry.su/files/article_pdf/2/article_2129_287.pdf
4. <http://science.compulenta.ru/609641/>
5. <http://www.bessmertie.org/content/view/285/236/>
6. <http://magazine.iraweb.ru/2011/11/итальянский-наносенсор/>
7. http://www.kit-e.ru/articles/sensor/2009_04_21.php
8. Марсагишвили Т.А. Кинетика переноса и фотопереноса заряда в нерегулярных конденсированных средах. В кн.: Химия и химическая технология, ред.: Г.Г. Гвелесиани и Г.В. Цицишвили, "Мецნიერება", Тбилиси, 2001, с.191-209.
9. T.Marsagishvili, M.Machavariani, and S.Kirillov. Some aspects of physical and chemical adsorption on surface of amorphous solid. In: Combined and Hybrid Adsorbents. Fundamentals and Applications. Ed. Jose Miguel Loureiro and Mykola T. Kartel. Springer. NATO Security though Science Series. 2006, p.349 -356.
10. T. Marsagishvili. Kinetics of an Elementary Charge Transfer Act Involving Polyatomic Dipole Polarizable Species: A Spectroscopic Study. *Russ. J. of Electrochemistry*, 2003, v. 39, p.21-27.

ნანოსენსორის მუშაობის კვანტური თეორიისთვის

თ.მარსაგიშვილი, მ.მაჭავარიანი, გ.ტატიშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

წარდგენილია ნანოსენსორის მუშაობის კვანტური თეორია. ნანოსენსორი ასხივებს სინათლეს საძებნი ნაწილაკების დეტექტირების პროცესში. მუშა ელექტროდი წარმოადგენს ნახევარ-გამტარულ ფუძე შრეს, რომელზედაც დაფენელია ლენგმიურ-ბლოჯეტის შრეები. ლუმინოფორის მოლეკულები მდებარეობენ ლენგმიურ-ბლოჯეტის ყოველ შრეში და გამოასხივებენ ფოტონებს საძებნი ნაწილაკების აღსორბციის პროცესში ლენგმიურ-ბლოჯეტის შრის მოლეკულებზე. ლენგმიურ-ბლოჯეტის შრეებისა და ელექტროლიტის აღწერა ხდება პოლარიზაციის ოპერატორების ტემპერატურული გრინის ფუნქციების გამოყენებით. ეს შესაძლებლობას იძლევა გავალისწინებულ იქნას როგორც ლენგმიურ-ბლოჯეტის შრეების, ასევე ელექტროლიტის ხსნარის სიხშირული და სივრცითი დისპერსიის ეფექტები. მიღებულია ანალიზური გამოსახულებები სენსორის მუშა ელექტროდზე საძებნი ნაწილაკების აღსორბციის დროს გამოსხივებული სინათლის ექსტინქციის კოეფიციენტისათვის. ექსტინქციის კოეფიციენტის ზოგადი სახის გამოსახულება შეიცავს სისტემის მახასიათებელ მთელ რიგ მაკროსკოპულ პარამეტრებს. ამ პარამეტრების დეტალური გათვლები შეიძლება ჩატარდეს კონკრეტული მოდელებისთვის, რომელთა ფარგლებში შეიძლება გათვალისწინებულ იქნას ელექტროდის პოტენციალზე დამოკიდებულება, ელექტროდის ელექტრონული სიმკვრივის მილევადობის ხასიათი ფაზათა გამყოფ საზღვართან ახლოს, ხსნარისა და რხევითი ქვესისტემის რეორგანიზაცია.

FOR QUANTUM THEORY OF NANOSENSOR WORK

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

*Rafiel Agladze Institute of Anorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Quantum theory of work of nanosensor, radiating light during the process of detection of desired particles is submitted. The main electrode correspond semiconductor substrate material coated by Langmuir-Blodgett layers. Luminophor molecules are disposed in every Langmuir-Blodgett layer and radiate photons during adsorption process of desired particles on the molecules of Langmuir-Blodgett layer. Description of Langmuir-Blodgett layers and electrolyte is realized with use of temperature Green functions of polarization operators. This allows consideration of the effects of frequency and spatial dispersion of Langmuir-Blodgett layers and electrolytic solution. The analytic expressions for extinction coefficient of light radiation, during adsorption of desired particles on the main electrode of the sensor are obtained. Expression for extinction coefficient in general form includes a number of macroscopic parameters, characterizing the system. Detailed calculations of these parameters may be realized for concrete models, within the frames of which may be considered dependence on the electrode potential, attenuation character of electron density of the electrode near the interface, reorganization of the solution and oscillating subsystem.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Дж.А.Кереселидзе

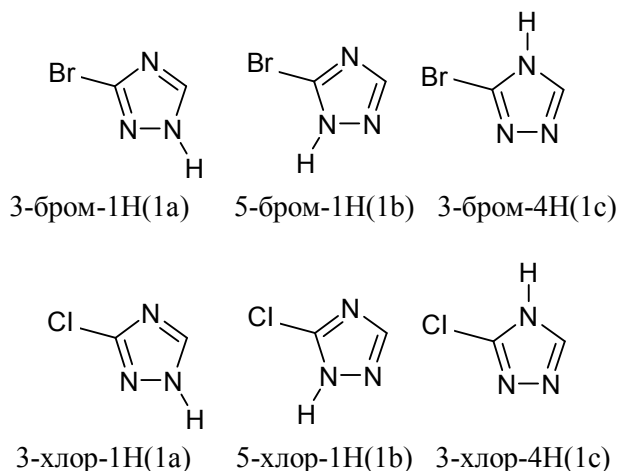
Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

Проанализированы литературные и собственные данные последних лет таутомерных превращений в азолах, пиридинах, 7-азаиндолах и нуклеотидных основаниях. Обсуждены возможности выявления отдельных таутомерных форм, имеющих важное значение для количественного описания некоторых химических и биохимических процессов.

Таутомерное превращение, которому посвящены ранние обзоры [1-5], является одной из причин поразительного разнообразия химических и биохимических процессов. Циклически-димерный механизм таутомерного прототропного превращения в азотсодержащих гетероциклах, который стал общепринятым за последние годы [6-9], вновь остаётся предметом исследования чисто химическими, спектрометрическими, квантово-химическими и другими современными физико-химическими методами. Достижения в области квантово-химических (Дж.Попл, А.Кон, Нобелевская премия 1998 г.) и фемтоспектрометрических методов (А.Зевайл, Нобелевская премия 1999 г.) на пороге столетия качественно повысили уровень исследований тонких химических процессов, в том числе и таутомерных превращений. Примечательно, что нобелевские работы А.Зевайла [7-9] были посвящены переносу протона в 7-азаиндоле по циклически-димерному механизму с помощью фемтосекундных лазерных импульсов. Объектами исследования переноса протонов в основном явились такие популярные гетероциклы, как азолы [10-14], пиридины [15-23], пиримидины [24-35], пурины [36-43], нуклеотидные основания [44-49] и 7-азаиндолы [50-54].

1. Производные азолов

Еще в 1961 году Цимерман [55], изучая таутомерные превращения в пиразолах, на основании электрохимических измерений предложил димерный и тримерный механизмы переноса протона в этих процессах. Уже в начале настоящего столетия испанские учёные из научной школы Дж.Элгуеро и И. Алкорта методами ЯМР спектроскопии и квантовой химии подтвердили существование циклически-тримерной формы пиразолов в твёрдом состоянии [56]. Развивая исследования в этом направлении методом ^{13}C и ^{15}N ЯМР спектроскопии, они установили строение таутомерных форм галогенпроизводных триазола [57]. В частности, было показано, что хлор- и бром-производные триазолов могут существовать в метаноле в трёх таутомерных формах:



Квантово-химическим неэмпирическим методом B3LYP/6-31G* были рассчитаны свободные энергии таутомеров, которые отличаются лишь на 28.8 кДж·моль⁻¹. Показано также, что при низкой температуре (178 К) таутомерные превращения блокируются.

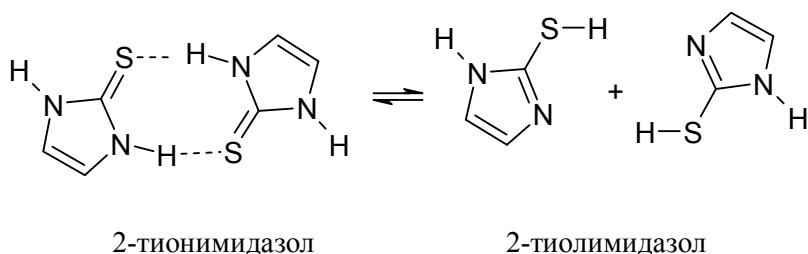
Немного позже квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 нами была описана аминокимическая таутомерная превращение 5-Ф-пиразола [58] по циклически-димерному механизму. Энтальпия активации двойного переноса протонов $\Delta H^\ddagger = 168.0$ кДж·моль⁻¹, а теплота реакции $\Delta H = 1.6$ кДж·моль⁻¹. Низкое значение ΔH указывает на возможность туннельного переноса протонов в этом таутомерном превращении, что было отмечено и для пиразолов в работе [55]. В пользу туннельного переноса протона в 1Н → 3Н таутомерном превращении через тримерной системы также был сделан вывод в другой нашей работе на основании энергетических данных, вычисленных квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [59].

В работе [60] приведены результаты изучения ИК спектров пиразола и 3,5-диметилпиразола в растворе, в газе и твёрдом состоянии в широком диапазоне концентрации и температуры. Было показано, что в газовой фазе наблюдается таутомерное равновесие между мономером, димером и тримером. В растворах преобладает равновесие между мономером и тримером. 3,5-диметилпиразол сохраняет тримерную структуру в твёрдом состоянии, тогда как в случае пиразола наблюдается иной вид ассоциации. Геометрические и спектральные характеристики димеров и тримеров, полученные ab initio расчётами, сравнимы с экспериментальными данными.

Продолжая исследование таутомерных превращений производных пиразола, испанские ученые изучали строение 1-бензил-4-нитрозо-5-аминопиразола [61], было показано, что свободное основание в растворе существует как смесь аминокимической таутомеров, что не наблюдалось для имино-оксимных таутомеров.

Польскими учеными была изучена стабильность двух таутомеров 5-замещенного пиразола квантово-химическим неэмпирическим методом MP2/6-311++G* [62]. Были рассчитаны разности энергий ΔE между двумя таутомерами для каждого заместителя. Показано, что сильные электронодонорные заместители стабилизируют N₂-H, а сильные электроноакцепторные – N₁H таутомер.

Китайские учёные квантово-химическим неэмпирическим методом функционала плотности исследовали перенос протона в таутомерном превращении 2-меркаптоимидазола [63].

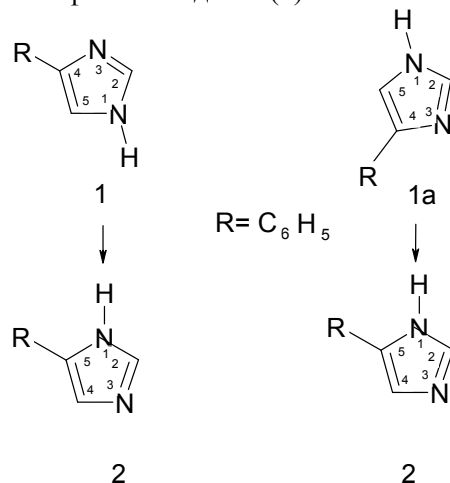


Расчёты выполнены для комплексов с одной и двумя молекулами воды. Показано, что внутримолекулярный перенос протона без участия молекул воды характеризуется довольно высоким значением энергетического барьера – 175.8 кДж·моль⁻¹, тогда как при участии двух молекул воды эта величина уменьшается до 72 кДж·моль⁻¹. Следовательно, вода выполняет роль медиатора переноса протона в таутомерном превращении.

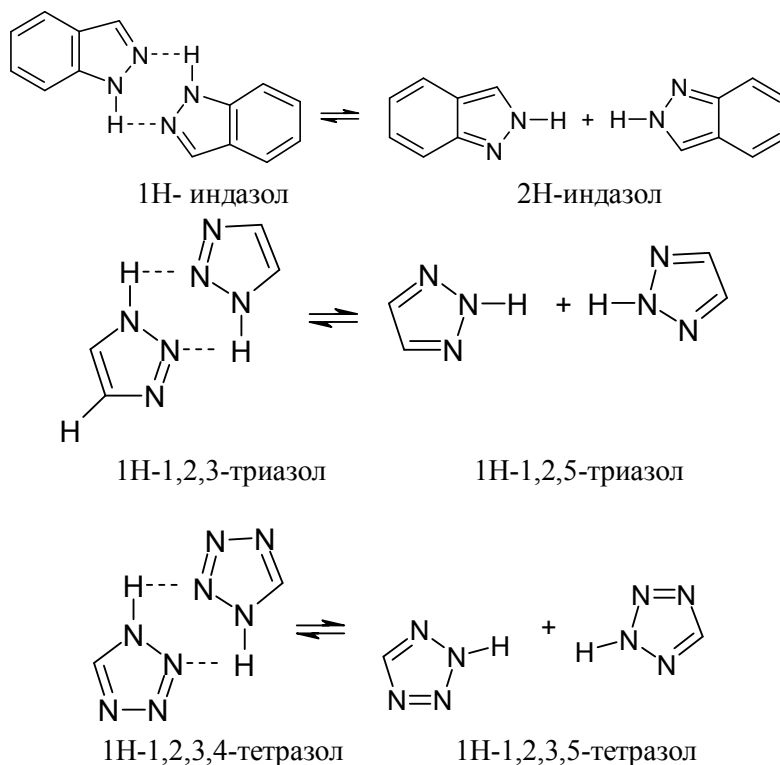
Аналогичный подход был обобщен для 5-замещенных тетразолов в работе Р.Е. Трифонова с сотр. [64]. Методом DFT/B3LYP для газовой фазы рассчитаны энергетические и электронные характеристики 5 более устойчивых таутомерных форм (анион, 1Н- и 2Н-, 1,3-Н,Н⁺- катионы) 5-замещенных тетразолов. Показано, что расчётные значения дипольного момента 2Н- 1Н-форм нейтрального тетразола хорошо коррелируют с σ_p (пара) константами Гаммета. Относительная термодинамическая устойчивость 2Н-формы по сравнению с 1Н-формой фактически не зависит от природы заместителя. Напротив, в случае катиона наиболее устойчива форма 1,4-Н,Н⁺ - для электронодонорных заместителей (CH₃, C(CH₃)₃) и 1,3-Н,Н⁺ - для электроноакцепторных заместителей (Ph, Cl, CF₃, NO₂). Удовлетворительная корреляция наблюдается между энергиями протонирования анионов и нейтральных тетразолов с экспериментальными значениями рК_а и рК_б.

И.Алкорта и Д.Елгуеро [65] квантово-химическим полуэмпирическим AM1 и неэмпирическим DFT B3LYP/6-31G* методами исследовали таутомерные состояния многих NH-индазолов. В большинстве случаев 1Н-таутомер более устойчив, однако авторы нашли несколько индазолов, для которых 2Н-таутомер более устойчив, чем 1Н-таутомер. Различия в энергии между этими таутомерами объяснилось эффектом заместителей.

Р.Кларамунт с сотр. [66] кристаллографическим методом нашли новую полиморфную структуру 4-фенилимидазола (1), однако в твёрдом состоянии в ^{13}C и ^{15}N ЯМР спектрах наблюдается только один таутомер (1). Авторы, на основании теоретических расчётов, считают, что должен существовать и второй таутомер 5-фенилимидазол (2). В этом случае мы полагаем, что таутомер (2) может образоваться в результате поворота таутомера (1) на 180° вокруг оси, проходящей через позиции 2 и серединой точки связи 4-5, с последующим параллельным накладыванием (1) и (1а) структур друг на друга. В таком состоянии аминный и иминный атомы азота могут обмениваться протонами, в результате чего может образоваться 5-фенилимидазол (2).

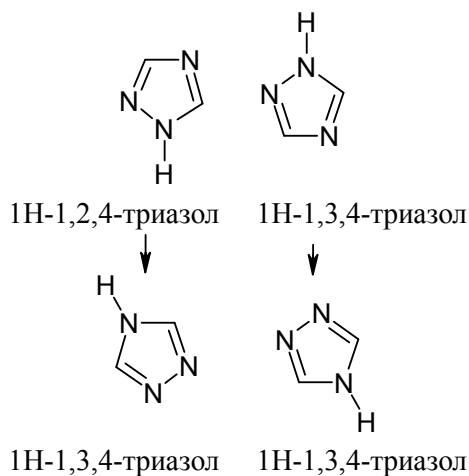


В обширной работе И. Алкорта и Дж. Элгуэро [67] приведены значения полных энергий (E_T) и дипольных моментов (μ) 106 таутомеров и конформеров NH-азола, относительно окси- и метоксикарбонила (производные пиррола, индола, имидазола, бензимидазола, пиразола, индазола, триазола и тетразола), вычисленных квантово-химическим методом функционала плотности (DFT). Кроме статистических данных, приведены четыре димера 3,5-диметоксикарбонилпразола и таутомерные формы 1H-индазола, 1H-1,2,3-, 1,2,4-триазола и 1H-1,2,3,4-тетразола.



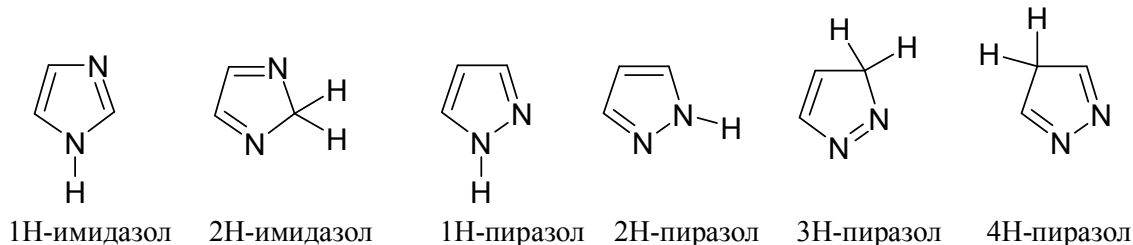
Аналогичный подход, приведенный в анализе предыдущей работы, можно обобщить и для 1H-1,2,4-триазола. Для этого случая 1H-1,3,4 – таутомерная форма может образоваться в результате поворота 1H-1,2,4-триазола на 180° вокруг оси 2-5 позиций с последующим параллельным

накладыванием друг на друга и обмена протонами, в результате которого образуется 1Н-1,3,4-таутомерная форма.

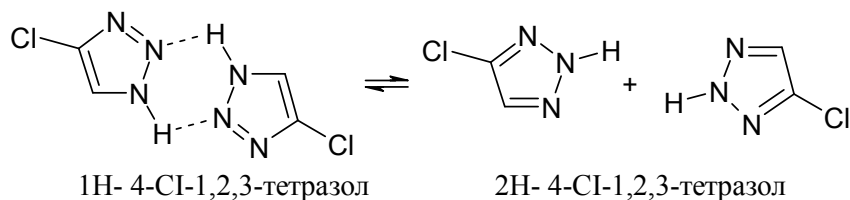


В работе [68] относительно таутомерного превращения индазола на основании квантово-химических полуэмпирических расчетов отмечено, что для индазола 1Н- более устойчива, чем 2Н-таутомерная форма.

В следующей работе И.Алкорта с сотр. [69] рассмотрена возможность наличия неароматичности в ануларных таутомерных форм имидазола и пиразола. На основании квантово-химических расчётов методом функционала плотности (DFT) показано, что ароматический 1Н- имидазол 1Н- и 2Н-пиразол более стабильны, чем неароматические формы (2Н-имидазол, 3Н-пиразол и 4Н-пиразол). Однако, эта стабильность полностью изменяется, когда водород на атоме азота или метиленовом углероде заменен кислородом или фтором. В этом случае стабильность 1F-1Н-имидазола меньше, чем 2F-2Н-имидазола или 2F-1Н-имидазола.

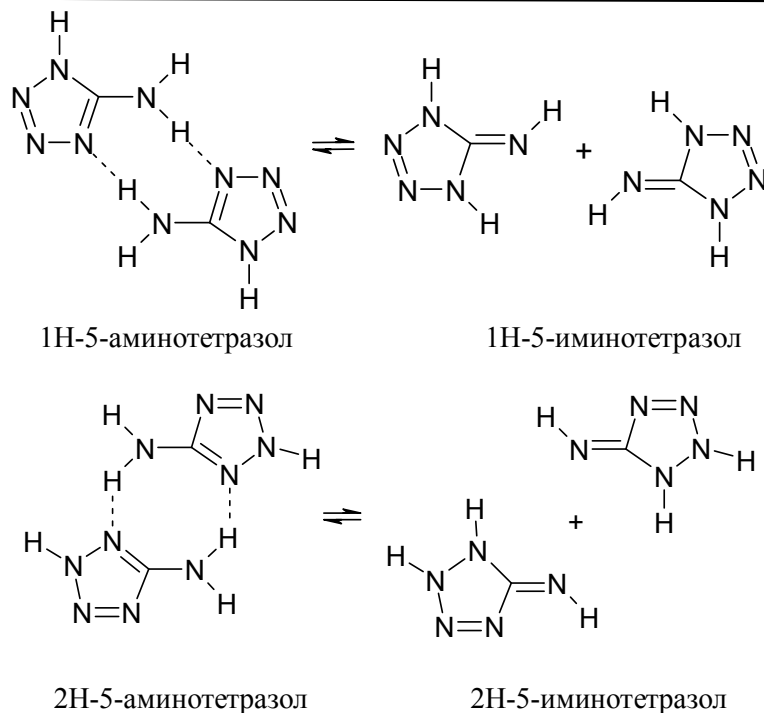


Изучая механизм переноса протона, нами предложен циклически-димерный механизм 1Н → 2Н таутомерного превращения в 1Н- 4-Cl-1,2,3-тетразоле [70]:

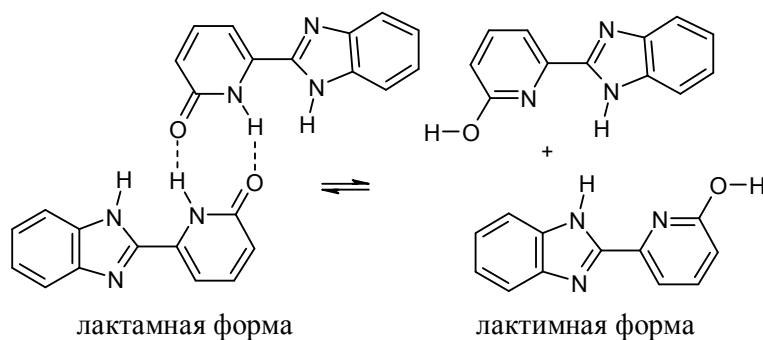


К.В.Паул с сотр. [71] исследовал свойства 1Н-5-аминотетразола и его таутомера – 1Н-5-имино-тетразола. Упомянется также и 2Н-5-аминотетразол, однако о возможности существования его таутомерной формы – 2Н-5-иминотетразола не обращено внимание.

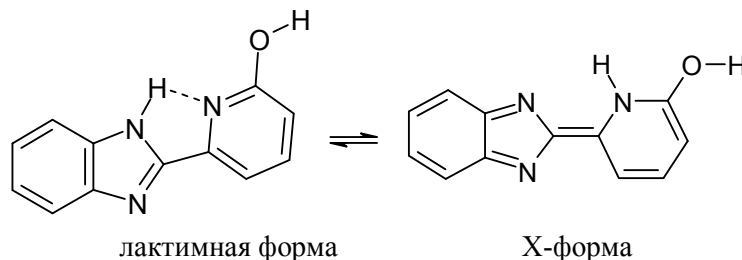
В этой связи нам кажется интересным построение механизмов образования этих таутомеров. В частности 5-иминотетразолы могут образоваться через циклические димерные механизмы:



Интересные таутомерные превращения в 2-(6'-гидрокси-2'-пиридил) бензимидазоле предложены в работе испанских учёных в разных растворителях, ультрафиолетовыми и люминисцентными спектрометрическими и квантово-химическими *ab initio* методами [72].



Мы предлагаем, что лактам-лактимное таутомерное превращение может реализоваться по циклически-димерному механизму, а образование X-формы по внутримолекулярному переносу протона через пятичленный цикл лактимной формы:

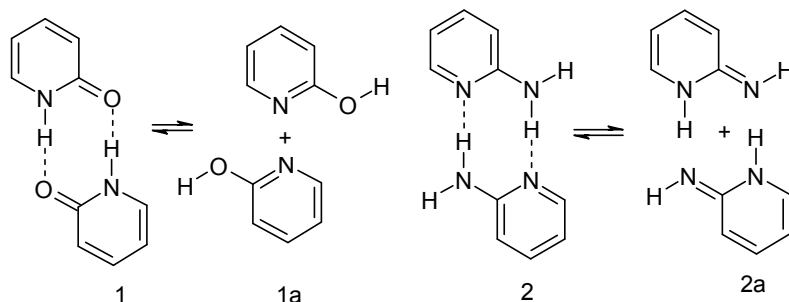


2. Производные пиридина

Пиридин, благодаря протоноакцепторного свойства гетероциклического азота, обусловленного свободной от сопряжения неподелённой парой электронов ($2s^2$), способен находиться в разных таутомерных формах. Можно считать, что именно это свойство определяет его реакционную способность, чем и обусловлен повышенный интерес исследователей таутомерных превращений производных пиридина.

Исследование таутомерных превращений производных пиридина начался в 70-ых годах прошлого столетия работами А.Р. Катрицкого [1, 2,] и Ю.Н.Шейнкера [4]. Уже в 2000 году [73] квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 мы исследовали таутомерное превращение

2-пиридона (1) и 2-аминопиридина (2). Для переноса протона в этих процессах был предложен циклически-димерный механизм:



Было показано, что энтальпия активации ΔH^\ddagger , а также константы равновесия K_T лактам-лактимного ($1 \rightarrow 1a$) и амин-иминного ($2 \rightarrow 2a$) таутомерных превращений равняются 109.5 и 148.8 кДж·моль⁻¹ и 0.11 и 0.07 соответственно. Относительно низкое значение константы амин-иминного равновесия должно быть обусловлено его высоким значением энтальпии активации.

Спустя два года И.Алкорта и Дж.Элгуеро опубликовали аналогичные данные для производных 2-аминопиридина, используя квантово-химический неэмпирический метод *ab initio* [74].

Г.И.Абдула и М.Ф.Ел-Бермани ИК-спектрометрическим методом изучали таутомерные превращения 2-гидрокси-, 2-тио- и 2-аминопиридинов в твёрдом, жидком и газовом состояний [75]. Результаты показывают наличие равновесной смеси каждого соединения как в мономерной, так и циклически-димерной форме. При этом мономеры преобладают в газовой фазе. Для каждой фазы определена разность энтальпий между мономерными таутомерами и энергия активации их превращения. Существование таутомерного равновесного состояния в циклически-димерной форме методом ИК спектроскопии ранее было показано и нами на примере ацетофенона [6].

ИК и УФ спектроскопические методы для изучения таутомерного превращения 2-пиридона в 2-гидроксипиридин также применили Д.Р.Борст с сотр. [76] и сделан вывод, что перенос протона в этом процессе реализуется туннельным механизмом.

Динамику переноса двух протонов в таутомерном превращении 2-аминопиридина в комплексе с уксусной кислотой методом пикосекундной флуоресцентной спектроскопии изучали японские авторы [77]. Допускается, что в таутомерном процессе переноса протонов участвует один протон от уксусной кислоты. Сделан вывод, что двойная водородная связь комплекса 2-аминопиридина с уксусной кислотой подвергается пошаговой двойной реакции с переносом протона в пределах 5 пикосекунд в возбужденном состоянии.

Таутомерное равновесие подобных производных, в которых экзоциклический атом азота заменен NH имино-группой или атомом серы, был изучен А.Ладжарафи с сотр. [78]. Показано, что аминопиридин доминирует как в газовой фазе, так и в присутствии полярного растворителя. С другой стороны, в газовой фазе или в растворе пиридинтиол более благосклонен к таутомерному превращению, чем пиридинол.

Таутомерные формы 2-гидроксипиридина и 2-пиридона и их деутерированные производные были изучены также методом микроволновой спектроскопии с фурье преобразованием [79]. Сообщается, что получены новые, улучшенные экспериментальные вращательные константы для изотопных таутомеров. Проведенный анализ указывает, что „таутомерный“ водородный атом в 2-гидроксипиридине находится на расстоянии 2.653 \AA , а в 2-пиридоне на 2.124 \AA от центров массы соответствующих таутомеров. DFT расчёты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Механизм переноса протона в изолированном, моно, дегидрированной и димерной форме 2-пиридона и влияние гидратации или самоассоциации в переходном состоянии был исследован китайскими авторами методом функционала плотности [80]. Высота энергетического барьера для ассоциации с водой и самоассоциации значительно ниже, чем таутомеризации без учёта влияния гидратации. Влияние дальнего действия растворителя также был принят во внимание, используя

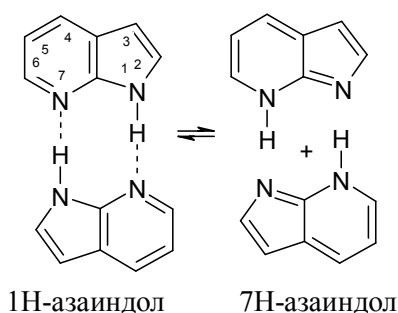
поляризационную модель Онзагера воды. Энергия таутомеризации и барьер потенциальной энергии повышается с учётом влияния воды и самоассоциации, так как таутомеризация протекает менее благоприятно в полярном растворителе.

Немного позже японские ученые Н.Цучида и Ш.Иамабе [81] опубликовали данные об исследовании таутомерных превращений производных гидроксипиридина (ГП) и пиридона (ПИ) в присутствии молекул воды. Также методом функционала плотности были рассчитаны потенциальные энергии многих атомов молекул воды. Авторы полагают, что две молекулы воды 2-гидроксипиридина могут находиться в изомерной форме по отношению 2-пиридона посредством обмена протонами с молекулами воды. Такая модель инвариантна относительно присоединения внешних молекул воды.

В обзорной статье аргентинских ученых [82] рассмотрены литературные данные, в основном прошлого столетия, таутомерных равновесий азотсодержащих гетероциклических соединений методом масс спектроскопии, основанных на замене энольного водородного атома азота на дейтерий. Сделаны выводы, которые согласуются с спектроскопическими и квантово-химическими данными других авторов.

3. 7-Азаиндолы

Изучение переноса протона в димере 7-азаиндола является весьма актуальным как с химической так и биохимической точки зрения. Д.Е. Фолмер с сотр. [83] исследовали возбужденное состояние двойного переноса протона в димере 7-азаиндола:



В результате всестороннего обсуждения процесса таутомерных превращений авторы предлагают пошаговый механизм этого процесса и отмечают, что сделанные им выводы находятся в хорошем согласии с работами А.Зевайла [7-9]. Нам кажется, что этот пошаговый механизм требует дополнительного исследования, в том числе и для других азотсодержащих гетероциклов.

В другой работе [84] эти же авторы изучали перенос протона в газовой фазе и водном растворе и сделали заключение, что в водной среде полная таутомерия не наблюдается из-за возможности передачи протона от 7-азаиндола к молекуле воды.

В работе З.Смедарчина с сотр. [85] сообщается об изучении переноса протона посредством мостиков молекул воды в 7-азаиндоле. Эти водные молекулы формируют мостики водородных связей между функциональными группами таутомерных структур и катализируют перенос протона. Константы скорости переноса протона оценивают силы водородных связей, а свободные от напряжения водные мостики могут способствовать протонную проводимость.

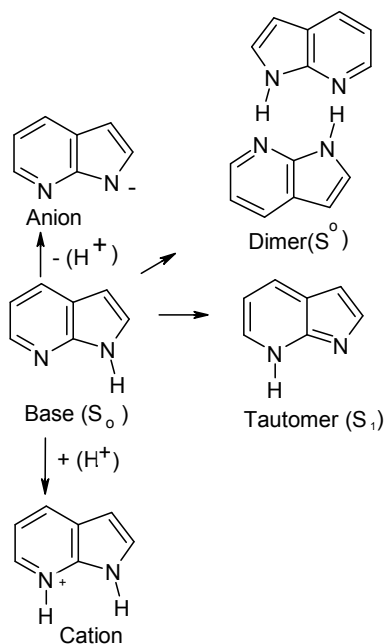
В следующей статье этих авторов [86] приводятся результаты динамики водного катализа фототаутомеризации 7-азаиндола. Было найдено, что в газовой фазе 1:1 и комплексе 1:2 таутомеризация протекает через согласованного двойного и тройного переноса протона, соответственно. Сделан вывод, что высокая скорость наблюдается при комнатной температуре возбужденного 7-азаиндола в воде и спирте.

Эти результаты имеют важное значение для разработки общего подхода влияния среды на перенос протонов в таутомерных превращениях.

В работе [87] приведены данные спектров поглощения и испускания 7-азаиндола с двойной флуоресценцией, которая, по мнению авторов, обусловлена существованием двух таутомерных форм. Это еще раз подтверждает ранее полученные результаты о 1H- и 7H- таутомерных формах 7-азаиндола [88].

В работе Дж.Каталан с сотр. [89] представлены экспериментальные и теоретические основы для синхронного и согласованного переноса двух протонов в centrosymmetric водородной связи в электроновозбужденном димере 7-азаиндола. На основании фемтосекундного фотоионизационного эксперимента сделан вывод в пользу согласованного механизма переноса двух протонов.

За этим последовала статья А.Дюгала с сотр. [90], в которой авторы выступили с критикой согласованного механизма переноса протонов в 7-азаиндоле. Они также отклонили теорему [91], которая, по их мнению, основана на случайное совпадение частот спектра флуоресценции катиона и аниона 7-азаиндола.



Энергетические характеристики переноса протонов в процессе таутомерного превращения $1H \rightarrow 7H$ в 7-азаиндоле были рассчитаны нами квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [92]. Было получено, что энтальпия активации ΔH^\ddagger и теплота реакции ΔH равняются 83.6 и 69.8 кДж·моль⁻¹ соответственно. Следовательно, перегруппировка $1H \rightarrow 7H$ в 7-азаиндоле является равновесным процессом, смещенным в сторону $1H$ -формы.

К.Р.Баиз с сотр. [93] изучили влияние сопряжения на термодинамические характеристики основного и возбужденного состояний переноса протонов в 7-азаиндоле квантово-химическим неэмпирическим методом. Данные расчётов указывают, что расширенное сопряжение этой системы оказывает большое влияние на значение относительной энергии, требуемой для переноса протонов. Наблюдаемые различия энергий, главным образом, относятся к стабилизации таутомерных форм, с учётом низкой энергии резонанса и делокализации, а также избытка заряда реакционного центра.

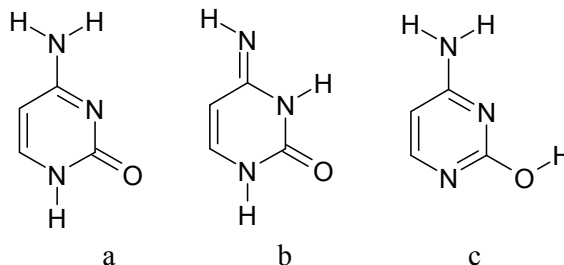
4. Нуклеотидные основания

В 2001 году появилась статья узбекских учёных [94], в которой исследовались таутомерные процессы 2-оксипиримидинонов-4 квантово-химическим полуэмпирическим методом (AM1, PM3). Изучено влияние полярного растворителя на таутомерное равновесие форм **a-f** для соединений 1-3 в рамках модели точечных диполей. На основании рассчитанных значений относительной теплоты образования сделан вывод, что в газовой фазе и в растворе самой стабильной является форма **a**, следующей по стабильности во всех случаях является форма **c**. Таутомерная форма **3d** более стабильна, чем **3c**, только в растворе.

Мы считаем, что таутомерные превращения, приведенные в статье не совсем ясны, с точки зрения наглядности механизмов для каждой формы. Учитывая важность исследуемых молекул, которые представляют собой аналогов нуклеотидных оснований (урацил, при $R=H$ и тимин при $R=CH_3$) мы построили механизмы отдельных превращений, используя циклически-димерный механизм переноса протонов:

Полученные результаты в дальнейшем были обобщены для пиримидиновых нуклеотидных оснований цитозина, тимина и урацила с использованием квантово-химического метода теории функционала плотности (DFT) [96].

В работе Г.Фогарази [97] методом DFT исследовались три таутомерные формы цитозина:

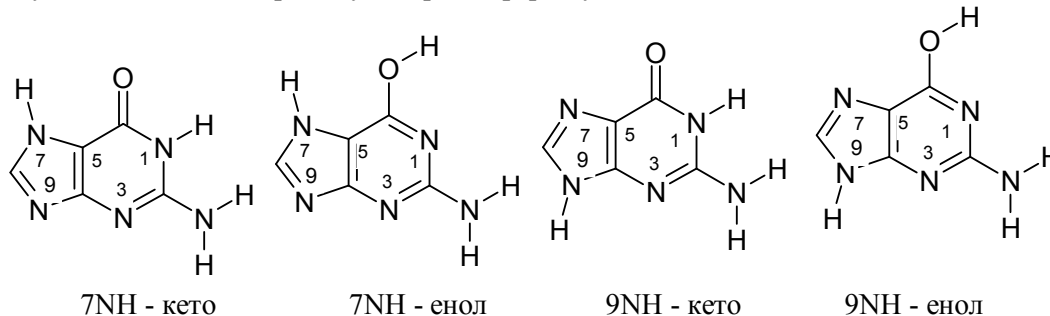


Согласно квантово-химическим расчётам свободной энергии амино-гидрокси таутомер (с) является самым стабильным. Амино-оксо (а) и имино-оксо (b) формы имеют почти одинаковые значения свободной энергии, что на $6.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ больше, чем энергия таутомера (с). Для сравнительного описания стабильности родственных соединений лучшим критерием может служить теплота образования (ΔH), чем свободная энергия Гиббса (ΔG), что может быть является причиной неожиданных результатов, полученных автором, так как в большинстве случаев енольная форма (с) менее стабильна, чем кетонная (а).

В другой, недавней статье Г.Фогарази [98] квантово-химическим неэмпирическим методом изучал таутомерное превращение цитозина в редкую иминную форму в присутствии молекул воды.

На основании расчётов высокого уровня сделан вывод в пользу синхронного механизма переноса протонов, обусловленного сильным взаимодействием между движениями двух атомов водорода.

М.Монс с сотр. [99] инфракрасным и ультрафиолетовым спектрометрическими методами установили существование четырёх таутомерных форм гуанина:



Каждой форме соответствует отдельная полоса поглощения в разных областях УФ и ИК спектра. В частности 7NH - кетонная форма поглощает в крайней ИК-области (405 см^{-1}), 7NH - енольная форма – в далёкой УФ-области (32864 см^{-1}), 9NH - кетонная – в далёкой ИК-области, а 9NH - енольная – в средней ИК-области. Предложенный метод может служить примером для достоверной идентификации отдельных таутомерных форм сложных молекулярных систем.

Изучая фотоионизационный спектр гуанина в области 210 – 270 нм А. Мартинез и А. Моусатома [100] обнаружили необычный таутомер, в результате переноса протона из пиримидинового на имидазольное кольцо.

А. Хворостов с сотр. [101] методом ИК матричной изоляции обнаружили УФ- индуцированную, исключительно усиленную оксо-тионную форму 2-тиоурацила.

В работе [102] приводятся результаты квантово-химического исследования методом функционала плотности 12 таутомеров аденина. С помощью вертикальной и адиабатической энергии ионизации всех таутомеров были определены различия в энергии между катион-радикалом и соответствующих нейтральных систем. Обсуждены значения существования таутомерных форм аденина для репликации в ДНК.

Г.Чен и Ш.Ли [103] неэмпирическим методом квантовой химии рассчитали энергии возбуждения для шести таутомеров гуанина. Ближний - УФ резонансный спектр ионизации с двумя фотонами

указывает на существование двух редких 7Н-оксо-имино и 7Н/9Н-оксо-амино таутомеров. Расчётные данные подтверждают результаты эксперимента.

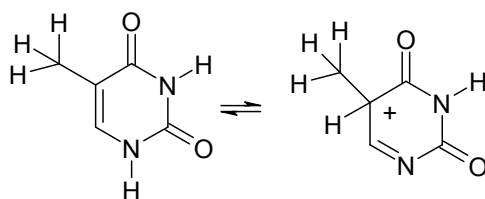
В работе научной группы Дж.Лесцинского [104] описывается исследование влияния метилирования на таутомерное равновесие нуклеотидных оснований. Отмечается, что в результате внутримолекулярного переноса протона могут образоваться минорные таутомеры, а присоединение метильных групп способствует стабилизации этих редких таутомеров. На основании определения многих метилированных участков предложены возможные механизмы изменения мутационных процессов.

М.Кабела и П.Гобза [105] изучали взаимодействие цитозина, гуанина, тимина и аденина с катионами металлов Na^+ , Mg^{2+} и Zn^{2+} . Были рассмотрены все существующие таутомеры цитозина, тимина и аденина и восемь более стабильных таутомеров гуанина. Для цитозина каноническая кето/амино форма с катионами имеет глобальный минимум. Для гуанина, тимина и аденина канонические структуры в присутствии катионов являются относительно стабильными, чем комплексы редких таутомеров. Сделано заключение, что взаимодействие катионов с цитозином в газовой фазе не способствует смещению изменения канонической формы в сторону редких таутомеров. В случае изолированного гуанина равновесие канонической формы с редкими таутомерами может быть найдено, а для изолированного аденина и тимина присутствие редких таутомеров более вероятно.

В.Феиер с сотр. [106] проводили теоретический анализ результатов измерений спектров фотоэмиссии кислорода, азота и углерода в состоянии пара для выявления таутомеров цитозина и урацила. Вычисления точно предсказывают относительные энергии основного состояния. Единственный таутомер урацила наблюдается при температуре 450 К, вызывая относительно простой спектр. При 450 К наблюдаются три таутомера цитозина, один из которых имеет два ротамера.

В работе [107] приведены результаты изучения переноса протона в присутствии воды в процессе оксо-гидрокси таутомерного превращения 5-фторурацила. Глубокое отличие между изолированным и гидрированным 5-фторурацилом указывает на высокий барьер таутомеризации. При отсутствии воды процесс переноса протона протекает очень медленно. Присоединение молекул воды вызывает уменьшение барьера в 2.3 раза, что делает процесс намного быстрым. Спектр флуоресценции 5-фторурацила в воде подтверждает существование гидрокси-таутомера.

К.Мазуркевич с сотр. [108] с помощью изучения электронной структуры тимина нашли очень редкий таутомер, который представляет собой как необычно стабильный анион. Это есть имино-оксо таутомер, в которой N1H протон перенесён к C5 атому углерода.

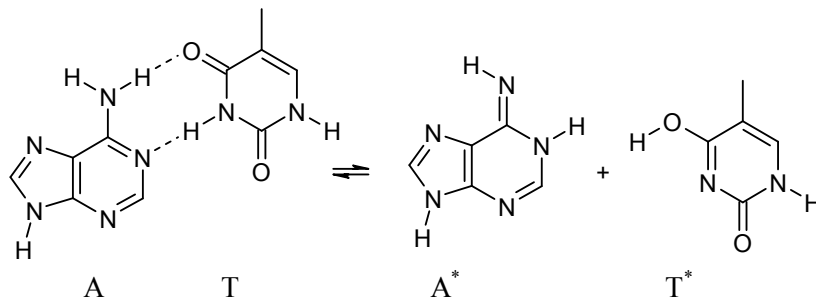


Другой анионный таутомер, по мнению авторов, может образоваться в результате переноса протона N3H к C5 атому. Механизм образования анионных таутомеров рассматривается как безбарьерный перенос протонов. Однако, безбарьерный перенос N3H протона на атом углерода C5 нам кажется маловероятным, так как в этом случае без образования енольной формы в качестве промежуточного продукта не обойтись. Описанные валентно-анионные таутомеры тимина весьма интересны, с точки зрения их мутагенных свойств.

Очень важные, с точки зрения определения количества редких таутомеров нуклеотидных оснований, данные приводятся в статье Г.Зигела [109], в которой суммированы макрокислотные константы отдельных производных аденина, гуанина и гипоксантина. Показано, как позволяет применение соответствующих констант, например для 7,9-диметиладенина, количественно описать кислотные свойства $(\text{N1})\text{H}^{0+}$ и $(\text{N7})\text{H}^+$ участков через микрокислотные константы и как использовать эту информацию для вычисления отношения таутомеров относительно монопротонированных участков, таких как N7-N1·H против N1-N7·H. Количественная оценка кислотно-основных свойств

имеет большое значение для нуклеотидных оснований, включающих определённые таутомеры в малых концентрациях, которые вызывают рост мутации.

В 2002 году мы опубликовали статью [110], в которой таутомерные вклады пары аденина-тимина предлагается оценивать через констант лактам-лактимного- K_T (лл) и амин-иминного K_T (аи)-таутомерных равновесий:



где А и А* лактамная и лактимная и Т и Т* аминная и иминная формы аденина и тимина.

Кроме того, эти константы мы представили в виде функции порядков разрывающегося и образовавшегося связей в процессе переноса протонов:

$$K_T = f(P_{ij}, P_{kl})$$

Далее, используя гипотезу П. Лёвдина [111] и В. Зенгера [112], согласно которой частоту мутации можно оценить произведением концентраций редких таутомерных форм нуклеотидных оснований, мы, взамен этих концентраций, определения которых связана с экспериментальными проблемами, использовали предложенные константы равновесия. Следовательно, частоту мутации можно выразить через произведения констант таутомерного равновесия:

$$v = K_T(\text{лл}) \cdot K_T(\text{аи})$$

Дж.Жоу с сотр. [113] разработали методы препаративного получения гуанина путём термического испарения и лазерным облучением в ультрафиолетовой и видимой областях. В результате проведённого эксперимента, а также применения метода масс спектрометрии и расчётов вертикальной и адиабатической энергий были идентифицированы восемь таутомеров гуанина.

Совсем недавно, учёные украинской научной школы В. И. Данилова, совместно с шотландскими и японскими авторами опубликовали очень интересную статью [114], которая посвящена исследованию механизма мутагенного действия 5-бромурацила в кластере, состоящего из 50 молекул воды. Было отмечено, что в газовой фазе и в растворе 5-бромурацил в основном имеет кето форму, однако, в присутствии водного кластера он переходит в редкую енольную таутомерную форму. Этот эффект, по мнению авторов, обусловлен водно-водным взаимодействием в кластере вокруг 5-бромурацила и должен быть учтённым при квантово-химических расчетах таутомерных превращений.

В заключении надо отметить, что многообразие энергетических, электронных и структурных свойств таутомерных процессов, встречающихся в азотсодержащих гетероциклах, не позволяет сделать общие выводы канонического характера, однако количественное исследование отдельных таутомерных равновесий квантово-химическими, спектрометрическими и другими современными физико-химическими методами может дать надёжные данные для моделирования и планирования тонких и целенаправленных химических и биохимических процессов. Особенный интерес представляет исследование влияния среды на таутомерные процессы путём построения континуума точечных диполей растворителей с разными параметрами полярности.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Advances in Heterocyclic Chemistry. Suppl.1.(Eds. A. R. Katritzky, A. J. Boulton) Academic Press, New York, 1976.
2. Катрицкий А. Р. Успехи химии, 1972, т.41, с.700.
3. Шайнян Б. А., Мирскова А. Н., Успехи химии, 1979, т. 48, с.201.
4. Шейнкер Ю. Н., Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1980, т. 2, с.37.

5. Кереселидзе Дж.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Дж., Чургулия Э. Дж, Макаридзе М.С. Успехи химии, 2002, т.71, с.1120.
6. Кереселидзе Дж.А., Ж. физ. химии, 1998, т.72, с.144.
7. Douhal A., Kim S. K., Zewail A., Nature (London) 1995, v.378, p.260.
8. Chachisvilis M., Fiebig T., Douhal A., and Zewail A., J. Phys. Chem., A, 1998, v.102, p.669.
9. Fiebig T., Chachisvilis M., Monger M., and Zewail A., J. Phys. Chem., A, 1999, v.103, p.7419.
10. Nesmeyanov A. N., Zavelovich E. B, Babin V. N., Kochetkova N. S., Fedin E. I. Tetrahedron, 1955, v.31, p.1461.
11. Борисов. Ю. А., Воробьева Н. П., Абронин И. А., Коломинец А. Ф, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1998, с.2779.
12. Федоров Л. А., Саварино П., Вискарди Г., Ребров А. И., Борни Э., Изв.АН Сер.хим., 1992, с.299.
13. Niekman B. S., Maskal M., Titman J. J., Wood I. G., J. Am. Chem. Soc., 1999, v.121, p.11486.
14. Foces-Foces C., Llamas-Saiz LKlaramunt., R.M., Lopez C., Elguero J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, p.1143.
15. Lledos A., Bertran J., Tetrahedron. Lett., 1981, v. 22, p.775.
16. Clavier. M., Gillerez J., Dubois J.-E., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1983, v. 2, p.979.
17. Mirek J., Sugua A., J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 1981, v.86, p.85.
18. Schlegel H. B., Gund P., Fluder E. M, J. Am. Chem. Soc., 1982, v.104, p.5347.
19. Field M. J., Hillier I. H., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1987, v. 2, p.617.
20. Fabian W. H.. J. Comput. Chem., 1991, v.12, p.17.
21. Szafran M., Karelson M. M., Katritzky A. R., Zerner M. C., J. Comput. Chem., 1993, v.14, p.371.
22. Кереселидзе Дж. А., Заркуа Т. Ш., Хим. гетероцикл. соед., 2000, с.1342.
23. Smets J., Meas G., Chem. Phys. Lett., 1991, v.187, p.532.
24. Ha. T. K., Keller H.-J., J. Phys. Chem., A, 1999, v.103, p.6612.
25. Civcir P.U., J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2000, v.532, p.157.
26. Cieplak P., Geller M., J. Mol. Struct., 1985, v.122, p.247.
27. Aruna S., Shanmugan G., Indian J. Chem., 1986, A25, p.107.
28. Norinder U., J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 1987, v.151, p.259.
29. Katritzky A. R, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1989, v.2, p.10.
30. Destxhe A., Stems J., Adamovicz., L., Meas G., J. Phys. Chem., 1994, v.98, p.1506.
31. Kobaiashi R., J. Phys. Chem., 1998, v.102, p.10813.
32. Morpurgo S., Bossa M., Morpurgo G. O., Adv. Quant. Chem., 1999, p.169.
33. Civcir P. U., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2000, v. 532, p.157.
34. Aleman C., J. Chem. Phys., 2000, v.253, p.13.
35. Les S., Ortega-Blake I., Int. J. Quant. Chem., 1985, v.27, p.567.
36. Lin J., Peng C., Akiyama I., Li K., Lee L. K., J. Phys. Chem., 1980, v.84, p.1006.
37. Ladajka Z., Person W. B., Morocuma K., J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 1986, v.135, p.253.
38. Gould I. R., Hiller I. H.. Chem. Phys. Lett., 1989, v.161, p.185.
39. Sabio. M., Topiol S., J. Phys. Chem., 1990, v.94, p.1366.
40. Pivovarov V. B, Reva I. D., Stepanian S. G., Sheina G. G., Blagoi Yu. P., Biofisika, 1995, v.40, p.1178.
41. Stewart M. J., Leszczynski J., J. Phys. Chem., 1997, v.101, p.4753.
42. Gorb L., Leszczynski J., J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p.5024.
43. Mishra S. K., Shukla M. K., Mishra P. S, Spectrochim.Acta, Part 2000, 56A, p.1355.
44. Florian J., Leszczynski J., J. Am. Chem. Soc., 1996, v.118, p.3010.
45. Stacey D. W., Russell J., J. Phys. Chem., 1998, v. 102, p.9331.
46. Olira J. B. A., Rodrigues-Santiago L., Sodupe M., J. Am. Chem. Soc., 1998, v.120, p.8159.
47. Zhanpeisov N., Sponer J., Leszczynski J., J. Phys. Chem., 1998, v.102, p.10374.
48. Guerra C. F., Bickelhaupt M., Sijders J. G., and Bearends E. J., J. Am. Chem. Soc., 2000, v.122, p.4117.
49. Famular A., Moroni F., Sironi M., Raimond M., Comput. Chem., 2000, v.24, p.341.
50. Folmer D. E., Wisniewski E. S., and Castleman A. W., Proc. Nat. Acad.Sci., 1999, v.96, p.12980.
51. Chou P.-T., Yu W.-Sh., Chen Y.-Ch., Wei Ch.-Y., Martinez Sh.-S., J. Am. Chem. Soc., 1998, v.120, p.12927.
52. Guallar V., Batista V. S., and Miller W. H., J. Chem. Phys., 1999, v.110, p.9922.
53. Suzuki T., Okuiama U., and Ichimura T., J. Phys. Chem., A, 1997, v.101, 7047.
54. Folmer D. F., Wisniewski E. S., and Castleman A. W., J. Phys. Chem., A, 2000, v.104, p.10545.

55. Zimmermann H., Z. Electrochim., 1961, v. 65, p.821.
56. Garsia M. A., Lopez C., Peters O., Claramunt R. M., Klein O., Schagen D., Libach H.-H., C. Foces-Foces, J. Elguero, Magn. Reson.Chem., 2000, v. 38, p.604.
57. Claramunt R.M., Lopez C., Garsia M. A, Otero M. D., Toress M. R., Pinilla E., Alarcon S. H., Alkorta I., Elguero J., New J. Chem., 2001, v. 25, p.1061.
58. Кикалишвили Т. Дж., Кереселидзе Дж. А., Хим. Ж. Грузии, 2002, т.2, с.135.
59. Кикалишвили Т. Дж., Кереселидзе Дж. А., Хим. гетероцикл. соед. 2002, т.9, с.1225.
60. Castaneda J. P., Denisov G. S, Cucherov S. Yu., Schreiber V. M., and Shurukhina A.V., J. Mol. Struct., 2003, v.660, p.25.
61. Holschbach M. H., Sanz D., Claramunt R. M., Infantes L., Motherwell S., Raithby P. R., Jimenj M. L., Herrero D., Alkorta I., Jagerovic N., Elguero J., J. Org. Chem., 2003, v.68, p.8831.
62. Jaronczyk M., Dobrovolski J. Cz., and Mazurek A. P., J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 2004, v.677, p.85.
63. Zhu. H.-J., Ren Y., Chu S.-Y.. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2005, v.730, p.199.
64. Trifonov R.E., Alkorta I., Ostrovski V.F.and Elguero J., J.Mol.Struct.(THEOCHEM), 2004, v.668, p.123.
65. Alkorta I., Elguero J., J. Phys. Org. Chem., 2005, v.18, p.719.
66. Klaramunt R. M., Santa Maria M. D., Infantes L., Calo F.H., and J. Elguero, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2002, v.2, p.564.
67. Alkorta I., and Elguero J., Structural Chemistry, 2005, v.16, p.507.
68. Og retir C.and Kaypak N. F., J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 2002, v.583, p.137.
69. Alkorta I., Elguero J., Liebman J., Structural Chemistry, 2006, v.17, p.439.
70. Кикалишвили Т.Дж., Кереселидзе Дж.А., Пачулия З.В., Чургулия Э.Дж, Заркуа Т.Ш., Хим. Ж. Грузии, 2006, v.6, p.676.
71. Paul K.W., Hurley M.M. and Irikura K.K., J. Phys. Chem. A, 2009, v.113, p.2483.
72. Penedo J. C., Lustres J. L. P., Lema I. G., Rodriguez M. C. R., Mosquera M., and Rodrigues-Prieto F., J. Phys. Chem. A, 2004, v.108, p.6117.
73. Кереселидзе Дж. А., Заркуа Т. Ш., Хим, гетероцикл, соед, 2000, с.1342.
74. Alkorta I., and Elguero J., J. Org. Chem., 2002, v.67, p.1515.
75. Abdula H.I., and El-Bermani M. F., Spectrochim. Acta, A, 2001, v.57, p.2659.
76. Borst D.R., Roscioli J. R., Pratt D.V., Florio G. M., Zwier T. S., Müller A., Leutwyler S., Chemical Physics, 2002, v.283, p.341.
77. Ishikawa H., Iwata K.,and Hamaguchi H., J. Phys. Chem. A, 2002, v.106, p.2305.
78. Ladjarafi A., Meghezzi H.,and Boucekkine A., J. Mol. Struct.:THEOCHEM, 709, 129 (2004).
79. Tanjaron Ch., Subramanian R., and Kukulich S. G., J. Phys. Chem.A, 2004, v.108, p.9531.
80. Fu A., Li H, Du D., and Zhou Zh., J. Phys. Chem. A, 2005, v.109, p.1468.
81. Tsuchida N., and Yamabe Sh., J. Phys. Cem. A, 2005, v.109, p.1974.
82. Allegretti P.E., Schiavoni M. M., and Furlong J. J. P., World Journal of Chemistry, 2007, v.2 p.25.
83. Folmer D. E., Wisniewski E. S. and Castleman A. W., Chem. Phys. Lett., 2000, v.318, p.637.
84. Folmer D. E., Stairs J.R., and Castleman A.W., J. Phys. Chem. A, 2000, v.104, p.10545.
85. Smedarchina Z., Fernandes-Ramos A., Gorb L., Leszczynski J., J. Chem. Phys. 2000, v.112, p.566.
86. Fernandez-Ramos A., Siebrand W., and Zgierski M. Z., J.Chem.Phys., 2001, v.114, p.7518.
87. Seranno-Andres L., Merchan M., Borin A. C., J. Stalring, Int. J. Quant. Chem., 2001, v.84, p.181.
88. Catalan J., and Kasha M., J. Phys. Chem.A, 104, 2000, p.10812.
89. Catalan J., Carlos del Valle J., and Kasha M., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p.8338.
90. Douhal A., Moreno M., and Liuch J. M., Chem. Phys. Lett., 2000, v.324, p.81.
91. Carlos del Valle J., Kasha M., Catalan J., Int. J. Quant. Chem, 2000, v.77, p.118.
92. Кереселидзе Дж. А., Пачулия З. В., Заркуа Т. Ш.. Хим, гетероцикл. соед., 2006, с.1062.
93. Baiz C. R., Ledford S. J., Kubarych K. J. and Dunietz B. D., J. Phys. Chem.A, 2009, v.113, p.4862.
94. Мамарахманов М. Х., Аширматов М. А., Шахидоятов Х. М., Хим, гетероцикл, соед.,2001, с.1082.
95. Чургулия Э. Дж., Кереселидзе Дж. А., Хим, гетероцикл, соед., 2005, с.564.
96. Кереселидзе Дж. А., Пачулия З. В., Заркуа Т. Ш., Хим, гетероцикл, соед., 2009, 856.
97. Fogarasi G., J. Phys. Chem. A, 2002, v.106, p.381.
98. Fogarasi G., Chemical Physics, 2008, v.349, p.204.
99. Mons M., Dimicoli I., PiuZZi F., Tardivel B., and Elhanine M., J. Phys. Chem. A, 2002, v.106, p.5088.
100. Martinez A.and Moussatova A., J. Phys. Chem. A, 2003, v.107, p.6464.

101. Khvorostov A., Lapinski L., Rostkowska H., Nowak M. J. J. Phys. Chem., A, 2005, v.109, p.7700.
102. Guerra C. F., Bickelhaupt F. M., Saha S., and Wang F., J. Phys. Chem. A, 2006, v.110, p.4012.
103. Chen H., Li Sh., J. Phys. Chem.A, 2006, v.110, p.12360.
104. Forde G. K., Forde A. E., Hill G., Ford A., Leszczynsky J., J. Phys. Chem. B, 2006, v.110, p.15565.
105. Kabela M., and Hobza P., J. Phys. Chem. B, 2006, v.110, p.14515.
106. Feier V., Plecan O., Richter R., Coreno M., Vall-Ilosera G., Prince K.C., Trofimov A. B., Zaytceva I.L., Moskovskaya T. E., Gromov E.V. and Schirmer J., J. Phys. Chem.A, 2009 v.113, p.5736.
107. Markova N., Enchev V., and Timtcheva I., J. Phys. Chem. A, 2005, v.109, p.1981.
108. Mazurkevich K., Bachorz R. A., Gutowski M., and Rak J., J. Phys. Chem.B, 2006, v.110, 24696.
109. Sigel H., Pure Appl. Chem., 2004, v.76, p.1869.
110. Kereselidze J. and Churgulia E., J.Biol. Phys. Chem. 2002, v.2, p.95.
111. Lövdin P., Adv. Quant.Chem., 1965, v.2, p.213.
112. Зенгер В., Принципы структурной организации нуклейновых кислот. Мир, М.:1987.
113. Zhou J., Kostko O., Nicolas Ch., Tang X., Belau L., de Vries M.S, Ahmed M. J. Phys.Chem. A, 2009, v.113, p.4829.
114. Danilov V. I., van Mourik T., Kurita N., Wakabayshi H., Tsukamoto T., and Hovorun D. N., J. Phys. Chem. A, **113**, 2233 (2009).

ზოგიერთი აზოტუმცველი ჰეტეროციკლის ტაუტომერული ბარდაქმნების ახალი მონაცემები

ჟუმბერ კერესელიძე
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესრულებულია აზოლებში, პირიდინებში, 7-აზაინდოლებში და ნუკლეოტიდურ ფუძეებში ტაუტომერული გარდაქმნების ბოლო წლების ლიტერატურული და საკუთარი მონაცემების ანალიზი. განხილულია ცალკეული ტაუტომერული ფორმის გამოვლენის შესაძლებლობა, რომელთაც გააჩნია პრაქტიკული მნიშვნელობა ზოგიერთი ქიმიური და ბიოქიმიური პროცესების რაოდენობრივი აღწერისათვის.

NEW DATA OF THE TAUTOMERIC TRANSFORMATIONS OF SOME NITROGEN CONTAINING HETEROCYCLES

Jumber Kereselidze
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The Literary and own data of last years of the tautomeric transformations of azoles, pyridines, 7-azaindoles and nucleotides bases are analyzed. The opportunities of revealing separate of the tautomeric forms having practical importance for the quantitative description for some chemical and biochemical processes are discussed.

დარიშხანის ქვეჯგუფის ელემენტების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

გიორგი ჩაჩავა, მაია რუსია, ლევან ლობჯანიძე, მიხეილ გვერდწითელი
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების შესასწავლად მათემატიკურ ქიმიაში წარმატებით გამოიყენება მოლეკულური დესკრიპტორები (ტოპოლოგიური ინდექსები) [1-3]. მოლეკულური დესკრიპტორების დიდი ნაწილი აგებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცებისა და მათი მოდიფიცირებული სახესხვაობების ბაზაზე [4]. რნბ-მატრიცა მიეკუთვნება ამ კლასს. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემაჯავლი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიურ ბმათა ჯერადობები [5].

ჩატარებულია დარიშხანის ქვეჯგუფის ელემენტთა (As, Sb, Bi) ჰიდრიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში. ამ მოლეკულათა ზოგადი ფორმულაა:



სადაც, X = As, Sb, Bi. შესაბამის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\left\| \begin{array}{cccc}
 Z_X & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \right\|
 \tag{2}$$

ამ მატრიცის დეტერმინანტი ტოლია:

$$\Delta_{\text{რნბ}} = Z_X - 3
 \tag{3}$$

ცხრილში მოტანილია $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ და $\Delta H_{f,298}^0$ დარიშხანის ქვეჯგუფის ელემენტთა ჰიდრიდებისათვის [6].

H ₃ X	H ₃ As	H ₃ Sb	H ₃ Bi
$\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$	1,48	1,68	1,90
$\Delta H_{f,298}^0$, კჯ/მოლი	66,4	145	(234)

აგებულია კორელაციური განტოლება: $\Delta H_{f,298}^0 = 393,0 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 515,2$ (4)

$\Delta H_{f,298}^0$ H₃Bi-სათვის გამოთვლილია თეორიულად, (4) კორელაციური განტოლების გამოყენებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. გ. გამზიანი, ნ. კობახიძე, მ. გვერდწითელი. ზოგი რამ ტოპოლოგიური ინდექსების შესახებ. თბილისი, 1995.
2. გ. ლეკიშვილი, ლ. ასათიანი. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
3. P.R. Rurvy. Chemical Applications of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
4. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani, I. Gverdtsiteli. The contiguity matrices of molecular graphs and their modifications. Tbilisi, 1996.

5. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, с. 36-39.
6. Akhmetov N. General and Inorganic Chemistry. Moscow, 1983, p. 385.
7. Kapatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M. Algebraic-chemical investigation of some organic molecules and their transformations. Tbilisi, 2007.

MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE HYDRIDES OF THE ELEMENTS OF ARSENIC SUBGROUP

Giordi Chachava, Maia Rusia, Levan Lobdjanidze, Mikheil Gverdtsiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Correlation equation of “structure-properties” type is constructed for the hydrides of the elements of arsenic subgroup within the scope of ANB-matrices method. The value of $\Delta H_{f,298}^0$ for H_3Bi was calculated theoretically.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА

Г.Н.Чачава, М.Ш.Русия, Л.В.Лобжанидзе, М.И.Гвердцители
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Построено корреляционное уравнение типа “структура-свойства” для гидридов элементов подгруппы мышьяка в рамках метода ПНС-матриц. Теоретически вычислены значения $\Delta H_{обр.,298}^0$ для H_3Bi .

ასტატის ჰიდრიდის წარმოქმნის ჯიბის თავისუფალი ენერგიის
მათემატიკურ-ქიმიური გამოთვლა

გიორგი ნ. ჩაჩავა, მიხეილ გვერდწითელი, გიორგი გ. ჩაჩავა
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ასტატი ბუნებაში არ არსებობს, მისი ხელოვნურად მიღებული ყველაზე მდგრადი იზოტოპის ²¹¹As ნახევარდაშლის პერიოდია 8,3 საათი [1]. რადგან ასტატი ვერ მიიღება საკმარის რაოდენობით, მისი ქიმიური ნაერთების ექსპერიმენტულად შესწავლა შეუძლებელია. შესაძლებელია მათი ამა თუ იმ მახასიათებლის მხოლოდ თეორიულად შეფასება.

ჩვენ ჩავატარეთ HAt-ის წარმოქმნის ჯიბის თავისუფალი ენერგიის მათემატიკურ-ქიმიური გამოთვლა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში [2].

რნბ-მარტიცა მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფის თანაზიარობის მატრიცის მოდიფიცირებულ სახესხვაობას. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობები.

ABC მოლეკულისათვის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{pmatrix} Z_A & \Delta_{AB} & \Delta_{AB} \\ \Delta_{AB} & Z_B & \Delta_{BC} \\ \Delta_{AC} & \Delta_{BC} & Z_C \end{pmatrix} \quad (1)$$

სადაც, Z_A, Z_B, Z_C – A, B, C ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრებია, $\Delta_{AB}, \Delta_{AC}, \Delta_{BC}$ – $A \sim B, A \sim C$ და $B \sim C$ ბმების ჯერადობები.

ჰალოგენწყალბადების ზოგადი ფორმულა:

$$H - X \quad (2)$$

სადაც, $X \equiv F, Cl, Br, I, At$. შესაბამის რნბ-მარტიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{pmatrix} Z_X & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

ცხრილში მოცემულია $\lg(\Delta_{rnb})$ და $\Delta G_{f,298}^0$ ჰალოგენწყალბადებისათვის [1].

ნაერთი	HF	HCl	HBr	HI	Hat
$\lg(\Delta_{rnb})$	0,95	1,20	1,53	1,72	1,92
$\Delta G_{f,298}^0$, კჯ/მოლი	-273	-95	-53	1,8	(39)

კომპიუტერზე უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით აგებულია კორელაციური განტოლება:

$$\Delta G_{f,298}^0 = 186,1 \lg(\Delta_{rnb}) - 318,3 \quad (4)$$

გამოთვლებმა აჩვენა, რომ კორელაციის r კოეფიციენტი ტოლია: 0,989. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმით [4], კორელაცია დამაკმაყოფილებელია.

(4) ფორმულის გამოყენებით გამოთვლილია $\Delta G_{f,298}^0$ -ის სიდიდე ტ-სათვის. შედეგი მოტანილია ცხრილში (ფრჩხილებში).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Akhmetov N. General and Inorganic Chemistry. – Moscow, Mir, 1983.
2. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. –Tbilisi, Tbilisi University Press. 1996.
3. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, сс. 36-39.
4. მ. გვერდსითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. – თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1982..

MATHEMATICAL-CHEMICAL CALCULATION OF GIBBS' FREE ENERGY OF FORMATION FOR ASTATINE HYDRIDE

Giordi N. Chachava, Mikheil Gverdtsiteli, Giorgi G. Chachava,
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Gibbs' free energy of formation for astatine hydride was calculated within the scope of ANB-matrices method. Correlation equation was derived and investigated. Correlation is satisfactory.

Key words: astatine hydride, Gibbs' free energy of formation, ANB-matrices method.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИББСА ДЛЯ ГИДРИДА АСТАТА

Г.Н.Чачава, М.И.Гвердцители, Г. Г.Чачава
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Свободная энергия образования Гиббса для гидрида астата вычислена в рамках метода ПНС-матриц. Построено корреляционное уравнение. Корреляция удовлетворительна.



წრფივად კონდენსირებული არომატული ნახშირწყალბადების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

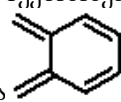
მარინე ქარჩხაძე, ნუნუ ოვსიანიკოვა, მიხეილ გვერდწითელი
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების შესასწავლად მათემატიკურ ქიმიაში ფართოდ გამოიყენება ტოპოლოგიური ინდექსები (მოლეკულური დისკრიპტორები) [1-2]. ამ ინდექსთა დიდი ნაწილი აგებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცებისა და მათი მოდიფიცირებული სახესხვაობების გამოყენებით [3].

ჩატარებულია წრფივად კონდენსირებული არომატული ნაერთების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა ე.წ. B-მატრიცების (ბლოკ-მატრიცების) გამოყენებით. ბენზოლის მოდელი B-მატრიცების მიდგომის ფარგლებში ასეთია:

$$X = Y \quad (1)$$

სადაც, X შეესაბამება  ფრაგმენტს (C₂H₂), ხოლო Y შეესაბამება  ფრაგმენტს (C₂H₄).

ნაფტალინის შემთხვევაში X იგივეა, ხოლო Y შეესაბამება  ფრაგმენტს (C₈H₆), და ა.შ.

B-მატრიცის დიაგონალური ელემენტებია ცალკეულ ფრაგმენტებში შემავალი ქიმიური ელემენტების ატომური ნომრების ჯამი, არადიაგონალური – ბმების რიგი (მოდელში). ამგვარად, ბენზოლის შესაბამის B-მატრიცას გააჩნია სახე:

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

ცხრილში მოტანილია lgB, lgK და A (ლოკალიზაციის ენერგია) ზოგიერთი წრფივად კონდენსირებული არომატული ნახშირწყალბადისათვის.

lgB, lgK და A წრფივად კონდენსირებული არომატული ნახშირწყალბადისათვის

ნაერთი	lgB	lgK [4]	A (ეგ) [4]
ბენზოლი	2,59	-5,6	25,715
ნაფტალინი	2,88	0	24,643
ანტრაცენი	3,06	8,1	23,502
ტეტრაცენი	3,17	9,8	23,076
პენტაცენი*	3,22	(11,4)	(22,806)

უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$lgK = 33,8 lgB - 97,3 \quad (3)$$

$$A = -5,403 lgB + 40,204 \quad (4)$$

კორელაციის r კოეფიციენტები, შესაბამისად ტოლია: 0,987; 0,988. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმის მიხედვით [5], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

* ფრჩხილებში მოცემული lgK-ს და A-ს მნიშვნელობები პენტაცენისათვის გამოთვლილია (3) და (4) ფორმულების საფუძველზე

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ლეკიშვილი გ., ასათიანი ლ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
2. გ. გამზიანი, ნ. კობახიძე, მ. გვერდწითელი. ზოგი რამ ტოპოლოგიური ინდექსების შესახებ. თბილისი, 1995.
3. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, с. 36-39.
4. Р. Заградник, Р. Полак. Основы квантовой химии. Москва, 1979, с. 464.
5. Rurvay P.R. Chemical Application of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
6. მ. გვერდწითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმის რჩეული თავები. თბილისი, 1982. გვ. 19.

MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF LINEAR-FUSED AROMATIC HYDROCARBONS

Marina Karchkhadze, Nunu Ovsyanikova, Mikheil Gverdtsiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Within the scope of B-matrices method two correlation equations of “structure-properties” type are constructed for linear-fused aromatic hydrocarbons. Calculations show that correlations are satisfactory.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНО КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М.Г.Карчхадзе, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода В-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа “структура-свойства” для линейно конденсированных ароматических углеводородов. Вычисления показали, что корреляции удовлетворительны.

მათემატიკური ქიმია

ელვარდის კორელაციური განტოლების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

მარინე ქარჩხაძე, მაგული კვერნაძე, მიხეილ გვერდწითელი
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

კორელაციური ანალიზი თანამედროვე თეორიული ორგანული ქიმიის მნიშვნელოვან და საინტერესო განხრას წარმოადგენს. იგი ოპერირებს ე.წ. კორელაციური განტოლებებით, რომელთა საშუალებითაც ხდება რაოდენობრივი კავშირების გამოვლენა-შესწავლა მოლეკულის სტრუქტურებსა და მის რეაქციისუნარიანობას შორის. პირველი კორელაციური განტოლება შემუშავებული იყო 1924 წელს ბრენსტელისა და ჰელერსენის მიერ. ამჟამად ცნობილია ხუთ ათეულზე მეტი კორელაციური განტოლება [1,2].

თეორიულ ორგანულ ქიმიაში ერთ-ერთ ყველაზე ღრმად შესწავლილია ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ნაჯერ ნახშირბადატომთან. ამიტომ ბუნებრივია, ამ ტიპის რეაქციების მექანიზმთან დაკავშირებული ყოველი სიახლე მნიშვნელოვანია. სწორედ ასეთ პროცესებს შეისწავლის ელვარდის კორელაციური განტოლება:

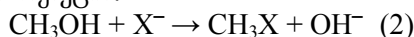
$$\lg k = \lg k_0 + \alpha E_n + \beta H \quad (1)$$

სადაც, $\lg k$ და $\lg k_0$ რეაქციის სიჩქარის მუდმივებია სერიაში შემავალი და სტანდარტული რეაქტანტისათვის, E_n და H ახასიათებენ ნუკლეოფილს, α და β – ელექტროფილს.

ცხრილში მოცემულია E_n -ის და H -ის მნიშვნელობები ჰალოგენ-ანიონებისათვის [2].

X^-	$\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$	E_n	H
F^-	1,90	-0,27	4,9
Cl^-	2,18	1,24	-3,0
Br^-	2,50	1,51	-6,0
I^-	2,68	2,06	-0,0

განვიხილოთ მოლეკულური რეაქცია:



სადაც, $X \equiv F, Cl, Br, I$; და ამ რეაქციისათვის ავავთ კორელაციური განტოლებები CH_3X -ის ბაზაზე. გამოვიყენოთ ფსევდო რნბ-მატრიცების (რნბ) მეთოდი [4]. რნბ-მატრიცის დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულის ცალკეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტში შემავალი ქიმიური ელემენტების ატომური ნომრების ჯამი და ცალკეული ქიმიური ელემენტის ატომური ნომერი; არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიურ ბმათა ჯერადობები. ამგვარად, CH_3X -სათვის რნბ-მატრიცას ექნება სახე:

$$\begin{vmatrix} Z_R & 1 \\ 1 & Z_X \end{vmatrix} \quad (3)$$

სადაც, Z_R შეესაბამება CH_3 ფრაგმენტში შემავალ ქიმიური ელემენტების ატომური ნომრების ჯამს (9), Z_X – ჰალოგენის რიგობრივი ნომერია. $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ მნიშვნელობები ზემოთ ცხრილშია მოცემული.

უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$E_n = 1,64 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 2,34 \quad (4)$$

$$H = -12,00 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) + 23,16 \quad (5)$$

კორელაციის r კოეფიციენტები, შესაბამისად, ტოლია 0,989 და 0,988. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმის მიხედვით [5], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В. Жданов, В.Н. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Москва, 1966;
2. К. Джонсон. Уравнение Гаммета. Москва, 1977;
3. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Ленинград, 1967, с. 272;
4. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, 36-39;
5. მ. გვერდწითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982. გვ. 19.

MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF EDWARDS' CORRELATION EQUATION

Marina Karchkhadze, Maguli Kvernadze, Mikheil Gverdtsiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Within the scope of $\overline{A\overline{N}B}$ -matrices method Edwards' correlation equation was investigated. Two correlation equations of “structure-properties” type were constructed. Correlations are satisfactory.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ ЭДВАРДСА

М.Г.Карчхадзе, М.С.Квернадзе, М.И.Гвердцители
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода $\overline{A\overline{N}B}$ -матриц было исследовано корреляционное уравнение Эдвардса. Построены два корреляционных уравнения типа “структура-свойства”. Корреляции удовлетворительные.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

ჰიბრიდული ფოროვანი სორბენტების მიღება ორბანული წარმოების ნარჩენების გაზაზმ

ეთერ გავაშლიძე, გივი პაპავა, ნუნუ მაისურაძე, ნანული ხოტენაშვილი, რუსუდან ცისკარიშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი*

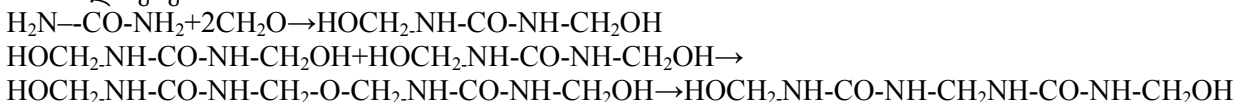
ახალი სახის მაღალმეფექტური ფოროვანი პოლიმერული მასალების შექმნა განპირობებულია მათი მრავალმხრივი გამოყენებით. ისინი ხასიათდებიან მაღალი ბერა- და თბო-საიზოლაციო თვისებებით, აგრეთვე სორბციის და წყლის ზედაპირზე ტივტივის უნარით. გარდა აღნიშნულისა, ჩვენს მიერ მიღებული ფოროვანი მასალები პათოგენური ბაქტერიების მიმართ გამოირჩევიან მაღალი ანტისეპტიკური თვისებებით. ასეთი მასალები მდგრადია აგრეთვე რადიაციის მიმართ.

ჩვენს მიერ შემუშავებულია ტექნოლოგია, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას ფოროვანი პოლიმერები, როგორც ფხვნილის, ასევე გრანულების სახით, სხვადასხვა გეომეტრიული კონფიგურაციით, რომელთა სახესხვაობა დამოკიდებულია კომპოზიტების შედგენილობაზე და მასში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაზე.

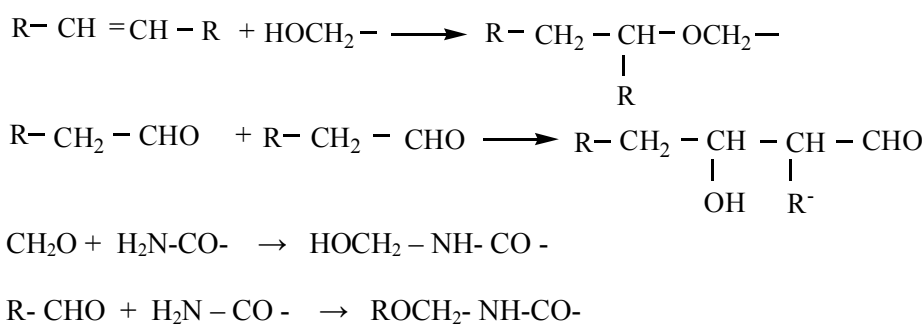
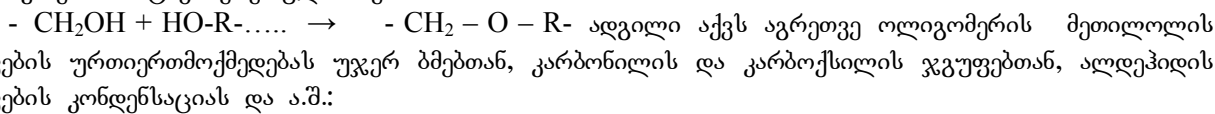
ინტერესს იწვევს ჰიბრიდული ფოროვანი მასალები, რომელთა მიღება შესაძლებელია სინთეზური პოლიმერისა და წარმოების ორგანული ნარჩენების, კერძოდ კი ღვინის წარმოების ნარჩენის – ჭაჭის საფუძველზე.

ჭაჭა შეიცავს ორგანულ მჟავებს, მთრიმლაგ ნივთიერებებს, ცელულოზას და სხვ. ამიტომ, მასში არის სხვადასხვა სახის აქტიური ფუნქციური ჯგუფები: ჰიდროქსილის, კარბოქსილის, კარბონილის, უჯერი ქიმიური ბმები და სხვ.

კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერების სინთეზის დროს, კარბამიდისა და ფორმალდეჰიდის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება მეთილოლის ჯგუფები, რომლებიც მაღალი რეაქციისუნარიანობით გამოირჩევიან. ფოროვანი პოლიმერის წარმოქმნის პროცესში ისინი ურთიერთქმედებენ ზემოთ ნახსენებ ფუნქციურ ჯგუფებთან და წარმოქმნიან ქიმიურ ბმებს. ამ ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება თანაპოლიმერები.



ცელულოზის ჰიდროქსილის ჯგუფებთან მეთილოლის ჯგუფების ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება მარტივი ეთერული ბმები:



ჭაჭა არ არის ინერტული მასალა, იგი ერთერთი ძირითადი კომპონენტია პოლიმერულ კომპოზიციაში.

ჭაჭის საფუძველზე მიღებული ფოროვანი საიზოლაციო მასალა შესაძლებელია გამოყენებული იქნას როგორც მაღალეფექტური სორბენტი ნავთობით დაბინძურებული წყლებისა და გრუნტის გასაწმენდად.

ჰიბრიდულ ფოროვან მასალაში ჭაჭის შემცველობის ვარიანტი შესაძლებელია 10 – 50 მასური პროცენტის ფარგლებში. ერთი და იგივე ოლიგომერის გამოყენებისას, პოლიმერში ჭაჭის შემცველობის ვარიანტით, შესაძლებელია ფართო ინტერვალში ვცვალოთ ფოროვანი საიზოლაციო მასალის თვისებები.

სორბციული თვისებების გაუმჯობესების მიზნით, ნავთობით დაბინძურებული წყლებისა და გრუნტის გასუფთავებისათვის, სორბენტად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ჰიდროფობიზირებული ჭაჭა.

ჭაჭის ჰიდროფობიზირებისათვის გამოვიყენეთ სილიკონი და ნავთობის მაღალმდულარე ფრაქციები, რომლებიც იხსნება ქლოროფორმში და მიღებული ხსნარით ვახდენდით ჭაჭის დამუშავებას. შემდეგ ვახურობდით 100-120°C-მდე 6 სთ-ის განმავლობაში. ასეთი მეთოდით დამუშავებული ჭაჭა წყალში არ იძირება და ტივტივებს მის ზედაპირზე.

შესწავლილია ჰიდროფობიზირებული ჭაჭის სორბციული თვისებები, კერძოდ, წყლის ზედაპირიდან ნავთობის მოცილების ეფექტურობა. ჭაჭის სორბციული თვისებების შესწავლის მიზნით წყალს ხელოვნურად ვაბინძურებდით ნავთობის მსუბუქი ფრაქციებით (ბენზოლი, ტოლუოლი, მეტა-ქსილოლი, ან დეკანი).

ნავთობით დაბინძურებულ წყალში ჭაჭა შეგვაქვს პროპორციით 1 : 5 (80% წყალი, 20% სორბენტი) და ვაყოვნებთ 1, 3, 5, 7, 10 დღე. შემდეგ ჭაჭას ვაცილებთ წყალს, და დარჩენილი დაბინძურებული წყლის ექსტრაქციას ვახდენთ ჰექსანით. მიღებულ ექსტრაქტში ვსაზღვრავთ დარჩენილი ნავთობის ფრაქციების რაოდენობას VERTREL MC-752 ხელსაწყოზე.

ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ჰიდროფობიზირებული ჭაჭა სორბციურებს 92%-მდე ნავთობს.

ამილო-ალდეჰიდური ოლიგომერისა და ჭაჭის საფუძველზე მიღებული ჰიბრიდული ფოროვანი მასალები ეფექტურობით უტოლდებიან პოლიურეთანის ბაზაზე დამზადებულ ძვირადღირებულ მასალებს.

ჭაჭის საფუძველზე ფოროვანი პოლიმერული საიზოლაციო მასალების მისაღებად რეაქტორში ვათავსებთ გარკვეული რაოდენობის ამქაფებელს – სულფონოლს, რეზორცინს, ფოსფორმჟავას და გამოხდით წყალს. ნარევის ინტენსიურად ვურევთ ერთგვაროვანი მასის მიღებამდე. ამ ნარევიდან ვიღებთ გარკვეული რაოდენობის ხსნარს და ვაქაფებთ ჰაერის ინტენსიური ნაკადით. შემდეგ ვუმატებთ კარბამიდ – ფორმალდეჰიდურ ოლიგომერისა და ჭაჭის ნარევის. ინტენსიურ მორევა გრძელდება 2 – 3 წუთის განმავლობაში. შესქელებული მასა ვადმოგვაქვს ფორმებში. გამყარების პროცესი მიმდინარეობს 24 საათის განმავლობაში.

პროცესის ძირითადი ტექნოლოგიური პარამეტრების დასადგენად შესწავლილია ჭაჭის საფუძველზე მიღებული ქაფპოლიმერის სარეაქციო არის pH-ის გავლენა ჟელატინიზაციის სიჩქარეზე. pH-ის სიდიდეზე დამოკიდებულია მასალის სწრაფი გამყარება და საექსპლოატაციო თვისებების საბოლოოდ ჩამოყალიბება.

ჟელატინიზაციის პროცესზე დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე ჭაჭის პროცენტული შემცველობა. როდესაც თანაპოლიმერი შეიცავს 30 მოც. % ჭაჭას, ხოლო სარეაქციო არის pH=3,5-ს, ჟელატინიზაციის პროცესი იწყება 4 წუთში. 24 საათში სტრუქტურირების პროცესი მთავრდება. როდესაც ჭაჭის შემცველობა 50 მოც. %-ია, ხოლო pH=4,5-ს, ჟელატინიზაცია იწყება 10 წუთში, გამყარების პროცესი მთავრდება 24 საათის განმავლობაში.

ოლიგომერისა და ჭაჭის საფუძველზე ფოროვანი საიზოლაციო მასალების თერმომდეგობისა და თბომდეგობის ამაღლება შესაძლებელია ოლიგომერის ქიმიური სტრუქტურის ცვლილებით, აგრეთვე კომპოზიციაში ჭაჭასთან ერთად ბუნებრივი მინერალური სორბენტების – პერლიტისა და დიატომიტის გამოყენებით.

ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერული მასალების მისაღებად მეორე ძირითად კომპონენტს წარმოადგენს ამილური ტიპის ოლიგომერი, კერძოდ, კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი, რომლის სინთეზი ხორციელდება წყალხსნარში. დადგენილია ოლიგომერის მიღების ოპტიმალური პირობები. რეაქცია ტარდება საწყისი კომპონენტების (კარბამიდისა და ფორმალდეჰიდის) მოლური თანაფარდობისას 1:1,5, რეაქციის ტემპერატურაა 97-98°C.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. კ. მოღებაძე. მეღვინეობა. თბილისი, 1948. გვ. 124 - 136
2. ხილკენკროვანი ღვინის ტექნოლოგია, “განათლება”, თბილისი, 1969, გვ. 76-97
3. შ. ავალიანი. ღვინის ტექნოლოგია. “განათლება”, თბილისი, 1969, გვ. 45-76.
4. იჩიტრეკაშვილი, გ.პაპავა, შ.პაპავა, ნ.დოსტურიშვილი, მ.გურგენიშვილი, ნ.ხოტენაშვილი. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი ტ. 5, №2, 2005, გვ. 129-131.
5. Беридзе Г.И., Сихарулидзе Т.Г. Физико-химический состав и качество коллекционных вин. 1972, с. 27-37.
6. გელაშვილი ნ., მეღვინეობა, თბ. 1961, გვ 54-60

OBTAINING OF HYBRID POROUS SORBENTS ON THE BASE OF PRODUCTION REMAINS

Eter Gavashelidze, Givi Papava, Nunu Maisuradze, Nanuli Khotenashvili, Russudan Tsiskarishvili
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
 of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
 Shota Rustaveli National Science Foundation*

SUMMARY

Work for obtaining of porous insulating materials on the base of remains from amide oligomers and grapes processing – the “chacha” – was carried out. The process of polymeric composition structuring and influence of “chacha” content change on it was studied. The dynamical, isothermal, thermogravimetric and infrared spectroscopy methods of investigation were used.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

Э.Ш.Гавашелидзе, Г.Ш.Папавა, Н.А.Маисурадзе, Н.З.Хотенашвили, Р.П.Цискаришвили
*Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили
 Тбилисского Государственного университета им. Иванэ Джавахишвили
 Национальный научный фонд им. Шота Руставели*

РЕЗЮМЕ

Проведены работы для получения пористых гибридных изоляционных материалов на основе амидных олигомеров и виноградной выжимки. Изучен процесс структурирования полимерной композиции и влияние изменения содержания виноградной выжимки на протекание этого процесса. При исследовании использованы динамический, изотермический, термогравиметрический и ИК-спектроскопический методы анализа.

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

INFLUENCE OF Cr(III) AND Au(III) IONS ON *Arthrobacter oxidas* 61B AND *Arthrobacter globiformis* 151B

Eteri Gelagutashvili, Eteri Ginturi, Aleksandre Rcheulishvili, Nanuli Bagdavadze, Nana Kuchava
*Elefter Andronikashvili Institute of Physics
 of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Microorganisms often play a major role in the degradation of organic contaminants and in the oxidation and reduction of heavy metals. Gram-positive *Arthrobacter* species bacteria can reduce Cr(VI) to Cr(III) under aerobic growth.

The interest in Cr is governed by the fact that its toxicity depends critically on its oxidation state. While Cr(III) is considered essential lipid and protein metabolism, Cr(VI) is known to be toxic to humans[1]. Chromium(III) is an essential trace element for humans, required for the maintenance of normal glucose, cholesterol, and fatty acid metabolism [2].

Gold nanoparticles have significant role in nanotechnology due to their potential utilization in nanoelectronics, DNA labeling and development of biosensors [3]. In [4] biosorption of gold were investigated using various microorganisms.

The form, when metal partition from aqueous solution onto the mineral surface, a process generally referred to as sorption when the details of the adsorption mechanism are not fully known.

In this paper sorption of Cr(III) and Au(III) ions by *Arthrobacter oxidas* 61B and *Arthrobacter globiformis* 151B were determined simultaneous application dialysis and atomic absorption analysis.

Materials and Methods

The other reagents were used: CrCl₃ and HAuCl₄ (Analytical grade). *Arthrobacter* bacterium were cultivated in the nutrient medium [5]. Cells were centrifuged at 12000 rpm for 10 min and washed three times with phosphate buffer (pH 7.1). The centrifuged cells were dried without the supernatant solution until constant weight. After solidification (dehydrated) of cells (dry weight) solutions for dialysis were prepared by dissolving in phosphate buffer. This buffer was used in all experiments.

Results and Discussions

In fig. 1 and in fig.2 are presented biosorption isotherms for Cr(III)-*Arthrobacter globiformis* (A) and Cr(III)-*Arthrobacter oxidas* (B) (fig.1) and for Au(III)-*Arthrobacter globiformis* (A) and Au(III)-*Arthrobacter oxidas* (B) (fig.2). The sorption data were fitted to the Freundlich model [6]. Dependence C_b vs C_{total} , where C_b is the binding metal concentration (mg/g) and C_{total} is initial Cr concentration(mg/l). From a plot of $\log C_b$ vs $\log C_{total}$ were determined biosorption constants (K) and biosorption capacity (n).

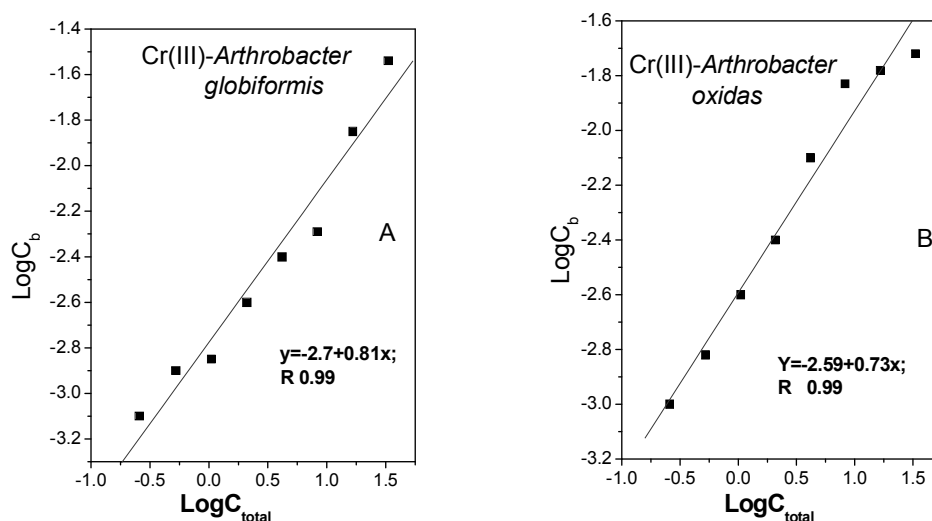


Fig. 1. Binding isotherms of Cr(III)-*Arthrobacter globiformis* 151B (A) and -*Arthrobacter oxidas* 61B (B) in the Freundlich coordinates

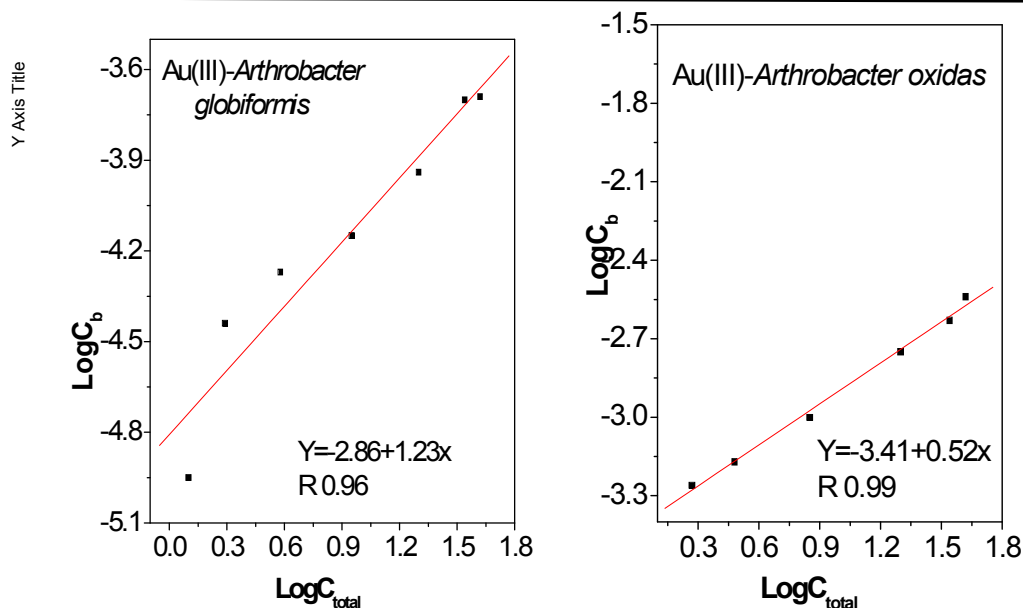


Fig. 2. Binding isotherms of Au(III) -*Arthrobacter globiformis* 151B (A) and *Arthrobacter oxidas* 61B (B) in the Freundlich coordinates

The results are presented in table 1. Biosorption parameters for chromium are: $K=26 \times 10^{-4}$, $n=1.37$ for *Arthrobacter oxidas* 61B, and $K=20,2 \times 10^{-4}$, $n=1.23$ for *Arthrobacter globiformis* 151B respectively.

Table 1. Biosorption of gold and chromium by *Arthrobacter* species

		Biosorption constant	Biosorption capacity	Standard deviation	Correlation coefficient
		K	n	SD	R
Cr	<i>Arthrobacter oxidas</i> 61B	$26,0 \times 10^{-4}$	1.37	0.12	0.98
	<i>Arthrobacter globiformis</i> 151 B	$20,2 \times 10^{-4}$	1.23	0.14	0.95
Au	<i>Arthrobacter globiformis</i> 151 B	14.2×10^{-4}	0.81	0.09	0.96
	<i>Arthrobacter oxidas</i> 61B	3.9×10^{-4}	1.92	0.22	0.98

The same for gold are: $K=3.9 \times 10^{-4}$, $n=1.92$ for *Arthrobacter oxidas* 61B and $K=14.2 \times 10^{-4}$, $n=0.81$ for *Arthrobacter globiformis* 151 B respectively. The data show a significant difference between the biosorption constants in both cases for Cr(III) –*Arthrobacter* species and for Au(III) –*Arthrobacter* species.

Comparative Freundlich biosorption characteristics Au *Arthrobacter* species shown, that *Arthrobacter globiformis* has larger biosorption constant, then *Arthrobacter oxidas*. On the contrary capacity (n) for *Arthrobacter oxidas* is more, then for *Arthrobacter globiformis*. Correlation coefficient in all discussed cases is more, then 0.95.

The binding data are in good agreement with literature data [7]. It should be noted that biological ligands are generally polyfunctional and polyelectrolytic, with an average pK value between 4.0 and 6.0 [8].

Biosorption involves a combination of active and passive transport mechanisms starting with the diffusion of the metal ion to the surface of the microbial cell. Once the metal ion has diffused to the cell surface, it will bind to sites on the cell surface which exhibit some chemical affinity for the metal. It is known, that plasma membrane is the primary site of interaction of trace metal with living organisms. All biological surfaces contain multiple sites including biotic ligands, transport sites, or specific sites and non-specific active sites that are unlikely to participate in the internalization process, including cell wall polysaccharides, also proteins, and lipids, which act as a basic binding site of heavy metals.

Different species of bacterium displayed a different sorptive relationship. Biosorption is often followed by a slower metal binding process in which additional metal ion is bound, often irreversibly. This slow phase of metal uptake can be due to a number of mechanisms, including covalent bonding, crystallization on the cell surface or, most often, diffusion into the cell interior and binding to proteins and other intercellular sites [9]. Biosorption may be associated not only to physico-chemical interactions between the metal and the cell

wall, but also with other mechanisms, such as the microprecipitation of the metal [10] or the metal penetration through the cell wall [11].

Comparative analysis for Cr and Au shown, that in both bacterium (*Arthrobacter oxidas* and *Arthrobacter globiformis*) biosorption of Cr is more, than Au. Chromium(III) is not actively transported across the cell membrane to lack of transport mechanisms for these octahedral complexes. The distorted octahedral coordination sphere proposed for *Cr(III)* and strong tendency to coordinate donor atoms equatorially may be responsible for the specific interaction with *Arthrobacter* species.

This work was supported by grant STCU #4744

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Mehrorang Ghaedi, Enayat Asadpour, Azam Vafaie. Spectrochimica Acta, Part A, 2006, 63, 182-188.
2. Kota J., Stasicka Z., Environ.Pollut. 2000,107(3), 263.
3. 3. McConnell W.P., Novak J.P., Brousseau L.C. J.Phys.Chem., 2000, 104, 8925-8930.
4. Takehiko Tsuruta, J. Gen.Appl.Microbiol.2004, 50, 221-228.
5. Tsibakhashvili N.Ya, Mosulishvili L.M., Kalabegishvili T.L., Pataraya D.T., Gurielidze M.A., Nadareishvili G. S., Holman H.-Y. Fresenius Environmental Bulletin (FEB), 2002, 11(7), 352-361.
6. Freundlich H., Adsorption in solutions. Phys.Chem. 1906, 57, 384-410.
7. Youxian Wu and Baolin Deng, Huifang Xu, Hiromi Kornishi. Geomicrobiology J. 2005, 22, 161-170.
8. Metzler D.E. Biochemistry, M, Mir, 1980, p. 402.
9. Xue H. B. and Sigg L. Water Res. 1990, 22, 917-926.
10. Scott J., and Palmer S.J. Applied Microbiology and Biotechnology, 1990,33, 221-225.
11. Peng T.Y.,and Koon T.W. Microbial Utilisation Renewable Resources,1993, 8, 494-504.

Cr(III) და Au(III) იონების ბაზმენა *Arthrobacter oxidas 61B* და *Arthrobacter globiformis 151B* ბაქტერიებზე

ეთერ ლელაღუტაშვილი, ეთერ გინტური, ალექსანდრე რჩეულიშვილი, ნანული ბაღდავაძე, ნანა კუჭავა
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ელეფთერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი
რეზიუმე

განსაზღვრულია ბიოსორბციის კონსტანტები Cr(III) და Au(III) იონების *Arthrobacter oxidas 61B* და *Arthrobacter globiformis 151B*-სათვის დიალიზისა და ატომურ-აბსორბციული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით (pH7). ნაჩვენებია, რომ Cr(III) და Au(III) იონების ბიოსორბციის ტევადობა ბაქტერიების სხვადასხვა სახეობისათვის ერთმანეთისაგან განსხვავებულია. ბიოსორბციის კონსტანტები აღნიშნული კომპლექსებისათვის შეადგენს:

1. $K=26 \times 10^{-4}$ (ქრომ-*Arthrobacter oxidas 61B*)
2. $K=20,2 \times 10^{-4}$ (ქრომ-*Arthrobacter globiformis 151B*)
3. $K=3.9 \times 10^{-4}$ (ოქრო-*Arthrobacter oxidas 61B*)
4. $K=14.2 \times 10^{-4}$ (ოქრო-*Arthrobacter globiformis 151B*).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Cr(III) И Au(III) НА *Arthrobacter oxidas 61B* И НА *Arthrobacter globiformis 151B*

Э.С.Гелагуташвили, Э.Н.Гинтури, АН.Рчеулишвили, Н.В.Вагдавадзе, Н.Е.Кучава

Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили

Тбилисского государственного Университета им. И. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Методом диализа и атомно-абсорбционного анализа определены константы биосорбции ионов Cr(III) и Au(III) с *Arthrobacter oxidas 61B* и с *Arthrobacter globiformis 151B* при pH 7. Показано, что емкость взаимодействия ионов Cr(III) и Au(III) с *Arthrobacter oxidas. 61B* и *Arthrobacter globiformis 151B* при pH 7.0 различны. Константы биосорбции для этих комплексов составляют:

1. $K=26 \times 10^{-4}$ (Cr-*Arthrobacter oxidas 61B*).
2. $K=20,2 \times 10^{-4}$ (Cr-*Arthrobacter globiformis 151B*).
3. $K=3.9 \times 10^{-4}$ (Au-*Arthrobacter oxidas 61B*)
4. $K=14.2 \times 10^{-4}$ (Au-*Arthrobacter globiformis 151B*).

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

BIOAVAILABILITY OF GOLD AND SILVER IONS WITH *Spirulina platensis*

Eteri Gelagutashvili, Eteri Ginturi, Nana Kuchava, Nanuli Bagdavadze, Aleksandre Rcheulishvili
*Elefter Andronikashvili Institute of Physics
 of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Spirulina (cyanobacteria) or its extracts can prevent or inhibit cancer in humans and animals and has other medical effects [1]. Recently, more attention has been made to study its therapeutic use and investigated its effect in acute allergic rhinitis, anticardiotoxic, anti-nephrotoxic [2].

Algae have a tremendous role in bioremediation of heavy metals[3]. Nanotechnology is one of the most exciting areas of recent years that involves the interaction between inorganic quantum dots and biological structures[4]. However, there is little information on which kind of microorganisms has a high gold and silver adsorbing ability.

In this paper Bioavailability of Gold and silver ions with *Spirulina platensis* were studied.

Materials and Methods

Analytical grade reagents were used in all experiments: AgNO₃ and H₂AuCl₄ hydrogen tetrachloroaurate (III). The study of biosorption of Ag(I)- and Au(III)- *S. platensis* was carried out by the methods of dialysis and atomic absorption analysis. *S. platensis* was dissolved in suspension, when it is dissolved in medium and its pH=8.6.

The experiments of dialysis were carried out in 5ml cylindrical vessels made of organic glass. A cellophane membrane of 30μm width (type - “Visking” manufacturer - “serva”) was used as a partition. The duration of dialysis was 72 hours. The experiments were carried out at 20-23°C temperature.

In all mentioned cases, the concentration of *Spirulina platensis* was 400mg/100ml. The metal concentration ranged from 10⁻³ to 10⁻⁵. The metal concentration after the dialysis was measured by atom-absorption analysis at the wavelength of λ=328.1 nm. Each value was determined as an average of three independent estimated values ± the standard deviation. Several models for the apparent Ag and Au dissociation constant were fit to the observed binding isotherm.

Data Analysis. The isotherm data were characterized by the Freundlich [5] equation

$$C_b = K C_t^{1/n}$$

where C_b is metal concentration adsorbed on either live or dried cells of *Arthrobacter* species in mgg⁻¹ dry weight. C_t is the equilibrium concentration of metal (mg l⁻¹) in the solution. K is an empirical constant that provides an indication log C_b as a function of log C_t of the adsorption capacity of dry cells, 1/n is an empirical constant that provides an indication of the intensity of adsorption. The adsorption isotherms were obtained by plotting log C_b as a function of log C_t.

Results and Discussions

Fig. 1 shows the biosorption isotherms by using the fitted Freundlich model (Log C_b vs Log C_{total}, where C_b is the ion concentration connected with cyanobacteria for all cases, and C_{total} is the initial concentration of metal ions. Each dot is the average of three independent values, and the standard deviation < 10% of average value. The coefficient of determination (R²) in both cases were mostly greater than 0.9.

By means of Freundlich isotherms the biosorption constants (K) and the capacity (n) were determined for Au-*Spirulina platensis* and Ag-*Spirulina platensis*. The results are presented in table 1.

From experimental results and from table 1 it is clear, that significant difference between the biosorption constants for Au-*Spirulina platensis* and Ag-*Spirulina platensis* are not observed. At higher pH values, metals may accumulate inside the cells or cell walls by a mechanism known as combined sorption-micro precipitation [6].

Thus, it is clear from our experiment that cyanobacteria *Spirulina platensis* are potential enough to remove high amount gold and silver from the solution.

This work was supported by grant STCU #4744..

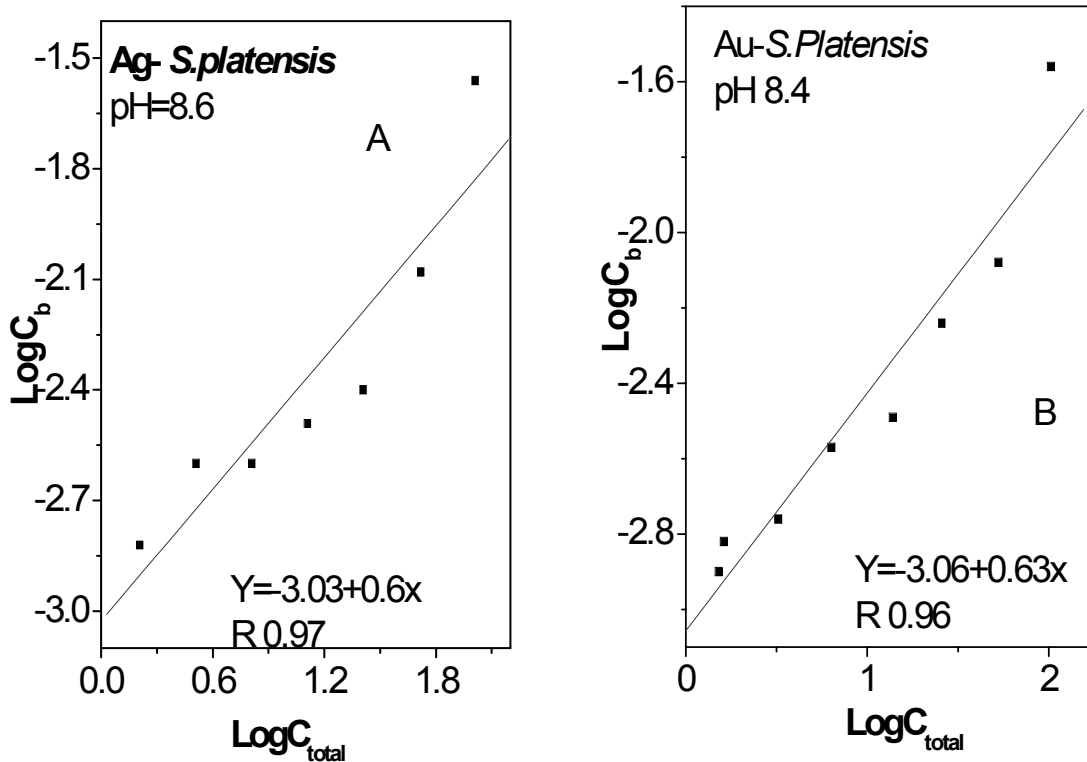


Fig. 1 The linearized Freundlich adsorption isotherms for gold- and silver-*Spirulina platensis* (C_b is the binding metal concentration (mg/g) and C_{total} is initial metal concentration (mg/l). (A)- Ag, and B (Au).

Table 1. Biosorption characteristics for gold- and silver- *Spirulina platensis* at 23⁰ C

		Biosorption constant	Biosorption capacity	Standard deviation	Correlation coefficient
Biosorption characteristics		K	n	SD	R^2
<i>S. platensis</i> dissolved in medium pH=8.43	gold	8.7×10^{-4}	1.58	0.13	0.96
<i>S. platensis</i> dissolved in medium pH=8.6	silver	9.4×10^{-4}	1.67	1.18	0.92

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y. Chang C.F., Chou J., Deng X., Harvey B.K., Cadet J.L., Bickford P.C. Exp.Neur. 2005, 193 (I),75-84.
2. Kumar N., Kumar P. and Singh S. RJPBCS, 2010, 1(4), 877-885.
3. Mehta S.K., Gaur J.P. Crit. Rev. Biotechnol. 2005,25, 113-152.
4. Southam and Beveridge. Geochim.Cosmochim.Acta, 1994,58, 4527-4530.
5. Freundlich H., Adsorption in solutions. Phys.Chem. 1906, 57, 384-410.
6. Beveridge T.J. Biotechnol. Bioeng. Symposium 16, Wiley Interscience, 1986.

Ag და Au იონების ბიომონიტორინგის სპირულინა *Spirulina platensis*-ში

ეთერ ლელაღუტაშვილი, ეთერ გინტური, ნანა კუჭავა, ნანული ბაღდავაძე, ალექსანდრე რჩეულიშვილი
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ელეფთერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

რეზიუმე

განსაზღვრულია ვერცხლის და ოქროს იონების ბიოსორბციის კონსტანტები *Spirulina platensis* უჯრედებთან დიალიზისა და ატომურ-აბსორბციული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ ოქროს და ვერცხლის იონების ბიოსორბციის ტევადობა და ბიოსორბციის კონსტანტები სტატისტიკური ცდომილების ფარგლებში ერთმანეთისაგან არ განსხვავდება. განსაზღვრული ბიოსორბციის კონსტანტები Ag- *Spirulina platensis* და Au-*Spirulina platensis*-კომპლექსებისათვის შესაბამისად ტოლია: $K_{Ag}=9.4 \times 10^{-4}$ და $K_{Au}=8.7 \times 10^{-4}$.

БИОСРОДСТВО ИОНОВ Ag И Au С *Spirulina platensis*

Э.С.Гелагуташивили, Э.Н.Гинтури, Н.Е.Кучава, Н.В.Вагдавадзе, АН.Рчеулишвили
Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили
Тбилисского государственного Университета им. И. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Методом диализа и атомно-абсорбционного анализа определены константы биосорбции ионов Ag и Au с *Spirulina platensis* при pH 8. Показано, что емкость взаимодействия и константы биосорбции ионов Ag и Au с *Spirulina platensis* при pH 8 не отличаются в рамках статистической погрешности. Определены константы биосорбции для комплексов Ag-*Spirulina platensis* и Au-*Spirulina platensis*, которые соответственно равны: $K_{Ag}=9.4 \times 10^{-4}$ и $K_{Au}=8.7 \times 10^{-4}$.

ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

ფიტოქორმონები

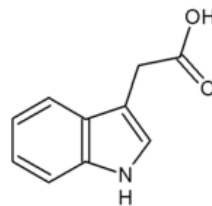
რუსუდან მდივანი, ნიკოლოზ ზარნაძე, ვენედიქტე წერეთელი

ახალგაზრდა მეცნიერთა ცენტრი (კავშირი) იზოტოპები

მცენარეებში გვხვდება ენდოგენური წარმოშობის, ერთმანეთისაგან განსხვავებული ბუნების მქონე, ქიმიური ნაერთების რამდენიმე კლასი, რომლებიც ასრულებენ ჰორმონების ფუნქციას და აკონტროლებენ მათ ზრდას, დიფერენცირებას, ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური პროცესების ფართო სპექტრს [1-4]. მცენარის მოთხოვნილება ჰორმონის მიმართ ძალიან მცირეა და უმეტეს შემთხვევაში ისინი, საჭირო რაოდენობით, სინთეზირდებიან თვითონ მცენარის მიერ. მათი უკმარისობა ხშირად მჟღავნდება თესლის ზრდის, ყვავილობის, ნაყოფის წირმოქმნის, ან მცენარის ორგანიზმის ერთიანობის დარღვევის დროს, მაგალითად, კალმებში და იზოლირებულ ქსოვილებში. აღნიშნულ შემთხვევაში საჭიროა შესაბამისი ჰორმონის ეგზოგენური შეტანა. ჰორმონების მოქმედება დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე. სიჭარბე იწვევს არა სტიმულაციას არამედ ზრდის დამუხრუჭებას, ან მცენარის დაღუპვას [5].

ნებისმიერი ჰორმონი წარმოიქმნება მცირე რაოდენობით ორგანიზმის გარკვეულ მონაკვეთში და შემდგომ ტრანსპორტირდება მცენარის სხვა ნაწილში, სადაც ის იწვევს სპეციფიკურ ეფექტს. მანძილი, რომელზედაც ტრანსპორტირდება ჰორმონი, შეიძლება იყოს შედარებით დიდი, მაგალითად ფოთლიდან კვირტამდე, ან უმნიშვნელო, ერთ უჯრედში - ერთი ორგანელიდან მეორეში. გადამწყვეტ კრიტერიუმს წარმოადგენს ჰორმონის მიგრაცია სინთეზის ზონიდან მოქმედების ადგილამდე. დადგენილია, რომ უმაღლეს მცენარეები შეიცავენ ზრდის მარეგულირებელ ჰორმონების რამდენიმე მნიშვნელოვან კლასს, ესენია: აუქსინები, გიბერელინები, ციტოკინინები, ბრასინოსტეროიდები, აბციზის მჟავა და ეთილენი. ნებისმიერ მოცემულ მომენტში უჯრედში ან ქსოვილში იმყოფება რამდენიმე, ან ყველა აღნიშნული ნაერთი. შესაბამისად, ამა თუ იმ ქსოვილის ზრდა ან განვითარება განპირობებულია ყველა ამ ნაერთის არსებობით და ურთიერთქმედებით [6-11].

აუქსინები. მცენარეში არსებულმა ზრდის ჰორმონმა - ინდოლ-3-ძმარმჟავამ (იძმ) და მისმა წარმოებულებმა მიიღეს საერთო სახელწოდება აუქსინები (ბერძნული სიტყვიდან *auxo* - ზრდა). მას ჰეტეროაუქსინსაც უწოდებენ, იგი ინდოლშემცველი ჰორმონების სტრუქტურული ერთეულია, ახორციელებს მცენარის ზრდა-განვითარებას, ხოლო უჯრედის დონეზე აკონტროლებს უჯრედების მოძრაობას, მათ ზომას და ფორმას [12, 13]. აუქსინის უნიკალურობა იმაში მდგომარეობს, რომ მას შეუძლია გადაინაცვლოს მცენარის სხვადასხვა ქსოვილში განახორციელოს მათი შეთანხმებული პასუხი გარეგან ზემოქმედებებზე [14, 15].



ინდოლილ-3-ძმარმჟავა (იძმ)

აუქსინი გამოიშავდება მცენარის ღეროს მზარდ აპიკალურ ზონებში, მათ შორის ახალგაზრდა ფოთლებში. იძმ-ს გარდა მცენარის ქსოვილში აღმოჩენილია ინდოლის ბუნების სხვა ნაერთებიც: ინდოლილ-3-აცეტალდეჰიდი, ინდოლილ-3-აცეტონიტრილი, ინდოლილ-3-პიროყურძნის, ინდოლილ-3-რძის, ინდოლილ-3-გლიკოლის მჟავები, იძმ-ის მეთილის და ეთილის ეთერები, 5-ჰიდროქსი იძმ, ტრიფტოფანი, ტრიპტამინი, ტრიფტოფოლი, სეროტონინი. ზოგიერთი ეს ნაერთი ამჟღავნებს მაღალ აუქსინურ აქტივობას მხოლოდ იმ ქსოვილებში, რომლებიც შეიცავენ ფერმენტ - ნიტროლაზას, რაც მათ გარდაქმნის იძმ-დ [16]. ამგვარად აუქსინის აქტიურ ფორმას წარმოადგენს მხოლოდ იძმ.

მცენარეზე იძმ-ს მსავსი მოქმედება აქვთ ზოგიერთ სინთეზურ ნივთიერებასაც, რომლებიც მიეკუთვნებიან იძმ-ს სინთეზურ ანალოგებს [17,18]. გამოყოფენ სინთეზური ანალოგების სამ ჯგუფს:

➤ ინდოლის წარმოებულები - ინდოლილ-3-პროპიონის და ინდოლილ-3-ერბოს მჟავები. მცენარეებში ისინი გვხვდებიან იშვიათად, მაგრამ ამჟღავნებენ აუქსინურ აქტივობას და იყენებენ ფესვწარმოქმნის დასაჩქარებლად. მათი უპირატესობაა მცენარეთა ქსოვილებში შედარებით მაღალი მდგრადობა.

➤ ძლიერი აუქსინური აქტივობა გააჩნიათ ზოგიერთ ქლორანაცვლებულ ფენოქსიწარმოებულებს: 2,4-დიქლორფენოქსიმარმჟავას(2,4-დ), 2,4,5-ტრიქლორფენოქსიმარმჟავა(2,4,5-ტ) და სხვა.

➤ ნაფტინალკილკარბონმჟავების წარმოებულები: 1-ნაფტილმარმჟავა, მისი კალიუმის მარილი, ნაფტოქსიმარმჟავა. ამ ნაერთებს იმ-სთან შედარებით ახასიათებთ დაშლის მიმართ გაცილებით მაღალი მდგრადობა.

მცენარეულ ქსოვილში იმყოფება არა მხოლოდ თავისუფალი იმმ, არამედ პეპტიდებთან და გლიკოზიდებთან შეკავშირებული. თავისთავად ეს შენაერთები არ არიან აქტიურნი და ემსახურებიან როგორც მის სათადარიგოდ შენახვას, ისე ჭარბი იმმ-ს დეტოქსიკაციას.

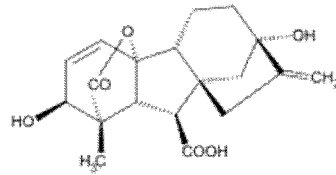
აუქსინს შეუძლია მცენარეზე განხორციელოს მრავალი სხვადასხვა სახის ზემოქმედება, მოახდინოს ისეთი პროცესების რეგულირება, როგორებიცაა: უჯრედის დაყოფა, გაჭიმვა და მისი განვითარების მიმართულება დიფერენცირების დროს. იგი იწვევს უჯრედში მთელ რიგ ფიზიკურ, ქიმიურ და ფიზიოლოგიურ ცვლილებებს [19-21].

ცნობილია, რომ მჟავა არე ხელს უწყობს უჯრედის გაჭიმვას, რომელიც წარმოადგენს კედლის კომპონენტებზე H^+ იონების მოქმედების პირდაპირ შედეგს [13, 22]. აუქსინის მოქმედებით ხორციელდება უჯრედის კედლის შემჯავება (საწყის სტიმულაცია), აგრეთვე მოქმედებები, რომლებიც განაპირობებენ ახალი კედლის მშენებლობას. ცნობილია, რომ უჯრედის მემბრანებში არსებობენ მეტაბოლური ტუმბოები სხვადასხვა ნივთიერებისათვის (მინერალური იონები, სახაროზა, ჰორმონები, წყალბადის იონები). აუქსინი ასტიმულირებს იმ ტუმბოების მოქმედებას, რომლებსაც H^+ იონებს გადაქაჩავენ ციტოპლაზმიდან უჯრედის კედლამდე. ასეთ ტუმბოებს წარმოადგენენ ცილები, რომლებიც ენერჯიას იღებენ ატფ-ის ან ადფ-ის დაშლის შედეგად. წყალბად იონის გადამტანი ტუმბოები ფუნქციონირებენ მხოლოდ მაშინ, თუ მათთან დაკავშირებულია იმმ. ასეთი კავშირი შექცევადია, იგი წარმოიქმნება და იშლება იმმ-ს კონცენტრაციის შესაბამისად.

უჯრედის კედელი, რომელიც აგებულია გრძელი ცელულოზის მოლეკულებისაგან და ერთმანეთთან დაკავშირებულია პოლისაქარიდული ხიდებით, განიცდის ცვლილებებს. კერძოდ, მისი შეუქცევადი გაჭიმვის დროს ეს ხიდები წყდება და ხელახლა, ახალ ადგილზე, წარმოიქმნება გაჭიმვის დასრულების შემდეგ. შედეგად უჯრედი ზომით იზრდება [23, 24]. უჯრედში არსებობს pH-ზე დამოკიდებული ფერმენტი, რომელიც წყვეტს ასეთ კავშირებს, იგი არ მოქმედებს pH 6,0 - 7,0-ის პირობებში, მაგრამ მაღალაქტიურია pH 5,0-ის ახლოს. უჯრედში არსებული აუქსინის მოქმედებით H^+ გადადის კედელზე, ფერმენტი აქტიურდება და განივი კავშირები წყდება. ახალი განივი ბმების წარმოქმნის, კედლის სისქის და სიმტკიცის შესანარჩუნებლად საჭიროა მეტი პოლისაქარიდების სინთეზი. დადგენილია, რომ აუქსინი ააქტიურებს ცელულოზის მასინთეზირებელ ფერმენტებს. უჯრედის უწყვეტი დაყოფის, გაჭიმვის და დიფერენცირების დროს აუცილებელია ახალი ცილების მუდმივი სინთეზი უჯრედის ციტოპლაზმის კომპონენტების აგებისათვის, ხოლო დიფერენცირებისათვის საჭიროა ახალი ფერმენტები, რომლებიც დამახასიათებელია მხოლოდ დიფერენცირებული მდგომარეობისათვის. აუქსინი სხვა ჰორმონებთან და რეგულიატორებთან ერთად ასინთეზებს უჯრედის ზრდის და დიფერენცირების სპეციფიკურ ფერმენტებს. ამის გარდა, სინთეზირდება მეტი რიბოსომული რნმ, რათა დაკმაყოფილდეს ცილის სინთეზის დროს მასზე წარმოქმნილი მოთხოვნა.

აუქსინები არეგულირებენ, აგრეთვე, სხვა ფიტოჰორმონების სინთეზს, მაგალითად, ციტოკინინების სინთეზს [25-28].

გიბერელინები. გიბერელინები მცენარეული ჰორმონების ყველაზე ფართო კლასია, დღეისათვის ცნობილია მათი 80-ზე მეტი ნაერთი. გიბერელინების უმრავლესობა მჟავებია, ერთმანეთისაგან ძირითადად განსხვავდებიან გვერდითი ჯაჭვების სტრუქტურით. მიღებულია მათი აღნიშვნა გმ(გიბერელინის მჟავა) შესაბამისი ინდექსით[1]. მაგალითად: გმ30, გმ52 და ა.შ. ექსპერიმენტებში უფრო ნშირად გამოიყენება გმ3:



გიბერელინის მჟავა (გმ3)

გიბერელინების აღმოჩენა დაკავშირებულია ბრინჯის დაავადების შესწავლასთან, რომელსაც იწვევდა სოკო - *Gibberella fujikurii*. ამ სოკოდან მიღებული იქნა კრისტალური ნივთიერება - გიბერელინი. შემდგომში გაირკვა, რომ გიბერელინები ფართოდ არიან გავრცელებულნი მცენარეებში, აქვთ მაღალი ფიზიოლოგიური აქტივობა და აუქსინების მსგავსად წარმოადგენენ ფიტოჰორმონებს. ქიმიური სტრუქტურით ისინი წარმოადგენენ დიტერპენებს. ონტოგენეზის სხვადასხვა ეტაპზე მცენარეები განსხვავდებიან გიბერელინების ნაკრებით, რომელთა აქტივობა ერთმანეთისგან განსხვავებულია [29,30]. მცენარეში გიბერელინების სინთეზის ძირითადი ადგილი არის ფოთოლები (შესაძლებელია მათი სინთეზი განხორციელდეს, აგრეთვე, ფესვებში) [30,31]. გიბერელინები იმყოფებიან როგორც თავისუფალ, ისე შეკავშირებული ფორმით. ისინი შეიძლება შეკავშირებული იყვნენ შაქრებთან. გიბერელინგლიკოზიდები კონცენტრირებული არიან ძირითადად თესლში. აუქსინებისაგან განსხვავებით გიბერელინები გადაადგილდებიან ფოთლებიდან როგორც ზევით, ისე ქვევით. ეს გადაადგილება არის პასიური პროცესი და არ არის დაკავშირებული მეტაბოლიზმთან. გარეგანი ფაქტორები დიდ გავლენას ახდენს მცენარეში გიბერელინის წარმოქმნასა და შემცველობაზე. ბევრ შემთხვევაში, ერთი და იგივე გარეგანი ფაქტორების მოქმედებით, აუქსინების და გიბერელინების შემცველობა სხვადასხვაგვარად იცვლება [32]. მაგალითად, განათება ზრდის გიბერელინების და ამცირებს აუქსინის შემცველობას. ამავე დროს დიდ გავლენას ახდენს განათების ხარისხი - წითელი შუქით განათების პირობებში გამოზრდილ მცენარეში გიბერელინების რაოდენობა გაცილებით მეტია, ლურჯთან შედარებით.

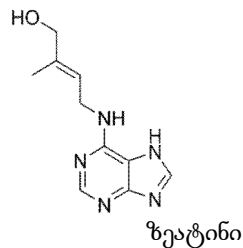
გიბერელინები მცენარის ზრდა-განვითარების ყველა ძირითად პროცესზე, მათ შორის თესლის გაღვივებაზე, ღეროს ზრდაზე, ნაყოფის განვითარებაზე და სინათლის მიმართ მგრძობიერებაზე [33-35]. აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ზოგიერთ მცენარეში გიბერელინები ან არ არის, ან მათ ცხოველმოქმედებაში არ ასრულებენ არსებით როლს.

ისე, როგორც აუქსინების შემთხვევაში, გიბერელინების განხილვის დროსაც ისმის კითხვა, თუ როგორ შეუძლიათ ძალიან მცირე რაოდენობის ნივთიერებებს გააკონტროლონ მრავალი სხვადასხვაგვარი რეაქციები. მათ შორის თესლის გაღვივება, უჯრედის გაყოფა და გაჭიმვა, სინათლის მიმართ მგრძობიარობა, აყვავების პროცესი. ამის პასუხად შეიძლება მაგალისთვის მოვიყვანოთ დეტალურად განხილული ლიტერატურული მასალა, კერძოდ ქერის თესლის სახამებლის ჰიდროლიზის იდუქცია. გიბერელინის დამატება ქერის მარცვალზე იწვევს ამილაზის და სხვა ფერმენტების, განსაკუთრებით პროტეაზების და რიბონუკლეაზების გამოყოფას. ამილაზა იწვევს ქერი მარცვლის ენდოსპერმაში არსებული სახამებლის ჰიდროლიზს. ფერმენტების წარმოქმნა ხდება ალეინორულ შრეში. შესაბამისად, სწორედ ეს ქსოვილი გამოყოფს ჰიდროლიზურ ფერმენტებს, რომლებიც აჰიდროლიზებენ სათადარიგო საკვებ ნივთიერებებს ენდოსპერმაში, რომლებიც შემდგომ ტრანსპორტირდებიან მცენარის მზარდ აპექსებში, გამოიყენებიან ენერჯის წყაროდ და ახალი უჯრედების წარმოქმნისათვის აუცილებელ საშენ მასალებად. მოცემული სისტემა წარმოადგენს ორგანოსპეციფიკურ ზრდის რეგულაციის მაგალითს [36].

ამგვარად, გიბერელინი იწვევს α -ამილაზურ აქტივობას. ეს ფერმენტი არ წარმოადგენს მხოლოდ სისტემაში არსებულ არააქტიური სათადარიგო ცილის აქტიურ ფორმას, არამედ წარმოიქმნება ახალი, არსებული ამინომჟავებიდან. ეს დამტკიცებულია გიბერელინებით ინკუბირებულ ქერის მარცვლებზე ნიშანდებული ამინომჟავების დამატებით, შედეგად ხდებოდა ცილაში რადიოაქტიურობის ჩართვა. ასეთი ჩართვა არ მიმდინარეობს ცილების სინთეზის ინჰიბიტორების (ციკლოპესიმიდი) დამატების შემდეგ. ცილის სინთეზის პროცესში გიბერელინის მონაწილეობაზე მიუთითებს ის ფაქტი, რომ რნმ-ს სინთეზის ინჰიბიტორები (აქტინომიცინი D) ეწინააღმდეგებიან, აგრეთვე, ამილაზას სინთეზს. აქედან კეთდება დასკვნა, რომ გიბერელინი უნდა მონაწილეობდეს ინფორმაციული რნმ-ს მოლეკულების წარმოქმნაში დნმ-მატრიცაზე, როგორც გენების დერეპრესორი, რომელიც ახდენს ჰიდროლიზური ფერმენტების კოდირებას [37].

გიბერელინებს შეუძლიათ ალვირონული შრის გარკვეული გენების დერეპრესირება, აგრეთვე შესაძლებელია სხვა გენების ჩართვით მოახდინოს გავლენა მცენარის სხვა ადგილებში უჯრედების დაყოფასა და დიფერენცირებაზე. უჯრედის ბუნებაზე დამოკიდებული თუ რომელი გენები მიიღებენ ამ პროცესებში მონაწილეობას. გიბერელინი პასუხისმგებელია მცენარის ღეროს კვანძებს შორის მანძილის სიგრძეზე. დადგენილია, რომ აუქსინის გარეშე კვანძებს შორის მანძილის გაგრძელება მთლიანად გასაზღვრულია უჯრედების გაჭიმვით, თუმცა ბუნებრივ პირობებში, განსაზღვრული რაოდენობის აუქსინის თანაობისას კვანძებში მიმდინარეობს, აგრეთვე, უჯრედის დაყოფა. გიბერელინები უჯრედის დაყოფის ინდუცირებას ახდენენ უჯრედის კედლის შემუყავების გზით, ისე როგორც აუქსინები. მაგრამ, გიბერელინის მიმართ მგრძობიარე უჯრედები არ რეაგირებენ აუქსინზე. ამ ორი ტიპის უჯრედებს შორის განსხვავება არის სხვადასხვა ჰორმონული რეცეფტორების არსებობა. ერთი და იგივე ჰორმონს შეუძლია დაუკავშირდეს სხვადასხვა რეცეპტორს, რაც იწვევს სხვადასხვანაირ შემხვედრ რეაქციებს [38,39]. სახელდობრ ეს არის ფიტოჰორმონების მრავალფუნქციური მოქმედების მიზეზი [40].

ციტოკინინები. ციკოკინინები, მცენარეთა ზრდის ბუნებრივი რეგულიატორები, მცირე რაოდენობით (10^{-5} - 10^{-9} M) ასტიმულირებენ უჯრედის დაყოფას, ზრდას და დიფერენცირებას, აგრეთვე ააქტივებენ რნმ-ს და ცილების სინთეზს. ციტოკინინები წარმოადგენენ პურინული აზოტოვანი ნაეთების, სახელდობრ ადენინის ნაწარმებს, რომელშიდაც შეეკვეს მდგომარეობაში ჩანაცვლებულია სხვადასხვა რადიკალები. აქტიური საწყისი, რომელიც იწვევს უჯრედის დაყოფას, არის - 6-ფურფურილამინოპურინი, ანუ კინეტინი. იგი მცენარეებში არ არის აღმოჩენილი, მაგრამ აღმოჩენილია მასთან ქიმიური აღნაგობით ახლოს მდგომი, უჯრედის დაყოფის პროცესის მარეგულირებელი ნაერთები, - ციტოკინინები. ბუნებაში ყველაზე მეტად გავრცელებულია ზეატინი[6-(4-ოქსი-3-მეთილ-2-ბუთენილ)ამინოპურინი], განსაკუთრებით მისი ტრანს-ფორმა; აგრეთვე გვხვდება დიჰიდროზეატინი და ამინოგუფთან სხვა რადიკალებით ჩანაცვლებული ნაერთები [41-43].



ციტოკინინების სინთეზი ხორციელდება ფესვთა სისტემაში. საიდანაც ქსილემით ტრანსპორტირდება მცენარის მიწისზედა ნაწილში. უჯრედში ეს ნაერთები იმყოფებიან აქტიური და არააქტიური ფორმების სახით. არააქტიურ ფორმებს წარმოადგენენ N_7 - და N_9 -გლიკოზიდები, აგრეთვე გლიკოზიდები წარმოქმნილი იზოპენტული ფრაგმენტის ჰიდროქსილით. შაქრის მიერთებით ან დაკარგვით უჯრედი არეგულირებს აქტიური ციტოკინინების კონცენტრაციას [44]. შესაძლებელია ციტოკინინების შეუქცევადი დაშლაც, ამიტომ ფესვის აპექსიდან მანძილის შესაბამისად მათი კონცენტრაცია კლებულობს [45-47].

ზოგიერთი მცენარის გენს, რომელის ცილოვანი ფრაგმენტი უკავშირდება ციტოკინინებს აქვს რეცეპტორებისათვის დამახასიათებელი სტრუქტურა. მაგალითად, ცილას CRE 1 (cytokinine receptor) აქვს ფრაგმენტი, რომელიც გამოდის პლაზმალემის ზედაპირზე და უკავშირდება ციტოკინინის მოლეკულას. ციტოკინინები ხელს უწყობენ უჯრედში ახალი დნმ-ის სინთეზს და აკონტროლებენ უჯრედული ფაზის S-ციკლს. საინტერესოა, რომ ადენინი, ციტოკინინების რადიკალების მსგავსი ჩამნაცვლებებით, შედის ზოგიერთი რნმ-ის შემადგენლობაში. ნიშანდებული ატომებით ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ ციტოკინინი სრულად არ ჯდება რნმ-ის მოლეკულაში, არამედ, ამ პროცესში მხოლოდ მისი მოლეკულის გარკვეული ფრაგმენტები მონაწილეობენ [48,49].

ციტოკინინების და აუქსინების მოქმედება მცენარეზე, გარკვეულად, ერთმანეთის მსგავსია. მაგრამ მათ შორის განსხვავებაც დიდია, კერძოდ, აუქსინი სინთეზირდება ნაზარდის აპექსში, ხოლო ციტოკინინი ფესვის წვეროში; აუქსინი მცენარეში ტრანსპორტირდება ზემოდან ქვევით -აქტიურად, ციტოკინინი კი, ქვემოდან ზემოთ - პასიურად. რადგანაც ციტოკინინები ტრანსპორტირდებიან ქსილემით, რომელიც არის ე.წ. მკვდარი ქსოვილი, ამდენად ასეთი ტრანსპორტი არის პასიური.

ფესვის წვერი ზრდისათვის საჭიროებს საკვებ ნაეთიერებებს. მინერალური მარილები და წყალი ფესვთან უხვად არის, საჭიროა მიეწოდოს ფოტოსინთეზის პროდუქტები: შაქრები, ამინომჟავები და

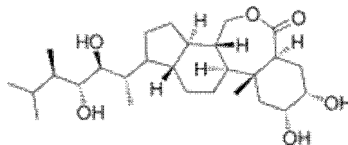
სხვა. ამ პროცესს ასრულებს ციტოკინინები ფესვის დაყოფის ზონაში, ანუ აპიკალურ მერისტემაში. იგივე ეფექტს ამჟღავნებენ ციტოკინინები ფოთოლში, ამიტომ მას უწოდებენ მცენარეული ქსოვილის გამაახალგაზრდაველ ჰორმონს. ფოთოლცვენს პროცესში ციტოკინინებით დამუშავებული ფოთლები კიდევ დიდხანს ინარჩუნებენ მწვანე ფერს. ციტოკინინები კი არ აახალგაზრდავენ ფოთოლს, არამედ არ აძლევენ მას გამოფიტვის შედეგად დაღუპვის საშუალებას, ქსოვილებში საკვები ნივთიერებების მიზიდვის და შეკავების გზით. მაგალითად, ციტოკინინის არსებობისას ცილების შემცველობა ფოთლებში უფრო მაღალია, ვიდრე მის გარეშე. ამ შემთხვევაში ჰორმონი არ აჩქარებს ცილის სინთეზს, არამედ აინჰიბირებს მის დაშლას.

მცენარეებში უჯრედების აქტიური დაყოფა მიმდინარეობს ფესვის და ნაზარდის ბოლოებში. მცენარის ორგანო რაც უფრო დაცილებულია ფესვის ბოლოდან, მით ნაკლებია მასში ციტოკინინი. ნაზარდის აპექსით მთავრდება ტრანსპორტი და ხდება ციტოკინინის დაგროვება. აუქსინი თვითონ სინთეზირდება ნაზარდის აპექსში. ამგვარად ნაზარდის მერისტემაში ციტოკინინის და აუქსინის კონცენტრაციები საკმარისია უჯრედის დაყოფის განსახორციელებლად [26].

უკუპროცესი შეიმჩნევა ფესვის აპექსში: აუქსინი გროვდება, რადგანაც ფესვის აპექსი წარმოადგენს ტრანსპორტის საბოლოო პუნქტს. ფესვის წვეროში სინთეზირებულ ციტოკინინთან ერთად აუქსინი იწვევს უჯრედის დაყოფას ფესვის მერისტემაში [26].

ე.ი. რაც მეტ მანძილს გადაინ პორმონები ფესვის ბოლოდან ნაზარდის წვერომდე, მით ნაკლებია მათი შემცველობა მერისტემაში. და ბოლოს, დება მომენტი, როდესაც აპექსს აღარ მიეწოდება იმ რაოდენობით ციტოკინინები რაც საჭიროა უჯრედის დაყოფისათვის. შედეგად ღეროს ზრდა სიმაღლეში ჩერდება. ანალოგიურად რეგულირდება ფესვის ზრდა სიღრმეში. ამგვარად, მცენარის პოლარული ზრდა შეიძლება დარეგულირდეს აუქსინების და ციტოკინინების ბალანსის საფუძველზე [50,26].

ბრასინოსტეროიდები. სტეროიდული ბუნების ფიტოჰორმონი, პირველად, აღმოჩენილი იქნა რაფსის (*Brassica napus*) ყვავილის მტვერში და ამ ლათინური სახელწოდებიდან ეწოდა ბრასინოლიდი, ხოლო ფიზიოლოგიური აქტივობით მის მსგავს ნაერთებს ბრასინოსტეროიდები (კასტასტერონი, ტაფასტეროლი, ტეასტერონი, კატასტერონი და სხვა). დღეისათვის ცნობილია 60-ზე მეტი ბრასინოსტეროიდული აქტივობის მქონე ნაერთი. 10 კგ რაფსის ყვავილის მტვირნიდან მიღებული იქნა 4 მგ, ე.ი. ეს ნაერთები ძალიან მცირე რაოდენობით არიან მცენარეებში წარმოდგენილინი[1].



ბრასინოსტეროიდი

ბრასინოსტეროიდები ჰიდროფობული მოლეკულებია. მიუხედავად ამისა, მისი ტრანსპორტი მცენარეში ნაზარდის მიმართულებით ხორციელდება. მცენარეში აღმოჩენილია ბრასინოსტეროიდების ჰიდროფილური გლიკოზიდები, სულფიტები და აცილწარმოებულები. ყველა ამ ნაერთს შეუძლია ტრანსპორტირება. თუმცა ბრასინოსტეროიდების ბიოსინთეზის ფერმენტები იმყოფება მცენარის ყველა უჯრედში, მათი კონცენტრაცია განსაკუთრებით მაღალია ახალ ქსოვილებში. ბრასინოსტეროიდები (როგორც აუქსინები) მოქმედებენ ნაზარდებზე, აძლიერებენ უჯრედის გაჭიმვას. ამასთან, აუქსინისთვის დამახასიათებელია სწრაფი მოქმედება, რომლის დროსაც H^+ -ის ტუმბოს აქტივაცია შეინიშნება 10 და გაჭიმვის მაქსიმუმი 30-45 წთ-ის შემდეგ, ხოლო ბრასინოსტეროიდებისათვის დამახასიათებელია შედარებით შენელებული მოქმედება, რომელიც იწყება 30წთ-ის და გრძელდება 1,5-2 სთ-ის განმავლობაში. თუ სისტემას დაემატება ერთდროულად ორივე სტიმულიატორი, მაშინ ისინი გამოიწვევენ გაცილებით დიდ ეფექტს, ვიდრე ცალ-ცალკე [51].

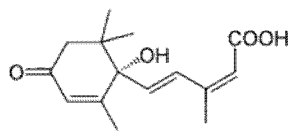
მოლეკულის დონეზე გაჭიმვის ეფექტი განპირობებულია ქსილოგლუკან-ენდოტრანსგლიკოლიკაზური გენების აქტივაციით. ასეთი გენების აქტივაცია ნაჩვენებია სხვადასხვა მცენარეულ ობიექტებში. ცილები ბიოსინთეზის შემდეგ მიემართებიან უჯრედის კედლისაკენ, და ქსილოგლუკანებთან ურთიერთქმედებით უჯრედის კედლს არბილებენ. ამგვარად, აუქსინი იწყებს გაჭიმვის პროცესს, ხოლო ბრასინოსტეროიდები ხანგრძლივად ინარჩუნებენ მას. ბრასინოსტეროიდები ურთიერთქმედებენ არა მხოლოდ აუქსინებთან, არამედ გიბერელინერთანაც, უჯრედის გაჭიმვის მიმართულებით. ბრასინოსტეროიდების სინთეზის შეფერხების დროს ნაზარდების სიგრძე საგრძნობლად მცირდება. ამის

გარდა, მათ გარეშე მცენარეს არ შეუძლია შეინარჩუნოს აპიკალური კვანძი მოხრილ მდგომარეობაში, ქლოროფილის სინთეზი, კი, მიმდინარეობს სინთეზში. ეს რეაქციები არ არის დამახასიათებელი მცენარის სინათლის გარეშე გამოზრდისას. ამიტომ აკავშირებენ ბრასინოსტეროიდების მონაწილეობას სინათლის სიგნალის გადაცემასთან. უახლესი მონაცემებით, აღმოჩენილია ცილა (ე.წ. GATA2), რომელიც შედის ისეთი გენების შემადგენლობაში რომელთა მოქმედების ჩართვა ხდება სინათლით, ხოლო გამოერთვა ბრასინოსტეროიდით [52-53]. შემდგომში გაირკვა, რომ ბრასინოსტეროიდი ამუხრუჭებს აღნიშნული ცილის წარმოქმნას, ხოლო სინათლე ასტაბილურებს მცენარის უჯრედში მის არსებობას [37,53].

ფესვთა სისტემაზე ბრასინოსტეროიდების და აუქსინის მოქმედება საგრძნობლად განსხვავდება ერთმანეთისაგან: აუქსინი ასტიმულირებს გვერდითი ფესვების წარმოქმნას, ბრასინოსტეროიდი კი აინჰიბირებს ამ პროცესს.

მაღალი დოზებით ბრასინოსტეროიდები აძლიერებენ მცენარის მდგრადობას გარეგანი არასასურველი ფაქტორების მიმართ (გვალვა, ყინვა, ინფექციები) [54,55]. ამ ეფექტებით მას გამოყენება აქვს სოფლის მეურნეობაში.

აბსციზმჟავა. იმისათვის, რომ გადარჩეს გარემო არედან მუდმივი არასასურველი ზემოქმედებისაგან, მცენარეს უნდა შეეძლოს, საჭიროების შემთხვევაში, შეაჩეროს ან დაიწყოს მისთვის დამახასიათებელი ფიზიოლოგიური პროცესები. კვირტები მზათ უნდა იყვნენ არა მხოლოდ ზრდისათვის გაზაფხულზე, არამედ ზამთრის ან ხანგრძლივი გვალვის პერიოდისათვის. ამდენად, მცენარეს უნდა ჰქონდეს სისტემა, მგრძობიარე შესაბამისი პერიოდისათვის [56].



აბსციზმჟავა(აბმ)

აბსციზმჟავა მიეკუთვნება ზრდის ინჰიბიტორებს [57]. ქიმიური აღნაგობის მიხედვით იგი წარმოადგენს სამი იზოპრენული ნაშთისგან შემდგარ ოპტიკურად აქტიურ სესკვიტერპენოიდს. ძირითადად აბმ სინთეზირდება ფოთლებში, გროვდება ქლოროპლასტებში, მცირე რაოდენობით ციტოზოლში და ვაკუოლებში. შესაძლებელია მისი სინთეზი მცენარის სხვა ორგანოებშიც, კერძოდ ფესვებში. აბმ-ის ტრანსპორტი ხორციელდება აღმაველი და დაღმაველი მიმართულებით, როგორც ფლოემით, ისე ქსილემით. აბმ-ს შეიცავს მცენარის სხვადასხვა ორგანოები. იგი აღმოჩენილია კვირტებში, მშრალ თესლში, კარტოფილის ბოლქვებში. ხელს უწყობს თესლის, კვირტების, ბოლქვების მოსვენების მდგომარეობაში გადასვლას. ინჰიბიტორის არსებობა იწვევს, ზამთრის პერიოდში, მეტაბოლური პროცესების შეწყვეტას [58]. ზრდის პროცესი, რომელიც ინდუცირდება იბმ-ით, გიბერელინით ან ციტოკინინით მუხრუჭდება აბმ-ით. თესლის გაღვივებაზე და ქსოვილის ზრდაზე აბმ-ის მაინჰიბიტორული მოქმედება შესაძლებელია მოიხსნას გიბერელინით ან ციტოკინინით დამუშავების შედეგად.

აბმ-ს, რომელსაც სტრესის ჰორმონსაც უწოდებენ, როგორც წესი, წარმოიქმნება სტრესული ან არასასურველი სიტუაციების დროს და ახდენს მცენარის შეგუებას ამ სიტუაციების მიმართ [59]. ამის კლასიკური მიგალითია აბმ-ის სინთეზი წყლის ნაკლებობის შემთხვევაში. წყლი ნაკლებობის დროს აბმ-ის შემცველობა ფოთლებში სწრაფად იზრდება, იხურება ბაგეები და ფოთლებიდან (დახურული ბაგეებით) წყლის დანაკარგი მცირდება, ამით მცენარე უკეთ იტანს გვალვას. როდესაც მცენარისათვის წყლის მიწოდება იწყება, ბაგე სწრაფად არ იხსნება, იხსნება გარკვეული დროის, ფოთოლში აბმ-ის რაოდენობის შემცირების შემდეგ. ბაგის დახურვა აბმ-ის ერთ-ერთი ძირითადი როლია. ეს სწრაფი რეაქციაა, მაშინ, როდესაც მოსვენების პერიოდის ინდუქცია წარმოადგენს საერთო მეტაბოლიზმის ცვლილების შედარებით ნელი პროცესს. აბმ მოქმედებს რიმოდენიმე ძირითადი მექანიზმის მიხედვით. ბაგეების დახურვით იგი მოქმედებს ჩამკეტი უჯრედებიდან კალიუმის გადაადგილებაზე. მოსვენების მდგომარეობის ინდუცირებისას იგი ახდენს რნმ-ს და ცილების სინთეზის ბლოკირებას [60].

ეთილენი. ეთილენი სტრუქტურის მიხედვით ყველაზე მარტივი ფიტოჰორმონია. ხილის ლპობისას გამოიყოფა ეთილენი, რომელიც იწვევს ჯანმრთელი ხილის დაავადებას, რეაქცია მიმდინარეობს ჯაჭვურად [61]. იგი მცირე რაოდენობაც კი ახდენს დიდ ეფექტს. ეთილენის მოქმედების დასაბუთებლად ხილს ინახავენ CO₂-ის არეში. აღმოჩნდა, რომ უჯრედზე ეთილენის და მისი საწინააღმდეგო CO₂-ის

მოქმედება არის მცენარეში მიმდინარე ნორმალური ფიზიოლოგიური რეგულიაცია. ითვლებოდა, რომ ეთილენი წარმოიქმნებოდა მცენარის პათოგენებით დაავადებისას ან, მცენარეული უჯრედის დაშლით, განპირობებული მექანიკური დაზიანებით, შენახვის არასათანადო პირობებით ან სართოდ დაბერებით. შემდეგ დადგინდა, რომ ეთილენი წარმოადგენს მცენარის ჯანმრთელი უჯრედების მიერ გამოთქმულ რეგულატორულ მეტაბოლიტს, რომელიც ახორციელებს ნორმალურ მარეგულირებელ ისეთი პროცესების კონტროლს, როგორებიცაა - ხილის დამწიფება და ფოთლების ცვენა [62].

ეთილენი, ასრულებს მნიშვნელოვან როლს მცენარის დაბერების რეგულიაციის სხვადასხვა ასპექტში, მაგ. ყვავილების ჭკნობაში, ნაყოფის დამწიფებაში და ფოთლების ცვენაში [57]. მცენარის ყვავილი დამტვერვამდე გარკვეული დროით არის ქორფა, დამტვერვის შემდეგ კი, ძალიან მალე ჭკნება. ამის მიზეზია დამტვერვის შედეგად ეთილენის წარმოქმნის ინიცირება, რომელიც იწვევს ყვავილის ფურცლების დაბერებას.

ეთილენი მონაწილეობს ხილის დამწიფების ბუნებრივ პროცესში. ამ პროცესში აუქსინიც მონაწილეობს, მაგრამ აუქსინი და ეთილენი მოქმედებენ როგორც ანტაგონისტები. აუქსინი ანელებს დამწიფების პროცესს და ფოთლის ცვენას, ეთილენი კი, აჩქარებს ორივე პროცესს [63-65].

ამდენად, მცენარეში ჰორმონები ერთმანეთთან მჭიდრო ურთიერთკავშირში იმყოფებიან: აუქსინები აინდუცირებენ ეთილენის და ციტოკინინების წარმოქმნას, გიბერელინები ზრდიან იმ-ს შემცველობას, ციტოკინინები აძლიერებენ იმ-ს სინთეზს, მაგრამ ამცირებენ თავისუფალი აბმ-ს, ეთილენი ამუხრუჭებს იმ-ს ტრანსპორტს და ზრდის აბმ-ის შემცველობას [6,9,26,31,50,75]. კულტურის ქსოვილზე ფიტოჰორმონების დამატება არეგულირებს მცენარის ენდოგენური ჰორმონების სინთეზს, რასაც მჟღავნდება უჯრედების და ქსოვილის მრავალფეროვან მორფოგენეტიკურ რეაქციებში [5,66,67]. განხილული მასალიდან გამომდინარე, შესაძლებელია ფიტოჰორმონების ისეთი კომპოზიციის შექმნა, რომლის გამოყენებით მიიღება ოპტიმალური საკვები არე მცენარეების მიკროკლონარული გამრავლებისა და უვირუსო სათესლე მასალის წარმებისათვის.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს სამეცნიერო ფონდის ხელშეწყობით (გრანტი № 10/07)

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Чуб В.В. Рост и развитие растений. Гормональная система растений. 2003. herba.msu.ru/russian/.../index_7.html.
2. Якушкина Н.И. Физиология растений. молекулярные основы действия фитогормонов. Изд. "Владос", 2004, 464с. fizrast.ru/skachat.html .
3. Егоршина А.А., Хайруллин Р.М., Сахабутдинова А.Р., Лукьянцев М.А. Участие фитогормонов в формировании взаимоотношений проростков пшеницы с эндофитным штаммом *Bacillus subtilis* 11ВМ. Физиология растений, 2012, 59, №1, 148-155.
4. Романов Г.А. Гормональная регуляция клубнеобразования у картофеля. Физиология растений, 59, №4, 2012, 491-498.
5. Блюм Я.Б., Красиленко Ю.А., Емец А.И. Влияние фитогормонов на цитоскелет растительной клетки. Физиология растений, 59, №4, 2012, 557-574.
6. Н.В. Обручева. Переход от гормональной к негормональной регуляции на примере выхода семян из покоя и запуска прорастания. Физиология растений, 59, №4, 2012, 591-601.
7. Вэньбин Ляо, Цзюань Чжан, Наньфэй Сюй, Мин Пэн. Роль фитогормонов в росте волокон хлопчатника. Физиология растений, 57, № 4, 2010, 495-503.
8. Третьякова И.Н., Иваницкая А.С., Иванова А.Н., Барсукова А.В. Содержание фитогормонов в микростробилах и андроклином каллусе *In Vitro* у листовницы. Физиология растений, 56, № 5, 2009, 718-726.
9. Кравец В.С., Колесников Я.С., Кузнецов Вл.В., Романов Г.А. Регуляторы роста растений: внутриклеточная гормональная сигнализация и применение в аграрном производстве. Второй международный симпозиум. Киев, Украина, 12 октября 2007, 629-633.
10. Тараховская Е.Р., Маслов Ю.И., Шишова М.Ф. Фитогормоны водорослей. Физиология растений, 54, № 2, 2007, 186-194.
11. М.А. Гусаковская, А.Н. Блинцов, И.П. Ермаков. О гормональной регуляции мбриогенеза *in vivo* у растений. Доклады РАН, 1998, 363, №2, 260-262.

12. Ауксин. Земная флора. <http://geo-plant.ru/auksin>.
13. Ауксины. Физиология растений. <http://fizrast.ru/razvitie/rost/fitogormony.html>.
14. Teale W. D., Paponov I. A., Palme K. Auxin in action: signaling, transport and the control of plant growth and development. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* 2006, 7, 847—859.
15. Woodward A. W., Bartel B. Auxin: regulation, action, and interaction. *Ann. Botany.* 2005, 95, 707—735.
16. Ауксин и его синтетические аналоги. <http://eco-siol.ru/htmls/auksin.htm>.
17. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Пер.с немецкого. Москва, изд."Химия", 1979, 830с.
18. Смоленская И.Н., Решетняк О.В, Смирнова Ю.Н., Черня Н.Д., Глоба Е.Б., А.В. Носов. Противоположное влияние синтетических ауксинов – 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 1-нафтилуксусной кислот на рост культуры клеток женьшеня настоящего и синтез гинзенозидов. *Физиология растений.* 2007, 54, № 2, 243-252.
19. Sh. Zhang, S. Chen, F. Chen, Zh. Liu, W. Fang. The Regulatory Role of the Auxin in the Creeping *Chrysanthemum* Habit. *Физиология растений,* 2012, 59, № 3, 402-409.
20. Гуан-У Чжао, Цзянь-Хуа Ван. Влияние ауксина на удлинение мезокотила у растущих в темноте проростков кукурузы при разной глубине заделки семян. *Физиология растений,* 2010, 57, № 1, 86-94.
21. Иванов И. И. Эндогенные ауксины и ветвление корней при изолированном питании растений пшеницы. *Физиология растений,* 2009, 56, № 2, 241-47.
22. Андреев. И.М., Тимофеева Г.В., Минкина Ю.В., Ковалева Л.В. Изменения внутриклеточного рН пыльцевых зерен *Petunia hybrida* под действием экзогенных фитогормонов. *Физиология растений,* 2007, 54, № 5, 707-714.
23. Бутенко Р.Г. Рост и дифференциация в культуре клеток растений. Рост растений и природные регуляторы. М., изд. Наука, 1977, 280с.
24. Гамбург К.З., Рекославская Н.И., Швецов С.Г. Ауксины и культурах тканей и клеток растений. Новосибирск, изд. Наука, 1990, 190с.
25. Ковалева Л.В., Захарова Е.В., Минкина Ю.В.. Ауксин и флавоноиды в прогамной фазе оплодотворения у петунии. *Физиология растений,* 2007, 54, №3, 449-454.
26. Высоцкая Л.Б., Черкозьянова А.В., Веселов С.Ю., Кудоярова Г.Р. Роль ауксинов и цитокининов в формировании боковых корней у растений пшеницы с частично удаленными первичными корнями. *Физиология растений,* 2007, 54, №3, 2007, 455-460.
27. Веселов Д.С., Сабиржанова И.Б., Сабиржанов Б.Е., Чемерис А.В. Изменения экспрессии гена экспансина, содержания ИУК и скорости растяжения клеток листа растений кукурузы. *Физиология растений,* 2008, 55, № 1, 108-113.
28. Загорская А. А., Сидорчук Ю. В., Шумный В. К., Е. В. Дейнеко Е. В. Динамика ИУК и цитокининов в тканях цветков трансгенных растений табака с мутантным фенотипом. *Физиология растений,* 2009, 56, № 6, 917-926.
29. Гиббереллины. Земная флора. <http://geo-plant.ru/gibberelliny>.
30. Гиббереллины. Физиология растений. <http://fizrast.ru/razvitie/rost/fitogormony/gibberelliny.html>.
31. Головацкая И.Ф. Регуляция гиввериллинами роста, развития и гормонального баланса растений *Arabidopsis*. *Физиология растений,* 2008, 55, №3, 348-354.
32. К. Р. Бхат, В. С. Такер Связь между содержанием гибберелловой кислоты и воды в семени хлопчатника. *Физиология растений,* 2008, 55, № 6, 895-901.
33. R. W. King. Mobile Signals in Day Length Regulated Flowering: Gibberellins, Flowering Locus T, and Sucrose. *Физиология растений,* 2012, 59, № 4, 521-528.
34. Аксенова Н.П., Константинова Т.Н., Ложникова В.Н., Голяновская С. А.. Влияние длины дня и фитогормонов на клубнеобразование у картофеля в культуре In Vitro. *Физиология растений,* 2009, 56, № 4, 500-509.
35. Olszewski N., Sun T.P., Gubler F. Gibberellin signaling: biosynthesis, catabolism, end response pathways. *Plant Cell.* 2002, 14, 61-80.
36. Чуб В.В. «Роль позиционной информации в регуляции развития органов цветка и листовых серий побегов». Монография. - М.: «Издательство Бином. Лаборатория знаний», 2010, 264 С.
37. Шпаков А.О. Хемосигнальные системы растений. *Цитология.* 2009, 51, №9, 721-723.

38. Hartweck L. M. 2008. Gibberellin signaling. *Planta*. 2008, 229 ,1—13.
39. Griffiths J., Murase K., Rieu I., Zentella R., Zhang Z.L., Powers S.J., Gong F., Phillips, A.L., Hedden P., Sun T.P., Thomas S.G. Genetic characterization and functional analysis of the GID1 gibberellin receptors in *Arabidopsis*. *Plant Cell*. 2006. 18, 3399—3414.
40. Chow B., McCourt P. 2006. Plant hormone receptors: perception is everything. *Genes Develop.* 2006, 20, 1998—2008.
41. Цитокинины. Земная флора. <http://geo-plant.ru/tsitokiniy>.
42. Цитокинины. Физиология растений. <http://fizrast.ru/razvitie/rost/fitogormony/citokiniy.html>.
43. Цитокинины. Большая Энциклопедия Нефти и Газа. <http://www.ngpedia.ru/id587704pl.html>.
44. Романов Г.А. Открытие рецепторов и биосинтеза цитокининов. *Физиология растений*, 2011, 58, №4, 631-638.
45. Высоцкая Л.Б., Авальбаев., А.М., Юлдашев Р. А., Шакирова Ф.М., Веселов С.Ю., Кудоярова Г. Р. Регуляция активности цитокининоксидазы как фактора, определяющего содержание цитокининов. *Физиология растений*. 2010, .57, № 4, 530-538.
46. Романов Г.А.. Как цитокинины действуют на клетку. *Физиология растений*. 2009, 56, № 2, 295-305.
47. Inoue T., Higuchi M., Hashimoto Y., Seki M., Kobayashi M., Kato T., Tabata S., Shinozaki K., Kakimoto T. Identification of CRE1 as a cytokinin receptor from *Arabidopsis*. *Nature*. 2001, 409 ,1060—1063.
48. Hwang I., Chen H. C., Sheen J. Two-component signal transduction pathways in *Arabidopsis*. *Plant Physiol*. 2002, 129 , 500—515.
49. Гусаковская М.А., Блинцов А.Н., Барина Ю.В., Ермаков И.П. Об изменении содержания эндогенных цитокининов в завязях *Triticum aestivum* L. до и после оплодотворения. *Физиология растений*. 1998, 45, №6, 865-869
50. Яхин О.И., Лубянов А.А., Яхин И.А. Изменения в содержании цитокининов, ауксина и абсцизовой кислоты в проростках пшеницы при действии регулятора роста стифуна. *Физиология растений*, 2012, 59, № 3, 404-412.
51. Попов Ф.А., Драченко О.А., Чашина Н.М., Иванова Г.В., Завадская М.И. Выветствие брасиностероидов на рост, развитие и продуктивность овощных культур. Материалы II международной научной конференции: Регуляция роста, развития и продуктивности растений. Минск, 2001, 125-127.
52. Belkhadir Y., Chory J. 2006. Brassinosteroid signaling: a paradigm for steroid hormone signaling from the cell surface. *Science*. 2006, 314 , 1410—1411.
53. Раскрыт секрет световой чувствительности растений. <http://globalsciense.ru/artikle/read/18984>.
54. Федина Е.О., Каримова Ф.Г., И.А. Тарчевский И.А., И.Ю. Торопыгин И.Ю. Влияние эпибрасинолида на фосфорилирование по тирозину некоторых ферментов цикла Кальвина. *Физиология растений*, 2008, 55, № 2, 210-218.
55. Прусакова Л.Д., Чиждова Л.И., Агеева Л.Ф., Голанцева Е.Н. Влияние брасиностероидов на морфофизиологические параметры, продуктивность и устойчивость к стрессовым условиям пшеницы и ячменя. Материалы международной научной конференции: Регуляция роста, развития и продуктивности растений. Минск, 1999, 85-90.
56. Абсцизовая кислота. *Физиология растений*. <http://fizrast.ru/razvitie/rost/fitogormony/abscisovaya-kislota.html>.
57. Шарипова Г.В., Веселов Д.С., Кудоярова Г.Р., Тимергалин М.Д. Влияние ингибитора рецепции этилена на рост, водный обмен и содержание абсцизовой кислоты у растений пшеницы при дефиците воды. *Физиология растений*, 2012, 59, № 4, 619-626.
58. Таланова В.В., Титов А.Ф., Топчиева Л.В., Фролова С.А. Влияние абсцизовой кислоты на экспрессию генов цистеиновой протеиназы и ее ингибитора при холодовой адаптации растений пшеницы. *Физиология растений*, 2012, 59, № 4, 627-634.
59. Новикова Г.В., Степанченко Н.С., Носов А.В., Мошков И.Е. В начале пути: восприятие АБК и передача ее сигнала у растений. *Физиология растений*, 2009, 56, №6, 806-824.
60. Гусаковская М.А., Блинцов А.Н. Пространственное и временное распределение свободной и связанной форм АБК в завязях пшеницы и одуванчика в период активности яйцеклетки. *Физиология растений*, 2006, 53, №3, 397-401.
61. Этилен - гормон старения. Земная флора. <http://geo-plant.ru/etilen--gormon-starenya>.

62. Ковалева Л.В., Тимофеева Г.В., Захарова Е.В., Воронков Е.В., Ракитин В.Ю. Синтез этилена в тканях рыльца пегунии контролирует рост пыльцевых трубок в прогамной фазе оплодотворения. Физиология растений, 2011, 58, № 2, 338-345.
63. Гутьеррез О.А., Вуббен М.Дж., Хауард М., Робертс Б., Хэнлон Е., Уилкинсон Дж.Р. Роль этилена и ауксина во взаимодействии растений и нематод. Физиология растений. 2009, 56, № 1, 3-8.
64. Ракитин В.Ю., Карягин В.В., Ракитина Т.Я., Прудникова О.Н. Особенности образования АБК у мутантов *Arabidopsis thaliana* по этиленовому сигнальному пути при УФ-В стрессе. Физиология растений, 2008, 55, № 6, 942- 245.
65. Буланцева Е.А., Проценко М.А., Торопкина А.С., Кораблёва Н.П. Выделение этилена и активность белкового ингибитора полигалактуроназы в плодах яблони и банана при действии стимуляторов и ингибиторов биосинтеза этилена. прикладная биохимия и микробиология, 2011, 47, № 2, 201-209.
66. Журавлев Ю.Н., Омелько А.М. Морфогенез у растений *in vitro*. Физиология растений. 2008, 55, № 5, 643-664.
67. Дерябин А.Н., Юрьева Н.О. Синхронизация процесса клубнеобразования у картофеля *in vitro* посредством синхронизации клеточных делений в пазушных меристемах стеблевых экплантов. Физиология растений, 2008, 55, № 6, 916-221.

THE PHYTOHORMONS

Rusudan Mdivani, Nikoloz Zarnadze, Venedikte Tsereteli
The Center of Young Scientists Isotope

SUMMARY

Mechanisms of action of phytohormones in different intracellular processes have been considered. The right direction for the preparation of nutrition media for cultivate the cells and tissues *in vitro* may be considered for using the compositions of several hormones, wich will be contribute for achieving their maximum of synergy.

ФИТОГОРМОНЫ

Р.В.Мдивани, Н.К.Зарнадзе, В.С.Церетели
Центр (союз) молодых ученых - Изотопы

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены механизмы действия фитогормонов на разные внутриклеточные процессы. Правильным направлением приготовления питательных сред для культивирования клеток и тканей *in vitro* можно считать применение композиций из нескольких гормонов, что будет способствовать достижению их максимального синергизма.

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**К ВОПРОСУ О ВРЕДЕ И ПОЛЬЗЕ РУСТАВСКОГО
ЛЕЖАЛОГО МАРТЕНОВСКОГО ШЛАКА**

М.К.Гугешидзе, Д.В.Эристави, А.В.Саруханишвили
Грузинский технический университет

Мартеновским шлакам посвящено немало научно-технических исследований. В них рассматриваются как и процесс получения, так и дальнейшая «судьба» этих отходов сталеплавильного производства, не исключая вопросов их воздействия на окружающую среду.

Известно, что мартеновские шлаки, размещенные в отвалах, вредно влияют на атмосферу, гидросферу и почвенный покров окружающей местности, вызывая ухудшение состояния флоры, фауны и здоровья людей [1,2]. Уже это обстоятельство вызывает стремление к поиску рациональных способов их утилизации. К таким способам утилизации относится использование их в качестве вторичного сырья для получения металла и иных материалов, особенно в условиях истощения запасов железосодержащих природных руд. В этом направлении в мире достигнуто почти полное использование мартеновских шлаков для производства чугуна и стали, цемента, оснований для дорог, асфальтобетонных покрытий, заполнителей мелкозернистых бетонов, закладочных смесей, материала для известкования почв и т.д. [3,4]. В результате этих работ мартеновский шлак был причислен к классу техногенного сырья, используемого в качестве исходного материала во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Анализ сведений по использованию мартеновских шлаков в качестве техногенного сырья показывает, что для рационального решения вопроса сфер применения этого сырья необходимо:

- установить химический и минералогический составы, определяющие металлургическую и иную ценности шлака;
- выяснить степень подготовленности шлака для конкретных переделов;
- установить требования, предъявляемые к металлургическому и иному переделам, исходя из основных факторов, характеризующих качественность передела.

При решении этих вопросов необходимо учитывать условия складирования и возможные последствия длительного хранения шлаков.

Вышеизложенное непосредственно касается выплавки стали на территории Руставского металлургического завода (ныне Georgian Steel Ltd), в отвалах которого находится ~24 млн тонн металлургических шлаков. Из них более половины составляют мартеновские шлаки (~13 млн тонн). Они, так же как и доменные шлаки, наряду с находящимся в этих же отвалах ломом, считаются потенциальным техногенным сырьем для возобновления действия металлургического предприятия малотоннажной производительности после прекращения поставок железосодержащих руд Дашкесанского месторождения (Азербайджан).

С этой целью были приобретены линии отделения лома от шлаков и переработки последних. В настоящее время действуют электросталеплавильные камерные печи, в основном использующие лом. Что же касается железа, извлеченного из шлаков, оказалось, что их использование в качестве сырья связано с определенными трудностями.

Даже в случае успешного использования всех ресурсов, находящихся в отвалах, основная масса шлаков вновь продолжает оставаться вредным ингредиентом, представляющим еще большую, чем раньше, опасность для окружающей среды. Вызвано это тем обстоятельством, что эта масса, помимо внутришлакового диспергирования и диспергирования, вызванного взаимодействием с атмосферными явлениями, претерпела и механическое измельчение.

Нам представляется, что подобное состояние дел является следствием пренебрежения накопленным в мире опытом по рациональному использованию техногенного сырья (в том числе и шлаков), особенно на стадии оценки ценности отходов, неучета результатов долговременного воздействия его «среды обитания» на состояние (природу) шлаков. В качестве подтверждения этого мнения ниже приводятся результаты исследования мартеновского шлака.

Целью исследования было сравнение химического состава ныне обрабатываемого мартеновского шлака со «свежим», доставляемым в отвал непосредственно после плавки стали. Не имея данных о составе шлака в течение всей деятельности металлургического предприятия, нами

был смоделирован состав по записям ЦЗЛ, относящимся к 1985г. * (см. табл. 1). Что же касается нынешних шлаков, нами, совместно с работниками отделения переработки шлаков, были взяты пробы переработанного шлака с разным содержанием Fe_2O_3+FeO : ~30 мас.% (№1), ~20 мас.% (№2) и ~10 мас.%. Во всех случаях были взяты пробы одинаковой фракции – 0-10 мм. Результаты химического состава приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оксидный состав «свежего» (моделированного) и трех образцов шлака

№№ образцов	Содержание оксидов, мас. %														
	P_2O_5	TiO_2	SiO_2	MnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn O	CaO	MgO	R_2O	SO_3	H_2O	CO_2	Σ
М	1,21	0,4	26,08	-	5,02	4,01	6,02	4,1	41,17	10,03	0,50	CaS 1,55	-	-	100,00
1	0,23	0,40	18,70	0,88	3,30	24,2	6,10	2,64	26,1	5,3	0,30	2,25	8,28	1,32	100,00
2	0,40	0,60	23,30	1,55	4,0	16,7	4,70	4,70	30,0	5,3	0,40	1,0	4,89	2,46	100,00
3	0,40	0,90	24,7	1,65	4,10	7,50	2,70	4,09	38,0	4,7	0,65	1,0	7,47	2,47	100,00

Анализ сведений, представленных в табл. 1, приводит к выводу, что из составляющих пробы оксидов наибольшее удивление вызывает резкое отличие между содержанием оксидов железа в свежем шлаке и в пробах 1 и 2. Помимо этого, нельзя не заметить своеобразное изменение содержания CaO и MgO: первый из них увеличивается по мере изменения условий магнитной обработки, а второй – уменьшается.

Эти аномалии, по-видимому, могут быть объяснены следующим образом. Различие в содержании оксидов железа может быть связано с попаданием в шлак оксидного железа с поверхностных окалин лома и наличия в шлаках мельчайших зерен (частиц) окисленных корольков и скрапа, а уменьшение MgO – образованием соединений, обладающих магнитными свойствами.

О причинах иных изменений в содержании отдельных оксидов можно судить по минералогическому составу образцов, полученному петрохимическим перерасчетом оксидного состава (табл. 2).

Данные, представленные в табл. 2, указывают на то, что один конгломерат минералов (шлак) в результате долговременного «лежания» в отвале переходит в иной конгломерат, который вряд ли может именоваться мартеновским шлаком. Причина этого во внутришлаковых превращениях и воздействии ингредиентов окружающей среды на шлак, что подтверждается термодинамическими расчетами [7].

Полученный конгломерат отличается от свежего шлака наличием в нем большого количества соединений, способных проявлять свойства вяжущих и их содержание тем больше, чем полнее степень извлечения металла из шлака. К подобным соединениям относятся тонкодисперсные, чаще всего состоящие из частичек коллоидных размеров минералы, этрингитподобные соединения, тоберморитоподобный, частично закристаллизованный силикат кальция, водные и безводные алюминаты и ферриты кальция.

Второй по значимости группой минералов представляются шпинели, среди которых не так уж мало веществ с магнитными свойствами. Та же часть минералов, которая была доминантной в свежем шлаке, оказалась третьей по значимости. Вполне возможно, что эти минералы могут быть связаны с гелеподобной массой и тогда количество островных индивидуальных минералов станет ничтожным [8].

Необходимо отметить, что все указанные минералы, особенно в случае их механического диспергирования и оставления вторичных отходов в отвалах, станут источником вредного влияния на окружающую среду. Ветер разнесет их по округе, вызывая у местного населения заболевания легких и глаз. Смытая дождями и талыми водами тонкодисперсная часть нового конгломерата будет загрязнять почву и грунтовые воды, попадая затем в родники и колодцы. Следовательно, вместе с использованием конгломератов, получаемых в результате долговременного хранения мартеновского шлака, в целях обеспечения сырьем сталеплавильного производства должны решаться вопросы

* Выражаем искреннюю признательность инж. Ш. Попишвили за помощь в поисках.

вторичных отходов на основе выполнения упомянутых выше двух остальных требований, предъявляемых к техногенному сырью.

Таблица 2. Расчетный минералогический состав свежего и образцов лежалого шлака [7]

Группы минералов (соединений)	«Цельный шлак», масс. %	Мартеновский шлак после ~60 лет, переработанный, масс. %		
		содерж. ~30масс. % Fe ₂ O ₃	содерж. ~20масс. % Fe ₂ O ₃	содерж. ~10масс. % Fe ₂ O ₃
Соединения, отличающиеся вяжущими свойствами	---	5.9	2.64	2.64
Эtringит 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	---	6.17	2.76	2.76
Ферроэtringит 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	---	26.06	30.02	35.40
Тоберморитоподобный гидросиликат кальция, C-S-(II)	---	2.09	3.11	2.43
Браунмиллерит 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	---	3.11	0.58	0.95
Четырехкальциевый фосфат 4CaO·P ₂ O ₅	---	1.93	---	---
Двухкальциевый феррит 2CaO·Fe ₂ O ₃	---	6.42	---	---
Двухкальциевый алюминат 2CaO·Al ₂ O ₃	---	13.40	---	---
Ларнит В-2CaO·SiO ₂	---	5.33	3.16	4.25
Натрий (калий)-кальций-алюминат R ₂ O·8CaO·3Al ₂ O ₃	---	9.04	---	---
Воластонит α-CaO·SiO ₂	---	1.35	---	---
Известь CaO	---	40.58	43.96	43.73
Оксиды (сульфиды)	---	0.32	---	---
Маггемит Fe ₂ O ₃	---	4.34	1.62	1.47
Периклаз MgO	---	1.01	---	0.58
Вюстит Fe _{0.95} O	---	7.59	8.03	7.00
Кварц SiO ₂	---	1.55	---	---
CaS	---	5.32	9.53	10.08
Шпинели	---	1.71	2.19	1.17
Шпинель, MgO·Al ₂ O ₃	---	0.82	0.80	1.20
Титанат магния 2MgO·TiO ₂	---	2.31	4.07	4.32
Гаусманит 2MnO·MnO ₂	---	1.20	9.88	5.34
Магнезиоферрит MgO·Fe ₂ O ₃	---	2.78	18.50	10.95
Магнетит FeO·Fe ₂ O ₃	---	2.58	5.10	1.82
Феррит марганца MnO·Fe ₂ O ₃	---	4.80	35.78	28.85
Островные силикаты	---	12.79	4.93	9.20
Мервинит 3CaO·MgO·2SiO ₂	---	13.51	0.78	1.56
Монтichelлит CaO·MgO·SiO ₂	---	10.87	0.94	1.88
Ферримонтichelлит CaO·FeO·SiO ₂	---	10.57	1.09	1.50
Глаукохроит CaO·MnO·SiO ₂	---	---	3.00	3.20
Карбонат кальция CaCO ₃	---	47.74	10.74	16.34
				24.04

Вернемся к вопросу извлечения железа. Как уже отмечалось, наибольшей аномалией было различие в содержании оксидов железа. Действительно, в свежем шлаке их количество составляет 10,03 мас. %, тогда как в результате предпринятых мер по доведению материала до содержания ~10мас.% потребовалось «изъятие» 10,2 мас. Fe₂O₃+FeO. Получается, что в исходных лежалых шлаках оксидов железа было как минимум в 3 раза больше, чем в свежих. Это является подтверждением высказанного предположения о наличии в лежалых шлаках корольков и скрапа, а

также мельчайших зерен оксидного железа окалины, которые, наряду с рядом шпинелей, могут быть дополнительно изъятые из шлака, тем самым увеличивая долю минералов с вяжущими свойствами.

Несомненно то, что представленные в настоящей работе сведения не могут быть восприняты как полная характеристика руставских металлургических шлаков. Они лишь подтверждают целесообразность проведения предварительных работ, включающих установление ценности, подготовленности к переделам и их сути, до принятия практических мер по его использованию. Мировая практика показывает, что затраты на предварительные работы полностью окупаются с большей прибылью для производства, содействуя улучшению состояния окружающей среды, чем без проведения этих работ..

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Баталин Б.С. Вред и польза шлаковых отвалов. Журнал «Природа», 2003, №10. с. 27-32.
2. Горшков В.С. и др. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. Москва, 1985.
3. Остров Е.И. и др. <http://www.masters.edu.ua/2005/fizmet/koncenko/library/article6.htm>.
4. Анашкин Н.С., Павленко С.И. Мартеновские шлаки. Новосибирск, СО РАН, 2006, 136с.
5. Каталог промышленных отходов народного хозяйства ГССР. Минстроймат. ГССР, Госком. по снабж. ГССР, Тб., 1985, 30 с.
6. Сарухანიшвили А.В., Гугешидзе М.К., Эристави Д.В. Техногенные ресурсы минерального сырья Грузии. Химическая промышленность Грузии, Прошлое, настоящее, будущее. Книга, посвященная 100-летию Р.И. Агладзе. Тбилиси, 2011, с. 233-251.
7. Гугешидзе М.К. Физико-химические принципы отнесения твердых отходов к технологическому сырью на примере шлаков шлакохранилища Руставского металлургического предприятия. Диссертация на соискание академической степени доктора. Тбилиси, 2011, 150с.
8. Сарухანიшвили А.В., Гогешвили А.П., Эристави Д.В., Гугешидзе М.К. К вопросу термодинамики взаимодействия ряда минералов в реагентами окружающей среды. Известия АН Грузии, серия химическая, т. 33, №4, 2007, с. 419-423.

რუსთავის მოკვლეული მარტენის წილის ზიანსა და სარბეგლის საკითხისათვის

მაია გუგეშიძე, დიმიტრი ერისთავი, არჩილ სარუხანიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ნაშრომში მოტანილია არსებული მონაცემები მარტენის წილებისადმი როგორც ტექნოგენური ნელლეულისადმი მიღვომების შესახებ. შემოთავაზებულია რუსთავის მარტენის წილების ქიმიური და მინერალოგიური შედგენილობის საკუთარი გამოკვლევების შედეგები. ნაჩვენებია, რომ ნაყარებში ამ წილების ხანგრძლივი შენახვის შედეგად ისინი მინერალთა ხარისხობრივად ახალ კონგლომერატად იქცევა. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ამ პროდუქტის ტექნოგენური ნელლეულის სახით გამოყენების შესახებ პრაქტიკული გადაწყვეტილებების მიღებამდე აუცილებელია მისი ღირებულების, გადამუშავებისთვის მზაობის ხარისხისა და ამ გადამუშავების არსის დადგენა.

ON THE QUESTION OF DANGERS AND BENEFITS OF RUSTAVI STEEL OPEN-HEARTH SLAG

Maja Gugeshidze, Dmitri Eristavi, Archil Sarukhanishvili

Georgian Technical University

SUMMARY

Current information on the approaches to open-hearth slags as technogenic raw materials are given in the work. Results of in-house researches of chemical and mineralogical composition of Rustavi open-hearth slags are offered. It is shown that as a result of long-term storage of these slags in the dumps they transform into brand new conglomerate of minerals. There is an opinion that before taking a practical decision on the use of this product as technogenic raw material is necessary to establish its value, degree of readiness to the processing and the essence of this processing.

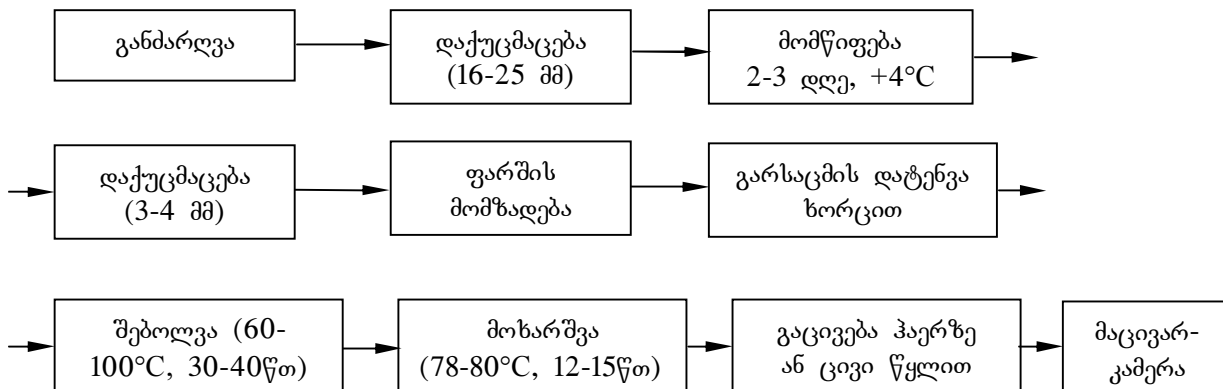
სორცაროდუბების წარმოების ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემის დამუშავება

ლეილა გვერდწითელი, ჯულიეტა გუგეშიძე, იზოლდა ბაზლაძე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

მრეწველობის სწრაფმა განვითარებამ, სასოფლო-სამეურნეო წარმოების ინტენსიფიკაციამ, ტერიტორიების ურბანიზაციამ, რომელიც კონტროლს არ ექვემდებარება, გამოიწვია გარემოს დაბინძურების სწრაფი ზრდა, რაც ეკოლოგიურად სახიფათო ხდება ადამიანისათვის, ფლორისა და ფაუნისათვის. სუფთა ატმოსფერული ჰაერის და წყლის შენარჩუნებისათვის აუცილებელია ბუნებრივი რესურსების რაციონალური გამოყენება. წყალსაცავების სანიტარულ-ჰიგიენური მდგომარეობა წარმოადგენს საქართველოს რეგიონალური რაიონების სოციალურ-ეკონომიკური განვითარების ერთ-ერთ ძირითად ასპექტს. წყალსაცავებზე სხვადასხვა საწარმოს ჩამდინარე წყლების უარყოფითი ზემოქმედების აღმოსაფხვრელად მიზანშეწონილია ჩამდინარე წყლების შედგენილობისა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გათვალისწინებით, უახლესი გამწმენდი მეთოდების, მოწყობილობებისა და ნაგებობების გამოყენებით შეიქმნას და დაინერგოს ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მცირეწყლიანი ან უწყლო ტექნოლოგიური პროცესები. ასევე ჩამდინარე წყალი თავისი შედგენილობით უნდა აკმაყოფილებდეს საკანალიზაციო ქსელში ჩაშვების პირობებს.

ამიტომ მნიშვნელოვანია ძეხვისა და სოსისის წარმოების ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემის დამუშავება.

ძეხვისა და სოსისის წარმოების ტექნოლოგიური პროცესის სტადიები განხილულია ნახაზ 1-ზე.



ნახ. 1. ძეხვისა და სოსისის წარმოების ტექნოლოგიური სქემა

პრაქტიკული მონაცემების საფუძველზე საწარმოო დანაკარგი შეადგენს 32%-ს, რომლის მიხედვით ხორცის 30% დანაკარგს შეადგენს ძვალი. ამის გათვალისწინებით 250000 კგ/წ მწარმოებლობისას წარმოების ფაქტიური წარმადობა შეადგენს 330000 კგ/წ.

ცხრილი 1. ძეხვისა და სოსისის საწარმოს მატერიალური ბალანსი

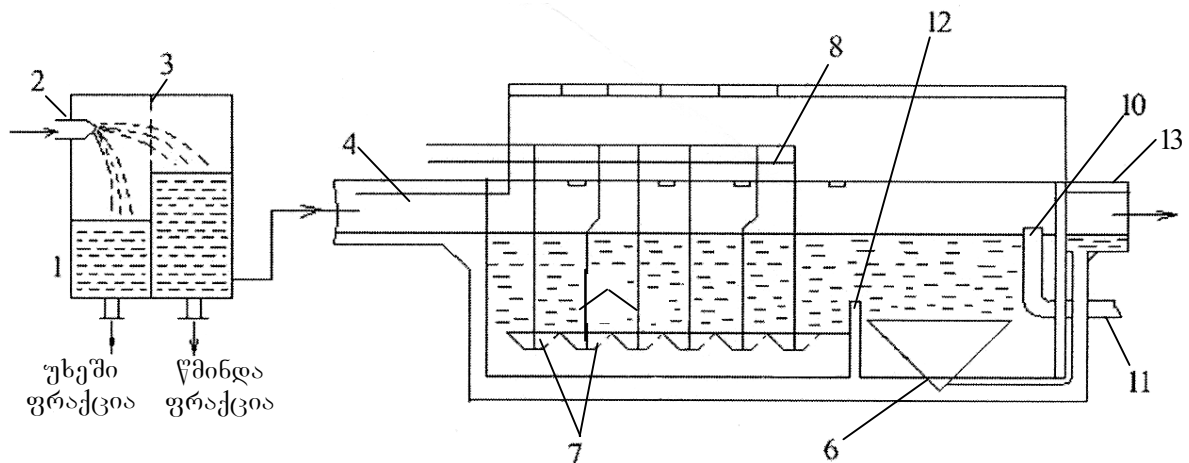
№	ნედლეული	1 კგ პროდუქტზე ნედლეულის ხარჯი, გ/კგ	ფაქტიური წარმადობის მიხედვით ნედლეულის ხარჯი, კგ/წ
1.	ძროხის ხორცი	0,540	178200
2.	ლორის ხორცი	0,325	107250
3.	რძის ფხვნილი	0,01	3300
4.	შაქარი	0,0013	429
5.	მარილი	0,019	6270
6.	NaNO ₂	0,00007	23,1
7.	კვერცხი	0,0432	14256
8.	შავი წიწაკა	0,0006	198
9.	წითელი წიწაკა	0,00045	148,5
10.	ნიორი	0,0261	8613
11.	საწებლები	0,0265	8745
12.	ხმელი სუნელი	0,000074	24,42
13.	მუსკადის კაკალი	0,00025	82,5
14.	რეჰანი	0,0074	2442

საწარმოში წყალი გამოიყენება ტექნოლოგიური, სასმელ-სამეურნეო და დამხმარე დანიშნულების მიხედვით. ძეხვისა და სოსისის საწარმოს ტექნოლოგიური პროცესის შედეგად მიიღება 1713 მ³/წ ჩამდინარე წყალი.

ცხრილი 2. ჩამდინარე წყლის დახასიათება

ჩამდინარე წყლის წარმოქმნის წყარო	ჩამდინარე წყლის შედგენილობის მაჩვენებლები	დამაბინძურებელ ნივთიერებათა რაოდენობა		დამაბინძურებელ ნივთიერებათა კონცენტრაცია, მგ/ლ	ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია (ზღკ), მგ/ლ
		გ/სთ	ტ/წ		
ძეხვისა და სოსისის საწარმო	ცხიმი	81,8	0,479	280	0,1 (ან არ უნდა შეიცავდეს ცხიმს აფსკის სახით)
	შეწონილი ნაწილაკები	58,4	0,342	200	0,75
	ჟანგბადის ბიოქიმიური მოხმარება (ჟბმ) pH=6,8-8,5			150	6

დამუშავებულია საწარმოს ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის შემდეგი სქემა (ნახ. 2): წარმოებიდან გამოსული ჩამდინარე წყალი შეწონილი ნაწილაკების მოსაცილებლად გაივლის ფრაქციონატორს (1), რომელიც გაყოფილია ორ ნაწილად ვერტიკალური ბადის (3) საშუალებით, ბადის ფორების დიამეტრია 60-100 მკმ. ჩამდინარე წყალი საქმენით (2) შედის ფრაქციონატორში, სადაც იყოფა უხეშ და წმინდა ფრაქციებად. შეწონილი ნაწილაკების 50-80% რჩება უხეშ ფრაქციაში. შეწონილი ნაწილაკებისაგან გაწმენდილი წყალი შედის პორიზონტალური ცხიმსაჭერის შესასვლელი არხით (4) დასალექი ნაწილში (5), რომლის ფსკერი სავარცხლისებურია. სავარცხლებში ღრმულაგან განლაგებულია ფილტროსები (ფოროვანი ფორფიტები) (7), რომელთა ქვეშ უბერავენ ჰაერს მთავარი ჰაერსადენიდან (8) განშტოებული საჰაერო დგარების (9) საშუალებით. ამოტივტივებული ცხიმი შედის ჩასასხმელ ძაბრში (10) და მილით (11) გადადის ცხიმის შეკრებში. განივი კედელი (12) ხელს უწყობს ცხიმის ნაწილაკების ამოტივტივებას ჩასასხმელი ძაბრისაკენ (10). ცხიმმოცილებული ჩამდინარე წყალი გამოსასვლელი კამერის (6) გავლით და მილით (13) გამოდის ცხიმსაჭერიდან. გაწმენდილ წყალს აბრუნებენ საწარმოში ან უშვებენ საკანალიზაციო ქსელში.



ნახ. 2. ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემა:

- 1 – ფრაქციონატორის კორპუსი; 2 – საქმენი; 3 – ბადე; 4 – არხი;
- 5 – დასალექი ნაწილი; 6 – გამოსასვლელი კამერა; 7 – ფილტროსები;
- 8 – ჰაერსადენი; 9 – საჰაერო დგარები; 10 – ძაბრი;
- 11 – ცხიმის გამოსაყვანი მილი; 12 – განივი კედელი; 13 – გამოსასვლელი მილი.

ტექნიკური მონაცემების მიხედვით ცხიმსაჭერში ჩამდინარე წყლის დაყოვნების ხანგრძლივობა არის 5-7 წუთი წყლის ხარჯის მაქსიმალური მოდინების დროს. ჰაერის ხარჯი 1 მ³ გასაწმენდ ჩამდინარე წყლის ხარჯზე 0,3 მ³ აიღება. ჩამდინარე წყლის მოძრაობის სიჩქარეა 4÷6 მმ/წმ, ცხიმის ამოტივტივების სიჩქარე – 0,4÷0,6 მმ/წმ.

გამოყოფილი ცხიმის გამოყენება შეიძლება ტექნიკური მიზნებისათვის, მაგალითად, საპნისა და სანთლის დამზადებისათვის.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ნ. ჩხუბიანიშვილი, ლ. გვერდწითელი. გარემოს დაცვა სამრეწველო გაჭუჭყიანებისაგან. მეთოდური მითითება. თბილისი, სტუ, 2006, 56 გვ.
2. წყლის ტექნიკური რეგლამენტი. საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის მინისტრის 17.12.2007 წლის № 349/ნ ბრძანება, 124 გვ.
3. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. Техника защиты окружающей среды. Москва, «Химия», 1989, 509 с.
4. ი. გეგელაშვილი, ე. ნიჭარაძე. სამრეწველო საწარმოთა კანალიზაცია. თბილისი, „განათლება“, 1987, 33-39 გვ.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PROCESS SCHEME FOR CLEANING OF MEAT PRODUCTS PRODUCTION WASTEWATER

Leila Gverdtsiteli, Julieta Gugeshidze, Izolda Bazgadze
Georgian Technical University

SUMMARY

The composition is studied and the technological process scheme is worked out for purification of wastewater in meat products production.

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА МЯСОПРОДУКТОВ

Л.В.Гвердцители, Дж.Э.Гугешидзе, И.Б.Базгадзе
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Изучен состав и разработана схема технологического процесса очистки сточных вод производства мясопродуктов.

ქიმიური ეკოლოგია

მდინარე არაგვის ჰიდროლოგიური რეჟიმის შესწავლის შედეგები

თამარ შარაშიძე, გიორგი მეტრეველი, ლეილა გვერდწითელი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

კლიმატის მიმდინარე ფლუქტუაციები ხელს უწყობს სხვადასხვა პროცესების განვითარებას, კერძოდ, კლიმატის კონტრასტულობის გაძლიერებას, ხმელეთზე ტენიანობის განაწილების არსებული მდგომარეობის დარღვევას და სხვ. საქართველოში ეს პროცესები მჟღავნდება სხვადასხვა ინტენსივობითა და ეფექტურობით. კავკასიონზე ტენიანობის მერიდიანული გადატანის პროცესზე კლიმატის მიმდინარე ფლუქტუაციის გავლენის გლობალური დაკვირვების სქემის ერთ-ერთ შემადგენლად შეიძლება განვიხილოთ მდინარე არაგვის ჰიდროლოგიური მახასიათებლების მონიტორინგი, რაც საკმარისი სიზუსტით არის განხორციელებული ათეული წლების მანძილზე – 1928-2000 წწ, როცა მის აუზში სხვადასხვა დროს ექვსი ჰიდროლოგიური სადგური მოქმედებდა. სამწუხაროდ, 2000-2009 წწ.-ში არაგვის აუზში ჰიდროლოგიური ხასიათის სამუშაოები არ ჩატარებულა. კლიმატის ცვლილებების და მდინარის აუზის ინტენსიური ათვისების, ინფრასტრუქტურის სწრაფი განვითარების პირობებში მდინარის ჰიდროლოგიური და ეკოლოგიური მდგომარეობის საკითხი წარმოადგენს მთელი რიგი რთული პრობლემების ერთობლიობას. უკანასკნელ წლებში ანთროპოგენული ფაქტორების ზემოქმედების გააქტიურების გამო, მათი შესწავლა და შეფასება მნიშვნელოვნად გაამძიდრებს საინფორმაციო ბაზას, რომელიც საჭიროა მდინარე არაგვის აუზში მიმდინარე ეკოლოგიური პროცესების კონტროლისა და მართვისათვის. ამიტომ საჭირო გახდა ახალი ოპერატიული დაკვირვების განხორციელება, რაც ნაწილობრივ მაინც შეავსებდა მონიტორინგის ათწლიან დანაკლისს.

ამიტომ 2010 წლის გაზაფხულსა და ზაფხულში შესრულდა საკონტროლო გაზომვები მდინარე არაგვის ჩამონადენებზე.

პირველი გასვლა შედგა 30.05.2010 წელს ორ წერტილში მდ. ფშავის არაგვზე – თვალის ხიდთან ჰ/ს (X-488636, -4682817) და მდ. არაგვზე სოფ. ციხისძირთან (ანანურთან) ჰ/ს (X-476443, -4670033). დაკვირვება წარმოებდა ტივტივას მეთოდით.

თვალის ხიდთან მუშაობის დრო 13.10 – 15.20 სთ; ამინდი: მზიანი, ქარი 5-10 მ/წმ.

გაზომვის პირობები: ხიდზე ყოველ 2 მეტრში შეირჩა სიჩქარის საზომი 16 ვერტიკალი. ხიდიდან ქვემოთ მდინარის მიმართულებით 40 მ-ზე გატარდა ჩამკეტი ჰ/მ კვეთი, რომლის სიგანე იყო 34 მ. ხიდიდან ყოველ კვეთში თანმიმდევრობით და გარკვეული პერიოდულობით იყრებოდა ტივტივები და მათი გავლის დრო ჩამკეტი კვეთის გადაკვეთამდე წამმზომით ფიქსირდებოდა ორი დამკვირვებლის მიერ (ცხრ. 1).

ცხრილი 1. მდ. ფშავის არაგვის წყლის ხარჯი - ჰ/ს თვალის ხიდი

№	დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიღრმე, მ		სიგანე, მ ²	ფართობი, მ	ხარჯი, მ ³ /წმ
		ზედაპირული	საშუალო	ვერტიკალზე	საშუალო			
1	27,2	1,47	0,88	1,0	0,70	2,0	1,4	1,23
2	13,0	3,07	1,84	1,2	1,10	2,0	2,2	4,05
3	12,4	3,22	1,93	1,5	1,35	2,0	2,7	4,86
4	13,3	3,00	1,80	1,8	1,65	2,0	3,3	5,96
5	11,4	3,51	2,11	1,6	1,70	2,0	3,4	7,17
6	11,2	3,57	2,14	1,5	1,55	2,0	3,1	6,63
7	12,9	3,10	1,86	1,5	1,50	2,0	3,2	5,58
8	14,7	2,72	1,63	1,4	1,45	2,0	2,9	4,73
9	15,3	2,61	1,57	1,2	1,30	2,0	2,6	4,08
10	34,1	1,17	0,70	1,0	1,10	2,0	2,2	1,54
11	60,1	0,66	0,40	0,25	0,60	2,0	0,6	0,24
თავთხელი								
16	168	0,23	0,14	0,2	0,14	2,0	0,22	0,03
შულ								46,1

სოფ. ციხისძირის ხიდთან მუშაობის დრო 16.40-17.30 სთ, ამინდი – მზიანი, სუსტი ქარი 5-10 მ/წმ; გაზომვის პირობები: ხიდზე მონიშნა კვეთის 12 წერტილი, კვეთებს შორის მანძილი 2 მეტრს შეადგენდა. კვეთებზე, წერტილების შესაბამის ვერტიკალებზე იზომებოდა მდინარის სიღრმე. მდინარის აღმა 40 მ-ის მანძილზე გატარდა საწყისი (სასტარტო) კვეთი, სიგანით 32მ. საწყის კვეთში, გარკვეული პერიოდულობით და იმის მცდელობით, რომ ხიდის თითოეულ კვეთში გაეწო საკმარისი რაოდენობის ტივტივებს, ხდებოდა დადებითი ცურვადობის საგნების ჩაშვება, რომელთა ჩამკეტ კვეთამდე (ხილამდე) გავლის დრო წამმზომით ფიქსირდებოდა ორი დამკვირვებლის მიერ. ტივტივების მეთოდით გაზომილი ხარჯის სიზუსტე: 10%. შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. მდ. არაგვის წყლის ხარჯი - ჰ/ს ციხისძირი (ანანური)

№	დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიღრმე, მ		სიგანე, მ ²	ფართობი, მ	ხარჯი, მ ³ /წმ
		ზედაპირული	საშუალო	ვერტიკალზე	საშუალო			
1	27,8	1,44	1,01	1,3	0,70	2,0	1,4	1,41
2	19,9	2,01	1,21	1,5	1,40	2,0	2,8	3,39
3	11,5	3,48	2,01	1,6	1,55	2,0	3,1	6,23
4	11,8	3,38	2,03	1,8	1,70	2,0	3,4	6,90
5	12,5	3,20	1,92	1,5	1,65	2,0	3,3	6,34
6	19,9	2,01	1,26	1,2	1,35	2,0	2,7	3,40
7	23,6	1,70	1,12	0,9	1,05	2,0	2,1	2,35
8	21,0	1,19	0,98	0,7	0,80	2,0	1,6	1,57
9	31,5	1,27	0,76	0,3	0,50	2,0	1,0	0,76
10	39,0	1,02	0,61	0,2	0,25	2,0	0,5	0,30
11	61,0	0,66	0,42	0,2	0,20	2,0	0,4	0,17
თავთხელი	ტივტივები მოძრაობენ დაყენებით კალაპოტის მცირე სიღრმისა და ჩახერგილობის გამო							
17	68,0	0,59	0,35	0,2	0,20	2,0	0,4	0,14
შულ								33,0

მეორე გასვლა შედგა 27.06.10, ორ წერტილში, მდ. ფშავის არაგვზე – თვალის ხიდთან ჰ/ს და მდ. არაგვზე სოფ. ციხისძირთან (ანანურთან) ჰ/ს. დაკვირვება წარმოებდა ინსტრუმენტული მეთოდით. საზომი ინსტრუმენტი – ჰიდრომეტრული ტრიალა Ж-3, სტანდარტული საძირავი ტვირთით (წონა 32 კგ); ელემენტარული ხარჯები გაანგარიშებულია შემდეგი სახის გამოსახულებით:

$$q_i = f_i v_i, \tag{1}$$

ხოლო სრული ხარჯი გამოთვლილია შემდეგი ფორმულით:

$$Q = \sum_{i=1}^n q_i f_i, \tag{2}$$

სადაც, q_i – ელემენტარული ხარჯი კვეთებს შორის;

f_i – კვეთებს შორის მდინარის კალაპოტის ფართობი;

v_i – საშუალო სიჩქარე კვეთში;

Q – სრული ხარჯი;

\sum – ელემენტარული ხარჯების და ფართობების შეკრების აღმნიშვნელი.

თვალის ხიდთან მუშაობის დრო 13.10 – 15.20 სთ; ამინდი: მზიანი, ქარი 5-10 მ/წმ.

გაზომვის პირობები: მდინარის სიგანე 24,5 მ. ხიდზე ყოველ 4 მეტრში შეირჩა სიღრმის საზომი 7 და სიჩქარის საზომი 4 ვერტიკალი ისე, რომ სიჩქარის ვერტიკალები ემთხვეოდა სიჩქარის II, III, IV და VII ვერტიკალებს. საზომ ვერტიკალებზე გაიზომა მდინარის სიღრმე ცოცხალი კვეთის გაანგარიშების მიზნით, ხოლო სიჩქარის ვერტიკალებზე – ნაკადის სიჩქარე. შედეგები მოცემულია ცხრილში 3.

სოფ. ციხისძირის ხიდთან მუშაობის დრო 17.40 – 20.20 სთ; ამინდი: ღრუბლიანი, მცირე წვიმა, ქარი 7-10 მ/წმ; გაზომვის პირობები: მდინარის სიგანე 33,4 მ. ხიდზე ყოველ 4 მეტრში შეირჩა

სიღრმის საზომი 9 და სიჩქარის საზომი 4 ვერტიკალი ისე, რომ სიჩქარის ვერტიკალები ემთხვეოდა სიჩქარის I, III, V და VI ვერტიკალებს. საზომ ვერტიკალებზე გაიზომა მდინარის სიღრმე ცოცხალი კვეთის გაანგარიშების მიზნით, ხოლო სიჩქარის ვერტიკალებზე ნაკადის სიჩქარე. შედეგები მოცემულია ცხრილში 4.

ცხრილი 3. მდ. ფშავის არაგვის წყლის ხარჯი- ჰ/ს თვალის ხიდი

საზომი ვერტ. №	სიღრმე, მ	სიჩქარის ვერტ. №	საზომი დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიგანე, მ	ფართობი, მ ²	ხარჯი, მ ³ /წმ
				ვერტიკალზე	საშუალო, ელემენტარულ კვეთში			
მარჯვ. ნაპირი	0,0							
I	0,6				1,05	7,8	1,68	1,76
II	1,0	I	121 120	1,66 1,22				
III	1,1	II	120 120	2,22 1,13	1,59	4,0	3,88	6,23
IV	0,5	III	120 122	2,30 1,26	1,73	4,0	4,60	7,96
V	0,8				1,57	8,7	6,24	10,42
VI	0,5							
VII	0,2	IV	120 122	1,63 1,51				
მარცხ. ნაპირი	0,0							
შულ							16,4	26,4

ცხრილი 4. მდ. არაგვის წყლის ხარჯი - ჰ/ს ციხისძირი (ანანური)

საზომი ვერტ. №	სიღრმე, მ	სიჩქარის ვერტ. №	საზომი დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიგანე, მ	ფართობი, მ ²	ხარჯი, მ ³ /წმ
				ვერტიკალზე	საშუალო ელემენტარულ კვეთში			
მარჯვ. ნაპირი	0,0							
I	0,6	I	121	1,61	0,97	4,0	1,2	1,2
II	1,0	II	122 120	2,10 1,45	1,70	8,0	7,6	12,9
III	1,1							
IV	0,5	III	120 122	2,10 1,77	1,86	8,0	5,8	10,8
V	0,8							
VI	0,5	IV	122	1,9	1,9	4,0	2,6	5,0
VII	0,2	V	120	1,68	1,33	6,0	1,8	
VIII	0,1							
IX	0,3	VI	124	0,30	0,06	3,4	1,7	2,4
მარცხ. ნაპირი	0,0							
შულ							20,7	32,3

მესამე საკონტროლო გასვლა შედგა 11.07.10, ორ წერტილში, მდ. ფშავის არაგვი-თვალის ხიდთან ჰ/ს და მდ. არაგვზე სოფ. ციხისძირთან (ანანურთან) ჰ/ს. დაკვირვება წარმოებდა ინსტრუმენტული მეთოდით. საზომი ინსტრუმენტი – ჰიდრომეტრული ტრიალა Ж-3, სტანდარტული საძირავი ტვირთით (წონა 32 კგ);

თვალის ხიდთან მუშაობის დრო 13.10 – 15.20 სთ; ამინდი: მზიანი, ქარი 5-10 მ/წმ.

გაზომვის პირობები: მდინარის სიგანე 24,5 მ. ხიდზე ყოველ 4 მეტრში შეირჩა სიღრმის საზომი 7 და სიჩქარის საზომი 4 ვერტიკალი ისე, რომ სიჩქარის ვერტიკალები ემთხვეოდა სიჩქარის II, III, IV და VII ვერტიკალებს. საზომ ვერტიკალებზე გაიზომა მდინარის სიღრმე ცოცხალი კვეთის გაანგარიშების მიზნით, ხოლო სიჩქარის ვერტიკალებზე ნაკადის სიჩქარე.

სოფ. ციხისძირის ხიდთან მუშაობის დრო 17.40 – 20.20 სთ; ამინდი: ღრუბლიანი, მცირე წვიმა, ქარი 7-10 მ/წმ; გაზომვის პირობები: მდინარის სიგანე 33,4 მ. ხიდზე ყოველ 4 მეტრში შეირჩა სიღრმის საზომი 9 და სიჩქარის საზომი 4 ვერტიკალი ისე, რომ სიჩქარის ვერტიკალები ემთხვეოდა სიჩქარის I, III, V და VI ვერტიკალებს. საზომ ვერტიკალებზე გაიზომა მდინარის სიღრმე ცოცხალი კვეთის გაანგარიშების მიზნით, ხოლო სიჩქარის ვერტიკალებზე – ნაკადის სიჩქარე.

ცხრილი 5. მდ. ფშავის არაგვის წყლის ხარჯი- ჰ/ს თვალის ხიდი

საზომი ვერტ. №	სიღრმე, მ	სიჩქარის ვერტ. №	საზომი დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიგანე, მ	ფართობი, მ ²	ხარჯი, მ ³ /წმ
				ვერტიკალზე	საშუალო ელემენტარულ კვეთში			
მარჯვ. ნაპირი	0							
I	07	I	121	1.84	1,47	1,0	0,18	0,26
II	0,6	II	120	2.57	1,97	4,0	1,47	2,82
III	1,5	III	120	2.60	2,50	4,0	2,1	5,25
IV	1,2	IV	120 121	2.60 2.26	2,43	6,0	1,35	3,28
V	1,0	V	122	2.80	2,29	8,0	1,65	3,78
VI	0,8	VI	120	2.26	1,86	4,0	2,25	4,18
VII	0,3	VII	120 0	2.04	0,96	6,0	1,6	1,54
მარცხ. ნაპირი	0,0							
შულ							10,6	21,11

ცხრილი 6. მდ. არაგვის წყლის ხარჯი - ჰ/ს ციხისძირი (ანანური)

№ საზომი ვერტ.	სიღრმე, მ	№ სიჩქარის ვერტ.	საზომი დრო, წმ	სიჩქარე, მ/წმ		სიგანე, მ	ფართობი, მ ²	ხარჯი, მ ³ /წმ
				ვერტიკალზე	საშუალო, ელემენტ. კვეთში			
მარჯვ. ნაპირი	0,0							
I	0,8	I	120	1,98	1,19	5,0	2,5	2,98
II	0,5	II	122	1,54	1,76	8,0	1,3	3,06
III	1,1	III	120	2,83	1,77	6,0	1,9	3,36
IV	1,4	IV	121	2,31	2,57	5,0	1,2	2,96
V	0,4	V	120	2,14	1,90	9,0	3,1	5,89
VI	0,4	VI	122	1,76	1,28	3,0	0,6	0,77
მარცხ. აპირი	0,0							
შულ							10,6	12,92

საკონტროლო გაზომვების შედეგებმა აჩვენა, რომ მდინარეთა წყლის ხარჯების სიდიდეები შეესაბამება მათ მრავალწლიურ მონაცემთა სტატისტიკური რიგის 40-60%

უზრუნველყოფის მნიშვნელობებს. შესაბამისად, შეიძლება ჩაითვალოს, რომ შედეგები რეპრეზენტატულია და მიღებული მონაცემებით შესაძლებელია შეფასდეს მდინარის ჩამონადენი და შესაბამისად, მისი სეზონური ვარიაცია. თვეებს შორის წყლის ხარჯის ყველაზე დიდი მატებით გამოირჩევა აპრილი-მაისი. შემოდგომის პერიოდისათვის მდინარეს ახასიათებს წყალმცირობა, არასტაბილური, ცვალებადი ხასიათი. ჰიდროლოგიური პარამეტრების სტატისტიკური რიგიდან გამომდინარე, ზრდის ტენდენციის მიახლოებითი პროგნოზის მიხედვით, ჩამონადენი მომატებულია. ნამატის რაოდენობა (30-35%) მომავალ წლებში წარმოადგენს მაღალხარისხოვანი სასმელი წყლის იმ რაოდენობას, რომელსაც შეუძლია დააკმაყოფილოს ქობილისის მოსახლეობის მოთხოვნა.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. თ. შარაშიძე. მდინარე არაგვის აუზის მონიტორინგი, ანთროპოგენური ფაქტორების ზეგავლენა და მათი აღკვეთის შესაძლებელი ღონისძიებები. სადოქტორო დისერტაცია, სტუ, 2011, 166 გვ.
2. ლ. გვერდწითელი, თ. შარაშიძე, შ. ანდლულაძე. მდინარე არაგვის მონიტორინგის სტრატეგია და შეფასება. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ISSN 1512-0686, 2009, № 3, ტ. 9, გვ. 253-254.
3. 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.
4. Метревели Г.С., Рехвиашвили Ш.Д. Баланс воды жинвальского водохранилища. Тбилиси, 1999, ст. 54.

RESULTS OF RIVER ARAGVI HYDROLOGICAL REGEME STUDY

Tamar Sharashidze, Giorgi Metreveli, Leila Gverdtsiteli
Georgian Technical University

SUMMARY

Based on the results of the river Aragvi hydrological regeme survey the runoff of the river and its seasonal variations are investigated.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА РЕКИ АРАГВИ

Т.А.Шарашидзе, Г.С.Метревели, Л.В.Гвердцителли
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

По результатам изучения гидрологического режима реки Арагви установлены сток воды реки и соответственно ее сезонные вариации.

მევენახეობის ნარჩენებიდან შუალედური პროდუქტების გამოყოფა სამკურნალო და პროფილაქტიკური საშუალებების დამზადების მიზნით

ავთანდილ დოლიძე, გიორგი დავითაია, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ნანა წეროძე, რუსუდან ურიდია

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ბუნებრივი წარმოშობის ეფექტური ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად ახალი წყაროების მოძიება ერთ-ერთი აქტუალური საკითხია. ბუნებრივი ნედლეულის რაციონალური გამოყენებისათვის საყურადღებოა ახალი კონკურენტუნარიანი უსაფრთხო ტექნოლოგიების შემუშავება და რეალიზაცია. საკვები მრეწველობის თხევადი და მყარი ნარჩენების რაოდენობა დღითიდღე იზრდება. ამჟამად, ამ ნარჩენების უტილიზაცია, რომლებიც ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს შეიცავენ ქმნის გარკვეულ ეკოლოგიური პრობლემებს. ბოლო პერიოდში სასოფლო-სამეურნეო და საკვები პროდუქტების მწარმოებლები დაინტერესდნენ ამ ნარჩენების სხვადასხვა სასარგებლო პროდუქტებად გადამუშავების საკითხით, კერძოდ ბიოპროდუქტების, ბიოსაწვავისა და საკვები ინგრედიენტების მისაღებად [1].

ყურძენი მსოფლიო წარმოების ერთერთი ყველაზე გავრცელებული პროდუქტია. ყურძნის საწარმოო გადამუშავების მატებასთან ერთად იზრდება მეღვინეობის მეორადი პროდუქტების მოცულობაც, რაც გადამუშავებული ყურძნის საერთო რაოდენობის 20% შეადგენს და საკმაოდ ძვირფას ნედლეულს წარმოადგენს მთელი რიგი პროდუქტების მისაღებად [2]. “საფერავი” და ყურძნის სხვა ჯიშები ფართოდ გამოიყენება ღვინის წარმოებაში. საქართველოში ამის დიდი ტრადიცია და გარკვეული სამომხმარებლო ბაზარია. საინტერესოა ახალი ტექნოლოგიების განვითარება სხვადასხვა შუალედური პროდუქტების გამოსაყოფად ღვინიდან, ყურძნის კანიდან, წიპწიდან, კლერტიდან და სხვ. [3-4]. ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, ყურძნის წიპწა შეიცავს 20%-მდე ზეთებს უჯერი ცხიმოვანი მჟავების მალალი შემცველობით, მთრიალავ ნივთიერებებს, ფლავანოიდებს, ანტოციანებს, კოანტოციანებს და სხვ. ამასთან დაკავშირებით, ყურძნის წიპწა ფართოდ გამოიყენება ცხიმოვანი ზეთებისა და პროანტოციანიდური კომპლექსების მისაღებად.

აქტუალურია მცირეტონაჟიანი წარმოებების ორგანიზაცია მალალი ხარისხის შუალედური პროდუქტების მისაღებად, რომელთა საფუძველზე შესაძლებელია დამზადდეს ისეთი სამედიცინო დანიშნულების საშუალებები, რომლებიც გამოიყენებიან სხვადასხვა მიზნით: ეფექტური ანტიოქსიდანტები, გულსისხლძარღვთა სისტემის დაავადებების და ათვისებისანი სიმსივნეების პროფილაქტიკა-მკურნალობა, სტრესული ზემოქმედების მოხსნა, მხნეობის კომპოზიციების ფორმულაციების შემუშავება, კანის გაახალგაზრდავება, სტომატოლოგიური პათოლოგიები და სხვ. [5-9]. ანტიოქსიდანტური თვისებების მქონე ფენოლურ ნაერთებს შეუძლიათ საკვებ პროდუქტებში ფერისა და გემოს, ასევე ვიტამინების შენარჩუნება, და რაც მნიშვნელოვანია ცოცხალი ორგანიზმების დაცვა ჟანგვითი დაზიანებისაგან. სამეცნიერო კვლევებით დადასტურებულია ანტიოქსიდანტების უნარი დაიცვან უჯრედი თავისუფალი რადიკალებისაგან და ზოგიერთი დაავადებისაგან [8]. ამგვარად, ყურძნიდან გამოყოფილი ნახევარპროდუქტიდან შესაძლებელია რიგი ბუნებრივი წარმოშობის პროფილაქტიკური და სამკურნალო საშუალებების დამზადება.

სამუშაო ჯგუფს ჩატარებული აქვს სასინჯი კვლევები და შემუშავებული აქვს სხვადასხვა სასარგებლო პრეპარატები მევენახეობისა და მეღვინეობის ნარჩენებიდან. აღსანიშნავია ღვინო “საფერავი”-დან მიღებული კონცენტრატი, რომელიც შესაძლებელია წარმატებით იქნას გამოყენებული სამკურნალო-პროფილაქტიკური საშუალებების დასამზადებლად. ყურძნის წიპწისა და კლერტის დაქუცმაცვით, კონცენტრირებით, ეთილის სპირტით გარეცხვით და ექსტრაქციით, შემდგომ ვაკუუმირებით გამსხნელის მოცილებით მიიღება საკვლევი კატეხინების კონცენტრატი, გამოსავალით 6÷8%. ყურძნის კანის ჰომოგენიზაციით, ეთილის სპირტით ექსტრაგირებით, როტორულ-ამორთქლებელზე გამსხნელის მოცილებით და გაშრობით ვაკუუმზე მიიღება პასტის მაგვარი კონცენტრატი კვებითი საღებავის დასამზადებლად. ზემოთ ხსენებულ კონცენტრატებთან ერთად შესაძლებელია დანამატის სახით გამოყენებული იქნას ქონდარიდან მიღებული წყალში ხსნადი ფლავანოიდები, რაც სინერგიულად

მოქმედებს კონცენტრატების ეფექტურობაზე სხვადასხვა დაავადებების პროფილაქტიკის, ანტისტრესული მხარდაჭერისა და პათოლოგიების წინააღმდეგ.

არსებობს ღვინის წარმოების ნარჩენებიდან ნივთიერებების ექსტრაქციის სხვადასხვა ხერხი. უნდა აღინიშნოს, რომ ექსტრაგირებული კონცენტრატის შემადგენლობა და ანტიოქსიდანტური თუ ანტიმიკრობული აქტივობა მნიშვნელოვან წილად განისაზღვრება შერჩეული გამხსნელით [9-10]. თხევადი ფრაქციების კონცენტრირების არსებული მეთოდები, როგორცაა ლიოფილური გაშრობა, ვაკუუმ აორთქლება და სხვა საჭიროებენ შედარებით მაღალ ტემპერატურას (100-150⁰C). ეს იწვევს შემადგენელი კომპონენტების თვისობრივ ცვლილებას და აქტიურ ნივთიერებათა დანაკარგს, ზოგ შემთხვევაში 50%-ზე მეტს. საინტერესო იყო ისეთი ახალი მეთოდის შემუშავება, რომელიც შედარებით რბილ პირობებში უზრუნველყოფდა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების კონცენტრატის მიღებას შეუცვლელი სახით. ამ მიზნით შემუშავდა სტიმულირებული ბუნებრივი აორთქლების მეთოდი, სადაც გამოიყენება ტემპერატურა არაუმეტეს 40-45⁰C, მონაცვლეობითი გაციებით 76-120 სთ-ის განმავლობაში. პროცესის სტიმულაციისათვის გამოყენებულია ბუნებრივი მაკოაგულირებელი საშუალებები, რომლებიც აჩქარებენ ბუნებრივ დალექვას შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე. ამგვარად, ამ მეთოდით მიიღება ბლანტი, პასტის მაგვარი ნალექი, გამოსავალი 2% ღვინის საწყის რაოდენობაზე გადათვლით. ანალიზის სხვადასხვა მეთოდებით დადგენილია, რომ დალექილი კონცენტრატი შეიცავს საწყის ღვინომასალაში არსებულ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს შეუცვლელი სახით.

აღწერილი ტექნოლოგიური პროცესი შედარებით ხანგრძლივია, თუმცა აქვს უპირატესობა – მიიღება ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების კომპლექსი ნატიური სახით. უნდა აღინიშნოს, რომ ღვინიდან გამოყოფილი ბიოლოგიურად აქტიური კონცენტრატის რაოდენობრივი და თვისობრივი შედგენილობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული სხვადასხვა ფაქტორებზე – ყურძნის ჯიშზე, საწყისი ღვინის ხარისხზე, მოსავლის წელს არსებულ კლიმატურ პირობებზე, ნიადაგურ-მკვებავ თვისებებზე, მცენარეთა დაცვის გამოყენებულ საშუალებებზე და სხვ. [11]. მცირეტონაჟიანი წარმოების შემთხვევაში შემუშავებული ახალი ტექნოლოგია – სტიმულირებული ბუნებრივი აორთქლების მეთოდი, გამართლებულია როგორც ეკონომიური, ასევე ეკოლოგიური გარემოებით.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Makris, D.P., Boskou, G., and Andrikopoulos, N.K. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Journal Food Computational Analysis*, 2007, 20 (2), p.125-132.
2. Nerantzis, E. T.; Tataridis, P. Integrated enology - utilization of winery wastes for the production of high added value products. *e-Journal of Science & Technology*, 2006, Vol. 1 No. 3 79-89
3. Anastasiadi M., Pratsinis H., Kletsas D., Skaltsounis A., Haroutounian SA. Grape stem extracts: polyphenolic content and assessment of their *in vitro* antioxidant properties. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, v. 48, Is. 2, 316-322
4. Георгиевский, В.П. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск: Наука, 1990, 6-7.
5. Seymour E. M., Singer A. M., Bennink M.R., Parikh R.V., Kirakosyan A., Kaufman P. B., Bolling S. F. Chronic Intake of a Phytochemical-Enriched Diet Reduces Cardiac Fibrosis and Diastolic Dysfunction Caused by Prolonged Salt-Sensitive Hypertension. *Journal of Gerontology: Biological Sciences*, 2008, v. 63A, N.10, 1034-1042.
6. Kuchukashvili Z., Avaliani N., Mchedlishvili D., Davitaia G. Antioxidant and radical activity of flavonoid extract from *Satureja Hortensis* L. *J. of Biological physics and chemistry*, 2006, v. 6, 2, p. 63-65.
7. Konakhidze M., Davitaia G., Gelashvili R., Suleimanov T. The treatment of periodontitis with new native preparation- “ Phage-Flavonoid”. *Scientific works*, v. III, p. 227-235, 2011. Educational University of Tbilis “Gorgasali”.
8. Louli, V., N. Ragoussis, K. Magoulas. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products, *Bioresource Technology*, 2004, 92, 201-208.

9. Casazza A.A., Aliakbarian B., Favari D.D., Fiori L., Perego P. Antioxidants from winemaking wastes: a study on extraction parameters using response surface methodology. *Journal of Food Biochemistry*, 2012, v.36, Is.1, 28-37
10. Casazza A.A., Aliakbarian B., Mantegna <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877410001433> - aff2 S., Cravotto G., Perego P. Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques. *Journal of Food Engineering*, 2010, V.100, Is. 1, 50-55.
11. Cheng V., Bekhit A., McConnell M., Mros S., Zhao J. Effect of extraction solvent, waste fraction and grape variety on the antimicrobial and antioxidant activities of extracts from wine residue from cool climate. *Food Chemistry*, 2012, 134 (1), 474-482.
12. Perez-Serradilla J.A., Luque de Castro M.D. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract. *Food Chemistry*, 2011, V.124, IS. 4, 1652-1659
13. Ruberto G., Renda A., Daquino C., Amico V., Spatafora C., Tringali C. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extract from five sicilian red grape cultivars. *Food Chemistry*, 2007, 100, 203-210.

PREPARATION OF THE INTERMEDIATES OF VITICULTURE WASTES FOR SUBSEQUENT MANUFACTURE OF THERAPEUTIC AND PROPHYLACTIC MEANS

Avtandil Dolidze, Giorgi Davitaia, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, NanaTserodze, Rusudan Uridia
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

For the purpose of expansion of raw materials source of production of medical-prophylactic means, alternatives of application of wastes of viticulture and winemaking are studied. For receiving of biologically active components in invariable state, a new method of stimulated natural evaporation is proposed. That allows to obtain thick, pasty concentrate, in an amount of 2 % from the starting material, at temperature 40-45⁰C , with alternation of cooling and with usage of natural precipitator as priming. In the terms of low-tonnage production the new technology – the method of stimulated natural evaporation is elaborated. it is justified both by economic and environmental factors.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ИЗ ОТХОДОВ ВИНОГРАДАРСТВА С ЦЕЛЬЮ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

А.В.Долидзе, Г.Ш.Давитая, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Н.П.Церодзе, Р.З.Уридия
*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. Ив. Джавахишвили/*

РЕЗЮМЕ

С целью расширения сырьевой базы выработки лечебно-профилактических средств, изучены альтернативы применения отходов виноградарства и виноделия. Для получения биологически активных компонентов в неизменённом виде, предложен новый метод стимулированного естественного испарения, что позволяет при температуре 40-45⁰C, с чередованием охлаждения и при применении в качестве затравки природного осадителя получить густой, пастообразный концентрат, в количестве 2 % от исходного материала. В условиях малотоннажного производства разработанная новая технология – метод стимулированного естественного испарения, оправдан как экономическими, так и экологическими факторами.

ALTERNATIVES OF PESTICIDE RESIDUES NEUTRALIZATION CONSIDERING LOCAL CONDITIONS AND POSSIBILITIES

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Rusudan Uridia, Maia Stephanishvili
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University/*

In the second half of the twentieth century due to intensification of agricultural production in many countries wastes of pesticides had been accumulated creating problems for environment. In the countries of the former Soviet Union accumulation of stocks of unfit pesticides was promoted by planned system of managing, and also a lot of other factors, including change of priorities in national policy of the independent states.

Changes had caused destruction of existing system of application and storage of pesticides, and in exchange it was not possible to create efficient system for neutralization of obsolete pesticides and rehabilitation of the polluted soils. In Georgia existing stocks of obsolete pesticides can be divided into 4 groups: 1. Persistent organic pollutants (POPs), prohibited for application; 2. Obsolete chlorinated pesticides, which are rather unstable in soil and do not accumulate in alive tissues; 3. Obsolete not chlorinated pesticides of different composition; 4. Obsolete pesticides containing metals (arsenic, mercury, etc.).

From the forbidden POPs pesticides generally there are various preparative forms DDT, Hexachlorobenzene, etc. These pesticides of first generation are in ten ferroconcrete bunkers in the territory of centralized storage of obsolete pesticides on the mountain Iagluja (Marneuli district). Because of uncontrollable storage, POPs pesticides have been displaced and their separation is impossible. Ferroconcrete bunkers, especially roofs became unfit for use, slipping of its parts and mixing with pesticides have happened (fig. 1, 2).



Figure 1.



Figure 2.

It is generally accepted that POPs pesticides should be burned in high-temperature incinerators. Such incinerators are located only in a few developed countries. POPs starts decomposition already at 800°C, though in this case formation of dioxins and furans is possible. Therefore such incinerators usually have multistage cleaning (scrubbers, filters, alkaline washing, sorption purification, etc). The Environmental Protection Agency (EPA) of USA recommends - for incinerators of organic pesticides temperature of the combustion chamber 1000 °C, and time of stay 2 seconds. That is important for reduction of formation of incomplete combustion products [1]. According to FAO data during the burning of pesticides gases and fireproof firm particles (ashes and slag) are formed [2]. Gases of combustion contain water, carbon dioxide, some acids, metal oxides, etc, which should be subjected to stepwise cleaning. Approximate cost of combustion in incinerators is 2.5÷4.0 USD per kg.

Such tactic of destruction of POPs pesticides demands analysis, repackaging, transportation, various agreements on export through the third countries and etc. This is very expensive. Besides, separate repackaging of POPs is impossible. Thus, the current situation and storage conditions of POPs don't meet the requirements for burning of pesticides in incinerators of the respective countries. As it seems, it is necessary to find local means for destruction of POPs pesticides.

It should be noted that according to FAO recommendations in case of a large number of stocks of obsolete pesticides the following stages are provided [3]: Inventory of stocks; site arrangement for temporary storage of stocks; liquidation of stocks; prevention of accumulation of obsolete pesticides stocks. Our work considers alternatives of liquidation of obsolete pesticides considering local conditions and possibilities.

In the other countries in similar conditions existing in Georgia, primarily local cement rotary furnaces are used, since it is established that mixing pesticides to 5% doesn't reduce the quality of cement product. The temperature in rotary oven 1400–2000°C is sufficient for decomposition of any pesticides. In addition, formed acid gases and chlorine is absorbed by cement. Thus, entire cleaning process is not required [4]. The cement ovens being in Georgia belong to foreign firms and they aren't ready to carry out such a work.

In the world practice methods of chemical neutralization are partially used (for ex. the mix of polyethyleneglycol and potassium hydroxide) [5,6], but EPA USA doesn't recommend application of this method in case of chloroorganic compounds concentration more than 5% [7]. It should be noted that during chemical neutralization a large amount of the neutralized solutions is formed and their further placements causes additional problems.

In case of small quantities of POPs pesticides (up to 500 tonnes) it is considered that use of small fixed or mobile rotary furnaces with temperature up to 1200°C and capacity 5-10 tonnes per day is rationally. In this case it is necessary to organize the 3-step cleaning system. Also, POPs pesticides will be diluted by other not chlorinated pesticides or inert natural sorbents to decrease the content of chloroorganic compounds in the mix up to 3-5%. It is known that preparative forms of POPs pesticides contains 20-25% of the initial active substances and by dilution is easily to reduce their content below 5%.

Except ten ferroconcrete bunkers containing POPs pesticides, there are 3 open trenches at territory of Iagluja centralized storage. There are located residues of not forbidden pesticides of general use. According to preliminary data the number of pesticides containing chloroorganic compounds does not exceed 2-3% [Fig.3, 4].



Figure 3.



Figure 4.

Since 2005, EPA USA recognized the reliability of the stimulated bioremediation method when the content of POPs pesticides in the soil is below 5% [8]. During the years, our working group is working in the field of rehabilitation of territory of former military bases contaminated by dangerous substances [9-11]. During the co-work with International organizations, also in reports presented at various conferences new approach is developed, which on the basis of soils “self-purification” processes supposes stimulation of local biological agents (Bacteria, fungi, plant) by creation optimal conditions. At that time for correction of soil acidity together with slaked lime the preparation made from local plant and mineral materials is introduced, which ultimately, by effective and accessible cost makes possible the remediation by environmentally safe method. Thus, in terms of low concentrations of chloroorganic pesticides it is possible to use developed by us stimulated bioremediation method and its varieties for neutralization of obsolete pesticides mixtures.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ferguson T.L., Wilkinson R.R. //Treatment and disposal of pesticides wastes. ACS symposium series 259. American Chemical Society, Washington DC, 1984, p.181-191.

2. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). Guidelines on disposal of bulk quantities of pesticides in developing countries. FAO, Roma, Italy, 1996.
3. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). Pesticides storage and stock control manual. FAO pesticide disposal series 3. FAO, Roma, Italy, 1996.
4. International Group of National Associations of Manufactures of Agrochemical products (GIFAR). Disposal of unwanted pesticide stock. Brussels, Belgium, 1991.
5. Brunelle D.J., Singleton D.A.//Chemosphere, 1985, v. 14, 173-181.
6. Tiernan T.O., Wagel D.J., Garrett J.H., VanNess G.F., Solch L.A.// Chemosphere, 1989, v. 18, 835-841.
7. A citizen's guide to chemical dehalogenation. Technology fast sheet. EPA 542-F-96-004. National Center for Environmental Publications and Information. 1996, Cincinnati, OH.
8. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Stockpiles and Soil, EPA=542-R-05-006, 2005, Daramend, p.12-13.
9. N. Barbakadze, I.Mikadze, A.Dolidze. The decontamination of obsolete pesticides burial and former military territories by stimulation of local biological agents. 34th AMOP-Technical Seminar on Environmental Contamination and Response, October 4-6, 2011, Banff, Alberta, Canada.
10. Dolidze A., Supatashvili D. Identification of long-term pollution of military airfields with GC/MS. Environmental Forensics, This book was prepared by the organizing Committee of the "Experts Workshop" on Environmental Forensics (Tbilisi,Georgia) 12th-16th September 2011.p.222-226.
11. Dolidze A., SupataShvili D. Demilitarization of obsolete munition and monitoring of polluted territories in Georgia. Symposium NATO/RTA AVT-177 "Munition and Propellant Disposal and its Impact on the Environment" 17-20 October, 2011, Edinburgh, UK. Poster 1.

პესტიციდების ნარჩენების ნეიტრალიზაციის ალტერნატივები ადგილობრივი პირობებისა და შესაძლებლობების გათვალისწინებით

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, რუსუდან ურიდია,
მაია სტეფანიშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

მრავალწლიანი არაკონტროლირებადი შენახვის გამო სხვადასხვა ქიმიური შემადგენლობის გაუვარესებული პესტიციდების ნარჩენები შერეულია იაღლუჯის სამარხში და მათი დაშორება შეუძლებელია. ასეთი ნარჩენის დაფასობა და გატანა საზღვარგარეთ მაღალტემპერატურულ ინსინერატორში დასაწვავად ნაკლებად სავარაუდოა. მოწოდებულია რამდენიმე ალტერნატივა: მაღალტემპერატურული დაწვა ადგილობრივი ცემენტის ღუმელებში; ჰომოგენიზაციისა და განზავების შემდეგ დაწვა მცირეტონაჟიან მაღალტემპერატურულ ღუმელში სამსაფეხურიანი გამწმენდი სისტემით; სტიმულირებული ბიორემედიაციის მეთოდი ადგილობრივი ბიოლოგიური აგენტებისა და ბუნებრივი მასალების გამოყენებით ნიადაგის „თვითგაწმენდის“ პროცესების საფუძველზე.

АЛЬТЕРНАТИВЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОСТАТКОВ ПЕСТИЦИДОВ С УЧЕТОМ МЕСТНЫХ УСЛОВИЙ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ

А.В.Долидзе,И. И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Р.З.Уридия, М.А.Степанишвили
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

В связи с длительным неконтролируемым хранением, остатки непригодных пестицидов с различным химическим составом, в захоронении Яглуджа смешаны и их разделение невозможно. Перефасовка такой смеси и перенос в другие страны для сжигания в высокотемпературных инсинераторах маловероятно. Предложены несколько альтернатив: высокотемпературное сжигание в местных цементных печах; после гомогенизации и разбавления сжигание в малотоннажной высокотемпературной печи трехступенчатой системой очистки; метод стимулированной биоремедиации с использованием местных биологических агентов и природных материалов на основе процессов „самоочищения“ почв.

**პომიდვრის კანიდან ბუნებრივი საკვები საღებავების ექსტრაქცია
სუპერკრიტიკული ფლუიდებით**

მარიამ ჩხაიძე, ქეთევან ებრაღიძე, მზია ციცავა, მირანდა ხაჩიძე, ნანა ჩაგანავა

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ფერი ის ატრიბუტია, რომელსაც მომხმარებელი თავდაპირველად აღიქვამს როგორც საკვების მნიშვნელოვან მახასიათებელს. კვების მრეწველობაში შესაფერად გამოიყენება როგორც სინთეზური, ასევე ბუნებრივი საღებავები. უკანასკნელ წლებში სულ უფრო დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ბუნებრივი პიგმენტების გამოყოფას, იდენტიფიკაციას და გასუფთავებას მათი საკვებ საღებავებად გამოყენებისა და ჯანმრთელობისთვის სასარგებლო თვისებების გამო, ამასთან სინთეზური სასურსათო საღებავები ბევრ ქვეყანაში აიკრძალა მათი ტოქსიკურობისა და კანცეროგენულობის გამო.

ლიკოპენი და სხვა კაროტინები ბუნებრივი პიგმენტებია, რომლებშიც შეუღლებული ორმაგი ბმების არსებობა განაპირობებს ხილის, ბოსტნეულისა და მცენარეების ბუნებრივ ყვითელ, ნარინჯისფერ და წითელ ფერს. ეპიდემიოლოგიურმა შესწავლამ აჩვენა, რომ კაროტინოიდები ასრულებენ მნიშვნელოვან როლს კიბოს, კატარაქტის, გულსისხლძარღვთა და ასაკთან დაკავშირებული დაავადებების პრევენციაში.

პომიდვრის ექსტრაქტის წითელი ფერი განპირობებულია მასში ლიკოპენის ტრანს-იზომერების არსებობით. თუმცა მასში უმნიშვნელო რაოდენობით არის ცის-იზომერებიც. გარდა ლიკოპენისა, პომიდვრის ექსტრაქტი მდიდარია კაროტინოიდებით, ფიტოფლენით, ფიტონით, ტოკოფეროლებითა და β-კაროტინით. ეს უკანასკნელი ყვითელი ფერის ბუნებრივი საღებავის წყაროა. ლიკოპენის ბუნებრივ საკვებ საღებავად გამოყენება დაშვებულია FDA-ს (Food and Drug Administration) მიერ და გამიზნულია რძის პროდუქტების, უალკოჰოლო არომატული სასმელების, მარცვლეულის პროდუქტების, პურისა და პურ-ფუნთუშეულის, პაშტეტების და აგრეთვე საკვები დანამატების შესაფერად. ექსტრაქტში ლიკოპენი სტაბილურობას 37 თვის განმავლობაში ინარჩუნებს, ხოლო შესაღებ პროდუქტებში მისი სტაბილურობა დამოკიდებულია შემადგენლობასა და წარმოების პროცესზე [1].

ევროპაში პომიდვრის წლიური მოსავალი საშუალოდ 10 მილიონ ტონას შეადგენს, საქართველოში სტატისტიკის დეპარტამენტის მონაცემებით - 62,6 ათას ტონას, რაც პომიდვრის გადამამუშავების შედეგად დარჩენილ მეორად ნედლეულს პერსპექტიულ წყაროდ ხდის ბუნებრივი საკვების საღებავების მისაღებად.

სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქცია თანამედროვე “მწვანე” ტექნოლოგიაა, რომელიც მრავალი უპირატესობის გამო ფართოდ გამოიყენება წარმოების სხვადასხვა სფეროში, ხოლო CO₂ ყველაზე პოპულარული გამხსნელია, რომელიც დაბალი კრიტიკული ტემპერატურის გამო გამოიყენება თერმულად ლაბილური ნივთიერებების ექსტრაქციისთვის [2].

მეორადი ნედლეულის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტი პომიდვრის კანია, ამდენად სამუშაოს მიზანი სუპერკრიტიკული CO₂-ით ლიკოპენისა და β-კაროტინების ექსტრაქციის ისეთი ოპერატიული პირობების შერჩევა იყო, რაც ეკოლოგიურად უსაფრთხო მიზნობრივი პროდუქტის მაღალ გამოსავალს განაპირობებდა.

ნედლეულად შეირჩა 2011 წლის მოსავლის პომიდორი, რომელიც შექმნილი იქნა ადგილობრივ სავაჭრო ობიექტში. პომიდორს კანი მოსცილდა მექანიკურად. ლიკოპენისა და კაროტინოიდული პიგმენტების სინათლისა და ჟანგბადისგან დასაცავად მისი გაშრობა მოხდა ვაკუუმ-გამაშრობელში 25⁰C-ზე 24სთ-ს განმავლობაში. ეს ეტაპი მნიშვნელოვანია ნედლეულის მომზადების პროცესში, რადგან როგორც ლიტერატურიდანაც ცნობილი, სრული გამოშრობა არ არის რეკომენდებული, თუმცა ნიმუშში წყლის სიჭარბემ შეიძლება ექსტრაქცია არაეფექტური გახადოს.

ლიკოპენის გამოყოფის ძირითად პრობლემას მისი ხსნადობა წარმოადგენს, იგი უხსნადია წყალში და კარგად ხსნადია ორგანულ გამხსნელებში (ბენზოლი, ქლოროფორმი, მეთილენქლორიდი). უფრო მეტიც, ლიტერატურაში აღწერილი ექსტრაქციის მეთოდები, მათ შორის სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქცია (სფე) თანაგამხსნელის გარეშე არ იძლევა ლიკოპენის და β-კაროტინების მაღალ გამოსავალს, ან მიღებული ექსტრაქტები კვალის სახით შეიცავენ ძლიერ ტოქსიკურ ორგანულ

გამხსნელებს. ამ პრობლემების თავიდან ასაცილებლად სუპერკრიტიკულ ექსტრაქციაში თანაგამხსნელის შესარჩევად ტრადიციული ექსტრაქციის მეთოდებით მოისინჯა როგორც ცალკეული გამხსნელები (ქლოროფორმი, ეთანოლი), ასევე გამხსნელთა სისტემები (აცეტონი/ჰექსანი, აცეტონი/პეტროლეინის ეთერი, აცეტონი/აბს.ეთანოლი/ჰექსანი/ტოლუოლი). დამაკმაყოფილებელი შედეგი აჩვენა ეთანოლით ექსტრაქციაში, საუკეთესო აღმოჩნდა აცეტონ/ჰექსანის სისტემა. აქედან გამომდინარე, თანაგამხსნელად შეირჩა ნაკლებტოქსიკური აცეტონი და ეთანოლი (არაპოლარული გამხსნელის როლს სფე-ში ასრულებს CO_2) [3-5].

სუპერკრიტიკული ექსტრაქცია ჩატარდა წნევის, ტემპერატურისა და საექსტრაქციო დროის ფართო ინტერვალში, ხოლო ნაკადის სიჩქარე განისაზღვრა 2მლ/წმ.

თავდაპირველად პიგმენტის დაშლის თავიდან ასაცილებლად ოპერატიულ ტემპერატურად შეირჩა 40°C თანაგამხსნელის გარეშე. წნევის ზრდის მიუხედავად გამოსავალი მცირე იყო. თანაგამხსნელად ეთანოლის დამატებით კაროტინოიდების გამოსავალი მნიშვნელოვნად გაიზარდა, თუმცა საუკეთესო შედეგი, იგივე ოპერატიულ პირობებში, თანაგამხსნელად აცეტონის გამოყენებამ აჩვენა.

ექსტრაქცია ტარდებოდა 200, 250, 300 ატმ. წნევაზე და $40, 80^\circ\text{C}$ -ის პირობებში. მაღალი წნევის და ტემპერატურის პირობებში (30 ატმ 80°C) β -კაროტინის გამოსავალი უფრო მაღალი იყო. როგორც შედეგებმა აჩვენა, ტემპერატურის მომატება ზრდის კაროტინოიდების ხსნადობას და შესაბამისად მათ გამოსავალს, 65°C - ლიკოპენის გამოსავალი მეტია β -კაროტინის გამოსავალზე. რაც შეეხება წნევას, მისი ცვლილება მნიშვნელოვან გავლენას არ ახდენს β -კაროტინისა და ლიკოპენის თანაფარდობაზე ექსტრაქტში.

ამდენად, ოპტიმალურად მიჩნეული იქნა $65-70^\circ\text{C}$ ტემპერატურა, 250-300 ატმ. წნევა, თანაგამხსნელად 5% აცეტონი, სტატიკური ექსტრაქციის დრო - 1 სთ, დინამიური - 2სთ, ნაკადის სიჩქარე - 2მლ/სთ.

ექსტრაქტებში ლიკოპენისა და β -კაროტინის ანალიზი ტარდებოდა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით 350-550 ნმ საზღვრებში.

მიღებული ექსტრაქტები დაიყო ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (მყარი ფაზა სილიკაგელი), არაპოლარული პიგმენტების დასაყოფად ელუენტად გამოყენებული იქნა სისტემა აცეტონი/ჰექსანი 1:9, პოლარული პიგმენტების დასაყოფად კი - სისტემა აცეტონი/ჰექსანი 1:8

მიღებული პიგმენტების იდენტიფიკაცია მოხდა OV -სპექტროსკოპული ანალიზით ვაზელინის ზეთში. (სმ^{-1}) 3100 $\text{CH}(\text{SP}^2)$ 2923.1 $\text{CH}(\text{SP}^3)$ 1640 $\text{C}=\text{C}$ (trans) 1087, 964

ექსპერიმენტული ნაწილი

ნედლეულის მომზადება: 2011 წლის ადგილობრივი წარმოების პომიდვრის კანი მექანიკურად მოვაცილეთ ნაყოფს. კანი 24 სთ-ს განმავლობაში შრებოდა ჰაერზე და შემდგომ ვაკუუმ გამაშრობელში 35°C . გამშრალი კანი დაფუჭვით ელექტროსაფუქვაში 15 წმ-იანი ინტერვალებით ნედლეულის გადახურების თავიდან ასაცილებლად.

ექსტრაქცია: 15გ. ნიმუში მოვათავსეთ სოქსლეტის აპარატში. ექსტრაქცია ტარდებოდა 12 სთ-ს განმავლობაში 30 მლ. აცეტონი/ჰექსანის სისტემით თანაფარდობით 1:1.

სუპერკრიტიკული ექსტრაქცია: 10გ პომიდვრის კანი, რომელსაც შერეული ჰქონდა მინის ბურთულაკები მოთავსდა სფე-ს დანადგარის ავტოკლავში. მოდიფიკატორად გამოყენებულია 5% აცეტონი. ბალონიდან გამოსული CO_2 ცივდება 30°C -ის განმავლობაში, რის შემდეგაც ირთვება მაღალი წნევის ტუმბო. 150 ატმ-ს დამყარების შემდეგ იხსნება რეაქტორში შემავალი სარქველი და წნევა შენარჩუნებულია ექსტრაქციის სტატიკური დროის გასვლამდე (1სთ), რის შემდეგაც ხდება წნევის რეგულირება ექსტრაქციის დინამიური პროცესისთვის ($250-300$ ატმ), იხსნება გამომავალი სარქველი და ექსტრაქტი გროვდება მიმღებში.

ექსტრაქტის დაყოფა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე: ექსტრაქტიდან ლიპიდების მოცილება ხდება შესაპვნით. ექსტრაქტი თბება 56°C -ზე 45 წთ. განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში 3მლ. 40%-იან კალიუმის ტუტის მეთანოლის ხსნართან ერთად, რის შემდეგაც ორგანული ფენის გამოყოფის მიზნით ხსნარს ემატება 10%-იანი ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნარი. ორგანული ფენა ირეცხება 10მლ X3 დისტილირებული წყლით და შრება 3გ Na_2SO_4 -ზე, კონცენტრირდება ვაკუუმ-ამორთქლებელზე და იყოფა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. არაპოლარული პიგმენტების გამოსაყოფად ელუენტად გამოიყენება სისტემა აცეტონი/ჰექსანი 1:9, პოლარული პიგმენტების გამოსაყოფად კი სისტემა აცეტონი/ჰექსანი 1:8. ფრაქციების გაერთიანების და ნაჯერ ხსნარამდე დაკონცენტრირების შემდეგ

ლიკოპენის და β -კაროტინის გამოყოფის მიზნით -3°C -მდე გაციებულ ხსნარს წვეთ-წვეთობით ემატება ჰექსანი.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Alan Mortensen. Carotenoids and other pigments as natural colorants. Pure Appl. Chem. 2006, v. 78, № 8, p. 1477-1491
2. Facundo Mattea, Angel Martin, Maria Jose Cocero. Carotenoid processing with supercritical fluids. Journal of Food Engineering 2009, №93, p. 255-265
3. Enzo Cadoni, M. Rita De Giorgi, Elena Medda, Gianluca Poma. Supercritical CO_2 extraction of lycopene and β -carotene from ripe tomatoes Dyes and Pigments. 2000, № 44, p. 27-32
4. Daniele Naviglio, Fabiana Pizzolongo, Lydia Ferrara. Extraction of pure Lycopene from industrial tomato waste in water using the extractor Naviglio. African Journal of Food Science. 2008, v. 2, № 2, p.37-44
5. Baysal T, Ersus S, Starmans DA. Supercritical CO_2 extraction of lycopene and β -carotene from tomato paste waste. J. agric. Food Chem. 2000, v. 48, №11, p. 5507-11

SUPERCritical FLUID EXTRACTION OF NATURAL FOOD COLORANTS FROM TOMATO SKIN

Mariam Chkhaidze, Mzia Tsitsagi, Ketevan Ebralidze, Miranda Khachidze, Nana Chaganava
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

The carotenoids are natural pigments that provide the natural yellow, orange and red colors of fruits. According to epidemiological studies carotenoids play an important role in prevention of cancer, cataracts, and aging diseases. Besides some applications of carotenoids for provitamin A activity, they are widely used as colorants in food. This work describes the influence of some operative parameters of supercritical carbon dioxide employed for the isolation of lycopene and β -carotene from the skins of ripe tomato. Optimal operative conditions are $65\text{-}70^{\circ}\text{C}$ temperature, 250-300 atm pressure, 5% acetone as a co-solvent, static extraction time 1h, dynamic- 2h. flow rate 2ml/min. extracts were analysed by spectrophotometer in the 350-550 nm wavelength range.

ЭКСТРАКЦИЯ СУПЕРКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ НАТУРАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ КОЖИЦЫ ПОМИДОРОВ

М.Ш.Чхаидзе, М.В.Цицаги, К.Г.Ебралидзе, М.М.Хачидзе, Н.Т.Чаганова
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И.Джавახишвили*

РЕЗЮМЕ

Каротиноиды – природные пигменты, окрашивающие фрукты и овощи в натуральный желтый, оранжевый и красный цвет. Согласно эпидемиологическим исследованиям, каротиноиды играют важную роль для превенции катаракты, канцерогенных и возрастных заболеваний. Помимо применения каротиноидов для А провитаминовой активности, они широко используются в качестве пищевых красителей. В данной работе описывается влияние некоторых оперативных параметров на экстракцию ликопена и β -каротина суперкритическими флюидами из кожицы спелых помидоров. Установлены оптимальные условия экстракции: температура – $65\text{-}70^{\circ}\text{C}$, давление – 250-300 атм., 5% ацетона в качестве модификатора, статическое время экстракции – 1 ч., динамическое – 2 ч., скорость потока – 2 мл/мин. Спектрометрический анализ проведен в длинноволновой области 350-550 нм.

ქრომ-მანგანუმიანი ღუპლემს ფოლადის კოროზიული თვისებები

ეთერ გოზალიშვილი, დალი რამაზაშვილი
 ფერდინანდ .თავაძის მეტალურგიის და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

მაღალი მექანიკური სიმტკიცე, გაუმჯობესებული კოროზიული მახასიათებლები და შედუღებადობა განაპირობებს ღუპლემს (ფერიტულ-აუსტენიტური) ფოლადების ფართო გამოყენებას ნავთობის და გაზის საძიებო, მოპოვების და სხვ. წარმოებებში. ღუპლემს ფოლადების დაძაბულობის ქვეშ კოროზიული დასკდომისადმი მედეგობა ქლორის იონების შემცველ არეებში განსაზღვრავს მათ მიმართ განსაკუთრებულ ინტერესს ზღვის ფსკერიდან ნავთობის და გაზის მოპოვების პროცესში [1]. მსოფლიოში ყოველწლიურად გამოყენებული ფოლადების 10%-ის ღუპლემს ფოლადები შეადგენს და მათი წილი მუდმივად იზრდება [2].

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ინსტიტუტში შემუშავებული მაღალლევირებული 08X25Г15C ღუპლემს ფოლადის კოროზიული თვისებების შესწავლა მისი გამოყენების სფეროების დასადგენად და გასაფართოებლად. ამისთვის განსაზღვრულ იქნა მისი მიდრეკილება ლოკალური კოროზიისადმი და საერთო კოროზიის სიჩქარე 2² სრული ფაქტორული ექსპერიმენტის გეგმის [3] მიხედვით შედგენილ მოდელურ ხსნარებში, რომელთა შორის იყო აგრესიული გრუნტის [4,5] და შავი ზღვის წყლის [6] შესაბამისი ხსნარებიც; შესწავლილ იქნა ფოლადის კოროზიული ქცევა 0,5 M NaCl-ის და სხვადასხვა pH-ის მქონე გოგირდმჟავა ხსნარებში; დადგენილ იქნა კოროზიის დენის სიმკვრივის ლოგარითმის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე და შედგენილ იქნა ხაზოვანი რეგრესიის განტოლება კოროზიის სიჩქარეზე ხსნარში ქლორის და სულფატის იონების შემცველობის გავლენის ანალიზისთვის.

კოროზიის ლოკალური სახეების რისკების პროგნოზირებისთვის გამოვიყენეთ ბოლო ათწლეულის მანძილზე შექმნილი და დახვეწილი პოტენციოდინამიკური ციკლური სკანირების მეთოდიკა [7,8]. ფოლადის ელექტროდებს [9], რომელთა მუშა ზედაპირი არ აღემატებოდა 1 სმ², ვათავსებდით გამოსაცდელ ხსნარში და 24 სთ-იანი დაყოვნების შემდეგ დამყარებული კოროზიის პოტენციალიდან 0,4 მვ/წმ სიჩქარით ვიღებდით პოლარიზაციულ მრუდებს დადებითი მიმართულებით და შემდეგ უკუსვლით, ანოდურიდან კათოდურ უბანში. ორივე მიმართულებით მიღწეული მაქსიმალური დენის სიმკვრივე, ზედაპირის ძლიერი ცვლილების თავიდან ასაცილებლად, არ აღემატებოდა 10E-4 ა/სმ². მოდელური ხსნარების შედგენილობა შეესაბამებოდა სრული ფაქტორული ექსპერიმენტის 2² დაგეგმვის მატრიცას (ცხრ.1).

ცხრილი 1. 2² დაგეგმვის მატრიცა, ფაქტორების დონეები და მათი ცვლილების ინტერვალი

ხსნარის შედგენილობა, M		X ₁ (SO ₄ ²⁻)	X ₂ (Cl ⁻)		
ზედა დონე		0,286	0,271		
ქვედა დონე		0,111	0,027		
ნულოვანი დონე		0,198	0,192		
ვარიანების ინტერვალი		0,088	0,122		
დაგეგმვის მატრიცა					
ხსნარის №	ხსნარის შედგენილობა, M		X ₀	X ₁	X ₂
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻			
1	0,111	0,027	+1	-1	-1
2	0,111	0,271	+1	-1	+1
3	0,286	0,027	+1	+1	-1
4	0,286	0,271	+1	+1	+1

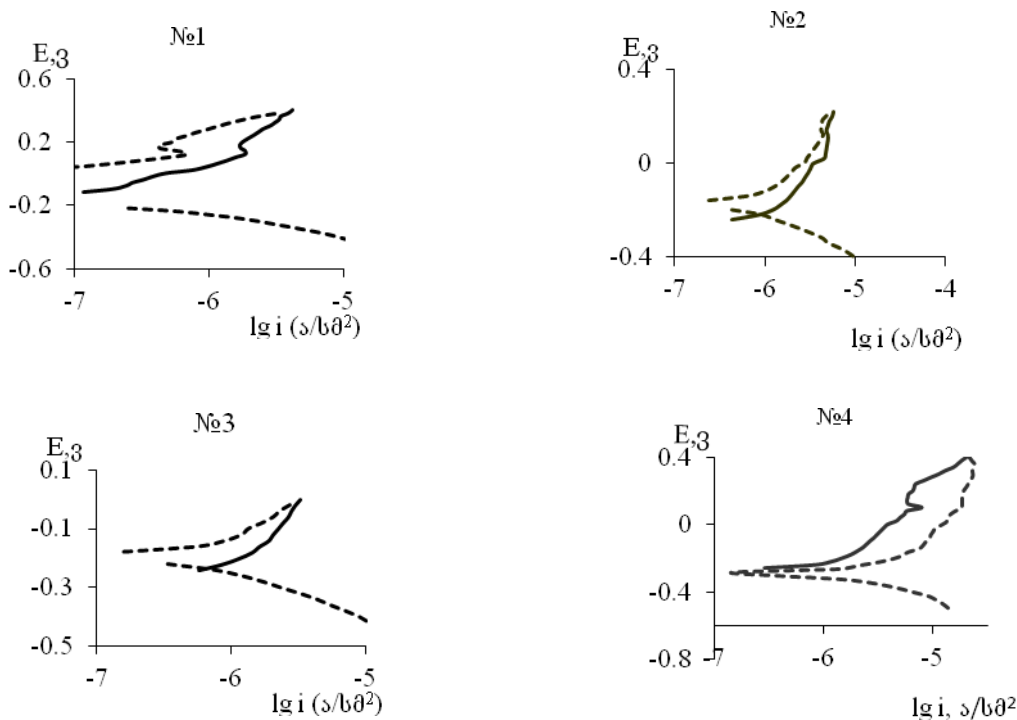
ფოლადის კოროზიის სიჩქარეები განსაზღვრული იყო პოტენციოდინამიკური მრუდების ტაფელის დახრების მიხედვით სტანდარტული მეთოდიკის გამოყენებით [8]. კოროზიის სიჩქარის გამოთვლისთვის ვიყენებდით სპეციალურ პროგრამას “CORCALC” [10]. გამოვიყენეთ ასევე კოროზიის სიჩქარის განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდი [9], რისთვისაც პრიზმის ფორმის ელექტროდებს, ზედაპირის ფართობით ~10 სმ², ვათავსებდით საკვლევ ხსნარში 500 სთ-ის განმავლობაში. ხსნარის მოცულობა შეადგენდა ~100 მლ/სმ². ხსნარებს ვამზადებდით კალიუმის სულფატის და ნატრიუმის ქლორიდის

ქიმიურად სუფთა რეაქტივებით და გამოხდილი წყალით. ყველგან წარმოდგენილია სამი პარალელური ცდის საშუალო მნიშვნელობები. პოტენციალები მოცემულია სტანდარტული ქლორ-ვერცხლის ელექტროდის მიმართ ($E_0=0,222$ ვ).

დაგეგმვის მატრიცა და ხსნარების იონური შედგენილობები მოცემულია ცხრ. 1-ში. №1 ხსნარი შეესაბამება აგრესიული გრუნტის შედგენილობას, ხოლო №4 - შავი ზღვის წყალს. პოტენციოდინამიკური მრუდები თითოეული შედგენილობის შესაბამის ხსნარში წარმოდგენილია ნახ.1-ზე, რომლის მონაცემების მიხედვით განსაზღვრული ლოკალური კოროზიის კრიტერიუმები მოცემულია ცხრ.2-ში.

№1 ხსნარში 08X25F15C დუპლექს ფოლადის პიტინგის წარმოქმნის პოტენციალი ~300 მკ-ით აღემატება შესაბამის კოროზიის პოტენციალს და შესაძლო იქნებოდა პიტინგური კოროზიის განვითარება, რომ არა რეპასივაციის პოტენციალთან შედარებით კოროზიის პოტენციალის ელექტროუარყოფითი მნიშვნელობა.

იგივე დასკვნის გაკეთება შეიძლება ანოდურიდან კათოდური მიმართულებით გადასვლის პოტენციალის კოროზიის პოტენციალთან შედარებით უარყოფითი მნიშვნელობის მიხედვით, რაც გვიჩვენებს, რომ ამ გარემოში კოროზიის პოტენციალზე წარმოქმნილი პასიური ფენა ძალიან მდგრადია და საერთო კოროზიის სიჩქარე იქნება დაბალი. 08X25F15C დუპლექს ფოლადის გამოყენება სრულიად შესაძლებელია გრუნტში და ნიადაგებში ლოკალური კოროზიის საფრთხის გარეშე, აგრესიული გრუნტის შესაბამისი საერთო კოროზიის მაქსიმალური სიჩქარის გათვალისწინებით, რომლის მნიშვნელობა №1 ხსნარში შეადგენს 0,00 მმ/წელი.



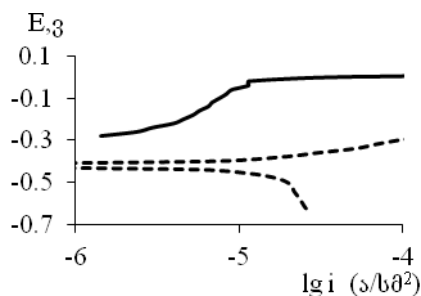
ნახ.1. 08X25F15C დუპლექს ფოლადის პოტენციოდინამიკური მრუდები (გადაღებული პირდაპირი — და უკუსვლით - - -) ცხრ. 1-ის მიხედვით შედგენილ მოდელირებულ ხსნარებში

ცხრილი 2. 08X25F15C ფოლადის ლოკალური კოროზიის კრიტერიუმები

ხსნარი	$E_{კორ}, ვ$	$E_{რეპ}, ვ$	პისტერეზისი	$E_{პიტ}, ვ$	$i_{კან}, მკა/სმ²$	$E_{ან.კათ.}, ვ$
№1	-0,12	0,06	”-”	+0,18	1,87	-0,22
№2	-0,26	-0,16	”-“	-	-	-0,2
№3	-0,25	-0,18	”-“	-	-	-0,22
№4	-0,27	-0,28	”+”	+0,24	7,94	-0,28
0,5 M NaCl	-0,30,	-0,44	”+”	-0,02	22	-0,44

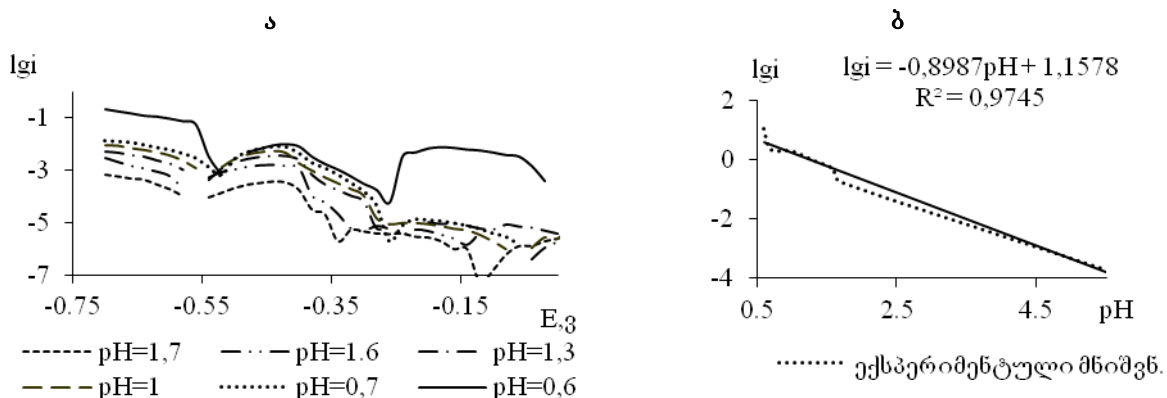
№2-4 ხსნარებში გადაღებული მრუდებიდან განსაზღვრული ლოკალური კოროზიის კრიტერიუმების შედარება და ანალიზი გვიჩვენებს, რომ საერთო მოლურობის გაზრდა ხელს უწყობს ფოლადის ლოკალურ კოროზიას (პიტინგური, წყლულოვანი და ა.შ.) გამჭოლი დაზიანებების მაღალი რისკით. ხსნარში იონების ჯამური მოლურობის ზრდა 0,138 M-დან 0,557 M-მდე კოროზიულ რისკებთან არის დაკავშირებული. ვინაიდან ცალკე ქლორ-იონების კონცენტრაციის გაზრდა ათჯერ 0,027 M-დან 0,271 M-მდე, ან მხოლოდ სულფატ-იონების - 0,111 M-დან 0,286 M-მდე არ იძლევა ერთმანეთისგან განსხვავებულ სურათს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ნეიტრალურ ხსნარებში სხვადასხვა იონების ჯამური კონცენტრაციით 0,138 M შესწავლილი ფოლადი არ არის მიდრეკილი ლოკალური კოროზიისადმი.

0,5 M NaCl-ის ხსნარში (ნახ.2, ცხრ.2) პასივაციის დენის საშუალო მნიშვნელობა შეადგენს 22 მკა/სმ² და ბევრად აღემატება №4 ხსნარში მიღებულ პასივაციის დენის საშუალო მნიშვნელობას (ცხრ.2, №4). ვინაიდან ფოლადის კოროზიის პოტენციალი 0,5 M NaCl-ის ხსნარში მდებარეობს რეპასივაციის და პიტინგის წარმოქმნის პოტენციალებს შორის, დიდა წყლულოვანი კოროზიის რისკი. ხსნარის საერთო მოლურობის ზრდით გამოწვეული ეფექტი შენარჩუნებულია მხოლოდ ქლორის იონების შემცველობის პირობებშიც, ქლორის იონებით გამოწვეული უარყოფითი ეფექტი გამოისახება პასივაციის დენის გაზრდილი მნიშვნელობით.



ნახ.2. დუბლექს 08X25Г15C ფოლადის პოტენციოდინამიკური მრუდი 0,5 M NaCl-ის ხსნარში

კოროზიული პროცესის ახსნის მიზნით შესწავლილი იყო X25Г15C ფოლადის ელექტროქიმიური ქცევა სხვადასხვა pH-ის მქონე გოგირდმჟავა ხსნარებში. X25Г15C დუბლექს ფოლადის ელექტროდის ზედაპირის ვიზუალურმა დათვალიერებამ ყველაზე ნაკლები კონცენტრაციის გოგირდმჟავა ხსნარში (pH=1,7) წონასწორული პოტენციალის განსაზღვრისას გამოავლინა პიტინგების ჩანასახები.



ნახ. 3. დუბლექს X25Г15C ფოლადის პოტენციოდინამიკური მრუდები H₂SO₄-ის ხსნარებში (ა) და კოროზიის სიჩქარის (i, ა/სმ²) ლოგარითმის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე (ბ)

მიღებული პოტენციოდინამიკური მრუდები მოცემულია ნახ.3 ა. pH-ისგან დამოუკიდებლად მრუდები იმეორებენ ერთმანეთის ფორმას და ხასიათდებიან აქტიურ-პასიური გადასვლის უბნით. გოგირდმჟავა ხსნარებში დუბლექს X25Г15C ფოლადის პოტენციოდინამიკური მრუდების ფორმა ანალოგიურია X18Г18Ni2 აუსტენიტური ფოლადისთვის 0,5 M H₂SO₄-ის ხსნარში მიღებულის [9]. pH-

ის შემცირებასთან ერთად შეიმჩნევა პასივაციის დენის მნიშვნელობების გაზრდა და პასივაციის პოტენციალის გაკეთილშობილება, რაც დამახასიათებელია რკინისთვის, მაშინ როდესაც ქრომისთვის pH-ის ზრდასთან ერთად აქტიურ-პასიური გადასვლის უბანი გადაადგილდება უფრო ელექტროუარყოფითი მნიშვნელობებისკენ ($E_3 = -0.35 + 0,05 \lg[H_2SO_4]$) [9]. სხვადასხვა კონცენტრაციის გოგირდმჟავა ხსნარში დუბლექს X25F15C ფოლადის პოტენციოდინამიკური მრუდების ტაფელის დახრების მიხედვით გამოთვლილი კოროზიის საშუალო სიჩქარეების ლოგარითმის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე მოცემულია ნახ.3 ბ; მიღებული დამოკიდებულება $\lg i - pH$ სუფთა ქრომის ანოდალური გახსნის რეაქციისთვის მიღებულის ანალოგიურია, სადაც pH-ის კოეფიციენტი შეადგენს ~ -0.89 [11].

ცნობილია, რომ მსგავსი ტიპის ფოლადებზე ჩამოყალიბებული პასიური ფენა ძირითადად ფორმირდება Cr და Fe ოქიდებისა და ჰიდროქსიდებისგან [12], პასიური ფენის მთლიანობის მიუხედავად მაღალმანგანუმიანი ფოლადებისთვის გოგირდმჟავა ხსნარებში, განურჩევლად მათი სტრუქტურისა (აუსტენიტური თუ მარტენსიტული), დამახასიათებელია როგორც საერთო კოროზია, ასევე მჟავა გარემოთი გამოწვეული პიტინგური კოროზია, რომელიც ძლიერდება არალითონური ჩანართებით (მაგ. MnS) [13]. მაღალმანგანუმიანი ფოლადებისთვის დამახასიათებელი შედარებით მეტი კოროზიული მედეგობა [14], აგრესიულ გარემოში ნიველირდება - მანგანუმი ზედაპირული ფენიდან მთლიანად იხსნება [15]. მიუხედავად იმისა, რომ X25F15C ფოლადის პასივაციის პოტენციალის მნიშვნელობას ქრომზე მეტად განსაზღვრავს რკინა, ამ ფოლადის პასივაციის პროცესზე ძირითადად პასუხისმგებელია ქრომის შემცველი დამცავი ფენების ჩამოყალიბება, რომელთა მთლიანობა შემდგომ შესწავლას მოითხოვს.

მიღებული შედეგები შემოწმდა გრავიმეტრული მეთოდის გამოყენებით. X25F15C დუბლექს ფოლადის 500 სთ-იანი გამოცდების შედეგები მოცემულია ცხრ.7-ში.

ცხრილი 7. 08X25F15C ფოლადის კოროზიის სიჩქარეების (c_i , მმ/წელი) მნიშვნელობები და შესაბამისი გამოთვლები

ხსნარი, №	c_1	C_2	c_3	c_{saS}
1	0,0013	0,0005	0,0004	0,0008
2	0,0083	0,0047	0,0051	0,0065
3	0,0010	0,0006	0,0004	0,0007
4	0,0074	0,0058	0,0065	0,0072
$G_g = 0,827; G_{Cs} = 0,906; G_{Cs} > G_g; s_o^2 = 7,195E-07$ $c = 3,78E-03 + 1,4E-04X_1 + 3,06E-03X_2$ (1)				
$S_{bi}^2 = S_o^2/4 = 7,195E-07/4 = 1,798 E-07; S_{bi} = 4,241E-04; f = 4(3-1) = 8; t = 2,31;$ $t_0 = 8,92; t_1 = 0,33; t_2 = 7,22$ $c = 3,78E-03 + 3,06E-03X_2$ $s_{sd}^2 = 3,05 E-07$ (2)				

მივიღეთ ხაზოვანი რეგრესიის (1) განტოლება (ცხრ.7), კოეფიციენტების ნიშნადობის შემოწმების შემდეგ სტიუდენტის კრიტერიუმის მიხედვით, რეგრესიის განტოლებამ მიიღო სახე (2). ადეკვატურობის დისპერსია $s_{sd}^2 < s_o^2$. მიღებული განტოლება ადეკვატურად ასახავს კოროზიის სიჩქარის დამოკიდებულებას ხსნარის შედგენილობაზე. ხანგრძლივი გამოცდების შედეგად აღმოჩნდა, რომ კოროზიის საერთო სიჩქარეზე აისახება მხოლოდ ქლორის იონების გავლენა და არ მოქმედებს ხსნარში სულფატის იონების შემცველობა. ხსნარში ქლორის იონების შემცველობის მატება იწვევს კოროზიის სიჩქარის ზრდას, მაგრამ მისი მნიშვნელობა მაინც რჩება ძალიან დაბალი - $< 0,00$ მმ/წელი. ვიზუალური დათვალიერებით №2 და №4 ხსნარებში შეიმჩნეოდა ჟანგისფერი ნალექი, ხოლო №1 ხსნარის გარდა სხვებში ნიმუშების ზედაპირზე წარმოიქმნა მცირე რაოდენობის პიტინგები. გრავიმეტრული გამოცდებით მაღალი მოლურობის ხსნარებისთვის დადასტურდა ლოკალური კოროზიის რისკი.

08X25F15C დუბლექს ფოლადს ნეიტრალურ ხსნარებში სულფატის და ქლორის იონების ჯამური კონცენტრაციით $0,138 M$ ახასიათებს კოროზიის დაბალი სიჩქარე - $0,00$ მმ/წელი და არ ახასიათებს ლოკალური კოროზია, ხსნარის ჯამური მოლურობის ზრდა $0,557 M$ -მდე განაპირობებს ლოკალური კოროზიის რისკს. ფოლადის კოროზიულ ქცევას ძირითადად განსაზღვრავს ქრომის შემცველობა. ეს

ფოლადი, ისევე, როგორც ზოგადად მაღალმანგანუმიანი ფოლადები, მჟავა გარემოში ხასიათდება პიტინგური კოროზიით.

08X25G15C ლუპლექს ფოლადის გამოყენება სრულიად შესაძლებელია მიწისზედა და გრუნტში განლაგებული ლითონკონსტრუქციების სხვადასხვა დეტალებისთვის ლოკალური კოროზიის საფრთხის გარეშე, თუმცა ზღვის წყალსა და სხვ. აგრესიულ არეებში აუცილებელია კოროზიისგან დაცვის მეთოდების დამუშავება და გამოყენება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Jalal Alsarraf. Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels. Thesis. CRANFIELD UNIVERSITY, 2010.
2. Iris Alvarez-Armas. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. Recent Patents on Mechanical Engineering 2008, 1, 51-57 51
3. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. www.itl.nist.gov/div898/handbook/
4. P.Lambert. Corrosion Protection Association. Steel Reinforced Concrete – Corrosion of the Reinforcing Steel. Monograph 1. 2002.
5. 5. Corrosion Guidelines. Department of Transportation Division of Engineering Services, 2003.
6. შ.სიღამონიძე, გ.სუპატაშვილი, ს.ადამია. ქიმიის მოკლე ცნობარი. თბილისი: “განათლება”, 1976, გვ. 161.
7. D. C. Silverman. Developing and Applying Technologies – Practical Corrosion Prediction. Corrosion, Vol. 64, No. 8, 2008, pp. 627-640.
<http://www.argentumsolutions.com/publications/CorrHndbkch68.pdf>
8. Uhlig's Corrosion Handbook. Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques. Second Ed., 2000.
9. Г.Кеше. Коррозия металлов, М., «Металлургия», 399стр.
10. [www. argentumsolutions.com](http://www.argentumsolutions.com). Argentum Solutions, Inc. Sterling guidance on corrosion and materials degradation.
11. D.M.Drazic, J.P.Popic, B.Jegdic, D.Vasiljevic-Radovic. Electrochemistry of active chromium. Part IV. Dissolution of chromium in deaerated sulfuric acid. J.Serb.Chem.Soc.69 (12), 2004. p.p.1099–1110.
12. Zhang Y.S., Zhu X.M., Zhong S.H. Effect of Alloying Elements on the Electrochemical Polarization Behavior And Passive Film of Fe-Mn Base Alloys in Various Aqueous Solutions. Corrosion Science 46, #4, 2004, p.p. 853-876.
13. B.Tcaneva, L.Fachikov, Y.Marcheva, M.Lukacheva, B.Kostadinov. Corrosion of Chromium-Manganese-Nitrogen Steels in Chloride Media. Journal of University of Chemical Technology and metallurgy, 42, 2, 2007, 163-168.
14. Grajcar, S. Kolodziej, W. Krukiewicz. Corrosion resistance of high-manganese austenitic steels. Volume 41 International Scientific Journal of World Academy of Materials and Manufacturing Engineering. Vol.41, Issue 2, February 2010, Pages 77-84.
15. B.Tcaneva, L.Fachikov, Y.Marcheva, M.Lukacheva, B.Kostadinov. Corrosion of Chromium-Manganese-Nitrogen Steels in Chloride Media. Journal of University of Chemical Technology and metallurgy, 42, 2, 2007, 163-168.

CORROSION PROPERTIES OF CHROME-MANGANESE DUPLEX STEEL

Eter I. Gozalishvili, Dali R. Ramazashvili
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

The tendency to local types of corrosion and general corrosion rate of 08X25G15C duplex steel were studied in model solutions composed according to the plan of the full factorial experiment 2^2 , in 0.5 M NaCl

solution and sulfuric acid solutions of various concentrations. The solutions imitating aggressive soil and the Black Sea water were included in the compositions of model solutions. Studies were conducted by using electrochemical techniques predicting local types of the corrosion, investigating the dependence of the corrosion rate on the pH of the solution and the gravimetric method determining the general corrosion rate through using statistical methods of data processing and working out the linear regression equation. It was found that the corrosion behavior of 08X25Г15С duplex steel was determined by the formation iron and chromium hydroxides on the surface of the steel under passivity. The steel is not at risk of localized corrosion in a solution simulating aggressive soil (0,111 M SO_4^{2-} and 0,027 M Cl⁻) and is characterized by low value of 0.00 mm / year general corrosion rate; in solutions with a high total molar concentrations up to 0.557 M, there is a risk of pitting corrosion and it is necessary to develop and use the corrosion protection.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ХРОМО-МАРГАНЦЕВОЙ ДУПЛЕКС СТАЛИ

Э.И.Гозалишвили, Д.Р.Рамазашвили

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Изучены склонность к локальным видам коррозии и общая скорость коррозии 08X25Г15С дуплекс стали в модельных растворах, составленных согласно плану полного факторного эксперимента 2^2 , в растворе 0,5 М NaCl и в сернокислых растворах различных концентраций. В состав модельных растворов входили растворы имитирующие агрессивный грунт и воду Чёрного моря. Исследования проводились с применением электрохимической техники прогнозирования локальных видов коррозии, изучения зависимости скорости коррозии от pH раствора и гравиметрическим методом определения общей скорости коррозии с применением статистических методов обработки результатов и составления линейного уравнения регрессии. Было установлено, что коррозионное поведение 08X25Г15С дуплекс стали определяется формированием при пассивации на поверхности стали гидроксидов хрома и железа. Сталь не подвергается риску локальной коррозии в растворе, имитирующем агрессивный грунт (0,111 М SO_4^{2-} и 0,027 М Cl⁻) и характеризуется низким значением 0,00 мм /год общей скорости коррозии; в растворах с более высокой суммарной молярной концентрацией, вплоть до 0,557М, существует риск питтинговой коррозии и обязательна разработка и применение антикоррозионной защиты.

ტყვიაშემცველი ანტიდეტონატორების ალტერნატიული ორგანული დანამატების მიღება და კვლევა

ლეილა ტატიაშვილი, ნინო ნონიკაშვილი, ნინო ქარქაშაძე, მაია სტეფანიშვილი,
თამარ დგებუაძე, ირმა მიქაძე
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

საქართველოს ნავთობი ძირითადად პარაფინულ-ნაფტენური ბუნებისაა და მისგან პირდაპირი გამოხდით მიღებულ ბენზინურ ფრაქციას აქვს ოქტანური რიცხვის დაბალი მაჩვენებელი. ასეთი ფრაქციიდან საავტომობილო საწვავის მიღება გართულებულია, ვინაიდან მხოლოდ რიფორმინგ-პროცესები და მაღალოქტანური დანამატები ვერ უზრუნველყოფენ თანამედროვე სტანდარტების შესაბამისი საწვავების მიღებას.

სამწუხაროდ, რიგ ქვეყნებში, თანამედროვე მაღალოქტანური ბენზინის მისაღებად აუცილებელი ხდება ზოგიერთი სახიფათო დანამატების გამოყენება. გარდა ტყვიაშემცველი ანტიდეტონატორებისა, გამოიყენება მანგანუმის, რკინის და სხვა მძიმე მეტალების შემცველი დანამატებიც.

საქართველოში მიღებულია კანონმდებლობა, რომელიც 2000 წლიდან კრძალავს ტყვიაშემცველი საავტომობილო ბენზინის გამოყენებას.

მაღალოქტანური და ეკოლოგიურად უსაფრთხო საავტომობილო ბენზინის მისაღებად ფართოდ გამოიყენება მრავალფუნქციური დანამატები, რომლებიც გარკვეულწილად აუმჯობესებენ მათ საექსპლუატაციო და ეკოლოგიურ მახასიათებლებს.

ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში დაგროვილია გამოცდილება იზომერიზაციის რეაქციის შესწავლის დარგში, რომელიც შესაძლებლობას იძლევა მივიღოთ დაბალოქტანურ ნავთობურ ფრაქციებში შემავალი პარაფინული ნახშირწყალბადების ჩონჩხის იზომერიზაციით მაღალოქტანური იზომერიზატები. გარდა ამისა, შესაძლებელია სამხედრო აღჭურვილობის თხევადი რაკეტული საწვავის ზოგიერთი კომპონენტის გამოყოფა და შემდგომში მათი გამოყენება მაღალოქტანური კომპოზიციის მისაღებად.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ნაშრომის ძირითად ამოცანას წარმოადგენს ნაჯერი ნახშირწყალბადების – ალკანებისა და ციკლოალკანების იზომერიზაციის რეაქციის ოპტიმალური კატალიზატორების შერჩევა.

ალკანების იზომერიზაციის პირველი სამრეწველო პროცესი შესწავლილი იქნა აშშ-ში გასული საუკუნის 40-იან წლებში სამქლორიანი ალუმინის თანაობისას. შემდგომ, 50-იან წლებში დაიწყო ალკანების მაღალტემპერატურული იზომერიზაციის პროცესის კვლევა მყარ ბიფუნქციონალურ ალუმოპლატინის კატალიზატორებზე. ამ ახალი კატალიზატორების გამოყენებამ ხელი შეუწყო ტექნოლოგიის გამარტივებას და მოხსნა პრობლემები, რომლებიც დაკავშირებული იყო აპარატურის ძლიერ კოროზიასთან სამქლორიანი ალუმინის მოქმედებით.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა მყარი ეფექტური კატალიზატორების შექმნა ადგილობრივი ნედლეულის მაქსიმალური გამოყენებით, რაც საშუალებას მოგვცემდა აგვემალეებინა პირდაპირი გამოხდის ნაფტას ან მისი წილის ოქტანური რიცხვი [1].

პირველყოვლისა გამოყენებული იყო ახალი კატალიზური სისტემების სარჩულად ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი. რასაკვირველია, მისი ფოროვანი სტრუქტურის ზომები მცირეა ჩონჩხის იზომერიზაციის რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტებისათვის, მაგრამ სათანადო მოდიფიცირების შედეგად შესაძლო გახდა ეფექტური კატალიზატორების მიღება. მით უმეტეს, რომ ჩვენს ლაბორატორიაში დაგროვდა სამქლორიანი რკინით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის კატალიზატორის დეჰიდრატაცია-იზომერიზაციის რეაქციაში გამოყენების გამოცდილება.

კატალიზატორი დამზადდა ბუნებრივი ცეოლიტის – კლინოპტილოლიტის საფუძველზე. ეს უკანასკნელი განიცდიდა ფრაქციონირებას. გამოყენებული იქნა 1-2 მმ ფრაქცია და ფხვნილისებური ცეოლიტი. კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირებული ფორმები მიიღებოდა ამ უკანასკნელის დამუშავებით შესაბამისი იონის შემცველი მარილის 0,1N ხსნარით.

მაგალითად, Fe^{3+} კლინობტილოლიტის კატალიზატორი მზადდებოდა შემდეგნაირად: 100 სმ³ ცეოლითის დამუშავება ხდებოდა $FeCl_3$ -ის 0,1N ხსნარით მექანიკური სარეველას მეშვეობით. მოცულობითი თანაფარდობა ცეოლითი: ხსნარი – 1 : 6.

პროცესი ტარდებოდა 1 სთ-ის განმავლობაში და მეორდებოდა სამჯერ. ცეოლითი გამოიყენებოდა დისტილირებული წყლით გარეცხვისა და გაშრობის შემდეგ. ანალოგიურად იქნა მიღებული კატალიზატორის შემდეგი ფორმები: $FeCl_3$ /კლ; $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ /კლ; $H_7[P(W_2O_7)_6]$ /კლ.

კატალიზატორში რკინის ჟანგის განსაზღვრამ აჩვენა, რომ მისი შემცველობა ბუნებრივ კლინობტილოლიტში შეადგენს 1,51 %-ს; ამ უკანასკნელის $FeCl_3$ -ის ხსნარით დამუშავების შემდეგ აღწევს 3,04 %-ს მეორადის შემდეგ – 3,36 %-ს, ხოლო მესამედ დამუშავების შემდეგ კი – 3,68 %-ს. კატალიზატორის შემდგომი დამუშავება აღნიშნული ხსნარით შედეგს არ ცვლის. ამიტომ მიზანშეწონლია ოპტიმალურად იქნას მიჩნეული მისი სამჯერადი დამუშავება.

ვინაიდან ჩვენს მიზანს წარმოადგენს ჩონჩხის იზომერიზაცია, ძირითადად უნდა გამოვიყენოთ მჟავური ტიპის კატალიზატორები და შევეცადოთ რეაქციის ჩატარებას მკაცრ პირობებში 200⁰ C-ზე მაღლა, თუმცა ასეთ დროს ადგილი ექნება კრეკინგს და პოლიმერიზაციას. ასეთ კატალიზატორებად ძირითადად გამოიყენება ალუმოპლატინის ან ალუმოპალადიუმის კატალიზატორები, რომლებიც პრომოტირებული არიან ჰალოგენებით. ჩვეულებრივ, მეტალებად იყენებენ პლატინას, პალადიუმს, როდიუმს ან მეტალთა ჟანგეულებს (ვოლფრამი, მოლიბდენი) მჟავურ ალუმოსილიკატებთან და ცეოლითებთან. ყველაზე მეტად გავრცელებულია კატალიზატორები, რომლებიც შეიცავენ 0,01-2 %-იან მასურ წილ პლატინას ან პალადიუმს, ხოლო სარჩულად გამოყენებულია ალუმინის ჟანგი, მაღალსილიციუმის ალუმოსილიკატი. ჩვენს მიერ გამოყენებულია III -62 (პლატინის შემცველობა 0,8 %), რომელიც მოდიფიცირებული იყო $FeCl_3$ -ით. ასევე დამზადებულია კატალიზატორი კლინობტილოლიტის საფუძველზე, რომელიც მოდიფიცირებულია $AlCl_3$ -ით. ასევე კლინობტილოლიტის კატალიზატორი, რომელზეც დაფენილი იქნა მანგანუმის ჟანგი და რკინის ჟანგი. ზოგ შემთხვევაში გამოყენებულია კობალტის და ნიკელის, მოლიბდენის და ვოლფრამის მარილებიც. აღნიშნული პეტეროგენული კატალიზატორები წინასწარ შრებოდა, ხოლო შემდგომ ცდის ტემპერატურაზე ხდებოდა ჰაერის გატარება 1 სთ-ის განმავლობაში. ცდები ტარდებოდა 250-350⁰C-ის პირობებში სხვადასხვა მოცულობითი სიჩქარით 0,2-2 სთ⁻¹. მიღებული კატალიზატი გაშრობის შემდეგ ანალიზდებოდა ალურ-იონიზაციური დეტექტორის მქონე აირთხევად ქრომატოგრაფზე (ჩეხური წარმოების ქრომ-4). ქრომატოგრაფიის სვეტად გამოყენებულია 3-4 მ სიგრძის მეტალის მილები, რომლებშიც ჩატვირთულია აპიეზონ L ან აპიეზონ N, დამუშავებული სტანდარტული ჩეხური წარმოების მყარი ფაზები, ძირითადად ქრომოსორბის ტიპის.

რიგ შემთხვევაში ნარეგების თვისობრივი ანალიზისათვის გამოიყენებოდა კაპილარული ქრომატოგრაფია და ინფრაწითელი სპექტრალური ანალიზი.

მოსასინჯი ცდები ტარდებოდა ვერტიკალური ტიპის ლუმელში, რომელშიც იყო კვარცის მილი 25 მმ დიამეტრით, კატალიზატორის სვეტის სიმაღლე 5 სმ, მოწოდების დოზირება ხდებოდა მექანიკური დოზატორით, ხოლო ტემპერატურა რეგულირდებოდა თერმოსწყვილით და კონტაქტური რელეს საშუალებით. ტემპერატურის რეგულირების სიზუსტე 2-3⁰ C. გამსხვილებული ცდები ტექნოლოგიური რეჟიმის დასადგენად ტარდებოდა მილში, რომელშიც თავსდებოდა 1 ლ-მდე კატალიზატორი. ეს ვეგადედა შესაძლებლობას მოგვეხდინა ტექნოლოგიური რეჟიმების კორექტირება.

მიღებული შედეგების განსჯა

თანამედროვე ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის ტექნოლოგიური კონფიგურაცია შემდეგია: ნედლი ნავთობის პირდაპირი გამოხდა, რომლის შედეგადაც მიიღება:

1. ნავთობაზები;
2. მსუბუქი ნაფტა;
3. მძიმე ნაფტა;
4. ნავთი;
5. დიზელის საწვავი;
6. მავთი;
7. ასფალტი.

ნავთობაზებიდან ხდება გათხევადებული პროპან-ბუტანის მიღება, რომელიც გამოიყენება საყოფაცხოვრებო დანიშნულებით, C₅ - C₆ ფრაქცია მსუბუქი ნაფტა იზომერიზაციაზე მაღალქტანური

იზომერიზაციის მიღებით, მძიმე ნაფტა ($100-200^{\circ}\text{C}$) კატალიზურ რეფორმინგზე, სადაც ხდება დეჰიდროციკლიზაცია არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობის გაზრდით. ნავთი და დიზელის საწვავი მიღის პირდაპირ მომხმარებელთან, ხოლო მასზე განიცდის ჰიდროკრეკინგის პროცესს, საიდანაც ასევე მიიღება მსუბუქი ნახშირწყალბადები (ნაფტა), ნავთი და დიზელი. როგორც წესი ყველა ქარხანას აქვს შერევის (კომპაუნდირების) საამქრო, სადაც ხდება სხვადასხვა ბენზინური კომპონენტების შერევა იმ ანგარიშით, რომ მიღებული იქნას ოპტიმალური ნახშირწყალბადური შემადგენლობის ბენზინი, რომელიც დააკმაყოფილებს სტანდარტიზაციის ნორმებს.

როგორც ვხედავთ, თანამედროვე ტექნოლოგიურ კონფიგურაციაში მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია იზომერიზაციას, ამ პროცესის მნიშვნელობა იზრდება საქართველოს საბადოების ნედლი ნავთობის ქიმიურ ბუნებასთან დაკავშირებით. ჩვენი ნავთობების პირდაპირი გამოხდით მიღებული ნაფტას ოქტანური რიცხვი ჩვეულებრივ 52-56-ია, მაშინ, როდესაც აზერბაიჯანის ნაფტენურ-არომატული ბუნების ნავთობების პირდაპირი გამოხდით მიღებული ნაფტას ოქტანური რიცხვია 62-64. დაახლოებით 8-10 ოქტანური რიცხვის ნაკლებობა უნდა შეავსოს იზომერიზაციამ, რის შედეგადაც ხდება ნორმალური პარაფინული ნახშირწყალბადების ჩონჩხის განტოტვა და შესაბამისად იზრდება ოქტანური რიცხვი.

პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერიზაცია წარმოადგენს შექცევად ქიმიურ რეაქციას. როგორც ჰომოგენური, ასევე ჰეტეროგენური კატალიზური რეაქციები იზომერიზაციისა $400-450^{\circ}\text{C}$ -ზე გადაანაცვლებენ პროდუქტების გამოსავლებს წონასწორული ნარეგების მიღებისაკენ. იზომერიზაციის გზით შესაძლებელია ნორმალური და მცირედგანტოტვილი პარაფინების გარდაქმნა ძლიერ განტოტვილ მაღალოქტანურ კომპონენტებად საერთო მოცულობის შეცვლის გარეშე [2].

ოქტანური რიცხვის გაზრდის ყველაზე ეფექტურ პროცესს წარმოადგენს დაბალტემპერატურული თხევადფაზური იზომერიზაცია ფრიდილ-კრაფტის კატალიზატორების თანაობისას, რადგან ამ შემთხვევაში ტემპერატურის შემცირებას მიყვავართ ნარეგში მაღალოქტანური კომპონენტების – დიმეთილბუთანების და იზოპენტანის შემცველობის გაზრდამდე. თუმცა ეს პროცესები მოითხოვენ ძლიერი მჟავების გამოყენებას, რომლებიც იწვევენ აპარატურის კოროზიას, ასევე ისეთი კატალიზატორის გამოყენებას, რომლებიც მგრძობიარე არიან მინარეგებისადმი, რაც მოითხოვს ნედლეულის წინასწარ გაწმენდას.

იზომერიზაცია ჩვეულებრივ მიმდინარეობს დაახლოებით 400°C -ზე. ბიფუნქციონალური კატალიზატორები (ალუმოპლატინური) ნაკლებად მგრძობიარე არიან კატალიზატორების შხამების მიმართ.

პირველი მონაცემები კატალიზური იზომერიზაციის შესახებ ცეოლიტებზე მოცემულია რაბოს და თანამშრომლების ნაშრომებში, რომლებიც იკვლევდნენ პლატინის შემცველი X და Y ტიპის ცეოლიტების აქტივობას. მათ აღმოაჩინეს, რომ პლატინა და ცეოლიტების ნატრიუმის ფორმებზე იზომერიზაცია არ მიმდინარეობს. უფრო აქტიურია კალციუმის ფორმები, მაგრამ ყველაზე ეფექტური კატალიზატორი აღმოჩნდა Y ტიპის დეკათიონირებული ცეოლიტი, რომელშიც შეტანილია პლატინა [3].

ვიწრო და ფართო ფორიანი ცეოლიტების შესწავლამ აჩვენა, რომ ვიწროფორიან კატალიზატორებზე იზომერიზაციის პროდუქტები წარმოიქმნებიან მცირე რაოდენობით, ეს დამოკიდებულია იმაზე, რომ იზომერიზაციის მსხვილი მოლეკულები ძნელად დიფუნდირდებიან ვიწრო ფორებიდან და ხდება მათი ჰიდროკრეკინგი პროპანის, ეთანის და მეთანის მიღებით. ამიტომ იზომერიზაციის ეფექტური კატალიზატორის ფორების ზომები უნდა იყოს მეტი, ვიდრე იზომერიზაციის პროდუქტებისა და რეაგენტების მოლეკულების კრიტიკული ზომა. ასეთ ცეოლიტებს მიეკუთვნებიან X, Y, N და ფართო ფორიანი მორდენიტი. შემდგომ რაბომ და თანამშრომლებმა აჩვენეს, რომ პალადიუმშემცველი Y ცეოლიტს დეკათიონირებულ ფორმაში $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 5$ შეუძლია ნ-პენტანისა და ნ-ჰექსანის გარდაქმნა პროდუქტებად, სადაც შესაბამისი იზომერები იქნებიან წონასწორულ თანაფარდობაში. მაგალითად, ნ-პენტანი 350°C და მოცულობით სიჩქარით 2 სთ^{-1} იზოპენტანში გარდაიქმნება 65% - ით, მაგრამ იმავე პირობებში უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ნ-ჰექსანიდან მიღებულია ნარევი, რომელიც შეიცავდა 15%-ზე მეტ 2,2-დიმეთილბუტანს, ხოლო დანარჩენი პროდუქტები წარმოადგენილია წონასწორული თანაფარდობით. C_5-C_6 ნახშირწყალბადების ნარევი ამავე კატალიზატორებზე გატარების შედეგად 350°C -ზე წარმოქმნიან იზომერების ნარეგს, რომელიც შეიცავს 13%-ს 2,2-დიმეთილბუტანს და 13%-ს იზოპენტანს. კატალიზატორის აქტივობა გრძელდება 1250 სთ -ზე მეტი ხნის განმავლობაში. უნდა აღინიშნოს, რომ მუშაობის დამთავრების შემდეგ კატალიზატორებზე არ აღინიშნა კოქსის წარმოქმნა. ასევე გარკვეული იყო გოგირდის გავლენაც. დადგენილია, რომ 0,3 %

გოგირდის შემცველობის შემთხვევაში 2500 სთ-ის მუშაობის შემდეგ კატალიზატორის აქტივობა შემცირდა, თუმცა ნ-პენტანის გატარების შემდეგ ის აღდგა საწყის დონემდე [4].

აღსანიშნავია, რომ ძალზე მაღალი აქტივობა გამოამჟღავნა იზომერიზაციის პროცესში მორდენიტი. განსაკუთრებით აღსანიშნავია ამ მხრივ H-მოდერნიტი, რომელიც მზადდება მჟაური დამუშავებით. ამგვარად, მჟავათა ხსნარების გავლენით ხდება არა მარტო კათიონების მოცილება, არამედ კარკასიდან ალუმინის ნაწილის მოცილებაც, რაც ხელს უწყობს ფორების გამოთავისუფლებას რეაქციის რეაგენტებისა და პროდუქტებისათვის. H-მოდერნიტში პლატინის შეტანა ხელს უწყობს კატალიზატორის დეზაქტივიზაციის შეჩერებას. ფირმა “შელოილ”-მა დაამუშავა იზომერიზაციის გაზოფაზური პროცესი ცეოლიტურ კატალიზატორზე, სადაც გამოიყენება წყალბადი 26-30 ატ. წნევით 260⁰ C-ზე. ასეთი დანადგარი აშენდა იტალიაში ქლასპეციას ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში. ამ პროცესის კატალიზატორი დამზადებულია ფირმა “Union Carbide” მიერ. ეს კატალიზატორი წარმოადგენს ცეოლიტს მაღალი მჟავიანობით და ნატრიუმის ძალზე დაბალი შემცველობით, რომელშიც დისპერგირებულია კეთილშობილი მეტალი. ამ დროს C₅-C₆ ფრაქციის იზომერიზაციით მიიღება 75-77 %-იანი თხევადი ბენზინი 12 %-ით უფრო მაღალი ოქტანური რიცხვით, ვიდრე საწყისი ნედლეული. უნდა აღინიშნოს, რომ შესაძლებელია გაიზარდოს იზომერიზატების ოქტანური რიცხვი მათი შემდგომი მრავალჯერადი რეცირკულაციით. მაღალგანვითარებული ქვეყნების წარმოებაში დანერგილია პროცესები, რომლებიც ითვალისწინებენ იზომერული და ნორმალური ნაწილის წყალბადების დაყოფას ცეოლიტებზე, შემდგომ მათ განმეორებით იზომერიზაციას და ამ პროცესის რამდენიმეჯერ გამეორებას. ასეთნაირად შესაძლებელი გახდა C₅-C₆ ფრაქციის ოქტანური რიცხვის გაზრდა არა 12 ერთეულით, არამედ დაახლოებით 20 ერთეულით [5].

ჩვენს მიერ იზომერიზაციისათვის გამოყენებული იქნა ბუნებრივი ცეოლიტი – კლინოპტილოლიტი, რომლის ფორების ზომები ვიწროა იზოპარაფინებისათვის, მაგრამ FeCl₃-ით დამუშავება შესაძლებლობას იძლევა გაიზარდოს, როგორც ფორების ზომა ნატრიუმის გამოდევნის ხარჯზე, ასევე ამაღლდეს იზომერიზატის პოტენციალი Fe³⁺ იონების მომატების ხარჯზე. აღსანიშნავია, რომ ბუნებრივი ცეოლიტშიც არის რკინის ჟანგი დაახლოებით 1,6%, ხოლო სამჯერადი დამუშავებით მიიღება 4-4,5%.

ადრე ამ ტიპის კატალიზატორზე ჩატარებული იყო ციკლოპექსანოლის დეჰიდრატაცია. იზომერიზაციის პროცესი ჩონჩხის იზომერიზაციით და ბენზინური ფრაქციისათვის მისი გამოყენება პრაქტიკულად მივიჩნით. ცდები ჩატარებულია გამსხვილებულ ლაბორატორიულ დანადგარზე, რომელიც შეიცავდა ვერტიკალურ კატალიზურ მილს სიგრძით 50 სმ. ცდები ტარდებოდა 300-350⁰C-ზე მოცულობითი სიჩქარით 0,2-2 სთ⁻¹ ფარგლებში. აღსანიშნავია, რომ ამ პირობებში იზომერიზაცია მიმდინარეობდა 60-70%-ით და ხდებოდა ნარევის ოქტანური რიცხვის გაზრდა 4-8 ერთეულით.

საწყის ნედლეულად აღებული იყო საქართველოს საბადოს (პატარძელი) ნედლი ნავთობის პირდაპირი გამოხდით მიღებული ნაფტა (50-200⁰ C), ასევე C₅-C₆ ფრაქცია (50-100⁰ C).

უნდა აღინიშნოს, რომ ვიწრო ფრაქციის იზომერიზაციით უფრო მაღალი შედეგებია მიღებული, თუმცა ნაფტას იზომერიზაციის შედეგები საკმაოდ დამაიმედებელია. გარდა ამისა, გამოყენებულია სამრეწველო კატალიზატორი IP-62, რომელიც შეიცავს 0,8 % პლატინას და მისი მოდიფიცირებული ფორმა, რომელიც დამუშავებულია FeCl₃-ის ხსნარით. ასევე გამოყენებულია ბუნებრივი ფართოფორიანი მორდენიტი (ახალქალაქი), რომელიც წინასწარ დამუშავებულია მარილმჟავით, ხოლო შემდეგ მოდიფიცირებულია რკინის იონებით, გამოყენებულია მოდიფიცირებისათვის მანგანუმის ჟანგი, პალადიუმის მარილები, ნიკელის მარილები, კობალტის მარილები და სხვ. ამ კატალიზატორების გამოყენებით C₅-C₆ ფრაქციის და ნაფტას იზომერიზაციის რეაქციაში მიღებულია იზომერიზატის ოქტანური რიცხვის ზრდა 8-12 ერთეულით, რაც უდაოდ პერსპექტიულია.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შერჩეულია ოპტიმალური კატალიზატორები და მონაცემები მზადდება დაპატენტებისათვის. აგრეთვე შემუშავებულია კომპოზიციები მაღალოქტანური ნარევის მისაღებად. ლაბორატორიაში დამუშავებული მეთოდებით თხევადი რაკეტული საწვავის კომპონენტ – “სამინი“-დან გამოყოფილია არომატული ამინები – ქსილიდინები, რომელთა ოქტანური რიცხვი აღწევს 106 ერთეულს. არაკონდიცირებული რაკეტული საწვავიდან გამოყოფილი ქსილიდინების და კატალიზური იზომერიზაციით მიღებული იზომერიზატების დამატებით შემუშავებულია მაღალოქტანური კომპოზიცია, რომელიც იძლევა შესაძლებლობას მიღებულ იქნას ეკოლოგიურად დამაკმაყოფილებელი თვისებების მქონე მაღალოქტანური საავტომობილო ბენზინი.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Rutenbeck D., Papp H., Ernst H., Investigations on the reaction mechanism of the skeletal isomerization of n- butenes to isobutene: Pat II. Reaction mechanism on ferrierites, Applied Catalysis, 2001, N208, p. 153-161.
2. Watanabe T., Suzuki T., Skeletal isomerization of alkanes and hydroisomerization benzene over solid strong acids and their bifunctional catalysts, Catalysis Today, 2001, N66, p.119-126.
3. Rabo J., Pickert P., Pentane and Hexane Isomerisation, Industrial and Engineering Chemistry, 1961, V.53, N9, p.733-736.
4. Galperin L., Process for the isomerization of paraffins, United States Patent 5905181, 1999.
5. Calemma V., Peratello S., Stroppa F., Giardino R., Perego C., Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, V.43, p. 934-940.

PRODUCTION AND RESEARCH OF ALTERNATIVE ORGANIC ADDITIVES OF LEAD CONTAINING ANTIDETONATORS

Leila Tatiashvili, Nino Nonikashvili, Nino Karkashadze, Maia Stepanishvili,
Tamar Dgebuadze, Irma Mikadze
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

On the basis of achieved results it is possible to select catalytic systems and technological modes, which will provide increasing octane number in gasoline fraction obtained from direct distillation of Georgian oil by 8-12 units. Clinoptilolite modified with trichloride iron provides 60-65% yield of skeleton isomerization at 350⁰ C and natural clinoptilolite modification with different transition metal containing salt increases paraffine isomerization level up to 70%.

ПРОИЗВОДСТВО И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИМ АНТИДЕТОНАТОРАМ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИСАДОК

Л.Т.Татиашвили, Н.У.Ноникашвили, Н.Г.Каркашадзе, М.А.Степанишвили, Т.Г.Дгебуадзе,
И.И.Микадзе
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

На основе полученных результатов возможно подобрать каталитические системы и технологические режимы, при которых эффективно повышается октановое число на 8-12 единиц в бензиновой фракции, полученной прямой перегонкой грузинской нефти. Клиноптилолит, модифицированный трёххлористым железом, обеспечивает 60-65%-ный выход скелетного изомеризата при 350⁰С. Вместе с тем, модифицирование природного клиноптилолита солями разных переходных металлов повышает степень изомеризации до 70%-ов.

მოკლევითად უსაფრთხო ორგანული დანამატების შერჩევა საავტომობილო ბენზინებისათვის

ლეილა ტატიაშვილი, ნანა წეროძე, ქეთევან ქოჩიაშვილი, მაია ჯაფარიძე, რუსუდან ცისკარიშვილი, ირმა მიქაძე

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ქეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

საქართველოში წელიწადში 800-850 ათას ტონამდე საავტომობილო ბენზინი გამოიყენება. ბოლო ხანებში, უფრო ეფექტური ძრავების კონსტრუქცია ითვალისწინებს მაღალოქტანური ბენზინების გამოყენებას. ეს უკანასკნელი კი მიიღება დანამატების გამოყენებით, რომელთა შემცველობაც თანამედროვე ბენზინებში აღწევს 15-20%-ს. მაღალოქტანური ბენზინების დამზადება წარმოუდგენელია ანტიდეტონაციური დანამატების გარეშე და მათ შორის ტექნიკურად ყველაზე ეფექტური არის ტეტრაეთილტყვია. ტეტრაეთილტყვიის გამოყენება დაიწყო აშშ-ში 1923 წლიდან და ბოლო დრომდე სამართლიანად ითვლება ყველაზე მაღალეფექტურ ანტიდეტონატორულ დანამატად. ამასთან ერთად, ტეტრაეთილტყვიის მასიურმა გამოყენებამ საავტომობილო ბენზინებში მსოფლიოს წინაშე დააყენა ძალზე მწვავე პრობლემები. ბენზინის გამონახობილი იწვევს ტყვიის დაგროვებას ადამიანის ორგანიზმსა და გარემოში. ყველაზე მეტად ზიანდება მოზარდის ორგანიზმი. დადგენილია, რომ ტყვია მოქმედებს ნერვულ სისტემაზე და იწვევს გონივრულ სიჩლუნგებს. გარემოში დაგროვილი ტყვია და მისი ნაწარმები არღვევენ ბუნებრივ წონასწორობას და განაპირობებენ ეკოლოგიურ კატაკლიზმებს. მსოფლიო საზოგადოების დაბეჯითებითი მოთხოვნით მკაცრად შეიზღუდა ტყვიის შემცველობა 1 ლ საავტომობილო ბენზინში ჯერ 50, შემდეგ კი - 0,013 გ-მდე. ეს უკანასკნელი დონე მიჩნეულია პრაქტიკულად უსაფრთხო რაოდენობად. ამდენად, თანამედროვე ბენზინებში ტყვიის შესაძლო შემცველობა არ უნდა აღემატებოდეს 0.013 გ/ლ-ზე.

ძრავალი წლის განმავლობაში მოტორული საწვავის ერთადერთ დანამატს წარმოადგენენ ანტიდეტონატორები. ამჟამადაც ამ სახის დანამატებს ყველაზე მეტი რაოდენობით ამზადებენ. სხვადასხვა ქვეყნის მეცნიერები ცდილობენ აამაღლონ ახალი დანამატების საექსპლუატაციო მახასიათებლები. რასაკვირველია, ჯერ განხილული იქნება მძიმე მეტალების შემცველი დანამატები, ხოლო შემდგომ უფრო თანამედროვე ორგანული დანამატები, რომელთა შესახებაც მონაცემები გაცილებით მცირეა.

საავტომობილო ძრავების ეკონომიურობისა და სიმძლავრის გასაზრდელად კონსტრუქტორები სულ უფრო მეტად აღიდეგენ შეკუმშვის ხარისხს, რაც თავის მხრივ ითხოვს ბენზინის ოქტანური რიცხვის გაზრდას.

კარბურატორული ძრავის წვის კამერაში შეკუმშვის მსვლელობის დროს მასში არსებობს ჰომოგენური საწვავ-ჰაერის საშუალო ნარევი, რომელსაც აალებენ ელექტრული ნაპერწკლით. ალი ვრცელდება თანაბარი სიჩქარით და წნევაც ნელ-ნელა იზრდება წვის ბოლოს. ალის ფრონტის გადაადგილებასთან ერთად ფრონტის დაუწველი საწვავ-ჰაერის ნარევი გადაადგილების პარალელურად იზრდება ტემპერატურა და წნევა. იმ შემთხვევაში, თუ საწვავის მდგრადობა თვითაალებაზე საკმარისი არ არის, მაშინ ციკლის რომელიმე მომენტში საშუალო ნარევის დაუწვავი ნაწილი მყისიერად ააღდება; მიმდინარეობს ძალზე სწრაფი წვის რეაქციები, რის გამოც ხდება კამერის კედლების განსაკუთრებული ინტენსიური ვიბრაცია. ამ მოვლენას ეძახიან დეტონაციას.

ბენზინის ოქტანური რიცხვი დამოკიდებულია მის ნაწილობრივად შემადგენლობაზე. სხვადასხვა ძრავების მიდრეკილება დეტონაციისადმი არ არის ერთნაირი. იგი დამოკიდებულია შეკუმშვის ხარისხზე, აალების წინსწრებაზე, საწვავი ნარევის შემადგენლობაზე, მის ტემპერატურაზე, კარბურატორის რეგულირებაზე და ძრავალ სხვა ფაქტორზე. მოცემულ საავტომობილო ძრავში ბენზინის დამაკმაყოფილებელი ანტიდეტონაციური თვისებები მიიღწევა მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მისი ოქტანური რიცხვი არ არის მცირე ძრავისათვის საჭირო დონეზე. ისიც უნდა აღინიშნოს, რომ ოქტანური რიცხვის შკალა არ არის აბსოლუტური, არამედ მხოლოდ ფარდობითია. სხვადასხვა მეთოდებით ადარებენ საკვლევი საწვავის დეტონაციურ მდგრადობას ნარევთან, რომელიც შედგება ნ-ჰექტანისა და 2,2,4-ტრიმეთილპენტანისგან. სამწუხაროდ, ეს პარამეტრი არ წარმოადგენს ანტიდეტონაციური მდგრადობის აბსოლუტურ კრიტერიუმს, იგი მხოლოდ შედარებითია.

პირველი ანტიდეტონატორი, იოდი, აღმოჩენილი იყო 1916 წელს, ზოლო შემდგომ, მრავალი ნაერთის კვლევის შედეგად, დადგინდა ტეტრაეთილტყვიის განსაკუთრებული ანტიდეტონაციური ეფექტურობა.

ტეტრაეთილტყვიით დამზადებული ბენზინი პირველად გაიყიდა 1923 წელს ოპიოს შტატის ქ. დეიტონის ბენზინგასამართ სადგურზე. თითქმის 1960 წლამდე აშშ-ში სამრეწველო მასშტაბით არავითარი სხვა ანტიდეტონატორი არ გამოიყენებოდა. გაუმჯობესებული თვისებების მქონე ანტიდეტონატორების ძებნა მიმდინარეობს ჯერ კიდევ იოდის აღმოჩენის დროიდან. ცხრილში ნაჩვენებია ზოგიერთი ანტიდეტონატორის ეფექტურობა, გამოხატული ანილინის მოლეკლის რიცხვის ანტიდეტონაციური აქტივობით [1-3].

მეტალორგანული ანტიდეტონატორები

ტეტრაეთილტყვია	118
დიმეთილდიფენილტყვია	115
ჰექსა- <i>n</i> -ქსილოლდიტყვია	76
ტეტრაფენილტყვია	70
კარბონილრკინა	50
კარბონილნიკელი	35
დიეთილტელური	27
ტრიმეთილბისმუტი	24
დიეთილსელენი	6,9
ტეტრაეთილკალა	4,0
ტრიფენილარსინი	1,6
დიმეთილკადმიუმი	1,2

ამინები

დიფელამინი	1,5
N – მეთილანილინი	1,4
M – ქსილიდინი	1,4
ანილინი	1,0
N, N – დიმეთილანილინი	0,21
ეთილამინი	0.20
ტრიფენილამინი	0.09

თვალნათლივ ჩანს, რომ ტეტრაეთილტყვია ყველაზე ეფექტური ანტიდეტონატორია. ორგანული დანამატები (ამინები) ნაკლებად აქტიურია. ყველა ანტიდეტონატორიდან უფრო ეკონომიურია რკინის პენტაკარბონილი, ის სამრეწველო მასშტაბებით რამოდენიმე წლის განმავლობაში გამოიყენებოდა გერმანიაში და მზადდებოდა ნავთში რკინის პენტაკარბონილის 50%-იანი ხსნარის სახით (ე.წ. “მოტილი”). მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ტეტრაეთილტყვიასთან შედარებით რკინის პენტაკარბონილს ახასიათებს მთელი რიგი ნაკლოვანებები. მათგან ყველაზე მნიშვნელოვანია ცვეთის საგრძნობი გაზრდა ძრავაში აბრაზიული თვისებების მქონე რკინის ჟანგის წარმოქმნის გამო. შეფერხებები გამოიწვია ასევე აალების სანთლების მოკლე ჩართვამ ფაიფურის იზოლატორებზე რკინის ხენჯის Fe₃O₄-ის წარმოქმნის გამო. გარდა ამისა, რკინის პენტაკარბონილი ბენზინში ძალზე სწრაფად იშლება სინათლის ზეგავლენით. 1958 წ-მდე გარდა ტეტრაეთილტყვიისა, ერთადერთ სამრეწველო დეტონატორს წარმოადგენდა ქსილიდინების ნარევი CS (კუმოლის შემცველი). მეორე მსოფლიო ომის დროს ეს ნარევი გამოიყენებოდა დიდ ბრიტანეთში ზოგიერთ საავიაციო ძრავაში [4].

როგორც წესი, ტეტრაეთილტყვიის კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად ბენზინში ყოველი შემდგომი ულუფის ეფექტურობა მცირდება, ამიტომ ტეტრაეთილტყვიის დიდი რაოდენობით დამატებას არა აქვს აზრი. ჯერ კიდევ 1926 წ. აშშ-ის ჯანმრთელობის სამსახურმა შემოიღო ტეტრაეთილტყვიის შეზღუდვა საავტომობილო ბენზინში მის შემცველობაზე 0.795 მლ 1 ლ-ში მისი ტოქსიკურობის გამო. ეს კონცენტრაცია შემდგომში აღარ გაზრდილა.

უნდა აღინიშნოს, რომ ტეტრაეთილტყვიის ეფექტურობა დიდად არის დამოკიდებული ბენზინის შემადგენლობაზე. ჩვეულებრივ, ტეტრაეთილტყვია უფრო ეფექტურია ინდივიდუალურ პარაფინულ ან ნაფტენურ ნახშირწყალბადებში. ამასთან ერთად, ტეტრაეთილტყვია ძალზე მგრძობიარეა გოგირდოვანი ნაერთების შემცველობის მიმართ. ყველაზე მეტად ტეტრაეთილტყვიის მიმართ ანტაგონისტები არიან მერკაპტანები და პოლისუფიდები. ჩვეულებრივ გოგირდიანი ნავთობებიდან მიღებული პირდაპირნახადი ბენზინური ფრაქციისათვის ტეტრაეთილტყვიის დამატება ნაკლებად ეფექტურია.

1958 წელს შემუშავებულ იქნა მანგანუმორგანული ანტიდეტონატორი. სამრეწველო მასშტაბით მისი გამოშვება დაიწყო 1959 წლიდან. ეს იყო მანგანუმის მეთილციკლოპენტადიენილტრიკარბონილი. ამ დანამატის (AK – 33X) შემუშავებას ხელი შეუწყო ფენოცენმა (რკინის ბისციკლოპენტადიენილი), რომელიც წარმოადგენდა პირველ მეტალორგანულ ნაერთს გარდამავალ მეტალთან. ვინაიდან თანამედროვე საავტომობილო ბენზინები მაღალარომატიზირებულია, ამ დანამატის გამოყენება შედარებით მოკრძალებულია. AK – 33X ძალზე ძვირია, რათა გამოყენებულ იქნას ძირითად ანტიდეტონაციურ დანამატად. უნდა აღინიშნოს, რომ მაღალოქტანური, მაღალარომატული ბენზინებისათვის ტეტრაეთილტყვიაზე უფრო ეფექტურია ტეტრამეთილტყვია. მისი სამრეწველო დამზადება დაიწყო 1960 წელს. თუმცა მანაც ვერ ჰპოვა დიდი გამოყენება ტოქსიკურობის გამო. გამოიყენება ასევე ტყვიის შერეული მეთილ და ეთილალკილები, მაგრამ აქაც არის პრობლემები ტოქსიკურობასთან დაკავშირებით.

ინფორმაცია ანტიდეტონაციური მოქმედების მექანიზმის შესახებ

მიუხედავად იმისა, რომ თითქმის 80 წელია რაც ბენზინში ანტიდეტონატორული დანამატები გამოიყენება, დეტონაციის დათრგუნვის მექანიზმი მთლიანად ჯერ არ არის ნათელი, თუმცა ამ საკითხთან დაკავშირებით არსებობს გარკვეული მოსაზრებები.

როგორც აღვნიშნეთ, ბენზინურ ძრავებში ნახშირწყალბადოვანი საწვავი ორ საფეხურად იწვის [5]. დგუშის ზემოთ ასვლის დროს ხდება საწვავ-ჰაერის ნარევის შეკუმშვა, რომელიც იწვევს წნევისა და ტემპერატურის გაზრდას. შემდგომ ნაპერწკალი აალებს საწვავ-ჰაერის ნარევს და ალის ფრონტი, რომელიც ვრცელდება ცილინდრში, როგორც დგუშში დამატებით კუმშავს ჯერ კიდევ დაუწვავ ნარევს, სადაც ხდება აალების წინა რეაქციები. თუ ნორმალური ალის ფრონტი თანაბრად გადაადგილდება წვის კამერაში, მაშინ გაზი იწვევს დეტონაციის გარეშე. დეტონაცია წარმოიქმნება, თუ მიმდინარეობს წვის ძალზე სწრაფი რეაქციები საშუალო ნარევის უკანასკნელ ულუფებში, გადაადგილებული ალის ფრონტის წინ. წინააღობის რეაქციების პროდუქტები ქმნიან დეტონაციის ხელშემწყობ პირობებს.

ანილინი და მისი ნაწარმები ამუხრუჭებენ ცივი ალის წარმოქმნას. ანილინის ეს თვისება განაპირობებს მის ანტიდეტონაციურ მოქმედებას. თვლიან, რომ არომატული ანტიდეტონატორული მოქმედება თავისი ხასიათით მათ მიერ თხევად-ფაზური დაჟანგვის რეაქციის დათრგუნვის ანალოგიურია. ამ შემთხვევაში ამინები მოქმედებენ, როგორც დაჟანგვის ჯაჭვური რეაქციის გამწყვეტები თავისუფალი რადიკალების მოსპობის ხარჯზე. ეს მიიღწევა თავისუფალ რადიკალზე წყალბადის ატომის გადაცემის შედეგად, რომლის დროსაც წარმოიქმნება სტაბილური მოლეკულა და ამინის ნარჩენი, როგორც თავისუფალი რადიკალი, რომელსაც შეუძლია ჯაჭვის გაგრძელება.

ტეტრაეთილტყვიის შემთხვევაში ცნობილია, რომ თავიდან ხდება წვის კამერაში მისი დაშლა და მხოლოდ შემდეგ მჟღავნდება ანტიდეტონაციური მოქმედება.

ვინაიდან წვის დროს ხდება ეთილირებულ ბენზინებში არაორგანული პროდუქტების მიღება, ისინი ნამწვის სახით გროვდებიან სანთლებზე, რაც დიდ პრობლემას ქმნის, ამიტომ ტეტრაეთილტყვიასთან ერთად ჩვეულებრივ იყენებენ ე.წ. გამომტანებს. ეთილირებულ ბენზინს უმატებენ დიქლორ- და დიბრომეთანს. ჩვეულებრივ წინასწარ ამზადებენ ტეტრაეთილტყვიის ნარევს გამომტანებთან და შემდგომ უმატებენ. გამომტანებად იყენებენ ფოსფორის ნაერთებსაც [6-10].

ამჟამად, მსოფლიოში სულ უფრო გაზრდილია მოთხოვნები საავტომობილო ბენზინების ეკოლოგიურ მახასიათებლებზე. განვითარებულ ქვეყნებში მიღებული სტანდარტებით აკრძალულია ტყვია და მძიმე მეტალების შემცველი დანამატების გამოყენება, ბენზოლის შემცველობა არ უნდა აღემატებოდეს – 0.8%-ს, მთლიანი არომატიკა – 25%-ს. შეზღუდულია ასევე ჟანგბადშემცველი ნაერთებისა და ფოსფორული დანამატების შემცველობაც. ეს ძალზე მკაცრი მოთხოვნებია და საჭირო ხდება თანამედროვე მაღალოქტანური ბენზინების მისაღებად ბენზინების წარმოების ტექნოლოგიური კონფიგურაციის შეცვლა. ყველაზე მეტად პერსპექტიულად გამოიყურება ბენზინური ფრაქციის მაქსიმალური იზომერიზაცია, განსაკუთრებით C₅ – C₆, რათა შემდგომ რიფორმინგის ან დისპროპორციონირების პროცესების ჩატარებით მივიღოთ მაღალოქტანური ბაზისური ბენზინი, რომელშიც მაქსიმალურად იქნება შემცირებული ბენზოლი

და ჯამური არომატიკა. შემდგომ ეტაპზე ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო ორგანული დანამატების გამოყენებით მიიღება მსოფლიო სტანდარტების შესაბამის ბენზინს.

ამდენად, საქართველოს პირობებში მაღალექტანური ბენზინის მისაღებად საქართველოს საბადოების ნედლი ნავთობის ქიმიური შემადგენლობის გათვალისწინებით აუცილებელი ხდება იზომერიზაციის პროცესის მაქსიმალური გამოყენება, რომელიც ამავე დროს დააკმაყოფილებს თანამედროვე ეკოლოგიურ მოთხოვნებს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: «ГИЛЕМ», 2002, 671с.
2. Капустин В. М. Основные каталитические процессы переработки нефти. – М., 2006, 116 с.
3. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей. – М., Химия, 2004, 456 с.
4. Kevin N., Clean air and renewable fuels: the market for fuel ethanol in the US from 1984 to 1993, Energy Economics, 1998, V. 20, P. 325–345.
5. Storcha H., Costa-Cabrera M., Hagnera Ch., Fesera F., Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment, Science of The Total Environment, 2003, V.311, P. 151–176.
6. Serap E., Gasoline Additives and Public Health, Encyclopedia of Energy, 2004, P. 821–830.
7. Abramova A. V., Panin, A. A., Kliger G. A., Kulikova E. A., Slivinsky E. V., Production at synthetic fuels from alternative petroleum raw material by method of Fischer-Tropsch on zeolite catalyst, Stud. Surf. Sci. Catal., 2005, p.1709-1716.
8. Skjoedt M., Butts R., Assanis D., Bohac S., Effects of oil properties on spark-ignition gasoline engine friction, Tribology International, 2008, V. 41, P. 556–563.
9. Igartuaa A., Areitioaurtenaa O., Lutherb R, Seyfertb Ch., Biolubricants and triboreactive materials for automotive applications, Tribology International, 2009, V. 42, P.561–568.
10. Stout S, Douglas G, Uhler A., Contaminant Specific Guide, Environmental Forensics, 2005, P. 465–531.

ECOLOGICALLY SAFE ORGANIC ADDITIVES FOR CAR GASOLINE

Leila Tatiashvili, Nana Tserodze, Ketevan Kochiashvili, Maia Japaridze, Rusudan Tsiskarishvili, Irma Mikadze
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
 at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Crude oil of Georgian oil fields is mainly paraffin-naphthenic. Gasoline fraction, so called naphta, obtained from its direct distillation is low octane. To get a high quality petrol it is necessary to use additional processes and additives. Based on this, it gets important to develop new methods for obtaining organic additives, which are less dangerous than anti-detonators containing heavy metals. Additionally to that, they do not change gasoline oil character.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОГО ТОПЛИВА

Л.Т.Татиашвили, Н.П.Церодзе, К.Н.Кочиашвили, М.З.Джапаридзе, Р.П.Цискаришвили, И.И.Микадзе
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
 Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Сырая нефть грузинских месторождений в основном имеет парафино-нефтяной характер. Бензиновая фракция, полученная прямой перегонкой, так называемая нефта, сравнительно низкооктановая. Для получения высококачественного бензина требуется использовать дополнительные процессы и присадки. Исходя из этого, необходимо разработать методику производства таких органических присадок, которые гораздо менее опасны, чем антидетонаторы, содержащие тяжёлые металлы, при этом не меняя нефтяной характер бензина.

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 – შავ-თეთრი გრაფიკული (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზიუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე “ლიბერთი” ბანკში № GE80LB0121115150495000, საიდენტიფიკაციო კოდი 203851536.

INFORMATION for AUTHORS

The journal “**Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series**” is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (*.doc or *.rtf), figures and pictures – as monochrome (*.bmp, *.dib) or black/white (*.jpg, *.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages.

Agreed with the Editorial Board publishing expenses are to be paid at the Liberty Bank on the account of the Georgian National Academy of Sciences No GE80LB0121115150495000, identification code 203851536.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал “**Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая**” публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (*.doc или *.rtf), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках.

Оплата расходов по публикации производится перечислением согласованной с коллегией суммы на счёт Национальной Академии наук Грузии в банке «Либерти» № GE80LB0121115150495000, идентификационный код 203851536.