

Контрольный экземпляр

ქ ი მ ი ა  
ბ ი რ ო ბ ი ა

THE LIBRARY OF THE  
UNIVERSITY OF Tbilisi



საქართველოს  
ქიმიკური ინჟინერების  
ინსტიტუტი



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TBILISI UNIVERSITY PRESS

**ХИМИЯ • БИОЛОГИЯ**  
**CHEMISTRY • BIOLOGY**



# ქიმიკა

## ბიოლოგია

სარედაქციო კოლეგია

რ. გახოკიძე, ლ. ნათაძე (რედაქტორი), რ. ჟორდანია, გ. სანაძე, შ. სიდა-  
მონიძე, გ. სუპატაშვილი

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. А. Гахокидзе, Р. Г. Жордания, Л. Л. Натадзе (редактор),  
Г. А. Санадзе, Ш. И. Сидамонидзе, Г. Д. Супаташвили

EDITORIAL BOARD

R. Gakhokidze, R. Zhordania, L. Natadze (editor), G. Sanadze,  
Sh. Sidamonidze, G. Supatashvili

თბილისის უნივერსიტეტის შრომებზე, დაწყებული 160-ე ტომიდან, აღინიშნება მხოლოდ ერთი—მზარდი ნომერი (საერთო ნუმერაცია „შრომების“ დაარსებიდან ღვემდე).

Труды Тбилисского университета, начиная со 1960-го тома, будут выходить только под одним нарастающим номером (общая нумерация с основания „Трудов“ по н/время).

Beginning with volume 160 the *Proceedings* of Tbilisi University will bear only one consecutive number counting from the first issue.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МИКРОГИДРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

При анализе ультрапресных вод или проб ограниченного объема получение необходимой информации требует применения микрометодов в сочетании с методами анализа следов.

В работе описаны некоторые методы микрогидрохимического анализа, применяемые нами при исследовании атмосферных, ледниковых и других пресных вод.

В качестве титрантов применялись 0,001—0,005 N растворы, нормальность которых проверялась перед каждой серией анализов. Микробюретки были прокальброваны и снабжены пневматическим затвором. Фотометрические измерения проводились на фотометрах марки ФЭК-М или ФЭК-56, потенциметрические—на ЛПУ-01 и рН-340. Пробы для анализов брались с таким расчетом, чтобы ошибка измерения объема титранта или оптической плотности была  $\leq 1\%$ . Величина поправки холостого опыта, кроме общепринятой методики, устанавливалась методом „повторного титрования“: к оттитрованной пробе (5,0—10,0 мл) добавлялось повторное количество пробы с последующим повторным титрованием. Разница между первым и вторым титрованием давала поправку.

В работе применялась бидистиллированная или деминерализованная вода, чистота которой контролировалась измерением удельной электропроводности.

**Методы хранения проб.** С уменьшением минерализации или объема пробы резко увеличивается степень влияния материала посуды на химический состав воды, поэтому посуду нужно выбирать тщательно. Индифферентным материалом является кварц, однако хрупкость и дороговизна кварцевых сосудов ограничивают их применение. Стеклоянная посуда (бутылки) доступна, однако даже после специальной обработки [1] стекло заметно влияет на состав пресных вод (табл. 1—2).



Табл. 1.

Влияние материала сосуда на содержание  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (мкг-экв.) в бидистилляте (количество проб по 6)

Материал сосуда	Время хранения в сутках				
	0	30	180	360	480
Полиэтилен	0	0	0	1	2
Зеленое стекло	0	3	4	6	8
Бесцветное стекло	0	6	9	11	14

Табл. 2

Влияние материала сосуда на удельную электропроводность  $\times 10^6 \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  бидистиллята (количество проб по 3)

Материал сосуда	Время хранения в сутках					
	0	30	60	90	180	480
Полиэтилен	4,2	4,2	4,3	4,3	4,6	4,7
Зеленое стекло	4,2	4,4	4,5	4,6	5,5	6,3
Бесцветное стекло	4,2	5,5	6,3	7,0	9,6	11,5

Посуда из синтетического материала хотя и имеет некоторые недостатки, однако при длительном хранении проб она не влияет, по крайней мере, на содержание главных ионов.

**Определение хлоридионов.** Из существующих методов наиболее подходящим является меркуриметрический метод. Возможность титрования в водной среде была доказана ранее [2]. Действительно, учитывая, что на титрование уходит  $\approx 1$  мл 0,001—0,002 N раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в точке эквивалентности получается примерно 0,0005 M  $\text{HgCl}_2$ . Так как

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{HgCl}_2]} = 6 \cdot 10^{-14}, \text{ то}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3,1 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, в 1—2 мл раствора неоттитрованными остаются около 0,1—0,2 мкг  $\text{Cl}^-$ , чем можно пренебречь.

Объем пробы берется с таким расчетом, чтобы содержание  $\text{Cl}^-$  было не менее 15—20 мкг (5—10 мл поверхностных, 25—50 мл атмосферных или ледниковых вод). Пробу помещают в 50 мл стакане и медленно выпаривают до 1—2 мл, подкисляют 0,1—0,05 N  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} \approx 3$ , добавляют 1—2 капли 1%-го спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,001—0,002 N раствором нитрата ртути до образования слабофиолетовой окраски. В качестве стандарта применяют 0,01—0,001 N раствор  $\text{NaCl}$ . Относительная ошибка определения более 10 мкг  $\text{Cl}^-$ —около 2% (табл. 3).



Проверили косвенный фотометрический метод определения  $\text{Cl}^-$  основанный на вытеснении  $\text{SCN}^-$  из раствора  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [3]. Метод чувствителен, точен, однако заметного преимущества перед меркуриметрическим методом не имеет.

Табл. 3

Результаты определения  $\text{Cl}^-$  в модельных растворах

Взято	Cl <sup>-</sup> мкг			Средние расхождения	
	Получено			мкг	%
3,5	3,9	4,2	3,7	0,4	11,4
7,1	7,7	7,4	6,7	0,4	5,6
17,8	18,1	18,1	18,4	0,4	2,2
35,0	35,3	35,2	36,7	0,9	2,6
71,0	72,7	72,0	71,0	0,9	1,3

**Определение сульфатионов.** Из многочисленных методов, описанных в литературе [4], предпочтение отдаем турбидиметрическому методу. Метод описан нами ранее [5], поэтому ограничимся лишь описанием хода анализа.

В анализируемом объеме пробы должно быть от 20 до 200 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ . При содержании более 30—35 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$  для анализа берут 1,0—2,0 мл пробы и разбавляют до 5,0 мл. При низких содержаниях (менее 5 мг/л) сульфатов [5] 25,0—50,0 мл воды выпаривают до 1—2 мл в 50 мл стаканах. Концентрат переносят в 15 мл пробирки с меткой на 50 мл, а стаканы 2—3 раза промывают дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы общий объем концентрата и промывочной воды составлял 5,0 мл. К раствору добавляют 5,0 мл осаждающего реактива, перемешивают несколько раз стеклянной шариковой мешалкой и через 3—5 минут фотометрируют суспензию в 1 см ячейке при синем светофильтре.

Количество  $\text{SO}_4^{2-}$  отсчитывают на калибровочном графике, который строят на данных, полученных путем обработки стандартных растворов (0, 10, 30, 50, 100 и 200 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Реагент готовили смешиванием этанола, этиленгликоля и 5,0% раствора  $\text{BaCl}_2$  с объемным соотношением 3:3:1. Возможно применение реагента другого состава: 20 мл этиленгликоля, 10 мл 5,0%-го  $\text{BaCl}_2$  и 70 мл воды.

Точность определения была проверена методом добавок и параллельными гравиметрическими определениями сульфатов (табл. 4). Средняя относительная разница между двумя методами равна 4,2%, при максимальном ее значении 7,1%.

Определение  $\text{SO}_4^{2-}$  возможно в титрате  $\text{Cl}^-$ . Влияние дифенилкарбоната ртути устраняется несколькими каплями раствора  $\text{NaOCl}$  (табл. 5).


 041935040  
 310204.0433

## Результаты гравиметрического и турбидиметрического определения сульфатов в природных водах

Река—пункт	мг/л		Разница	
	Гравиметрически	Турбидиметрически	мг/л	%
Ксани—Ксани	9,9	10,6	0,7	7,1
Кодори—Дранда	16,5	16,2	0,3	1,8
Квирила—Варцixe	23,0	22,5	0,5	2,2
Риони—Они	24,0	22,8	1,2	5,0
Цх. цкали—Лентехи	31,7	31,3	0,4	1,3
Кура—Михета	37,4	37,0	0,4	1,1
Алазани—Кв. Кеда	61,9	59,0	2,9	4,7
Тбид. водохранилище	89,2	84,4	4,8	5,4
Вера—Тбилиси	557,4	592,0	34,7	6,2
Алгета—Устье	643,7	688,0	44,3	6,9

**Определение сульфитионов.** Пренебрежение присутствием содержания сульфитов в атмосферных осадках нередко является причиной несоответствия суммы мг-экв. катионов и анионов.

Нами предложен фототурбидиметрический метод определения сульфитов. Принцип метода прост: сульфиты окисляются бромом до сульфатов, которые определяют турбидиметрически. В параллельных пробах определяют содержание сульфатов, а по разности находят количество сульфитов.

Табл. 5.

 Результаты фототурбидиметрического определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в титрате  $\text{Cl}^-$ 

Найдено $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л		Разница		Найдено $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л		Разница	
В воде	В титрате $\text{Cl}^-$	мг/л	%	В воде	В титрате $\text{Cl}^-$	мг/л	%
4,0	4,6	0,6	15,0	23,2	23,6	0,4	1,7
8,2	8,2	0,0	0,0	23,6	24,4	0,8	3,4
12,8	13,1	0,3	2,4	28,8	30,8	2,0	6,9
14,4	14,2	0,2	1,4	33,0	33,0	0,0	0,0
20,8	21,0	0,2	1,0	34,0	35,2	1,2	3,5

Для анализа берут 20,0—25,0 мл атмосферной воды, добавляют 4—5 капель бромной воды, кипятят несколько минут и выпаривают до 1—2 мл. Дальше поступают так, как описано при определении сульфатов.

Среднеотносительная ошибка метода при определении 40—140 мкг  $\text{SO}_3^{2-}$  около  $\pm 10\%$ .

**Определение гидрокарбонатионов.** Для определения микроколичеств  $\text{HCO}_3^-$  рекомендован метод обратного титрования [6]. Некоторые авторы предпочитают титровать горячие растворы [7]. Нами  $\text{HCO}_3^-$  определяется прямым адиметрическим титрованием. Усиление сигнала ме-

тилкрасного достигнуто введением в раствор внутреннего светового фильтра (индигокармина). Показатель титрования индикатора  $pT \approx 5$ , поэтому влиянием атмосферного и выделенного в процессе титрования  $CO_2$  можно практически пренебречь [8]. Титрованием растворов карбоната и гидрокарбоната натрия при 18 и  $70^\circ C$  получены совпадающие результаты (табл. 6). Средняя относительная ошибка определения более 35 мкг  $CO_3^{2-}$  равна 1,5%. Нормальность  $HCl$  можно контролировать как первичными ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ), так и вторичным ( $Hg(NO_3)_2$ ) стандартами.

Табл. 6.

Результаты титрования  $CO_3^{2-}$  при 18 и  $70^\circ C$ 

Взято $CO_3^{2-}$ мкг	Нормальность $HCl$	Получено $CO_3^{2-}$ мкг		Отклонение мкг	
		$18^\circ C$	$70^\circ C$	$18^\circ C$	$70^\circ C$
35	0,001	32	31	3	4
70	0,001	67	65	3	5
104	0,001	106	104	2	0
139	0,001	140	137	1	2
174	0,001	175	174	1	0
1040	0,01	1050	1040	10	0
1390	0,01	1400	1390	10	0

Для определения  $HCO_3^-$  берут 5,0—20,0 мл воды, добавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора метилкрасного и 1—2 капли 0,2%-ного водного раствора индигокармина. Титрование заканчивается при переходе желто-зеленой окраски в фиолетовую.

**Определение ионов натрия.** Пламеннофотометрическое определение  $Na^+$  в гидрохимическом анализе вне конкурса. Лишь в полевых условиях прибегают к другим методам. Среди них простотой и доступностью отличается косвенный ионообменный метод. Нами проверена точность микроварианта ионообменного метода на модельных растворах, а также параллельными определениями  $Na^+$  в водах пламеннофотометрическим методом (табл. 7.). Средняя, относительная ошибка определения более 50 мкг  $Na^+$  в модельных растворах примерно 4%, а разница в результатах, полученных двумя методами, равна 0,6%.

Ход анализа определения микроколичества  $Na^+$  таков: предварительно нейтрализованную воду, содержащую более 20—30 мкг  $Na^+$  пропускают через колонку катионита КУ-2 в Н-форме. Колонку промывают 3—5 мл дистиллята, который вместе с элюатом титруют 0,01—0,001 N  $Na_2B_4O_7$  в присутствии смешанного индикатора (см. определение  $HCO_3^-$ ). Содержание  $Na^+$  рассчитывают по разности суммы мг.—экв. катионов и щелочно-земельных металлов.

**Определение кальция и магния.** Комплексонометрическое определение  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  соответствует всем требованиям микрогидрохимического анализа. Метод детально описан в литературе [9, 10].

Серьезным источником неточности часто является буферный раствор,



содержащий заметное количество двухвалентных ионов. Для устранения ошибок необходимо тщательное очищение аммиака путем перегонки или изотермической дистилляции.

Индикация мурексида нечетка. Добавление внутренних светофильтров не дает заметного улучшения. Поэтому для определения кальция в качестве металлиндикатора предпочитаем применение кальцеина.

В целях оценки точности описанных микрометодов в некоторых пробах содержание главных ионов было определено и рекомендованными макрометодами [10, 11]. В зависимости от минерализации общий объем проб для анализа в микроварианте составлял 5—15, а в макроварианте 50—750 мл. Результаты анализов (табл. 7) показывают приемлемость микрогидрохимических методов.

Табл. 7

Результаты анализов вод макро- и микрометодами (в мг/л)

Ионы	Водопроводная вода		Черное море		Черное море; дистиллят 1:10		Черное море; дистиллят 1:100		Средняя относительная разница %
	макро	микро	макро	микро	макро	микро	макро	микро	
Cl <sup>-</sup>	6,3	7,8	8875	8939	888	888	88,7	90,8	0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30,5	31,0	1281	1280	129	128	14,0	16,0	0,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	183	189	146	142	12,2	14,6	1,2	0,9	1,2
Na <sup>+</sup>	3,0	2,8	5035	4996	506	510	51,7	55,1	0,6
Mg <sup>2+</sup>	10,8	9,6	610	588	60,0	60,0	6,0	6,2	3,3
Ca <sup>2+</sup>	60,8	56,0	220	225	22,0	22,0	2,8	2,4	0,0
Zn	294	296	16167	16170	1617	1623	164	171	0,1

## ВЫВОДЫ

Описаны некоторые микрометоды определения главных ионов в природных водах. Они по точности не уступают макрометодам, требуют значительно меньшего объема пробы и времени для анализа.

Кафедра аналитической химии

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Б. А. Скопинцев, Е. И. Плетнева. ЖПХ, 10, 7, 1937.
- 2 В. Л. Хухия, Л. С. Хинтибидзе. Тр. Тбил. унив. 80, 1961.
- 3 J. Geld, I. Sternman, Anal. Chem., 31, 1959.
- 4 С. Б. Саввин, Т. Г. Акимов, В. П. Дедкова. Органические реагенты для определения Ba<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, „Наука“, М., 1971.
- 5 Г. Д. Супаташвили. Гидрохимические материалы, 33, 1961.
- 6 А. А. Матвеев. Сб. „Современные методы анализа природных вод“, Изд. АН СССР, М., 1962.
- 7 Е. С. Бурксер, Н. Е. Федорова, Б. Б. Зайдис. Укр. хим. журн. 17, 1, 1951.
- 8 И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. „Госхимиздат“, М., 1949.

9. Г. Шварценбах, Г. Флашка. Комплексометрическое титрование. „Химия“, М., 1970.
10. Унифицированные методы анализа вод. „Химия“, М., 1971.
11. О. А. Алекин. Химический анализ вод суши. „Гидрометиздат“, М., 1954.

გ. სუპატაშვილი

## მიკროჰიდროქიმიური ანალიზის ზოგიერთი საკითხი

რეზიუმე

ნაშრომში აღწერილია ბუნებრივ წყლებში ზოგიერთი იონის ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) მიკროგანსაზღვრის მეთოდი. ნაჩვენებია, რომ მიკროჰიდროქიმიური და მაკროჰიდროქიმიური ანალიზით მიღებული შედეგები პრაქტიკულად ერთნაირია.

G. SUPATASHVILI

### SOME PROBLEMS OF MICROHYDROCHEMICAL ANALYSIS

Summary

Microanalysis of ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) in natural water is described.

Micro- and macrohydrochemical analyses have been found to yield the same results.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИХЛОРИСТОГО НИОБИЯ С НЕКОТОРЫМИ АЗОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Л. А. УГУЛАВА

Характерным свойством ниобия является склонность к образованию комплексных соединений. Известны его комплексные соединения с галогеноводородными, роданистоводородной, серной и органическими  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами, аминами, некоторыми фенолами, щелочами и др. Большинство этих соединений мало изучено, лучше других изучены комплексные фториды, отчасти—хлориды, ниобаты. Комплексные соединения ниобия устойчивы в водных растворах только при высоких концентрациях лигандов, в противном случае они гидролизуются. Большое число комплексных соединений ниобия получено в неводных растворах (четырёххлористом углероде, эфире, бензоле и др.), которые являются продуктами присоединения органических веществ к галогенидам и оксигалогенидам ниобия (1).

Кернел и Фоулес (2) изучили взаимодействия  $NbCl_5$  с алифатическими аминами. Найдено, что  $NbCl_5$  с  $RNH_2$  [ $R=H-C_3H_7$ ,  $H-C_4H_9$ ] образует  $NbCl_5(NHR)$ ,  $NH_2R$ , а  $NbCl_5$  с  $R_2NH$  [ $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ]  $MX_3 \cdot (NHR'_2)_2 NHR'_2$ .

Мекерли и его сотрудники (3) получили соединения  $NbCl_5$  с пиридином. При взаимодействии  $NbCl_5$  и  $NbBr_5$  с пиридином (12—48 час.) при комнатной температуре происходит восстановление 70%  $NbCl_5$  с образованием  $NbCl_4Py$  и 90%  $NbBr_5$  с образованием  $NbBr_4Py$ . Лишь при низких температурах удается сохранить неизменной валентность металла.

Целью нашей работы был синтез устойчивых комплексных соединений ниобия с азотосодержащими лигандами. Нами получены и исследованы физико-химическими методами соединения пентахлорида ниобия с *m*-аминофенолом, динитродифениламином, *o*-фенилендиамином и диметиламинобензальдегидом.

Исходный пентахлорид ниобия очищался двукратной возгонкой и хранился в запаянных ампулах. Синтез комплексных соединений был осуществлен в боксе при смешивании веществ, растворенных в четыреххлористом углероде. Полученные мелкокристаллические осадки комплексов многократно промывались четыреххлористым углеродом, отфильтровывались на фильтре Шотта №4, снабженном осушительной системой, затем



ра падает до 280°C. Процесс сопровождается потерей веса (рис. 2), что, вероятно, объясняется разрушением комплекса.

На термогравиграмме  $\text{NbCl}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  отмечены три эндотермических и три экзотермических эффекта. При нагревании до 154°C убыль веса вещества не происходит. Более интенсивный минимум при 154°C соответствует температуре плавления, при дальнейшем нагревании расплавленной массы до 205°C начинается частичное разрушение, оставшаяся твердая фаза плавится при температуре 220°C, разрушается при 245°C и т. д., все процессы разрушения сопровождаются потерей веса (рис. 3).

На термогравиграмме  $\text{NbCl}_5 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{NO}$  отмечены два эндотермических эффекта с минимумами 75°C, 116°C и три экзотермических с максимумами 315°C, 490°C и 700°C. Эндотермический эффект при 116°C соответствует плавлению данного вещества. Экзотермические эффекты показывают разные стадии разрушения вещества, которые сопровождаются потерей веса (рис. 4).

Сравнительное изучение ИК-спектров перечисленных комплексов и соответствующих им лигандов позволяет допустить, что образуются координационные соединения. Во всех спектрах найдены полосы, соответствующие колебанию аминогруппы.

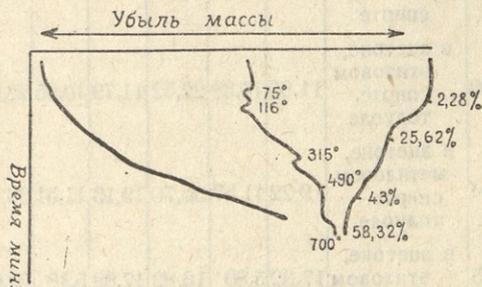


Рис. 4 Термограмма  $\text{NbCl}_5 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{NO}$

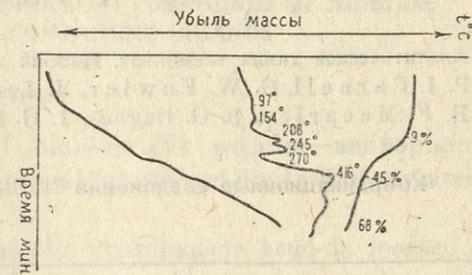


Рис. 3 Термограмма  $\text{NbCl}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$

На основании данных ИК-спектров можно допустить, что образование координационных соединений происходит за счет неподеленной пары электронов азота аминогруппы.

## ВЫВОДЫ

1. Получены комплексные соединения  $\text{NbCl}_5$  с м-аминофенолом, динитрофениламинол, О-фенилеидиаминол и диметиламинобензалдегидом в  $\text{CCl}_4$ , которые исследованы термогравиметрическим и ИК-спектрометрическим путем.

2. В термогравиграмме отмечены эндотермические и экзотермические эффекты. Эндотермические эффекты с минимумами соответствуют температуре плавления, экзотермические эффекты с максимумами показывают дальнейшее преобразование вещества, которое сопровождается потерей веса.

3. Сравнительное изучение ИК-спектров перечисленных комплексов и соответствующих им лигандов позволяет предполагать, что обра-



звания координационных соединений происходят за счет неподеленных пар электронов азота.

4. Из обсуждения полученных результатов установлено, что координационное число в названных соединениях соответствует семи.

Кафедра общей и неорганической химии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия элементов. Ниобий и тантал. „Наука“, М., 1967.
2. P. I. Carnell, G. W. Fowler. J. Less. Comm. Met., 4, 1962
3. R. F. Mearley, B. G. Hughes, I. G. Boatman. Amer. Chem. Soc., 37, 1963

### Координационные соединения $NbCl_5$ с азотосодержащими лигандами

Таблица

№ п/п	Формула	Цвет осадка	Т. пл. С	Растворимость	Найдено %			Вычислено %		
					Nb	N	Cl	Nb	N	Cl
1	$NbCl_5 \cdot 2C_6H_4OHNH_2$	красный	96—97	в бензоле, толуоле, этиловом спирте	19,35	5,54	36,54	19,05	5,73	36,33
2	$NbCl_5 \cdot 2(NO_2C_6H_4)_2NH$	коричневый	139—140	в ацетоне, этиловом спирте, толуоле	11,90	10,38	22,32	11,79	10,65	22,50
3	$NbCl_5 \cdot 2C_6H_4(NH_2)_2$	желтый	153—154	в ацетоне, метиловом спирте, толуоле	19,22	11,57	36,70	19,13	11,51	36,48
4	$NbCl_5 \cdot 2(CH_3)_2NH_3C_6HO$	синий	114—115	в ацетоне, этиловом спирте	17,32	5,80	16,82	17,82	5,18	32,64

ბ. ფირცხალავა, ლ. უგულავა

### ხუთკოორდინანი ნიობიუმის აზოტფენილმან ლიგანდებთან კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

#### რეზიუმე

სინთეზირებულია ნიობიუმქლორიდის (V) კოორდინაციული ნაერთები მ—ამინოფენოლთან, ო—ფენილენდიამინთან, დიმეთილამინობენზალდეჰიდთან და დინიტროდიფენილამინთან ოთხკოორდინანი ნახშირბადის გარემოში. შესწავლილია მიღებული კოორდინაციული ნაერთების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება, ხსნადობა, ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურა, შედგენილობა. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მეთოდით შესწავლილია  $NbCl_5$ -ის ურთიერთქმედება

აღნიშნულ ამინებთან. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯის შედეგად დადგენილია, რომ სინთეზირებულ ნაერთებში ბმა დაპირობებულია აზოტის განუყოფელი წყვილი ელექტრონებით. მიღებულ ნაერთებში ნიობიუმის კოორდინაციული რიცხვი შვიდის ტოლია.

N. PIRTSKHALAVA, L. UGULAVA

SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF NIOBIUM  
(V) WITH NITROGEN-CONTAINING LIGANDS

Summary

The coordination compounds of niobium (V) with *m*-aminophenol, *O*-phenylenediamine, dimethylaminobenzaldehyde and dinitrodiphenylamine in  $\text{CCl}_4$  have been synthesized.

Spectroscopic data indicate that the coordination bond is located on the nitrogen atom.

The coordination number of niobium in all the cases studied equals seven.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ РАЙОНОВ БОРЖОМИ И АХАЛЦИХЕ

К. А. ГАМСАХУРДИЯ, С. А. БЕРУЧЬЯН,  
Т. В. АРЕШИДЗЕ, Л. С. ХИНТИВИДЗЕ, Т. Г. МАЦАБЕРИДЗЕ,  
К. И. ГРИГАЛАШВИЛИ

Определение микрокомпонентов в минеральных водах относится к числу сложных аналитических задач. В настоящее время для разрешения этого вопроса применяются высокочувствительные методы.

Непосредственное определение микрокомпонентов в минеральных водах в большинстве случаев не представляется возможным, требуется предварительное концентрирование и отделение от мешающих ионов.

В минеральных водах районов Боржоми и Ахалцихе определено содержание макрокомпонентов [1], а также некоторых микроэлементов: йода, брома, бора, цинка, титана, марганца и молибдена.

Йод и бром определялись микротитриметрическим методом [2], бор—экстракционно-фотометрическим [3], видоизмененным нами, цирконий—спектрофотометрическим ксиленоловым оранжевым, титан—колориметрическим с динатриевой солью хромотроповой кислоты [4]. Молибден определялся фотокolorиметрическим роданидным методом [5], а марганец—фотокolorиметрическим методом после окисления периодатом калия в перманганат ион [6].

Предварительное концентрирование микрокомпонентов в основном проводилось путем соосаждения с различными коллекторами.

Содержание микроэлементов в основном находится в прямой связи с минерализацией вод.

Установлено, что содержание йода и брома тесно связано с увеличением содержания хлорида натрия. Содержание бора увеличено в натрий-хлоридных и натрий-гидрокарбонатных водах. Замечено также, что с обогащением вод гидрокарбонатом кальция увеличивается содержание циркония.



Среднее содержание микроэлементов в минеральных водах  
Боржомского и Ахалцихского районов

Наименование проб	Кол-во источников	минерализация	Содержание микрокомпонентов мг/л						
			В	Br	I	Mn	10 <sup>-4</sup>		
							Ti	Zr	Mo
Гуджарети	1	5.75	40.86	0.54	0.43	0.68	80	26	—
Раминис Хеви	2	1.63	3.41	0.55	0.05	0.20	21	3	40
Цинубани	5	3.92	10.59	1.04	0.25	0.55	8	44	3
Вардевани	1	4.45	0.71	0.36	0.05	2.22	—	14	—
Мачарцхали	3	7.50	21.72	3.11	1.17	0.29	14	11	46
Тимотес убани	1	0.58	13.56	5.17	3.17	—	51	3	24
Либани	1	4.07	9.52	7.23	2.03	0.50	—	12	—
Цагвери	4	4.09	3.66	3.72	4.01	0.12	22	9	43
Ликани	2	0.86	2.90	0.12	0.03	0.015	13	—	32
Цихис джвари	1	0.59	2.48	—	—	—	20	18	60
Вардзия	1	12.35	6.20	—	—	0.18	—	5	40

### ВЫВОДЫ

В 22 пробах минеральных вод Боржомского и Ахалцихского районов изучены содержание I, Br, В, Ti, Zr, Mn, Mo.

Установлена связь с содержанием микроэлементов с некоторыми макрокомпонентами.

Кафедра аналитической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Т. В. Арешидзе. Тр. Тбил. унив., 126, 1968.
2. В. Хухмя. Тр. Тбил. унив., XX, 1941.
3. И. А. Блюм, Т. К. Душина. Зав. лаб., 27, 1961.
4. К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Т. В. Арешидзе, К. Григалашвили. Тр. Тбил. унив., 126, 1968.
5. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. „Госнаучтехиздат“ М., 1951.
6. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. „Госнаучтехиздат“, М., 1957.
7. А. А. Немодрук, З. К. Каралова. Аналитическая химия бора. „Наука“, М., 1964.

კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, თ. არეშიძე  
ლ. ხინტიბიძე, თ. მაცაბერიძე და ჭ. გრიგალაშვილი

## ზოგიერთი მიკროელემენტის გამოკვლევა ბორჯომისა და ახალციხის რაიონების მინერალურ წყლებში

რეზიუმე

შესწავლილია მიკროელემენტების, იოდის, ბრომის, ცირკონიუმის, ტიტანის, მოლიბდენის და მანგანუმის შემცველობა ბორჯომისა და ახალციხის რაიონების მინერალურ წყლებში.

დადგენილია ზოგიერთი კავშირი მიკრო და მაკროელემენტების შემცველობას შორის.

K. GAMSAKHOORDIA, S. BERUCHIANI, T. ARESHIDSE,  
L. KHINTIBIDZE, T. MATSABERIDZE, K. GRIGALASHVILI

### STUDY OF SOME MICROELEMENTS IN THE MINERAL WATERS OF BORJOMI AND AKHALTSIKHE

Summary

The content of the microelements I, Br, B, Ti, Zr, Mn, Mo has been studied in 22 mineral water samples of the Borjomi and Akhaltsikhe districts.

The relation between the microelement content and some macrocomponents has been established.

## ВЕРОЯТНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛАВНЫХ ИОНОВ В ВОДАХ РЕК ГРУЗИИ

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Н. К. КАРСАНИДЗЕ

При гидрохимических исследованиях накапливается обширная информация, обработка которой без применения методов математической статистики и вычислительной техники не всегда даёт желаемые результаты.

Нами, в целях выявления некоторых закономерностей распределения химических элементов в водах рек Риони и Куры, обработана информация, полученная Гидрометслужбой в течение 1943—1968 гг. Расчёты выполнены на ЭВМ М—220 в Институте прикладной математики Тбилисского госуниверситета. Результаты расчётов приведены в таблицах 1—2.

Близость среднеарифметического, моды и медианы (соответственно  $\bar{X}$ ,  $M_0$  и  $M_e$ ) содержания главных ионов и рН показывают, что их распределение близко к нормальному. Все же дифференциальные кривые распределения вероятностей ассиметричны с небольшой положительной косостью и с редкими исключениями относятся ко второму типу ( $M_0 \leq \bar{X}$ ) [1]. Коэффициенты косости  $K_a$  рассчитаны по формуле:

$$K_a = \frac{\bar{X} - M_0}{s}, \text{ где}$$

$s$ —эмпирическое среднее квадратичное отклонение.

Небольшие значения  $K_a$  указывают, что при формировании химического состава вод рек Риони и Куры смешение продуктов разных геохимических процессов не играет большой роли [2].

Для оценки варьирования химического состава вод рек во времени рассчитаны величины размаха распределения— $R$  и коэффициенты вариации— $v$ :  $R = X_{max} - X_{min}$  и  $v = \frac{s}{\bar{X}} 100\%$ .

Размах распределения—величина абсолютная и, кроме гео—и гидрохимических факторов зависит от абсолютной величины измеряемого компонента. Поэтому наибольший размах распределения наблюдается у  $\Sigma$  и,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , наименьший—рН,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 1).

Более ценную информацию о стабильности гидрохимических величин дают коэффициенты вариации (относительные отклонения). Наибольшей вариации во времени подвергаются содержания  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Большое колебание содержания натрия объясняется не только геохими-

Результаты статистической обработки гидрохимической информации

Риони—Они n=134

Гидрохимическая величина	$\bar{X}$	Mo	Me	Ka	R	v	s
pH	7,43	7,60	7,60	-0,60	1,81	4,0	0,3
Cl <sup>-</sup>	2,2	1,4	1,5	0,44	10,2	81,8	1,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21,5	18,1	19,9	0,44	38,8	35,8	7,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	130,9	117,8	134,2	0,42	123,3	23,7	31,2
Na <sup>+</sup>	8,3	6,2	7,8	0,48	25,8	53,0	4,4
Ca <sup>2+</sup>	37,1	34,6	34,9	0,33	28,3	20,5	7,6
Mg <sup>2+</sup>	5,7	4,5	5,2	0,41	14,9	50,9	2,9
Σ и	205,7	194,0	194,0	0,24	206,7	23,7	48,8

Риони—Намохвани n=131

pH	7,43	7,60	7,59	-0,34	3,6	6,7	0,5
Cl <sup>-</sup>	2,4	1,5	1,9	0,36	19,4	103,1	2,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25,6	20,0	21,6	0,43	53,9	50,8	13,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	123,1	119,6	119,6	0,16	96,8	17,8	21,9
Na <sup>+</sup>	8,1	7,2	7,0	0,02	36,5	69,5	56,3
Ca <sup>2+</sup>	36,0	31,4	34,4	0,67	21,9	18,8	6,8
Mg <sup>2+</sup>	6,0	4,6	5,7	0,48	17,7	48,3	2,9
Σ и	201,2	204,3	193,3	-0,07	497,8	20,9	42,0

Риони—Сакочакидзе n=38

pH	7,70	7,60	7,60	0,20	2,2	6,5	0,5
Cl <sup>-</sup>	3,9	3,6	3,6	0,14	9,9	53,8	2,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22,3	24,7	21,4	-0,33	24,3	25,0	5,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	136,2	129,9	133,0	0,32	70,4	14,2	19,4
Na <sup>+</sup>	9,1	5,8	8,2	0,92	18,5	39,6	3,6
Ca <sup>2+</sup>	39,2	38,0	38,6	0,23	20,7	13,3	5,2
Mg <sup>2+</sup>	6,3	6,1	6,1	0,12	9,9	27,0	1,7
Σ и	217,5	212,0	221,1	0,17	110,7	14,8	32,1

Кура—Тбилиси n=172

pH	7,52	7,59	7,49	-0,18	28,3	5,3	0,4
Cl <sup>-</sup>	7,9	9,9	7,3	-0,48	26,8	53,2	4,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42,5	40,7	38,9	0,08	361,9	54,6	23,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	154,1	154,0	154,0	0,03	127,5	18,2	28,1
Na <sup>+</sup>	15,9	19,8	16,2	-0,44	43,8	56,0	8,9
Ca <sup>2+</sup>	46,2	44,8	43,2	0,13	56,7	23,6	10,9
Mg <sup>2+</sup>	8,7	6,1	8,9	0,67	21,9	44,8	3,9
Σ и	275,3	288,0	263,5	0,20	497,8	23,2	64,0

ческими факторами, но и тем, что его содержание рассчитано, а не определено химическим путём.

Судя по величинам коэффициентов вариации и размаха распределения, химический состав вод реки Риони наименьшему изменению во времени подвергается в нижнем течении (Сакочакидзе), наибольшему — в среднем (Намохвани). Вероятно, в нижнем течении влияние внешних факторов сглаживается ввиду большого расхода воды. Изменчивость состава воды в среднем течении объясняется изменением режима питания реки.

Размах распределения элементов в воде реки Куры в пределах Грузии по течению заметно увеличивается. Основная причина заключается

в том, что в отличие от реки Риони, содержание химических элементов в воде реки Куры увеличивается более чем в 2—3 раза.

При статистической обработке гидрохимических данных важную информацию даёт коэффициент парной корреляции— $r$ . При наличии логической связи, по этим коэффициентам можно количественно оценить причинную зависимость между двумя переменными.

Вследствие случайного рассеивания результатов измерения, величина эмпирического коэффициента корреляции может оказаться отличной от нуля. Поэтому необходимо оценить достоверность коэффициентов. Значимость коэффициентов корреляции проверили сравнением производного  $|r| \cdot \sqrt{n-1}$  с его критическими значениями при заданной надёжности  $P$  [3]. Рассчитали, что при заданной  $P=0,95$  и  $n=100$  коэффициенты корреляции должны быть больше 0,17. При меньшем количестве случаев (Риони—Сакочакидзе,  $n=38$ )  $r > 0,32$ . При  $p=0,999$  соответственно  $r > 0,29$  и  $r > 0,53$ .

Сравнивая эти величины с данными табл. 2 видно, что за исключением связи  $pH$  и  $Na^+$  с другими компонентами, коэффициенты корреляции не являются случайными величинами.

Таблица 2

## Коэффициенты парной корреляции

Пары	Река—пункт				Пары	Река—пункт			
	Риони—Они	Риони—Намохвани	Риони—Сакочакидзе	Кура—Тбилиси		Риони—Они	Риони—Намохвани	Риони—Сакочакидзе	Кура—Тбилиси
$pH-Cl^-$	0,09	0,01	0,00	0,00	$SO_4^{2-}-Na^+$	0,53	0,01	0,66	0,53
$pH-SO_4^{2-}$	0,13	0,08	0,00	0,00	$SO_4^{2-}-Ca^{2+}$	0,53	0,51	0,48	0,60
$pH-HCO_3^-$	0,12	0,18	0,00	0,15	$SO_4^{2-}-Mg^{2+}$	0,51	0,33	0,43	0,62
$pH-Na^+$	0,07	0,00	0,00	0,21	$SO_4^{2-}-\Sigma и$	0,62	0,70	0,61	0,78
$pH-Ca^{2+}$	0,16	0,14	0,00	0,03	$HCO_3^- - Na^+$	0,44	0,10	0,44	0,43
$pH-Mg^{2+}$	0,09	0,17	0,00	0,00	$HCO_3^- - Ca^{2+}$	0,90	0,84	0,89	0,77
$pH-\Sigma и$	0,11	0,14	0,00	0,07	$HCO_3^- - Mg^{2+}$	0,76	0,52	0,74	0,45
$Cl^- - SO_4^{2-}$	0,30	0,16	0,42	0,57	$HCO_3^- - \Sigma и$	0,94	0,93	0,95	0,83
$Cl^- - HCO_3^-$	0,18	0,38	0,42	0,56	$Na^+ - Ca^{2+}$	0,30	0,01	0,29	0,13
$Cl^- - Na^+$	0,32	0,00	0,67	0,33	$Na^+ - Mg^{2+}$	0,19	0,15	0,31	0,21
$Cl^- - Ca^{2+}$	0,28	0,47	0,38	0,66	$Na^+ - \Sigma и$	0,53	0,07	0,60	0,55
$Cl^- - Mg^{2+}$	0,11	0,03	0,40	0,53	$Ca^{2+} - Mg^{2+}$	0,56	0,17	0,52	0,43
$Cl^- - \Sigma и$	0,26	0,43	0,56	0,69	$Ca^{2+} - \Sigma и$	0,88	0,86	0,88	0,82
$SO_4^{2-} - HCO_3^-$	0,48	0,49	0,41	0,42	$Mg^{2+} - \Sigma и$	0,71	0,44	0,73	0,61

Причиной отсутствия корреляции  $pH$  с главными ионами, вероятно, является то, что  $pH$  функция многих переменных, влияние которых разнозначно. Кроме вышеуказанного, дополнительного повода для натрия не нашли.

Тесная прямая связь существует между ионами, имеющими общие солевые источники. К таким парам относятся  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$  и  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  и др. В этих случаях  $r \geq 0,5$ . Трудно объяснить наличие тесной связи между  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$ .



Чем больше доля того или иного иона в минерализации воды, тем теснее связь между ними. В некоторых случаях ( $\text{Ca}^{2+}$ — $\Sigma\text{и}$ ,  $\text{НСО}_3^-$ — $\Sigma\text{и}$ ) корреляционная связь приближается к функциональной ( $r \geq 0,9$ ). Наличие такой тесной связи даёт возможность с большой точностью рассчитать минерализацию воды по концентрации одного иона [3].

Авторы выражают свою благодарность доц. А. Хволесу за оказанную помощь в обработке информации на ЭВМ.

### ВЫВОД

Выявлены некоторые закономерности распределения и взаимосвязи колебания главных ионов в реках вод Риони и Куры.

Кафедра аналитической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Смирнов. Сб. „Гидрогеохимические материалы“ (ред. Г. В. Богомолов, Л. С. Балашов). Изд. АН СССР, М., 1963.
2. Л. З. Румшиский. Математическая обработка результатов эксперимента, „Наука“, 1971.
3. Н. К. Карсанидзе, Г. Д. Супаташвили. Тр. Тбил. унив. А 5 (147), 1972.

გ. სუპატაშვილი, ნ. კარსანიძე

### მთავარი იონების სააღბათო—სტატისტიკური განაწილების კანონზომიერებანი საქართველოს მდინარეების წყლებში

#### რეზიუმე

მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდებისა და სათვლელ—საანგარიშო მანქანების გამოყენებით დამუშავებული საქართველოს ჰიდრომეტეოროლოგიური სამსახურის მიერ 1943—1968 წლებში დაგროვილი მდინარე რიონისა და მტკვრის წყლების მახასიათებელი ჰიდროქიმიური ინფორმაცია. გამოვლინებულია მთავარი იონების განაწილების, ცვლადობისა და ურთიერთკავშირის ზოგიერთი კანონზომიერება.

G. SUPATASHVILI, N. KARSANIDZE

### REGULARITIES OF THE STATISTICAL DISTRIBUTION PROBABILITY OF MAJOR IONS IN THE RIVERS OF GEORGIA

#### Summary

Typical data collected over 1943 — 1968 by the Georgian Hydrometeorological Service on the hydrochemical state of waters in the Rioni and Kura rivers were processed by mathematical statistics, using computers.

Some regularities of distribution, change and interrelation of major ions have been found.

## ელექტროქიმიური მეთოდით ტუტა მბალთა არსენატების მიღების საკითხისათვის

ბ. ჯონხაძე, რ. სირაძე, მ. უზუღაძე

უკანასკნელ დროს დარიშხანი და მისი ნაერთები, მათ შორის არსენატები სულ უფრო ფართო გამოყენებას პოულობენ სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში, ამიტომ დღის წესრიგში დგას მათი მიღების ახალი, რაციონალური მეთოდების დამუშავების საკითხი.

არსენატების მისაღებად ზოგიერთი ავტორი დამყანგველად იყენებდა უანგბადს, ოზონს, მაგრამ სასურველი შედეგები ვერ მიიღეს. ამჟამად მრეწველობაში არსენატებს ლებულობენ დარიშხანმჟავადან, რომელსაც თავის მხრივ ლებულობენ  $As_2O_3$ -ის დაჟანგვით, დამყანგველად იყენებენ აზოტმჟავას ან წყალბადის ზეჟანგს, მაგრამ აღნიშნული მეთოდების გამოყენებას თან ახლავს გარკვეული ტექნიკური სიძნელეები (1, 2).

აღსანიშნავია, რომ ელექტროქიმიურმა მეთოდებმა ქიმიურ მეთოდებთან შედარებით უპირატესობა მოიპოვა ზოგიერთი ნაერთების მიღების საქმეში. ასე მაგალითად, მრეწველობაში უკვე დანერგილია ქლორატების (3) და პერმანგანატის (4) მიღების ელექტროქიმიური მეთოდები. უკანასკნელ ხანებში დამუშავებულ იქნა დარიშხანმჟავას მიღების ელექტროქიმიური მეთოდი (5), რომელიც წინასწარი მონაცემების მიხედვით პერსპექტიულად შეიძლება ჩაითვალოს. ჩვენ შესაძლებლად ჩავთვალეთ ეს მეთოდი გამოგვეყენებინა არსენატების მისაღებად. კერძოდ, თუ ანოლიტში  $As_2O_3$ -თან ერთად შევიტანთ რომელიმე კარბონატს, მაშინ  $As_2O_3$ -ის ელექტროქიმიური დაჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი დარიშხანმჟავა იმოქმედებს კარბონატთან და მიიღება შესაბამისი არსენატი. კარბონატების წინასწარი შეტანა ელექტროლიტში ხელსაყრელია არა მარტო იმის გამო, რომ ერთ სტადიად ხორციელდება არსენატების მიღება, არამედ იმიტომაც, რომ ისინი საგრძნობლად ამცირებენ ხსნარის წინაღობას და საშუალებას გვაძლევენ ჩავატაროთ პროცესი ნაკლები ენერგეტიკული დანახარჯებით.

ექსპერიმენტის ჩასატარებლად გამოვიყენეთ 500 მლ მოცულობის დიაფრაგმიანი ელექტროლიზერი. ანოლიტში შეგვქონდა 10 გ  $As_2O_3$  და გარკვეული რაოდენობით  $Na_2CO_3$ , კათოლიტად ვიყენებდით  $H_3AsO_4$ -ით შემჟავებულ წყალს. დაჟანგვის მიმდინარეობას ვამოწმებდით დროის გარკვეულ ინტერვალში  $As^{3+}$  და  $As^{5+}$ -ის განსაზღვრით.

აუცილებელია აღინიშნოს, რომ კათოლიტში წინასწარ  $H_3AsO_4$ -ის შეტანამ არსენატების ელექტროქიმიური გზით სინთეზის დროს შესაძლოა გამოიწვიოს მთელი რიგი არასასურველი მოვლენები, რის გამოც მოსალოდნელია შემდგომში დაისვას საკითხი არა მარტო მისი სხვა ელექტროლიტით შეცვლისა, არამედ დია-



ფრაგმის, ელექტროლიზის რეჟიმის და სხვათა შეცვლის შესახებ, მაგრამ მოცემული სამუშაო მიზნად ისახავს ელექტროქიმიური მეთოდით არსენატების მიღების პრინციპული შესაძლებლობისა და არა ოპტიმალური რეჟიმის დადგენას.

შევისწავლეთ პროცესის მიმდინარეობა ღენის ძალისა და ძაბვის რეგულირების გარეშე, როდესაც მოდებული პირველსაწყისი ძაბვა შეადგენდა 30 ვოლტს. ელექტროლიზის ვატარებდით  $As_2O_3$ -ის სრულ დაჟანგვამდე. ცდების შედეგები მოცემულია ცხრილში.

$As_2O_3$ -ის ელექტროქიმიური დაჟანგვის დინამიკა

დრო სთ-ში	ძაბვა, ვოლტებში	ღენის სიმკვრივე, ა/ღმ <sup>2</sup>	ტემპერა- ტურა °C	ანოლიტში $As^{3+}$ რაოდენობა გრა- მებში
0	30	6,0	25	7,50
0,5	28	12,5	55	7,27
1	29	11,0	70	6,81
2	30	5,0	40	6,28
3	30	2,5	30	6,20
0	29	5,0	25	6,20
0,5	28	15,0	60	5,45
1	29	10,0	70	4,97
1,5	30	5,0	40	4,56
0	30	4,0	25	4,56
0,5	28	11,0	60	4,05
1	28	16,0	80	3,46
2	28	11,0	60	1,89
3	30	6,0	45	1,27
4	30	4,0	40	0,84
5	30	3,0	30	0,78
0	28	6,0	25	0,78
0,5	28	8,0	40	0,53
1	29	4,5	35	0,20
1,5	30	3,0	30	0,14
0	29	3,0	25	0,14
0,5	28	7,0	50	0,10
1	28	10,5	70	0,04
1,3	29	7,0	55	0,00

ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ ხსნარში გამავალი ღენის ძალა ჯერ თანდათანობით იზრდება, შემდეგ კი მცირდება. შესაბამისად იცვლება ელექტროდებზე ღენის სიმკვრივეც. (ცხრილის I მონაკვეთი). ღენის ვარდნის მომენტისათვის ვთიშავდით წრედს, ხოლო 1—2 სთ. დაყოვნების შემდეგ პროცესს კვლავ ვანახლებდით. ღენის ჩართვის შემდეგ კვლავ ადგილი ჰქონდა ღენის გამტარებლობის გაზრდას, შემდეგ კი ისევ შემცირებას (II და IV მონაკვეთი). ანალოგიურ ცვლილებას ჰქონდა ადგილი ელექტროლიზის შეწყვეტისა და დაყოვნების გარეშეც, თუ ღენის ძალის შემცირების შემდეგ ანოლიტში ჩაუშვებდით კარბონატს, ან კათოლიტიდან ამოღებულ გაფილტრულ სითხეს, მაგრამ ამ შემთხვევაში ეს ცვლილება დროის უფრო დიდ შუალედში ხდება (III და V მონაკვეთი). აღნიშნული მოვლენა იმაზე მიუთითებს, რომ ღენის ძალის ვარდნა ძირითადად გამოწვეულია კათოლიტში მომხდარი პროცესებით: კათოლიტის კონცენტრაციის მკვეთრი ცვლილებით, ელექტროლის ზედაპირის დაფარვით ელემენტარული დარიშხანით და სხვა.

შესწავლილია

კათოდზე და კათოლიტში მიმდინარე პროცესები მოითხოვენ გულდასმით მონიტორინგს, ამ მიმართულებით კვლევის შედეგები მოცემული იქნება შემდგომ.

აღნიშნული გზით 10 გ  $As_2O_3$ -ის სრულ დაქანგვას სჭირდება 0,5 კვტ. სთ, მარილის გამოსავლიანობაა 75%, ხოლო დენით გამოსავალია 23%.

როგორც მოსალოდნელი იყო, ანოდზე მიმდინარე უანგვითი პროცესის შედეგად გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობა დენის სიმკვრივის ზრდის შესაბამისად მატულობს, ხოლო შემცირებისას—მცირდება. მხოლოდ გარკვეულ შუალედში, როდესაც ანოლიტის pH-3-5, დაქანგვის ხარისხი დენის სიმკვრივის სიმცირის მიუხედავად მაინც მაღალია, ეს მიუთითებს პროცესის მიმდინარეობაზე ხსნარის მჟავიანობის დიდ გავლენას.

აღსანიშნავია, რომ ელექტროლიზის დროს კათოლიტში ადგილი აქვს თავისუფალი დარიშხანის გამოყოფას, განსაკუთრებით ინტენსიურად მაშინ, როდესაც დენის სიმკვრივე  $D \leq 6$  ა/დმ<sup>2</sup>-ის ან კათოლიტში ვუმატებთ დარიშხანის მჟავას. ამ პირობებში ადგილი აქვს შეტანილი დარიშხანის 25%-ის აღდგენას ელემენტარულ სახემდე. კათოდთან ელემენტარული დარიშხანის რაოდენობა უნდა იზრდებოდეს დენის სიმკვრივის ზრდით, ექსპერიმენტმა გვიჩვენა საწინააღმდეგო ფაქტი. ეს შესაძლოა იმაზე მიუთითებდეს, რომ ელემენტარული დარიშხანი წარმოადგენს კათოდური პროცესის არა პირველად, არამედ მეორად პროდუქტს. ეს კიდევ უფრო აქტუალურს ხდის კათოდური პროცესის მექანიზმის შესწავლას.

შესწავლილ იქნა კათოლიტში ელექტროლიტად შეტანილი დარიშხანის მჟავას რაოდენობის გავლენა დენით გამოსავალსა და აღდგენილი დარიშხანის რაოდენობაზე. როგორც გამოირკვა, იგი არსებით გავლენას არ ახდენს დენით გამოსავლიანობაზე, ხოლო ელემენტარული სახით აღდგენილი დარიშხანის რაოდენობა მისი პროპორციულია.

ამგვარად ელექტროლიტად შეტანილი დარიშხანის მჟავას რაოდენობა უნდა იყოს მინიმალური, იგი საჭიროა ელექტროლიზის დესაწყებად, შემდეგ მისი დამატება კი ზრდის დარიშხანის აღდგენის ინტენსივობას. მეორე მხრივ შეიძლება შეიძინოს ისეთი დიაფრაგმა, რომელშიც შესაძლებელი იქნება ტუტე მეტალთა იონების თავისუფლად შეღწევა, რაც მოხსნის დარიშხანის მჟავას დამატების აუცილებლობას.

სრული დაქანგვის მიღწევის შემდეგ ვახდენდით მიღებული ხსნარის გაფილტვრასა და მისგან მარილის გამოკრისტალებას რომლის ანალიზით დადგენილია, რომ აღნიშნული პროცესების შედეგად მიიღება ნატრიუმის ჰიდროარსენატი.

ამგვარად, ელექტროქიმიური მეთოდით უშუალოდ თეთრი დარიშხანიდან შესაძლებელია ტუტე მეტალთა არსენატების მიღება. ოპტიმალური პირობების დასადგენად საჭიროა ელექტროლიტის ხსნარის pH-ის, ტემპერატურის, დიაფრაგმის, დენის სიმკვრივისა და ხსნარის შემადგენლობის შერჩევა.

არაორგანული და ზოგადი ქიმიის კათედრა

### ლიტერატურა

1. გ. ჯოხაძე, მ. უგულავა, ნ. გურგენიძე. თსუ შრომები, A 1 (137), 1971.
2. М. Г. Габриелова, М. А. Морозова. Производство неорганических ядохимикатов. М., 1964.
3. И. Шумахер. Перхлораты, свойства, производство и применение. М., 1963.



4. Р. И. Агладзе, И. Г. Берикашвили. Сообщ. АН ГССР, 15, 6, 1954.
5. М. М. Угулава, Г. М. Джохадзе. Тез. докл. научн. конфер., посвященной 50-летию образования СССР, Ереван, 1972.

Г. М. ДЖОХАДЗЕ, Р. В. СИРАДЗЕ, М. М. УГУЛАВА

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ  
МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Экспериментально установлена возможность получения арсенатов щелочных металлов электрохимическим окислением  $As_2O_3$  в присутствии карбонатов. Электрохимическим методом получены дигидроарсенаты натрия и калия.

G. JOKHADZE, R. SIRADZE, M. UGULAVA

CONCERNING THE PRODUCTION OF ALKALINE METAL ARSENATES BY  
THE ELECTROCHEMICAL METHOD

Summary

The feasibility of producing alkaline metal arsenates by electrochemical oxidation of  $As_2O_3$  in the presence of carbonates has been established experimentally.

Dihydroarsenates of sodium have been obtained by the electrochemical method.

### ჰეტეროგენული ფაქტორის გავლენა პროპილენისა და პლორის ნარკვის აალების ჰვედა ზღვარზე

3. კოკოჩავილი, ჯ. ლაბაძე, დ. ლორთქიფანიძე

ჰეტეროგენული რეაქციათა მიმდინარეობაზე პეტეროგენული ფაქტორის გავლენა უმთავრესად შესწავლილია აკად. ნ. სემიონოვისა და მისი თანამშრომლების მიერ. მეტალური ოქროს, რკინისა და სპილენძის ზედაპირის გავლენა სარეაქციო ჭურჭელში კოაქსიალურად განლაგებული ღეროს სახით, ეთანის დაქანგვის მაგალითზე  $610-654^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის ინტერვალში, პირველად შესწავლილი იყო ვ. ანდრეევისა და მ. ნეიმანის [1] მიერ. სარეაქციო ჭურჭელში მეტალის ღეროს შეტანამ გამოიწვია: ინდუქციის პერიოდის გაზრდა, თერმული არის შემცირება და რეაქციის პროდუქტთა თანაფარდობის შეცვლა.

ნ. სემიონოვი [2, 3] პირველმა განიხილა სარეაქციო ჭურჭელში კოაქსიალურად განლაგებული ღეროს ზედაპირზე აქტიური ცენტრების დაღუპვის რაოდენობრივი მხარე, შეისწავლა რა  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  აალების ზღვრებზე სხვადასხვა დიამეტრის უქანგავი ფოლადის ღეროს სარეაქციო ჭურჭელში შეტანის გავლენა, მან მოგვცა გამოსახულება, რომელიც აკავშირებს ერთმანეთთან აალების ქვედა ზღვარსა და ღეროს დიამეტრს:

$$(p\bar{d})^2 = \frac{4B}{\lg d/\Delta}$$

სადაც  $\bar{d}$ —სარეაქციო ჭურჭლის დიამეტრია,

$\Delta$ —მეტალური ღეროს დიამეტრი,

$B$ —მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა.

ნალბანდიანსა და შუბინას [3]  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  ნარევის აალების ზღვრების შესწავლისას შეჭონდათ სარეაქციო ჭურჭელში უქანგავი ფოლადისაგან დამზადებული, განსხვავებული დიამეტრის ღეროები. შეამჩნიეს, რომ ზოგ შემთხვევაში აალების ზღვრები 20-ჯერ ამაღლდა. ეს მოვლენა აიხსნება ღეროს ზედაპირზე ჰეტეროგენული რეაქციის დაწყებით, რაც კომპენსირდება აალების წნევის გაზრდით. მათ მიერ მიღებული შედეგები ადასტურებენ სემიონოვის მოსაზრებებს და ეთანხმებიან ზემოთ მოტანილ გამოსახულებას. ამის შედეგად შესაძლებელი გახდა საკმაოდ მარტივი ცდების დახმარებით სხვადასხვა ზედაპირზე ჰეტეროგენული რეაქციის ალბათობის განსაზღვრა.

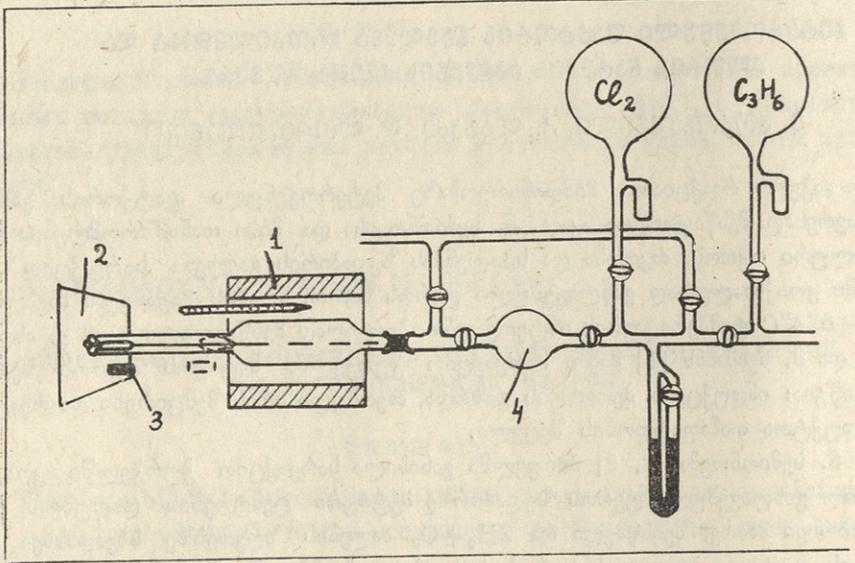
ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე ატომური წყალბადის რეკომბინაციის კოეფიციენტის გამოთვლით, ნალბანდიანმა და შუბინამ (4) რაოდენობრივად დაადგინეს სხვადასხვა მასალისაგან დამზადებული ზედაპირებით ჰეტეროგენული რეაქციის აქტიური ცენტრების შთანქმის განსხვავებული უნარი.



ამის შემდეგ ჩვენ განვიზრახეთ შეგვესწავლა პროპილენისა და ქლორის ნარეგების აალების ზღვრები და ამ ზღვრებზე სხვადასხვა მასალისაგან დამზადებული ღეროს გავლენა.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ცდებს ვატარებდით ვაკუუმდანადგარში, რომლის სქემა მოცემულია 1-ელ ნახაზზე.



ნახ. 1.

პირექსის მინისაგან დამზადებული სარეაქციო ცილინდრისებური ჭურჭელი ( $l=12,5$  სმ  $d=29$  მმ) მოთავსებულია ელექტროლუმენში -1, რომელსაც თანდართული აქვს მინის ფანჯარა, მის პირდაპირ მოთავსებულ სარკეში—2 შესაძლებელია აალებზე დაკვირვების წარმოება. ტემპერატურის ცვლილება ღუმელში არ აღემატება  $1-2^{\circ}\text{C}$ . სარეაქციო ჭურჭელს მიღობილი აქვს შლიფიანი მილი, რომელშიც თავსდება ღერო; ღერო ერთი ბოლოთი ჩაძერწილია მინის მილში, რომელშიც ჩატანებულია რკინის ნაჭერი, მაგნიტის —3 მოქმედება, მასზე სარეაქციო ჭურჭელში ღეროს შეტანისა და გამოტანის საშუალებას იძლევა. ვაკუუმ დანადგარი იტუმბება  $5-10^{-4}$  მმ Hg წნევამდე.

პროპილენი მიიღებოდა პროპილის სპირტის დეჰიდრატაციით [5] (კატალიზატორი ასკანიტი), ქლორი—კალიუმის პერმანგანატზე მარილმჟავას მოქმედებით. დამჭერში გამოყენებული გაზების შუა ფრაქცია გადაგვქონდა დანადგარში მორეაგირე გაზებისათვის განკუთვნილ ბალონებში.

აალების კრიტიკული წნევის განსაზღვრა წარმოებდა სარეაქციო ჭურჭელში გაზის გადაშვების მეთოდით [6 და 7]. პროპილენი და ქლორი ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე ურთიერთქმედებენ, ამიტომ საჭირო გახდა ერთ-ერთი კომპონენტის მოთავსება წინასწარ ევაკუირებულ და განსაზღვრულ ტემპერატურამდე გამთბარ სარეაქციო ჭურჭელში, ხოლო ამის შემდეგ მეორე კომპონენტის შეშვება გაზსა-

ცავი კოლბიდან გადამშვებ ჭურჭელში 4, ისეთი რაოდენობით, რომ რეაქტორში მიგველო საჭირო შედგენილობის ნარევი. ამისათვის დაგვიკირდა დაკალიბრება სისტემისა: სარეაქციო ჭურჭელი—გადამშვები ჭურჭელი. დაკალიბრებას ვაწარმოებდით ჰაერით. მიღებული ტაბულოთ ვსარგებლობდით  $C_3H_6 + 2Cl_2$  ნარევის აალების კრიტიკული წნევის განსაზღვრისას.

250—430°C ტემპერატურის ინტერვალში შევისწავლეთ  $C_2H_6 + Cl_2$  ნარევის აალების ზღვრები და ამ ზღვრების ვადანაცვლება სარეაქციო ჭურჭლის ღერძის გასწვრივ მოლიბდენის მინის, უქანგავი ფოლადისა და პლატინის ღეროს შეტანის შემთხვევაში.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებული მრუდები კოორდინატებში (აალების ტემპერატურა—აალების წნევა) მოცემულია მე-2 ნახაზზე.

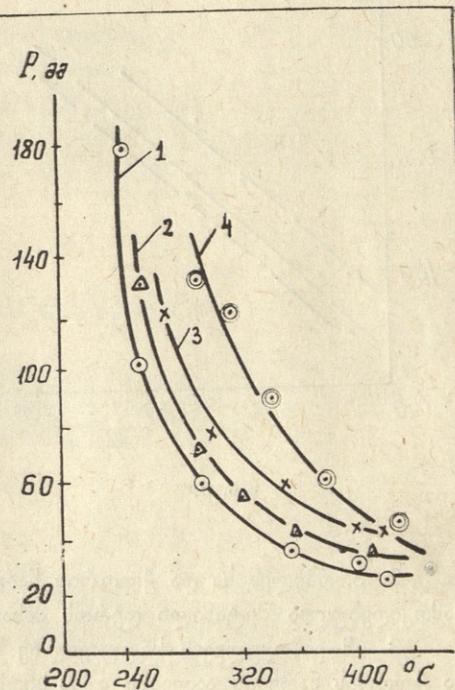
მრუდი 1 გვადლევს აალების ქვედა ზღვარს  $C_3H_6 + 2Cl_2$  შედგენილობის ნარევისათვის. მრუდი 2 გვადლევს იგივე დამოკიდებულებას, ისეთივე შედგენილობის ნარევისათვის რეაქტორში კოაქსიალურად განლაგებული მოლიბდენის მინისაგან დამზადებული ღეროს ( $\Delta = 1$  მმ) შემთხვევაში; მრუდი 3—უქანგავი ფოლადის ღეროს ( $\Delta = 1$  მმ) შემთხვევისათვის, ხოლო მრუდი 4—პლატინის ღეროს ( $\Delta = 0,5$  მმ) შემთხვევისათვის.

როგორც ამ ნახაზიდან ჩანს, სარეაქციო ჭურჭელში მოლიბდენის მინისაგან დამზადებული ღეროს შეტანა მნიშვნელოვნად მაღლა სწევს აალების ქვედა ზღვარს. უქანგავი ფოლადისა და პლატინისაგან დამზადებული ღეროს შემთხვევაში ეფექტი კიდევ უფრო ძლიერია.

აალების ზღვრების ვადანაცვლება მაღალი წნევების არეში აიხსნება ღეროზე აქტიური ცენტრების რეკომბინაციით—სარეაქციო არედან მათი გამორიცხვით, რის გამოც აალება უფრო მაღალ წნევებს მოითხოვს.

სხვადასხვა მასალისაგან დამზადებული ღეროების განსხვავებული მოქმედება დამოკიდებულია განსხვავებული რეკომბინაციის კოეფიციენტზე ე. ი. აქტიური ცენტრების დაღუპვის განსხვავებულ ალბათობაზე სხვადასხვა ზედაპირის შემთხვევისათვის, რომელიც ჩვენ თვისებრივად დავადგინეთ.

საინტერესოა ის ფაქტი, რომ  $2H_2 + O_2$  ნარევის აალების ზღვრების შესწავლისას სხვადასხვა ავტორების მიერ არ მოხერხდა მონაცემების მიღება პლატინის ღეროს შემთხვევისათვის, მისი ძლიერი კატალიზური მოქმედების გამო, ჩვენ მიერ



ნახ. 2.  $C_3H_6 + 2Cl_2$  ნარევის აალების ზღვრების ვადანაცვლება სარეაქციო ჭურჭელში ღეროს შეტანის გამო.

1—აალების ზღვრები ღეროს გარეშე.

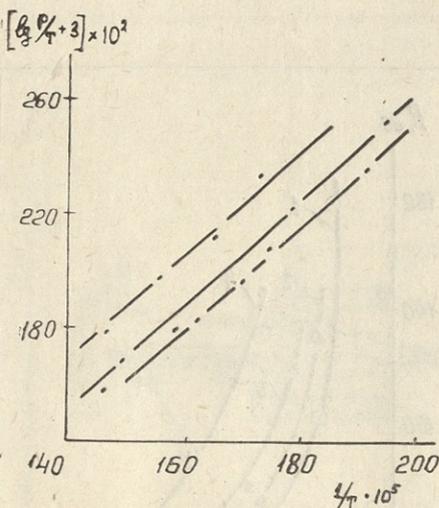
2—აალების ზღვრები მოლიბდენის მინისაგან დამზადებული ღეროს მონაწილეობით ( $\Delta = 1$  მმ);

3—აალების ზღვრები უქანგავი ფოლადის ღეროს ( $\Delta = 1$  მმ) მონაწილეობით.

4—აალების ზღვრები პლატინის ღეროს ( $\Delta = 0,5$  მმ) მონაწილეობით.

ჩატარებულ ცდებში კი პლატინა გამოვიდა, როგორც ყველაზე აქტიური კატალიზატორი (ნახ. 2),

ექსპერიმენტული შედეგები, გამოხატული კოორდინატებში  $\lg \frac{P}{T}$  და  $\frac{1}{T}$  გვაძლევს წრფეს, რომელთაც აქვთ შედარებით ერთნაირი დახრილობა (ნახ. 3), ე. ი. აალების წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან პროპილენისა და ქლორის ნარევის აალების ქვედა ზღვარზე აკმაყოფილებს ნ. ნ. სემიონოვის განტოლებას, რომელიც გამომდინარეობს მის მიერ შემუშავებული აალების სითბური თეორიიდან.



ნახ. 3.

$$\lg \frac{P}{T^{1+2/n}} = \frac{A}{T^0} + B.$$

A—ნარჩუნებს მუდმივობას ცდის პირობებისაგან დამოუკიდებლად, იგი ჩვენი გამოთვლით 1720—1850-ის ტოლია.

აქედან გამოთვლილი აქტივაციის ენერგია  $E = 12,5 \pm 0,5$  კკალორიას.

**დასკვნები**

1. პროპილენის დაქლორების სარეაქციო არეში ღეროს მოთავსება განაპირობებს ზღვრების გადანაცვლებას მაღალი წნევების არეში.

2. პროპილენისა და ქლორის ნარევის აალების ქვედა ზღვრის გადანაცვლება დამოკიდებულია შეტანილი ღეროს მასალის გვარობაზე.

3. ამ გამოკვლევის საფუძველზე შეიძლება ვიფიქროთ, რომ პროპილენისა და ქლორის ნარევის აალებას აქვს სითბური ბუნება და განშტოებული ჯაჭვური მექანიზმით არ მიმდინარეობს.

4. გამოთვლილია პროპილენის დაქლორების აქტივაციის ენერგია. იგი  $12,5 \pm 0,5$  კკალ-ის ტოლია.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა

**ლიტერატურა**

1. Е. А. Андреев, М. Б. Нейман. ЖФХ, 4, 1933.
2. Н. Н. Семенов. Acta Physicochimica, URSS, 18, 1943.
3. Н. Н. Семенов, „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности“, Изд. АН ССР, М., 1958.
4. А. Б. Налбандян, С. М. Шубина, ЖФХ, 20, 1946.
5. Х. И. Арешидзе, К. Е. Таварткиладзе, ЖНХ, 8, 1954.
6. К. З. Лабაдзе, „Исследование самовоспламенения и кинетики реакции этана с хлором“ (канд. диссертация), ТГУ, 1969.
7. ქ. ლაბაძე, ვ. კოკჩაშვილი, თბილ. უნივ. შრ., 80, 1961.

В. И. КОКОЧАШВИЛИ, К. З. ЛАБАДЗЕ, Д. Н. ЛОРДКИПАНИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ФАКТОРА НА НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ  
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ХЛОРА И ПРОПИЛЕНА

## Резюме

Определены пределы самовоспламенения смесей пропилена и хлора, а также перемещение этих пределов при введении в зону реакции стержней из молибденового стекла ( $\Delta=1$  мм), из нержавеющей стали ( $\Delta=1$  мм) и из платины ( $\Delta=0,5$  мм).

Установлено, что пределы самовоспламенения смесей  $C_3H_6+2Cl_2$  повышаются в зависимости от материала стержня.

Зависимость температуры от давления на нижнем пределе указанной смеси находится в согласии с теорией теплового воспламенения. Вычисление значения  $A$  по формуле Н. Н. Семенова привело к величине 1720—1850.

V. KOKOCHASHVILI, K. LABADZE, D. LORDKIPANIDZE

EFFECT OF THE HETEROGENOUS FACTOR ON THE LOWER THRESHOLD  
OF SPONTANEOUS IGNITION OF CHLORINE AND  
PROPYLENE MIXTURES

## Summary

Thresholds of spontaneous ignition of chlorine and propylene mixtures have been determined, as well as shifts of these thresholds as observable upon introduction of rods of molybdenum glass ( $\Delta=1$  mm.) of stainless steel ( $\Delta=1$  mm.) and of platinum ( $\Delta=0,5$  mm) into the reaction zone.

It has also been determined that spontaneous ignition thresholds of  $C_3H_6+2Cl_2$  mixtures rise depending on the material of the rod.

The dependence of the temperature upon the pressure at the lower spontaneous ignition threshold of the above-mentioned mixture agrees with the theory of heat inflammation. Calculations of the numerical value of  $A$  from N. N. Semyonov's formula have yielded 1720—1850.

## О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ $\text{CoNaX}$ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА

ВАФИЯ ЭЛЬ САИД ТИЮР

Каталитические свойства синтетических цеолитов типа X в реакциях дегидратации алифатических спиртов изучались многими авторами [1—3]. В этих исследованиях было установлено влияние природы замещенного катиона на каталитическую активность и селективность цеолита типа X; алифатические спирты полностью дегидратируются на многих из них. Температура полного превращения спиртов значительно ниже на цеолитных катализаторах, чем на ранее изученных других дегидратирующих катализаторах. Селективность на цеолитных катализаторах высокая — нередко реакция протекает только в сторону дегидратации, так например, на цеолите  $0,70 \text{ HNaX}$  превращение изопропилового спирта протекает практически только в сторону дегидратации. Исследования, касающиеся каталитических свойств цеолитов, содержащих элементы переходной группы, носят эпизодический и фрагментарный характер. Между тем, элементы переходной группы являются весьма интересными с каталитической точки зрения. Настоящая работа является частью серии исследований, касающихся каталитических свойств синтетических цеолитов, содержащих элементы переходной группы.

С целью исследования дегидратационных свойств катионзамещенных цеолитов нами было исследовано превращение этилового спирта на  $0,70 \text{ CoNaX}$ ,  $0,70 \text{ LiNaX}$  и  $\text{NaX}$  синтетических цеолитах в  $350\text{—}450^\circ\text{C}$  температурном интервале. В качестве исходного образца была использована натриевая форма цеолита типа X (ГОЗ ВНИИНП, ц—202—661). Катионзамещенные формы цеолитов получали ионообменным методом. Из порошка цеолита прессовались таблетки без добавки связующего, затем эти таблетки измельчались и отсеивалась фракция с величиной зерен  $1,5\div 2,0 \text{ мм}$ . Образцы перед опытом активировались при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Каталитическая реакция проводилась на модифицированнойточной установке. Температура опыта поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 1,0^\circ\text{C}$ . Подача спирта осуществлялась автоматически с постоянной скоростью.

Экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что при сравнительно низких температурах и высоких скоростях подачи реагентов  $\text{LiNaX}$  проявляет более высокую активность, чем  $\text{NaX}$  и  $\text{CoNaX}$  ( $\text{LiNaX}$

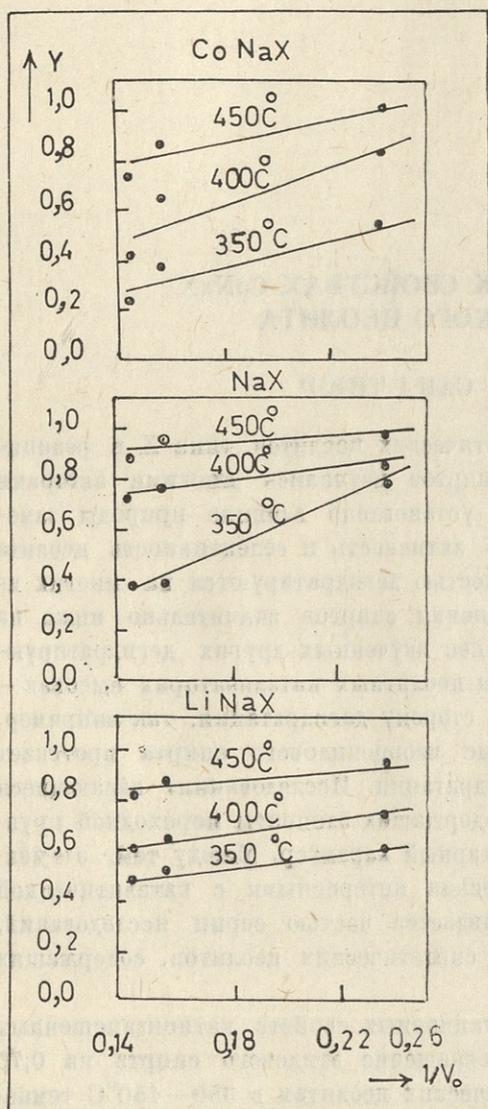


Рис. 1.

Повышенная чувствительность каталитической активности CoNaX цеолита к росту температуры и особенно к величинам скоростей, по-видимому, обусловливается природой (сравнительно большими размерами, строением d-электронного слоя и т. д.) катиона кобальта.

Кафедра физической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Bryant, W. L. Kwanich, J. Catal., 8, 1967.
2. З. П. Цинцкаладзе, Г. В. Цицишвили, Ш. И. Сидамонидзе. Кинетика и катализ. 10. 1969.

$>NaX > CoNaX$ ). Повышению температуры сопутствует значительный рост активности образцов NaX и CoNaX. При 450° С температуры и малых скоростях каталитическая активность CoNaX достигает максимальной величины—осуществляется полное превращение реагента. По-видимому, для полного проявления каталитической способности кобальтзамещенного цеолита требуются некоторые оптимальные условия—малые скорости подачи реагентов; при высоких скоростях катионы кобальта препятствуют перемещению молекул реагента к тем катионам кобальта, которые расположены в глубине кристалла—часть катионов не участвует в каталитическом превращении. При малых скоростях вероятность осуществления контакта молекул реагента с каталитическими активными катионами кобальта увеличивается.

Каталитическая активность кобальтзамещенного цеолита (степень замещения  $\alpha=0,70$ ) при высоких температурах (450°С) и малых скоростях превышает активность литийзамещенного цеолита ( $\alpha=0,70$ ) и исходного цеолита NaX.

З. Г. В. Цицишвили, Ш. И. Сидамонидзе, З. П. Цинцкаладзе. В. С. Сидамонидзе.  
АН ГССР, 66, 1972.

ვაფია ელ საიდ ტიურკი

CoNaX სინთეზური ცეოლითის კატალიზური  
თვისებების შესახებ

რეზიუმე

ნაკადურ კატალიზურ დანადგარზე NaX, 0,70 LiNaX და 0,70 CoNaX სინთეზური ცეოლითების კატალიზური თვისებების შესწავლა უჩვენებს, რომ CoNaX ცეოლითის კატალიზური აქტივობა NaX, LiNaX ნიმუშებთან შედარებით უფრო მეტადაა დამოკიდებული რეაქციის პირობებზე. ასეთი „მგრძობიანობა“ პირობების მიმართ კობალტის კათიონის ბუნებით უნდა აიხსნას.

WAFIA EL-SAID MOHAMED TEYOR

ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

The catalytic properties of NaX; 0,70 LiNaX and 0,70 CoNaX synthetic zeolites have been studied by the flow catalytic method. It is shown that the catalytic activity of the CoNaX zeolite depends to a greater extent on the conditions of reaction than on the activity of NaX and LiNaX.

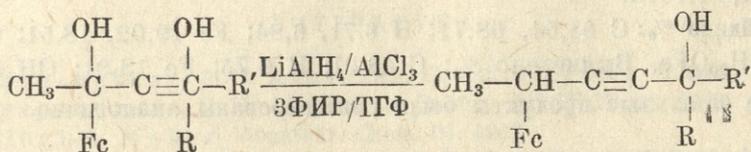
It is suggested that such susceptibility with respect to the conditions of reaction can be explained by the nature of the cobalt cation.

91195940  
 20241101533

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ $\gamma$ -ГЛИКОЛЕЙ КОМПЛЕКСОМ $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$

И. М. ГВЕРДЦТЕЛИ, Л. П. АСАТИАНИ

В предыдущих статьях (1,2) мы сообщали о синтезе ферроценсодержащих двутретичных и вторично-третичных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей. В настоящей работе исследованы восстановления полученных нами гликолей комплексом  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  по методу Шлегла и сотр. (3). В результате проведенного исследования установлено, что при восстановлении ферроценсодержащих несимметричных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей комплексом  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  восстанавливается только одна гидроксильная группа и получаются ацетиленовые карбинолы ряда ферроцена по следующей схеме:



$\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3(\text{I})$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5(\text{II})$ ,  $\text{R}' = \text{H}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{III})$ ;  $\text{CRR}' = \text{C}_5\text{H}_8(\text{IV})$ ;  
 $\text{CRR}' = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{V})$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{IV})$ ;  $\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4-$

Это можно объяснить тем, что, как известно из литературных данных [4—11], ферроценовое ядро гораздо сильнее стабилизирует соседний катионный центр, чем алифатические и ароматические радикалы, в результате гидроксильная группа, которая стоит у соседнего углеродного атома ферроценового ядра, является более реакционноспособной, чем вторая. Поэтому при восстановлении несимметричных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей комплексом  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ , вероятно, восстанавливается та гидроксильная группа, которая стоит у соседнего углеродного атома ферроценового ядра.

Строение и состав полученных продуктов доказаны ИК-спектрами и элементарным анализом. То, что при восстановлении ферроценсодержащих несимметричных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей восстанавливается только одна гидроксильная группа, подтверждено количественным определением активного водорода по методу Чугаева—Церевитинова. ИК-спектры полученных продуктов были сняты как в растворе ( $\text{CCl}_4$ ), так и без растворителя. ИК-спектры, которые были сняты без растворителя, содержат полосы поглощения, характерные для следующих групп:  $-\text{CH}(3680-3180$

$\text{см}^{-1}$ ), между которыми существуют межмолекулярные водородные связи,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  ( $2225 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{H}$  ( $3100 \text{ см}^{-1}$ ) ферроценового ядра и  $-\text{C}-\text{H}$  ( $3020-2740 \text{ см}^{-1}$ ) алифатических радикалов. ИК-спектры, снятые в растворителе, подтвердили, что в полученных продуктах имеется только одна гидроксильная группа. Так как в растворе межмолекулярные водородные связи между гидроксилами исключаются, в спектрах полученных продуктов исчезает полоса поглощения  $3680-3180 \text{ см}^{-1}$  и появляется полоса поглощения, характерная для одной группы  $-\text{OH}$  ( $3618 \text{ см}^{-1}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2-метил-5-ферроценил-2-оксигексин-3 (I)

К комплексу, приготовленному при охлаждении из 0,6 г  $\text{LiAlH}_4$  и 2,1  $\text{AlCl}_3$  в 50 мл абс. эфира, при комнатной температуре по каплям добавляли раствор 2,5 г 2-метил-5-ферроценил-2,5-диоксигексина-3 в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. После этого разлагали малым количеством ледяной воды, экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку промывали водой и водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме; получено (I) 1,5 г. Выход 65% (от теор.); т. кип.  $146-148^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20} 1,5840$ ;  $d_4^{20} 1,1875$ .

Найдено %: С 68,54, 68,71; Н 6,71, 6,84; Fe 19,02, 18,51; OH 5,93, 5,42.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OFe}$ . Вычислено %: С 68,91; Н 6,75; Fe 18,91; OH 5,67.

Все остальные продукты были синтезированы аналогично.

#### 3-метил-6-ферроценил-3-оксигектин-4 (II)

Выход 75%; т. кип.  $155-157^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20} 1,5780$ ;  $d_4^{20} 1,1732$ .

Найдено %: С 69,25, 69,37; Н 7,19, 7,18; Fe 17,86, 17,66; OH 5,70, 5,28.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OFe}$ . Вычислено %: С 69,67; Н 7,09; Fe 18,06; OH 5,40.

#### 4-метил-7-ферроценил-4-оксиоктин-5 (III)

Выход 65%; т. кип.  $166-168^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20} 1,5725$ ;  $d_4^{20} 1,1472$ .

Найдено %: С 69,75, 69,87; Н 7,48, 7,29; Fe 17,30, 17,35; OH 5,56, 5,42.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OFe}$ . Вычислено %: С 70,37; Н 7,40; Fe 17,28; OH 5,25.

#### 3-ферроценил-1-(1-оксициклопентил)-бутин-1 (IV)

Выход 74%; т. кип.  $178-181^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20} 1,5910$ ;  $d_4^{20} 1,2055$ .

Найдено %: С 70,65, 70, 27; Н 7,22, 7,29; Fe 16,87, 16,64; OH 5,18, 4,83.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OFe}$ . Вычислено %: С 70,80; Н 6,83; Fe 17,39; OH 5,04.

## 3-ферроценил-1-(1-оксициклогексил)бутин-1 (V)

Выход 70%; т. кип. 189—191° (2 мм); Найдено %: С 72,20, 72,04; Н 7,20, 7,11; Fe 16,86, 17,00; OH 5,60, 5,04.  $C_{20}H_{24}OFe$ .  
Вычислено %: С 71,42; Н 7,14; Fe 16,66; OH 5,08.

## 7-ферроценил-4-оксиоктин-5 (VI)

Выход 68%; т. кип. 170—172° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5826;  $d_4^{20}$  1,1989.  
Найдено %: С 69,45, 69,63; Н 7,60, 7,73; Fe 18,52, 18,63; OH 5,64, 5,47.  
 $C_{18}H_{22}OFe$ . Вычислено %: С 69,67; Н 7,09; Fe 18,06; OH 5,50.

## ВЫВОДЫ

Проведено восстановление несимметричных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей ряда ферроцена комплексом  $LiAlH_4/AlCl_3$ .

Оказалось, что при восстановлении несимметричных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей ряда ферроцена комплексом  $LiAlH_4/AlCl_3$  восстанавливается только одна гидроксильная группа и получаются ферроценсодержащие ацетиленовые карбинолы.

Кафедра органической химии

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани, Сообщ. АН ГССР, 51, 1968.
2. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани, Сообщ. АН ГССР, 53, 1969.
3. K. Schlögl, A. Mohar, Monatsh. Chem. 93, 1962
4. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Г. К. И. Магомедов, ДАН СССР, 163, 1965.
5. Э. Г. Первалова, Ю. А. Устинюк, А. Н. Несмеянов, Изд. АН СССР, ОХН, 1967.
6. M. Cais, A. Eisenstadt, J. Org. Chem. 30, 1965
7. M. Cais, G. G. Dannenberg, A. Eisenstadt, M. G. Levenberg, G. H. Richards, Tetrahed. Lett. 15, 1966
8. K. Schlögl, A. Mohar, Naturwiss. 48, 1961.
9. J. H. Richards, E. A. Hill, J. Am. Chem. Soc., 81, 1959.
10. E. A. Hill, J. H. Richards, J. Am. Chem. Soc., 83, 1961.
11. V. Charles Gr. Pittman, Tetrahed. Lett. 37, 1967.
15. T. G. Traylor, G. C. Ware, J. Am. Chem. Soc., 89, 1967.

О. ზვარცხითელი, ლ. ასათიანი

ფეროცენსემცველი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების  
აღდგენა კომპლექსით  $LiAlH_4/AlCl_3$

რეზიუმე

ჩატარებულია ფეროცენსემცველი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების აღდგენა კომპლექსით  $LiAlH_4/AlCl_3$ .



კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ ფეროცენ<sup>სემცველი</sup> აცეტილენური გლიკოლების აღდგენის დროს ხდება მხოლოდ ერთი ჰიდროქსილის აღდგენა და მიიღება ფეროცენ<sup>სემცველი</sup> აცეტილენური კარბინოლები.

მიღებული ნაერთები შესწავლილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

I. GVERDTSITELI, L. ASATIANI

REDUCTION OF FERROCENE-CONTAINING ACETYLENIC  
 $\gamma$ -GLYCOLS WITH COMPLEXES  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$

Summary

Reduction of ferrocene-containing acetylenic  $\gamma$ -glycols with complexes  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  was carried out. After reduction ferrocene-containing acetylenic carbinols were liberated. The structure of the substances obtained was established by chemical and physical methods of investigation.



бавили 9 г метоксипутанона и оставили на 48 часов. Реакционную смесь сперва обрабатывали 15%-ным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а затем 5%-ным  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , экстрагировали эфиром, промывали раствором соды и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Перегонкой в вакууме получили вязкую жидкость желтого цвета с т. кип.  $138-141^\circ/1$  мм (выход 3,2 г)  $n_D^{20}$  1,5133;  $d_4^{20}$  1,0905;  $\text{MR}_D$  58,45; вычислено 58,67. Найдено %: С 67,60; Н 10,17; ОН 15,9.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 67,92; Н 9,43; ОН 15,55.

**Взаимодействие триэтилсилана с 1-метокси-3-метил-5 (оксициклопентил) пентин-4-олом-3.** К смеси 10 г гликоля (I) и 7 г триэтилсилана при перемешивании добавили 0,5 мл 0,1 М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенный в изопропиловом спирте. Реакционную смесь нагревали в течение 6 часов при  $65-70^\circ$  и разгоняли в вакууме.

Получены фракции:

I—т. кип.  $60-65^\circ/1$ мм (выход 2 г).

II—т. кип.  $135-136^\circ/1$ мм (выход 3 г).

III—т. кип.  $165^\circ/1$ мм (выход 2г).

Часть реакционной смеси осмолилась при перегонке.

I фракция сразу кристаллизовалась, получались белые кристаллы с т. пл.  $167^\circ$ . Найдено %: С 67,52; Н 10,00; ОН 7,7.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 67,92; Н 9,43; ОН 7,75 (II).

В ИК-спектре проявляются полосы поглощения, характерные для  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1760 \text{ см}^{-1}$ , ОН—3400 и  $\text{C}=\text{C}$   $1620 \text{ см}^{-1}$ .

**Анализ вещества с т. кип.  $135-136/1$ мм (IV).**  $n_D^{20}$  1,4857;  $d_4^{20}$  0,9491;  $\text{MR}_D$  93,8; вычислено 94,1; ОН не обнаружен. Найдено %: С 69,21; Н 10,69; Si 9,01;  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 69,68; Н 10,9; Si 9,03.

**Анализ вещества с т. кип.  $165^\circ/1$ мм (III).**  $n_D^{20}$  1,4963;  $d_4^{20}$  0,9902;  $\text{MR}_D$  96,9; вычислено 97,4; Найдено %: С 65,86; Н 11,01; Si 8,34; ОН 10,19.  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 65,85; Н 10,97; Si 8,53. ОН 10,45;

**Взаимодействие триэтилгермана с 1-метокси-3-метил-5 (оксициклопентилпентин)-4-олом-3.** Реакцию проводили аналогично предыдущим. Из 10 г гликоля и 8 г триэтилгермана в присутствии 0,5 мл катализатора Спейера при температуре  $45-50^\circ$  получены фракции:

I—т. кип.  $135-137^\circ/1$ мм.

II—т. кип.  $159-163^\circ/1$ мм.

**Анализ вещества с тем. кип.  $135-137^\circ/1$ мм (6)**  $n_D^{20}$  1,4920;  $d_4^{20}$  1,0677  $\text{MR}_D$  96,34; вычислено 96,82. Найдено %: С 61,0; Н 9,30; Ge 19,9;  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{GeO}_2$ . Вычислено %: С 60,63; Н 9,66; Ge 19,49; он не обнаружен.

**Анализ вещества с тем. кип.  $159-163^\circ/1$ мм (4)**  $n_D^{20}$  1,5011;  $d_4^{20}$  1,0967;  $\text{MR}_D$  100,0; вычислено 99,58. Найдено %: С 58,05; и 9,80; Ge 19,60; ОН 9,65,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{GeO}_3$ . Вычислено %: С 57,9; Н 9,66; Ge 19,49; ОН 9,31.

## ВЫВОДЫ

Изучены реакции гидросилирования и гидрогермирования 1—метокси—3—метил—5 (оксициклопентил) пентин—4—ола—3 в присутствии катализатора Спейера.

Установлено, что реакция идет с присоединением силана и германа к кратной связи и последующей дегидратацией образованного аддукта. При реакции гидросилирования выделен также продукт анионотропной перегруппировки исходного гликоля.

Кафедра органической химии

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили. ЖОХ, 37, 1967.
2. И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили. Сообщ. АН ГССР, 49, 1968.
3. И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили. Сообщ. АН ГССР, 52, 1968.

ი. გვერდციტიელი, ე. გელაშვილი, გ. იმერლიშვილი

### 1—მეთოქსი—3—მეთილ—5 (ოქსიციკლოპენტოლ) პენტინ—4—ოლ—3 და შესწავლილია მასთან ტრიეთილსილანისა და—გერმანის და ჰიდროგერმილირების რეაქციების შესწავლა

#### რეზიუმე

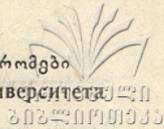
სინთეზირებულია ციკლოპენტოლის რადიკალის შემცველი აცეტილენის რიგის მეთოქსი—γ—გლიკოლი 1—მეთოქსი—3—მეთილ—5 (ოქსიციკლოპენტოლ) პენტინ—4—ოლ—3 და შესწავლილია მასთან ტრიეთილსილანისა და—გერმანის ურთიერქმედების რეაქციები. გამოყოფილია Si და Ge შემცველი შესაბამისი ეთილენური γ—გლიკოლები და მათი შემდგომი დეჰიდრაციის პროდუქტები. აღმოჩნდა, რომ ჰიდროსილირების რეაქციის დროს ადგილი აქვს აგრეთვე გამოსავალი აცეტილენური გლიკოლის შემდგომ იზომერიზაციას ანიონოტროპული გადაჯგუფების გზით.

I. GVERDTSITELI, E. GELASHVILI, G. IMERLISHVILI

#### INVESTIGATION OF THE HYDROSILYLATION AND HYDROGERMILATION REACTIONS OF 1—METHOXY—3—METHYL—5 (OXYCYCLOPENTYL) —PENTYNE—4—OL—3

#### Summary

1—methoxy—3—methyl—5 (oxycyclopentyl)—pentyne—4—ol—3 has been synthesized and the addition of triethylsilane and triethylgermane has been studied. Si- and Ge-containing ethylene glycols and their dehydration products have been isolated.



**იონთმცვლელი პოლიმერების უმჯობესოთ კონიაკის ბარდიდან  
სუფთა ლვინომჟავას გამოყოფის მეთოდი და პრინციპული  
ტექნოლოგიური სქემა**

ა. ნოღაიძელი, ზ. ტაბიძე, ბ. კახნიავილი

აპარატურის სიმარტივე და დიდმა ეკონომიურმა ეფექტმა განაპირობებს იონიტების გამოყენება სახალხო მეურნეობის ისეთ დარგშიც, როგორცაა კვების მრეწველობა—კერძოდ მეღვინეობა (1).

ღვინომჟავას წარმოებაში იონიტების გამოყენება კირმჟავას მიღებით შემოიფარგლება (1,3); შემდგომში მისგან ღვინომჟავას მიღების ტექნოლოგია ძალზედ ხანგრძლივი და შრომატევადია, დიდია წარმოების დანაკარგი, არ ხერხდება პროცესთა ავტომატიზაცია და მექანიზაცია (4). ამის გამო დაბალი კონცენტრაციის მქონე ღვინომჟავას შემცველი ნედლეულის და მათ შორის კონიაკის ბარდის უტილიზაციას კონიაკის ქარხნებში იშვიათად მიმართავენ. ბარდა იღვრება და მასთან ერთად იკარგება ღვინომჟავაც.

თანამედროვე პირობებში განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა გამოუყენებელი ნედლეულის სრულფასოვან გამოყენებას, მისი გადამუშავების ტექნოლოგიური პირობების გამარტივებას, წარმოების დანაკარგების მინიმუმამდე დაყვანას, ავტომატიზაცია-მექანიზაციის კომპლექსურად გამოყენებასა და საბოლოო პროდუქტების სისუფთავის საკითხების გადაწყვეტას.

ჩვენ მიზნად დავისახეთ გამარტივებული ტექნოლოგიით იონმცვლელი პოლიმერების შემწეობით, კონიაკის ბარდიდან გამოგვეყო სუფთა ღვინომჟავა.

ბარდას სრული ანალიზის ჩატარების შემდეგ, გაუფერულებისა და გაწმენდის მიზნით, ნახევარი საათის განმავლობაში ვაცხელებდით გააქტივებულ ნახშირთან, 70°C ტემპერატურაზე (1 ლ ბარდაზე—20 გ ნახშირი) და ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრზე, შამპანურის ფილტრში.

ვინაიდან კონიაკის ბარდა ღვინომჟავას შეიცავს, როგორც თავისუფალი, ისე შებოჭილი მარილების სახითაც, ამიტომ მას წინასწარ ვამუშავებდით ძლიერმჟავური კატიონიტით—KY—2—მრე. კატიონიტის წყალბადურ ფორმაზე გატარებით ბარდაში შემავალი შებოჭილი ღვინომჟავა თავისუფლდება.

ბარდა, ღვინომჟავას გარდა, მცირე რაოდენობით სხვა ორგანულ მჟავებსაც შეიცავს, რომლებიც იონგაცვლით პროცესში ანალოგიურად იქცევიან და საბოლოოდ ღვინომჟავასთან ერთად კრისტალდებიან.

ღვინომჟავას გამოსაყოფად თანამგზავრი ორგანული მჟავებისაგან, კატიონირებულ ბარდას ვამუშავებდით  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ის ხსნარით, რითაც ვალწვედით ღვინო-



მეყვას სელექტიურად გამოლექვას კალციუმის ტარტრატის სახით. კალციუმის ტარტრატს, გარეცხვისა და გაფილტვრის შემდეგ, ვხსნიდით 1N  $H_2SO_4$ -ში.

ღვინომამრმეყვას შემცველ ხსნარს კონცენტრირების მიზნით ვატარებდით ძლიერფუძური ანიონიტის AB—17—8rc სვეტში, სადაც ანიონიტის პიდროქსილის ფორმაზე მიმდინარეობდა ღვინომეყვას სორბცია.

ანიონიტიდან ღვინომეყვას დესორბციას—ელუირებას ვაწარმოებდით მარილ-მეყავით.

ელუატს ვაორთქლებდით შემცირებული წნევის ქვეშ, აზოტის არეში. ხოლო მიღებულ ბლანტ სითხეს ვაშრობდით ვაკუუმსაშრობ კარადაში  $50^{\circ}C$  ტემპერატურაზე.

გამოყოფილი ღვინომეყავა—თეთრი ფერის გამჭვირვალე, წყალში კარგად ხსნადი კრისტალებია—ღნ. ტ.  $170^{\circ}$  სრულიად აკმაყოფილებს სახელმწიფო სტანდარტის მოთხოვნებს. ღვინომეყვას გამოსავალი აღებული ნედლეულის მიხედვით 85%-ს შეადგენს.

ანიონიტის რეგენერაციას ვახდენდით 5% ნატრიუმის ტუტით, ხოლო კატიონიტისას—1N გოგირდმეყავით.

შესწავლილ იქნა სამამულო წარმოების პოლიმერიზაციული და პოლიკონდენსაციური ტიპის სხვადასხვა კატიონიტი და ანიონიტი ღვინომეყვას წარმოებაში მათი გამოყენების თვალსაზრისით. იონიტების სამუშაო ფორმაში გადაყვანას და მათი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების დადგენას ვახდენდით მოსკოვის პლასტმასების სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის მიერ მოწოდებული სტანდარტული მეთოდებით (5). ამ მიზნით შესწავლილი იონიტების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია № 1 ცხრილში.

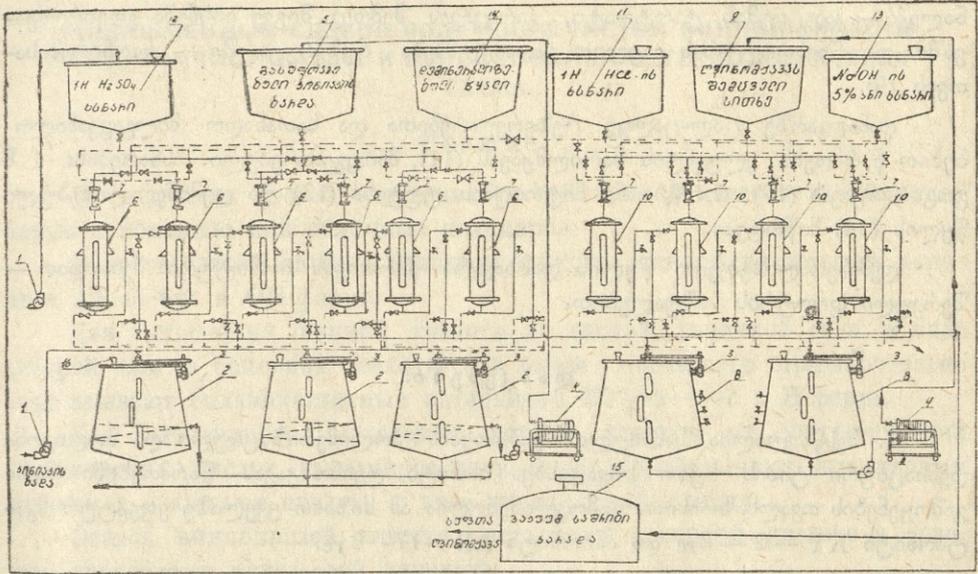
ცხრილი № 1

კატიონიტი	ფორმა	ფრაქცია მმ	სინესტე %	COE მგ.მკვ/გ	ხვედრითი მოცულობა მლ/გ
KY-1	H	0.5—1.0	54.7	4.1	2.7
KY-2-8 rc	H	„—„	51.4	4.5	2.6
KB-4	H	„—„	52.3	9.1	2.0
AB-17-8rc	OH	„—„	45.5	4.3	1.8
ЭДЭ-10	OH	„—„	53.2	9.3	3.4

ბარდაში ღვინომეყვას შემცველობის მიხედვით კერძო შემთხვევაში იონიტების რაოდენობა მათი სორბციული უნარის გათვალისწინებით, თეორიულად იყო გაანგარიშებული. ექსპერიმენტის შედეგების ზუსტი დამთხვევა თეორიულთან, იონიტების წარმადობის განსაზღვრის საშუალებას ვვაძლევდა. იონგაცვლითი პროცესი ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე, დინამიურ პირობებში — ლაბორატორიულ სვეტებში. ანალოგიური შედეგები იყო მიღებული, ექსპერიმენტული დანადგარის გამოცდის დროს. ამის საფუძველზე ჩვენ მიერ მოწოდებულ იქნა კონიაკის ბარდიდან იონიტური მეთოდით სუფთა ღვინომეყვას გამოყოფის ტექნოლოგიური სქემა. ნახ. 1.

ამერიკის ბაილდეს-იონიური ვითორით-სოფთა ლინიომაჰასა გამოყოფის  
 ჰინსტიკილური დანადგარი

ეროვნული  
 ბიბლიოთეკა



დანადგარი შედგება ორი ბლოკისაგან — კატიონიტური 6 და ანიონიტური 10 სვეტისაგან. წარმოების უწყვეტობის უზრუნველსაყოფად კატიონიტურ ბლოკში დამონტაჟებულია ექვსი სვეტი, ხოლო ანიონიტურში — ოთხი. მათი ნებისმიერი მიმდევრობით ჩართვა შესაძლებელია პროცესის შეუწყვეტლივ.

იონიტური სვეტები წარმოადგენენ უქანგავი ფოლადის ცილინდრებს, რომლებსაც ვიზუალური დაკვირვებისათვის ჩასმული აქვთ სათვალთვალო სარკმელი, ხოლო ძირა ნაწილში, ფსკერთან ახლოს დაგებულია წმინდა ბადე მინის ქსოვილით. სვეტის სიგრძეა — 120 სმ, დიამეტრი — 25 სმ, ტევადობა — 50 კგ. (გაჯირჯვებული იონიტი). ყველა სვეტზე დამაგრებულია როტომეტრი 7 — სითხის რეგულირებისათვის და სპაერო — იონიტების ასაჩეჩად.

ბარდის გაუფერულება წარმოებს უქანგაბადო ფოლადის სადეკანტაციო აუზში — კოდში 2, რომლის ტევადობა 100 დალია. კოდის კედლებში ერთმანეთის მიმდევრობით მოთავსებულია სამი სათვალთვალო სარკმელი და სადეკანტაციო ონკანი. დეკანტატორში ბარდა ისხმება ტუმბოს (1) შემწვობით, ნახშირი იყრება სახურავზე არსებული ბუნკერის (16) საშუალებით, მორევა ხდება მექანიკურად — ელექტრო სარეველათი (3), გათბობა წარმოებს კლაკნილა მილებში ორთქლის გატარებით, ხოლო ტემპერატურის რეგულირება — ორთქლის შემშვები ონკანით. დამუშავებული ბარდა დეკანტაციის შემდეგ იფილტრება ფილტრწიხვში (4) და გასუფთავებული გადაიტუმბება რეზერვუარში — კატიონირებისათვის (5). ბარდის დეკანტაციის შემდეგ კოდის დაცლა წარმოებს ქვედა მილის საშუალებით. ტექნოლოგიური ციკლის უწყვეტად ჩატარებისათვის, ხაზში დამონტაჟებულია სამი სადეკანტაციო აუზი.

ასეთსავე სადეკანტაციო აუზში ხდება კატიონირებული ბარდიდან ღვინომეყვას გამოლეკვა. აუზში ისხმება კატიონირებული ბარდა და ემატება  $Ca(OH)_2$ -ის



სხნარი. მორევა აქაც მექანიზირებულია. სრული დაღეკვა მოწმდება მონიტორინგით, ონკანების საშუალებით. იმავე ონკანებით წარმოებს დეკანტაციაც. მიღებული ნალექი — კალციუმის ტარტრატი, გარეცხვის შემდეგ შიგვე იხსნება გოგირდმჟავაში და წნეხფილტრის გავლით გადაიტუმბება რეზერვუარში — ანიონრებისათვის (9).

დანადგარზე ცალ-ცალკე რეზერვუარებითა და სათანადო მილგაყვანილობებით წარმოებს ელუენტის მარილმჟავას (11), მარეგენირებელი სხნარების: 1 ნ გოგირდმჟავას (12), 0,5%-იანი ნატრიუმის ტუტისა (13) და დემინერალიზებული წყლის (14) მიწოდება.

დემინერალიზებული წყლის დამზადება წარმოებს იონიტური მეთოდით — შერეული ფილტრის საშუალებით.

### დასკვნები:

1. შესწავლილია სამამულო წარმოების პოლიმერიზაციული და პოლიკონდენსაციური ტიპის ხუთი სხვადასხვა იონიტი ღვინომჟავას წარმოებაში მათი გამოყენების თვალსაზრისით. გამოვლინებულია ამ მიზნით ყველაზე ეფექტური კატიონიტი  $KY-2-M_{re}$  და ანიონიტი  $AB-17-M_{re}$ .
2. დადგენილია კონიაკის ნახადი ბარდის გაწმენდისა და გაუფერულების ოპტიმალური პირობები, გააქტივებულ ნახშირთან მათი დამუშავების გზით.
3. მოწოდებულია კონიაკის ბარდიდან ღვინომჟავას გამოყოფის მეთოდი და ეკონომიურად ხელსაყრელი, გამარტივებული ტექნოლოგიური სქემა.
4. ღვინომარმჟავას წარმოებაში ჩართულია დამატებითი ნედლეული კონიაკის ბარდის სახით, რომლის უტილიზაცია თითქმის არ წარმოებდა საბოლოო პროდუქტის მაღალი თვითღირებულების გამო.
5. მიღებულია ღვინომჟავა, რომელიც თავისი ქიმიური შემადგენლობით საესვებით აკმაყოფილებს სახელმწიფო სტანდარტით წაყენებულ ყველა მოთხოვნას.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრა

ლიტერატურა

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пешков, С. В. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, М, 1960.
2. მ. ზაუტაშვილი, ღვინომჟავას ტექნოლოგიაში იონმცვლელი პოლიმერების გამოყენებისათვის, თბილისი, 1964.
3. В. В. Андреев, Науч.-техн. конф. по теории и практике использования ионитовых смол в промышленности, Воронеж, 1960.
4. ზ. ჩხეიძე, კირმჟავას დამზადება ღვინოების ნარჩენებისაგან, თბილისი, 1958.
5. ა. ლაშხი, ყურძნის პროდუქტების ანალიზი, «ტექნიკა და შრომა», 1961.
6. Стандартные методы испытания ионитов, НИИПМ, 1957.

А. И. НОГАЙДЕЛИ, З. С. ТАБИДЗЕ, Г. Д. КАХНИАШВИЛИ

УДК 662.63.01  
662.63.01.033**ИОНООБМЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ВИННОЙ КИСЛОТЫ  
ИЗ КОНЬЯЧНОЙ БАРДЫ И ПРИНЦИПАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ  
СХЕМА****Резюме**

Предлагается способ выделения чистой винной кислоты из коньячной барды с помощью ионообменных полимеров.

В основу этого способа положена сорбция винной кислоты на анионите АВ-17-8чс в ОН-форме.

Для вытеснения винной кислоты из кислой калиевой соли, в виде которой она в основном находится в барде, последнюю предварительно обрабатывают сильнокислотным катионитом КУ—2—8чс в Н-форме.

Для селективного выделения винной кислоты от сопутствующих органических кислот катионированную барду обрабатывают известковым молоком и осаждают кислоту в виде виннокислой извести.

Осадок виннокислой извести растворяют в серной кислоте и раствор пропускают через слой анионита.

Винную кислоту десорбируют, промывая анионит раствором соляной кислоты и элюат направляют на сушку.

Отработанный катионит регенерируют раствором серной кислоты, анионит—раствором едкого натра. Ионообменный процесс проводят в динамических условиях при комнатной температуре. Выход винной кислоты 86%.

Предложена принципиальная технологическая схема ионообменной установки для извлечения чистой винной кислоты из коньячной барды.

A. NOGAIDELI, Z. TABIDZE, G. KAKHNIASHVILI

**PURE TARTARIC ACID FROM COGNAC VINASSE BY THE ION-EXCHANGE  
METHOD AND ITS MODEL TECHNOLOGICAL DESIGN****Summary**

A method of extracting pure tartaric acid from cognac vinasse by ion-exchanged polymers is suggested.

The given method is based on the sorption of tartaric acid on anionite AB—17—8 hr in OH—form.

Tartaric acid is desorped by washing the anionite with sulfuric acid solution and the eluate is allowed to dry.

A model technological design of an ion-exchange device for the extraction of pure tartaric acid from cognac vinasse is proposed.

## მაკროფორებიანი იონიტების სინთეზი და ბიოლოგიურად სუფთა, აპროგენული წყლის მიღება მათი უმჯობესებით

ა. ნოლაიძელი, ზ. ტაბიძე, ჯ. ხასიძე

სტერილური, ბიოლოგიურად სუფთა წყალი დიდ გამოყენებას პოულობს მედიცინაში და ფარმაცევტული მიზნებისათვის. ბიოლოგიურად სუფთა დემინერალიზებული წყალი არ უნდა შეიცავდეს მიკროორგანიზმებს და მათ მიერ გამოწვეულ მეტაბოლური ნივთიერებებს.

ჩვეულებრივი სტანდარტული იონიტებით დემინერალიზებული წყალი ბიოლოგიურად არ არის სუფთა, რითაც შეზღუდულია მისი გამოყენება ფარმაცევტული მიზნებისათვის. უფრო მეტიც, ხშირად თვით იონიტები ხდებიან წყლის აპროგენული ნივთიერებებით გაჭუჭყიანების წყარო.

კოლოიდური ნაწილაკებიდან, რომლებიც შეიძლება იყოს დემინერალიზებულ წყალში, ყველაზე საშიშ აპროგენებს საქარიდები წარმოადგენენ. საქარიდები წყალში მიკროორგანიზმების საშუალებით ჩნდებიან. პოლისაქარიდების კვლევის ინტრავენური შემხაპუნების დროს იწვევს მძაფრ ბიოლოგიურ რეაქციას — შემცივნებას მთელ ორგანიზმში, ხოლო ანთებით პროცესს ინექციის ადგილას.

წყალში მიკროორგანიზმების არსებობა, გარდა იმისა, რომ ხელს უწყობს აპროგენების წარმოქმნას, აჩქარებს აგრეთვე ხსნარის დაძველებას. პოლიამიდთა კვლევის დროს წყალში ჩნდება ანიონიტების უმნიშვნელო დაზიანების შემთხვევაში — იწვევს ხსნარის აქაფებას.

ჩვენ მიზნად დავისახეთ ბიოლოგიურად სუფთა და აპროგენული წყლის მისაღებად გამოგვეყენებინა მაკროფორებიანი იონიტული პოლიმერები, რომლებიც ხასიათდებიან დიდი ფორიანობით, საუკეთესო მექანიკური და კინეტიკური თვისებებით.

მაკროფორებიანი იონიტების სხვადასხვა ნიმუში ჩვენ მიერ სინთეზირებული იყო მაკროფორებიანი სტიროლ-დივინილბენზოლის თანაპოლიმერის ქიმიურ-ანალიზური გარდაქმნის გზით. სულფირებით — კატიონიტი, ხოლო ქლორმეთილირებითა და შემდგომი ამინირებით — ანიონიტი (1).

მაკროფორებიანი სტიროლ-დივინილბენზოლის თანაპოლიმერიზაცია ჩავატარეთ არაპოლიმერიზებადი ინესტული ნივთიერების ნ-ჰეპტანის თანდასწრებით. მესამე კომპონენტი არ მონაწილეობს თანაპოლიმერიზაციის პროცესში — მასში მხოლოდ იხსნება საწყისი მონომერები და ჯირჯვდება წარმოქმნილი პოლიმერი (2).

სტიროლისა და დივინილბენზოლის თანაპოლიმერიზაცია ჩავატარეთ სუსპენზიური მეთოდით (დისპერსიული არე — წყალი, ინიტიატორი — ბენზოლის ზეჟანგი, სტაბილიზატორი — 1% სახამებლის ხსნარი), სხვადასხვა რაოდენობა ნ-ჰეპტანის



თანდასწრებით. ნ-ჰეპტანი, რომელიც პოლიმერიზაციის პროცესში მთელს გარეგნულ მასაში ქმნის ხსნად ნივთიერებათა ქსელს, თანაპოლიმერიზაციის დამთავრების შემდეგ მზა პროდუქტიდან გამოგვყავდა გრანულების გადახურებული წყლის ორთქლით დამუშავების გზით.

ამრიგად, ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა სტიროლ-დივინილბენზოლის მაკროფორებიანი თანაპოლიმერის ხუთი სხვადასხვა ნიმუში: 20/40, 30/40, 15/50, 20/60, 30/60 (მრიცხველი—დივინილბენზოლის, ხოლო მნიშვნელი ნ-ჰეპტანის %-ული რაოდენობაა).

ფორმების სიდიდის გამო თანაპოლიმერში რეაგენტებს დიფუზია ძალზე გადავილებულია, ამიტომ მათი ქიმიურ-ანალიტიკური გარდაქმნა მიმდინარეობს დიქლორეთანში გაჯირჯების გარეშე, რაც განპირობებს მათ ბაზაზე მიღებული იონიტების სისუფთავესა და ნაკლებად შეფერილობას.

მიკროფორებიან იონიტებს იგივე ქიმიური აგებულება გააჩნიათ, რაც შესაბამის სტანდარტულ იონიტებს. ხოლო გარეგნულად თეთრი ფერის, გამჭირვალე, მჭრალ მარცვლებს წარმოადგენენ.

ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა მაკროფორებიანი კატიონიტის KY—23 და ანიონიტ AB—17-ის ხუთ-ხუთი ნიმუში, რომლებიც ფუნქციონალური ჯგუფების გაწვრთნისა და სამუშაო ფორმაში გადაყვანის მიზნით თანმიმდევრულად დავამუშავეთ 1N NaOH და 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. კატიონიტის წვრთნას ვწყვეტით მყავათი, ხოლო ანიონიტისას—ტუტით დამუშავების შემდეგ. იონიტებს ვრეცხდით ბიდისტილიატით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ვსაზღვრავდით მათ ფიზიკურ-ქიმიურ მახასიათებლებს (3).

ფორმების ზომა დადგენილ იქნა დიდი ორგანული იონის Stx<sup>8+</sup>-ის სორბციის გზით. თუ ჩვეულებრივ სტანდარტულ იონიტებში 15% დივინილბენზოლის შემცველ კატიონიტებზე არ მიმდინარეობს Stx<sup>3+</sup>-ის სორბცია და მყარდება ცრუწონასწორული მდგომარეობა (4), მაკროფორებიან იონიტებში დივინილბენზოლის რიცხვის გაზრდით ცრუწონასწორული მდგომარეობა თანდათან გადადის ჭეშმარიტში.

განსაზღვრული იქნა აგრეთვე მაკროფორებიანი იონიტების სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები; შედეგები მოცემულია № 1 და № 2 ცხრილებში.

ცხრილი № 1

KY—23, H-ფორმის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ცხრილი № 2

მაკროფორებიან AB—17 OH-ფორმის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

შემადგენლობა	COE მგ. კვვ/გ	ხვედრითი მოცულობა მლ/გ
20/40	4.1	2.0
30/40	4.5	1.8
15/60	4.7	3.5
20/60	4.5	2.7
30/60	5.0	1.9

შემადგენლობა	COE მგ. კვვ/გ	ხვედრითი მოცულობა მლ/გ
20/40	4.0	2.1
30/40	4.3	1.5
15/60	4.2	3.2
20/60	4.5	2.5
30/60	4.7	1.5

ჩვეულებრივ სტანდარტულ იონიტებზე არ ხერხდება დიდი ზომის კოლოიდური ნაწილაკების სორბცია, რადგან იონიტების ფორმების ზომა მხოლოდ მკერავი აგენტის რიცხვის შემცირებით იზრდება, რაც თავის მხრივ იწვევს მექანიკური სიმტკიცის შესუსტებას და იონიტის მატრიცის რღვევას.

მაკროფორებიანი იონიტების უპირატესობა სტანდარტულ იონიტებთან შედარებით კი იმაში მდგომარეობს, რომ მეკრავ აგენტთა რიცხვის გაზრდით იზრდება ფორების ზომა, რაც საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნეს ბევრად უფრო მეკრივად შეკერილი და მექანიკურად მტკიცე იონიტები. მაკროფორებიანი იონიტების მექანიკური სიმტკიცე იმითაცაა გაპირობებული, რომ სორბცია-დესორბცია ხორციელდება არა თანაპოლიმერის მატრიცის შეკუმშვა-გაფართოების გზით, არამედ იმ შინაგანი არხების არსებობის საშუალებით, რომლებიც სინთეზის პროცესში ეჭირა გამხსნელს—ნ-ჰებტანს. ფორების ზომის სიდიდის გამო მაკროფორებიანი იონიტებში ძალზედ გადავილებულია დიდი ორგანული იონებისა და კოლოიდური ზომის ნაწილაკების სორბცია. ამავე მიზეზით სრულად მიმდინარეობს რეგენერაცია და ადვილია მათი გარეცხვა.

მაკროფორებიანი იონიტებით წყლის დემინერალიზაციას ვახდენდით ლაბორატორიულ სვეტებში შერეული ფილტრის შემწვობით—თანმიმდევრულად ჯერ კატიონიტურ, შემდეგ ანიონიტურ ფილტრში გატარების გზით.

მაკროფორებიანი იონიტებით მიღებული დემინერალიზებული წყლის აპიროგენობა შემოწმდა ბიოლოგიური გზით. ამ მიზნით საკვლევ წყალში გახსნილი სუფრის მარილი შეყვანილი იქნა საცდელ ცხოველში ინტრავენური ინექციის სახით. არცერთ შემთხვევაში ტემპერატურის აწევა არ ყოფილა შემჩნეული, რაც იმას ადასტურებს, რომ მაკროფორებიანი იონიტებით დემინერალიზებული წყალი არის ბიოლოგიურად სუფთა და აპიროგენული.

### დასკვნები:

1. სინთეზირებული მაკროფორებიანი სტიროლ-დივინილბენზოლის თანაპოლიმერის ხუთი ნიმუში: 20/40, 30/40, 15/60, 20/60, 30/60. ჩატარებულია მათი ქიმიურ-ანალიტიკური გარდაქმნა და მიღებულია: სულფირებით—მაკროფორებიანი კატიონიტი K<sub>Y</sub>-23, ხოლო ქლორმეთილირებითა და შემდგომი ამინირებით—ანიონტონი AB-17. შესწავლილია მაკროფორებიანი იონიტების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

2. დადგინდია, რომ მაკროფორებიანი იონიტებით დემინერალიზებული წყალი არის ბიოლოგიურად სუფთა და აპიროგენული.

მალაზოლოგეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრა

### ლიტერატურა

1. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук. Тез. докл. совещ. по хроматографии. Изд. АН СССР, 1958.
2. И. Саидя, Я. Молинский, К. Душек. Пластические массы, 12. 1963.
3. Стандартные методы испытания ионитов. НИИПМ. 1957.
4. З. С. Табидзе, Л. Ф. Яхонтова, Б. Н. Брунс, М. С. Салдадзе. Ионообменная технология, М., 1965.



А. И. НОГАЙДЕЛИ, З. С. ТАБИДЗЕ, Дж. С. ХАСИЕВА

## СИНТЕЗ МАКРОПОРИСТЫХ ИОНИТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ, АПИРОГЕННОЙ ВОДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

### Резюме

Макропористые иониты получались на основе макропористых сополимеров стирола с дивинилбензолом, сульфированием — сильнокислотный макропористый катионит, а хлорметилированием и последующим аминированием — сильноосновной макропористый анионит.

Синтез макропористых сополимеров стирола с дивинилбензолом проводился в присутствии третьего компонента — н-гептана, который не участвует в реакции. После окончания сополимеризации разбавитель, находящийся в набухшем сополимере, удалялся перегонкой с водяным паром. После этого в сополимере остаются поры достаточно больших размеров, которые при синтезе можно регулировать, изменяя количество растворителя.

Меняя количество сшивающего агента — дивинилбензола и разбавителя — н-гептана, получены пять образцов макропористых ионитов.

Изучены пористость и другие физико-химические показатели макропористых ионитов. От обычных смол макропористые иониты отличаются большой пористостью и гораздо большей механической прочностью.

Получена биологически чистая и апиrogenная вода с помощью макропористых смол методом смешанного слоя. Апиrogenность воды установлена биологическим путем.

A. NOGAIDELI, Z. TABIDZE, J. KHASIEVA

### ON THE SYNTHESIS OF MACROPOROUS IONITES AND THE FORMATION OF BIOLOGICALLY PURE APYROGENIC WATER ON THEIR BASIS

#### Summary

Macroporous ionites have been obtained on the basis of macroporous copolymers of styrene with divinylbenzole, macroporous cationites by sulfonation, and strong basic macroporous anionites by chloromethylation.

Porosity and other physicochemical characteristics of macroporous ionites have been studied.

Biologically pure apyrogenic water has been obtained by using macroporous resins. Apyrogenicity of water has been determined biologically.

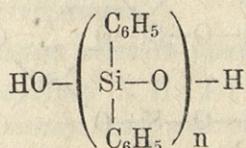
## О РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ Si—H и Si—OH ГРУППАМИ

А. И. НОГАЙДЕЛИ, Р. Ш. ТКЕШЕЛАШВИЛИ,  
Л. И. НАКАИДЗЕ, О. В. МУКБАНИАНИ

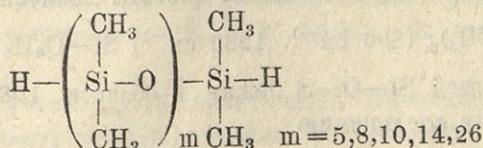
Ранее сообщалось о реакции каталитической дегидроконденсации различных органосилоксанов с концевыми Si—H и Si—OH группами [1, 2, 3].

В настоящей работе изучена реакция каталитической дегидроконденсации  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполидифенилсилоксанов с полидиметилсилоксановыми олигомерами с концевыми Si—H группами с целью синтеза блоксополимеров.

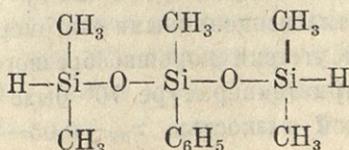
$\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполидифенилсилоксаны были синтезированы методом щелочного гидролиза соответствующих  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорополидифенилсилоксанов. Были выделены олигомеры со степенью полимеризации  $n=2, 3$ .



Для получения олигомеров с концевыми Si—H группами нами была применена реакция обменного разложения динатриевых солей диметилсилоксанов с диметилхлорсиланом. В результате которых получены олигомеры:



В качестве исходного продукта был использован также 1,5-дигидро-1,1,3,5,5-пентаметил-3-фенилтрисилоксан:

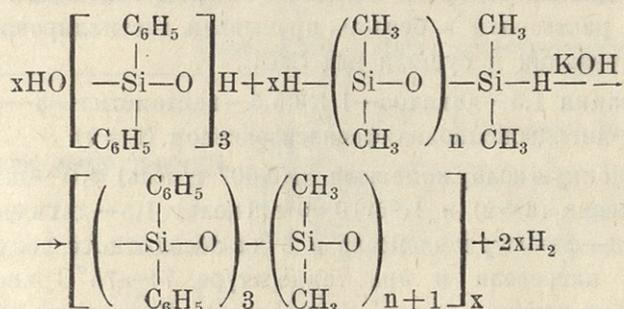




реакции образуются полимеры линейной структуры, а наряду с ними и циклические соединения.

Для получения линейных блоксополимеров была проведена реакция дегидроконденсации  $\alpha, \omega$ -дигидроксибензилсилоксанов ( $n=2,3$ ) с диметилсилоксановыми олигомерами с концевыми Si—H группами со степенью полимеризации  $n=10$  и выше.

Опыты показали, что реакция каталитической дегидроконденсации вышеуказанных олигомеров при температуре  $70-80^\circ \text{C}$  в присутствии  $0,1\%$  KOH (от общего веса исходных компонентов) протекает с образованием преимущественно линейных блоксополимеров по схеме:



где  $n=10$  (полимер I); 14 (полимер II); 26 (полимер III)

Реакция каталитической дегидроконденсации при вышеуказанных условиях протекает в течение 3—4 часов. Количество выделившегося водорода соответствует теоретическому значению.

Выделены блоксополимеры с  $\eta_{\text{уг}}$  0,2—0,4, хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

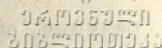
Свойства синтезированных веществ приведены в таблице.

Исследование ИК-спектров I, II, III блоксополимера показывает частоты колебаний, соответствующие связям Si—CH<sub>3</sub>; Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и ярко выраженную полосу поглощения в области  $1090-1030 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую Si—O—Si связи в открытой цепи.

Интересно отметить, что при увеличении цепей  $\alpha, \omega$ -дигидрополидиметилсилоксановых олигомеров возрастает выход линейных блоксополимеров и уменьшается вероятность получения циклических продуктов, так, напр., выход I полимера составляет 60%, в то время как выход III полимера достигает 85%.

Термическая устойчивость полученных блоксополимеров изучалась методом термогравиметрического анализа. На рисунке приведены термогравиметрические кривые синтезированных блоксополимеров. Эти кривые показывают, что для блокполимеров I—III до  $400^\circ$  потеря в весе не наблюдается. Термостойкость полимеров возрастает при уменьшении степени полимеризации полидиметилсилоксанового олигомера. Так, например, для полимера III потеря веса при температуре  $500^\circ$  достигает 20%, в то время, как для полимера I потеря веса не превышает 10%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ


 0419357410  
 2022-0110133

Реакции каталитической дегидроконденсации проводили в двухгорлой колбе, снабженной трубкой для введения катализатора, обратным холодильником, соединенным с газометром (между газометром и обратным холодильником стояла ловушка, охлаждаемая смесью: ацетон, сухой лед и промывная склянка).

Реакционные продукты помещали в колбу, и нагревали на масляной бане до установления постоянной температуры, затем вносили катализатор, при этом выделялся водород, который собирали в газометре. После прекращения выделения водорода содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры, растворяли в бензоле, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили над  $\text{CaCl}_2$ .

Конденсация 1,5—дигидро—1,1,3,5,5—пентаметил—3—фенилтрисилоксана с  $\alpha, \omega$ —дигидроксиполидифенилсилоксаном ( $n=2$ ).

В реакционную колбу помещали 3г (0,007 г/моль)  $\alpha, \omega$ —дигидроксиполидифенилсилоксана ( $n=2$ ) и 1,95г (0,007 г (моль) 1,5—дигидро—1,1,3,5,5—пентаметил—3—фенилтрисилоксана и 5 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь нагревали и при температуре 74—75°C вносили 0,004 г КОН (0,01% от веса исходных компонентов). Выделение водорода прекратилось за 45 минут. Было собрано 300 мл водорода (90% от теор.). Двухкратной разгонкой реакционных продуктов выделили 3,22г (70% от теор.) циклический продукт 1,1,3,3,7—пентафенил—5,5,7,9,9—пентаметилциклопентасилоксана (соед. 1) с темп. кип. 270—275° (2мм);  $n_{\text{D}20}$  1,5483. Найдено: М 690; 695. %: С 62,00; 61,93; Н 6,2; 6,41; Si 22,31; 22,44;  $\text{Si}_5\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_5$ . Вычислено: М 681. %: С 61,72; Н 6,92; Si 22,09.

Конденсация 1,5—дигидро—1,1,3,5,5—пентаметил—3—фенилтрисилоксана с  $\alpha, \omega$ —дигидроксиполидифенилсилоксаном ( $n=3$ ).

В колбу помещали 2,6г (0,004 г/моль),  $\alpha, \omega$ —дигидроксиполидифенилсилоксана ( $n=3$ ) и 1,12 г (0,004г/моль) 1,5—дигидро—1,1,3,5,5—пентаметил—3—фенилтрисилоксана и 5 мл абсолютного толуола. Реакционные продукты нагревали и при температуре 74—75° С вносили 0,003 г КОН (0,01% от веса исходных продуктов). Выделение водорода прекращалось за 1 час 10 минут, было собрано 190 мл водорода (95 % от теор.). Двухкратной разгонкой реакционных продуктов выделили 2,5г, (60% от теор.) циклический продукт 1,1,3,3,5,5,9—пентафенил—7,7,9,II,II—пентаметилциклогексасилоксана (соед. 2) с темп. кип. 300—305° С (2мм)  $n_{\text{D}}$  1,5542 Найдено: М 890; 895; %: С 63,II; 63,22; Н 6,12; 6,07 Si 18,72 18,84;  $\text{Si}_6\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{O}_6$ . Вычислено: М 879. %: С 63,16. Н 5,73. Si 19,05.

Для получения кремнийорганических блоксополимеров были использованы следующие исходные продукты:  $\alpha, \omega$ -дигидроксиполидифенилсилоксан со степенью полимеризации  $n=3$  и диметилсилоксановые олигомеры с концевыми Si—H группами ( $n=6,9,11,15,27$ ).

Реакции каталитической дегидроконденсации проводили аналогично предыдущему опыту и в тех же условиях при температуре 70—75°. После



отгонки растворителя выделенные блоксополимеры пересаждали в абсолютном метиловом спирте и сушили до постоянного веса.

**ВЫВОДЫ**

1. С целью получения термостойких высокомолекулярных блоксополимеров с регулярным распределением разных блоков по цепи макромолекул нами изучалась реакция дегидроконденсации кремнийорганических олигомеров с концевыми Si—H и Si—OH группами.

2. Установлено, что применение в данной реакции полиорганосилоксанов с высокой степенью полимеризации способствует получению высокомолекулярных блоксополимеров и выход циклических продуктов уменьшается.

Кафедра химии высокомолекулярных соединений

Элементарное звено полимера	выход %	η 1%-ного р-ра в толуоле	Потеря в весе % 400°	Потеря в весе % 500°	Вычислено %			Найдено %		
					C	H	Si	C	H	Si
I $\left[ \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_3 - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{11} \right]_n$	60	0,2	—	6—7	49,29	6,84	27,82	48,51 49,01	7,1 7,56	28,1 28,4
II $\left[ \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_3 - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{15} \right]_n$	75	0,25	5—6	12—14	46,42	7,15	29,54	46,67 47,01	6,28 7,41	29,81 29,9
III $\left[ \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_3 - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{27} \right]_n$	85	0,4	7—8	20—22	41,64	7,46	32,07	42,01 42,09	7,98 7,81	32,9 32,61

**ЛИТЕРАТУРА**

1. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Л. И. Накаидзе. Изв. АН СССР 12, 1966
2. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Л. И. Накаидзе. Сообщ. АН ГССР, 48, 2 1967
3. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Л. И. Накаидзе, С. К. Джашиашвили. Сообщ. АН ГССР, 60, 13, 1970

ა. ნოდინელი, გ. ტყეშელაშვილი, ლ. ნაკაიძე, ო. მუხამანიანი

**Si—H და Si—OH ბოლო ჯგუფის შემცველი  
სილიციუმორგანული ოლიგომერების კატალიზური  
დეჰიდროკონდენსაციის კინეტიკა**

რეზიუმე

Si—H და Si—OH ბოლო ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების საფუძველზე კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის გზით სინთეზირე-

ბულია თერმომდგრადი სილიციუმორგანული ბლოკთანაპოლიმერები და დგენილია, რომ მაღალი პოლიმერიზაციის ხარისხის მქონე პოლიორგანოსილოქსანების გამოყენება ხელს უწყობს ბლოკთანაპოლიმერების მიღებას და ციკლური ნაერთების გამოსავალი შესაბამისად მცირდება.

A. NOGAIDELI, R. TKESHELASHVILI,  
L. NAKAIDZE, O. MUKBANIANI

THE REACTIONS OF CATALYZED DEHYDROCONDENSATIONS  
OF SILICOORGANIC OLYGOMERS WITH THE END Si—H AND Si—OH GROUP

Summary

Thermostable block-copolymers have been synthesized by catalyzed dehydrocondensation of the Si—H and Si—OH groups.

The use of polyorganosiloxanes of high polymerization degree has been found to facilitate the production of the block-copolymers, the yield of cyclic compounds decreasing correspondingly.



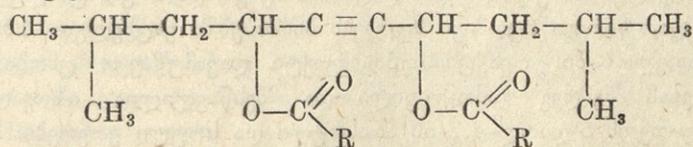
## 2,9-დიმეტილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ზოგირითი რთული მთარის სინთეზი და მათი გარდაქმნები

შ. მიქაძე, ნ. არაგაძე

აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლები რთული ეთერებიდან კარგადაა შესწავლილი ბუტინდიოლის სრული და არასრული ეთერები [1, 2, 3, 4]; მეორადი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების რთული ეთერები კი ჯერჯერობით ნაკლებადაა ცნობილი. ი. ზალკინდისა და ი. ბესსონოვას [5] მიერ პირველად იყო სინთეზირებული ჰექსინ-3-დიოლ-2,5-ის ძმარმჟავას სრული ეთერი. უფრო გვიან ი. ნაზაროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილია, რომ აღნიშნული ეთერი არსებობს ორი სტერეოიზომერის სახით [6]. რ. ლევინასა და მისი თანამშრომლების მიერ [7] სინთეზირებულია ოქტინ-4-დიოლ-3,6-ისა და დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ძმარმჟავას სრული ეთერები. სინთეზირებული და აღწერილია აგრეთვე არომატული რადიკალის შემცველი მეორადი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების დიფენილბუტინდიოლისა [8] და დიტოლილბუტინდიოლის [9] ძმარმჟავას სრული ეთერები. როგორც ლიტერატურული მიმოხილვიდან ჩანს, ჯერჯერობით შესწავლილია მეორადი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების მხოლოდ ძმარმჟავა ეთერები, რომლებსაც ავტორები დებულობდნენ გლიკოლებზე ძმარმჟავა ანჰიდრიდის მოქმედებით.

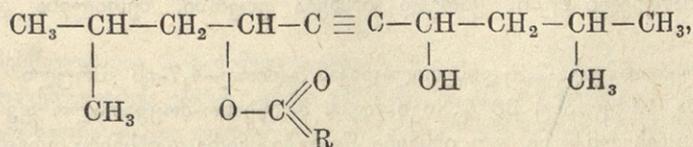
ჩვენ მიერ შესწავლილი იყო დეკინდიოლის ძმარმჟავასა და პროპინმჟავას ეთერების სინთეზისა და კატალიზური ჰიდრირების საკითხი [10].

წარმოდგენილ ნაშრომში აღწერილია იზოაგებულების მეორადი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლის-2,9-დიმეტილ-დეკინ 5-დიოლ-4,7-ის ზოგირითი რთული ეთერის სინთეზისა და გარდაქმნის საკითხი. ეთერები სინთეზირებული იყო გლიკოლზე უშუალოდ ერთფეხიანი კაბონმჟავების მოქმედებით პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას. რეაქციის სასურველი მიმართულებით წარმართვისათვის პირობების შექმნით სინთეზირებულია 2,9-დიმეტილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერები ზოგადი ფორმულით:



სადაც  $\text{R} = \text{n}-\text{C}_4\text{H}_9$ ; იზო- $\text{C}_4\text{H}_9$  და  $\text{n}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

გამოყოფილია და შესწავლილია აგრეთვე არასრული ეთერები ზოგადი ფორმულით:



სადაც  $\text{R} = \text{n}-\text{C}_4\text{H}_9$ ; იზო- $\text{C}_4\text{H}_9$  და  $\text{n}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

აგებულების დადგენის მიზნით ჩატარებულია 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ნ-ვალერიანმჟავასა და ნ-კაპრონმჟავას სრული ეთერების კატალიზური ჰიდრირება  $Pd/CaCO_3$ -ის თანაობისას და გამოყოფილია შესაბამისი ნაჯერი ეთერები.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ნ-ვალერიანმჟავას 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული და არასრული ეთერების სინთეზი

250 მლ-იან კოლბაში, რომელსაც გაკეთებული ჰქონდა მექანიკური სარკევი და უკუმიაცივარი, მოვათავსეთ 30 გ გლიკოლი (დუღ. ტემპ.  $138-140^{\circ}C$  3 მმ;  $d_4^{20}$  0,9283;  $n_D^{20}$  1.4660,77 გ ნ-ვალერიანმჟავა და 5 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. სარეაქციო ნარევი მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელეთ 8 საათის განმავლობაში (ზეთის აბაზანაზე)  $150-160^{\circ}$  ზე. მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ წყლით, გავანეიტრალეთ სოდით და გამოვწვლილეთ ეთერით. ეთერსნარი გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით, ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი პროდუქტი გამოვხადეთ შემცირებული წნევის ქვეშ. ფრაქციონირების შემდეგ გამოვყავით ნ-ვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერი. გამოსავლიანობა 19 გ ანუ 39%. იგი არის დამახასიათებელი სუნის მქონე ყვეთელი ფერის ძნელად მოძრავი სითხე. არ იხსნება წყალში. კარგად იხსნება ეთილის სპირტში, აცეტონში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში.

გამოყოფილ და შესწავლილ იქნა რეაქციის პროდუქტის მაღალი ფრაქცია, რომელიც აღმოჩნდა ნ-ვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი. გამოსავლიანობა 17 გ ანუ 28,8%. იგი მოყვითალო ფერის დამახასიათებელი სუნის მქონე სითხეა. კარგად იხსნება აცეტონში, მეთილისა და ეთილის სპირტში, არ იხსნება წყალში.

აღნიშნული ეთერების, აგრეთვე ქვემოთ აღწერილი ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები და ანალიზის შედეგები მოტანილია № 1 ცხრილში.

იზოვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული და არასრული ეთერების სინთეზი

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 17 გ გლიკოლი, 49 გ იზოვალერიანმჟავა (2-მეთილ ერბოს მჟავა) და 3 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. სარეაქციო ნარევი მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელეთ  $150-160^{\circ}$  ზე 8 საათის განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტი დავამუშავეთ ცნობილი წესით. ფრაქციონირების შემდეგ გამოყოფილი და შესწავლილია იზოვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული და სრული ეთერები.

იზოვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერის გამოსავლიანობაა 8,5 გ ანუ 35,1%. იგი არის მოყვითალო ფერის სქელი სითხე, აქვს დამახასიათებელი სუნი. კარგად იხსნება ეთერში, მეთილისა და ეთილის სპირტში.

იზოვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერის გამოსავლიანობა 12 გ ანუ 38%. იგი არის მომწვანო-მოყვითალო ფერის სითხე; აქვს დამახასიათებელი სუნი. არ იხსნება წყალში, კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში.

ნ-კაპრონმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული და არასრული ეთერების სინთეზი

ჩვეულებრივად მომზადებულ კოლბაში მოვათავსეთ 32 გ გლიკოლი, 115 გ ნ-კაპრონმჟავა (1:6), 5 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. მუდმივი მორევის პირობებში სარეაქციო ნარევი ვაცხელეთ  $150-160^{\circ}$ -ზე 8-საათის განმავლობაში.

მიღებული პროდუქტის ცნობილი წესით დამუშავების შემდეგ გამოყოფილი იქნა აღნიშნული გლიკოლის კაპრონმჟავას სრული და არასრული ეთერები.

ნ-კაპრონმჟავას-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერი (გამოსავლიანობა 16,4 გ ანუ 33,4 % გადაანგარიშებული გლიკოლზე) ყვითელი ფერის დამახასიათებელი სუნის მქონე სითხეა. იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. აცეტონში, ეთერში, მეთილისა და ეთილის სპირტში.

ნ-კაპრონმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი (გამოსავლიანობა 18,5 გ ანუ 28,4%) არის ღია ყვითელი ფერის სითხე. არ იხსნება წყალში. კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში.

კაპრონმჟავა -2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერის ჰიდრირება  
 $Pd/CaCO_3$ -ის თანაობისას

ავიღეთ 0,01 გ/მოლი ნივთიერება, 1 გ კატალიზატორი-  $Pd/CaCO_3$  და 50 მლ სპირტი. ჰიდრირება ვაწარმოეთ შესაბამის აპარატში. ნაჯერი ეთერის მიღებისათვის საჭირო რაოდენობის წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირება შეწყდა. მიღებული პროდუქტი გავფილტრეთ და გადავდენეთ სპირტი. დარჩენილი ჰიდრირების პროდუქტი გავხსენით უწყლო ეთერში და დავაყოვნეთ ნატრიუმის სულფატზე. ფრაქციონირების შემდეგ მივიღეთ კაპრონმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-2,5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი. იგი ადვილად მოძრავი მომწვანო-მოყვითალო ფერის სითხეა. დუღ. ტემპ.  $156-158^{\circ}C$  2 მმ.  $d_4^{20}$  0,9152;  $n_D^{20}$  1,4499;  $MR_D$  116,825;  $MR_D$  გამოთვლილი 116,340.

ნაპოვნი %: C 72,61; 72,03; H 11,00; 11,19.

გამოთვლილი %: C 72,36; H 11,56.

ნ-ვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერის ჰიდრირება  
 $Pd/CaCO_3$ -ის თანაობისას

ავიღეთ 0,01 გ/მოლი ნივთიერება, 1 გ კატალიზატორი  $Pd/CaCO_3$  და ეთილის სპირტი 50 მლ. ჰიდრირება ჩავატარეთ ნაჯერი ეთერის წარმოქმნამდე. პროდუქტის ცნობილი წესით დამუშავების შემდეგ გამოვყავით ნ-ვალერიანმჟავა-2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი. იგი ყვითელი ფერის ადვილად მოძრავი სითხეა. დუღ. ტემპ.  $152-154^{\circ}$  1 მმ  $d_4^{20}$  0,9148;  $n_D^{20}$  1,4618,  $MR_D$  111,00;  $MR_D$  გამოთვლილი 111,940.

ნაპოვნი %: C 71,50; 71,60; H 11,50; 11,52.

გამოთვლილი %: C 71,35; H 11,35.

### დასკვნები

1. შესწავლილია 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ზე ზოგიერთი ნორმალური და იზოაგებულების ერთფუძიანი კარბონმჟავების მოქმედება პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას და დადგენილია, რომ ერთდროულად მიიღება შესაბამისი სრული და არასრული ეთერები.

2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის რთული ეთერების ფიზიკური კონსტანტები და ანალიზის შედეგები

№ №	ნივთიერების დასახელება	დულ. ტემ. °C P მმ	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		ნაპოვნი %-ში			ფორმულა	გამოთვლილი %-ში		
					ნაპოვნი	გამოთვლილი	C	H	OH		C	H	OH
1	ნ-ვალერიანმჟავა 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერი	130—132 (1)	0,9298	1,4590	82,819	81,883	71,800 72,100	11,040 11,200	5,77	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72,34	10,68	6,07
2	იზოვალერიანმჟავა 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერი	140—142 (1)	0,9380	1,4520	81,547	81,883	72,10 72,35	10,66 10,72	5,51	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72,34	10,68	5,59
3	ნ-კაპრონმჟავას, 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის არასრული ეთერი	163—166 (2)	0,9285	1,4452	85,372	86,501	72,840 72,440	0,850 10,920	4,90	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	72,900	10,80	5,70
4	ნ-ვალერიანმჟავას 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი	162—163 (1)	0,9316	1,4514	105,863	195,102	72,180 71,920	10,650 10,580	—	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	72,13	10,38	—
5	იზოვალერიანმჟავა 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი	163—165 (1)	0,9255	1,4462	105,738	105,102	72,130 72,320	10,77 10,33	—	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	72,13	10,30	—
6	ნ-კაპრონმჟავას 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სრული ეთერი	172—175 (1)	0,9346	1,4550	114,372	114,338	72,880 73,100	10,830 10,860	—	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	73,10	10,06	—

2. პირველადა სინთეზირებული 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ნ-ვალერიანმეცხვას, იზოვალერიანმეცხვას და კაპრონმეცხვას სრული და არასრული ეთერები.

3. აგებულების დადგენის მიზნით ჩატარებულია 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ნ-ვალერიანმეცხვას და ნ-კაპრონმეცხვას სრული ეთერების კატალიზური პიდრირება Pd/CaCO<sub>3</sub>-ის თანაობისას. გამოყოფილია და პირველადა აღწერილი 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის ნ-ვალერიანმეცხვას და ნ-კაპრონმეცხვას არასრული ეთერები.

ანალიზური ქიმიის კათედრა

### ლიტერატურა

1. И. М. Гвердцители и Ш. Г. Микадзе. ЖОХ, 21, 1951.
2. Ш. Г. Микадзе, ЖОРХ, I, 1965.
3. Ш. Г. Микадзе. Тр. Тбил. Унив., 104, 1964.
4. Ш. Г. Микадзе, Тр. Тбил. Унив., 126, 1968.
5. И. С. Залькинди и С. Бессонова, ЖРХО, 53, 1921.
6. И. Н. Назаров и С. Г. Мацоян. ЖОХ, 27, 1957.
7. Е. Я. Левина, Вестн. МГУ, 5, 1956.
8. И. С. Залькинди, П. С. Батаев. ЖОХ, 17, 1947.
9. А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагნიдзе. ЖОХ, 11, 1941.
10. Ш. Г. Микадзе, Н. Г. Аревадзе. Тр. Тбил. Унив., А. 4. 1972.

Ш. Г. МИКАДЗЕ, Н. Г. АРЕВАДЗЕ

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 2,9-ДИМЕТИЛ-ДЕКИН-5-ДИОЛА-4,7 И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

### Резюме

Нами впервые изучено действие некоторых одноосновных карбоновых кислот на вторичный ацетиленовый  $\gamma$ -гликоль-2,9-диметил-декин-5-диол-4,7 в присутствии *p*-толуолсульфокислоты при температуре 150—160° и установлено, что одновременно получают соответствующие полные и неполные эфиры.

Впервые синтезированы и охарактеризованы полные и неполные эфиры 2,9-диметил-декин-5-диола-4,7 *n*-валериановой, изовалериановой, и *n*-капроновой кислот.

Проведено гидрирование полного эфира 2,9-диметил-декин-5-диола-4,7 *n*-валериановой и *n*-капроновой кислоты в присутствии катализатора Pd/CaCO<sub>3</sub>. Выделены и описаны соответствующие предельные эфиры.

SH. MIKADZE, N. AREVADZE

## SYNTHESIS AND CONVERSION OF ESTERS OF 2,9-DIMETHYL-DECYN-5-DIOL-4,7

### Summary

The reaction between some monocarboxylic acids and secondary acetylene  $\gamma$ -glycol-2,9-dimethyl-decyn-5-diol-4,7 in the presence of *p*-toluene-



16,9353790  
110110

sulphonic acid at 150—160° has been studied; it was established that in the course of this reaction respectively complete and incomplete esters are simultaneously formed.

Complete and incomplete esters of 2,9-dimethyl-decyn-5-diol-4,7 n-valeric, isovaleric and n-capronic acids have been prepared and described for the first time.

Hydrogenization of a complete ester of 2,9-dimethyl-decyn-5-diol-4,7 n-valeric, isovaleric and n-capronic acids has been carried out in the presence of the catalyst Pd/CaCO<sub>3</sub>. Corresponding saturated esters have been isolated and described.



## ГИДРИРОВАНИЕ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИЕНОВЫХ И АЛЛЕНОВЫХ МЕТОКСИФЕНОЛОВ

А. И. КАХНИАШВИЛИ, Д. Ш. ИОРАМАШВИЛИ

Ранее, при исследовании реакции взаимодействия триалкилсиланов и триалкилгерманов с винилацетиленовыми фенолами с защищенной гидроксильной группой, мы обнаружили, что в основном образуется  $\beta$ -изомер кремний- и германийорганических метоксифенолов. Наряду с  $\beta$ -изомером в сравнительно малом количестве образуются  $\alpha$ -аддукт и алленовый изомер [1]. Процентное содержание изомеров в продуктах реакций мы определили на основе сравнения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ПМР-спектрах [2].

Для определения степени неопределенности полученных диенов и алленов, а также для изучения реакций присоединения водорода к ним, мы исследовали реакции гидрирования продуктов гидросилилирования и гидрогермирования. Первые же исследования реакций гидрирования полученных аддуктов показали, что протекает неполное гидрирование. Во всех случаях поглощалась примерно половина молей водорода, нужного для полного гидрирования. Вероятно по присоединению одного моля водорода к диеновым и алленовым системам образующиеся этиленовые структуры не способны гидрироваться далее.

Мы исследовали разные катализаторы гидрирования, как Pd/CaCO<sub>3</sub>, никель Ренея, катализатор Адамса и коллоидный палладий. Однако замена катализатора не вызвала дальнейшего протекания реакций гидрирования.

Для исследования строения продуктов гидрирования мы провели ИК- и ПМР-спектральный анализ гидриров. В ИК-спектрах продуктов гидрирования отсутствует поглощение, соответствующее валентным C=N колебаниям терминальной -CH<sub>2</sub> группы в концевой винильной группе. Данная полоса поглощения имеется у исходных продуктов, а также у продуктов гидросилилирования и гидрогермирования в области 3090 — 3100 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектрах продуктов гидросилилирования и гидрогермирования присутствовали также полосы в области внеплоскостных деформационных колебаний C=N связей. Для винильной группы при 910 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса средней интенсивности, вызванная деформационными колебаниями связей C=N в группе =CH<sub>2</sub> и характерная для монозамещенных этиленов. Поглощение в этой же области при 990 см<sup>-1</sup>, равной интенсив-



ности, принадлежала внеплоскостным деформационным колебаниям связей в метинных группах  $-\text{CH}=\text{C}$  в структурах  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$   $\left\langle \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right.$   $\left. \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle$ ,  $-\overset{|}{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}-$ . В ИК-спектрах продуктов гидрирования полностью отсутствует поглощение частотой  $910 \text{ см}^{-1}$ , могущее принадлежать терминальной  $=\text{CH}_2$ , а интенсивность полосы при  $990 \text{ см}^{-1}$  уменьшается примерно вдвое.

Отсутствие полос, соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей терминальной  $=\text{CH}_2$  группы и уменьшение интенсивности полос, соответствующих внеплоскостным деформационным колебаниям атомов водорода метинных групп, позволяет нам однозначно заключить, что при гидрировании не сохраняется винильная группа.

Аналогичный результат дает анализ спектров ПМР продуктов гидрирования. В ПМР-спектре в области 1.6 м. д. появляется дублетный сигнал с константой спин-спинового взаимодействия 8.4 гц, характерный для метильной группы в структурном фрагменте  $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . В области поглощения непредельных фрагментов появляется квадруплет с равной константой спин-спинового взаимодействия с химическим сдвигом 5.70 м.д. С химическим сдвигом 2.40 м. д. выявляется сигнал, принадлежащий метиленовой группе в том же самом структурном фрагменте. Интегральные интенсивности сигналов от  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  относятся друг к другу как 3:2.

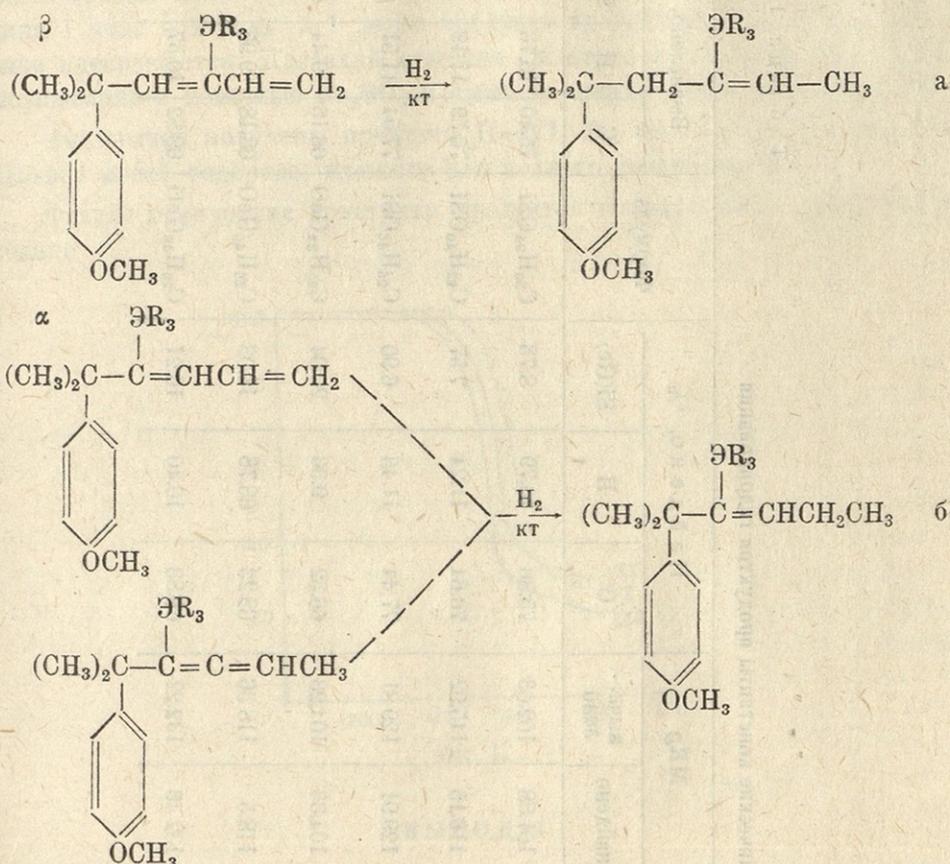
Как в ИК-, так и в ПМР-спектрах, другие группы молекул, не подвергшиеся изменению при гидрировании, сохраняют свои параметры. Рассмотрением ИК- и ПМР-спектров однозначно показано, что А-изомер  $\text{ЭR}_3$

$\text{RCH}=\overset{|}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$  гидрируется в 1,4-положении с образованием этиленового элементоорганического фенола.

В ИК-спектре нет полосы, соответствующей валентному колебанию  $\left\langle \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right.$   $\text{C}=\text{C}=\text{C}$   $\left. \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle$  алленовой системы, которая в исходных продуктах наблюдается при  $1940 \text{ см}^{-1}$ . При гидрировании алленового изомера могли образоваться два продукта со структурными фрагментами  $-\overset{|}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  и  $-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ . Те же самые продукты ожидалось при гидрировании  $\alpha$ -изомера.

В ПМР-спектре в области, где можно ожидать сигнала от метинной группы, соседней с двойной связью (2.8 м. д.), поглощения не наблюдается. Возможность образования изомера со структурным фрагментом  $-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$  при гидрировании алленового соединения и  $\alpha$ -изомера можно исключить. В обоих случаях, как при гидрировании алленового изомера, так и при гидрировании  $\alpha$ -изомера образуется только соединение

со структурой б. Как было сказано выше, продукт гидрирования 3-изомера имеет строение а.



Процентное содержание изомеров в продуктах гидрирования определено на основе сравнения интегральных интенсивностей сигналов.

В спектре ПМР замена диеновой или алленовой системы на этиленовую связь меняет внутренний сдвиг сигналов от протонов фенильного ядра. В спектрах гем-диметильная группа изомеров выявляется с разными химическими сдвигами, что дает возможность контролировать процентный состав продуктов.

При гидрировании продуктов гидросилилирования и гидрогермирования 5-п-метоксифенил-5-метил-1-гексен-3-ина получены продукты гидрирования: I Э=Si, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; II Э=Si R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; III Э=Si, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IV Э=Ge, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; V Э=Ge, R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; VI Э=Ge, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Физико-химические константы приведены в таблице 1. Кинетические кривые гидрирования приведены на рис. 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование продукта взаимодействия триэтилсилана с 5-п-гидроксифенил-5-метил-1-гексен-3-ином (получение продукта 1).

При гидрировании 1.58 г (0.005 г-моль) продукта гидросилилирования в 25 мл. абсолютного этилового спирта в присутствии 2.14 мл коллоидного

Таблица 1

## Выходы и физико-химические константы продуктов гидрирования

№ про- дукта	Выход, %	Изомерный состав		Т. кип. (Р в мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		изо- мер	%				найдено	вычис- лено	С	Н	Si(Ge)		С	Н	Si(Ge)
I	82	а б	65 35	150—151 (1)	0.9456	1.5168	101.88	102.03	75.36	10.79	8.73	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> OSi	75.40	10.76	8.82
II	80	а б	90 10	165—166 (2)	0.9270	1.5090	116.15	115.92	76.64	11.24	7.57	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> OSi	76.59	11.18	7.79
III	81	а б	90 10	176—175 (1.5)	0.9200	1.5055	129.91	129.81	77.44	11.43	6.90	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> OSi	77.54	11.51	6.97
IV	85	а б	80 20	145—148 (1)	1.0656	1.5245	104.33	104.23	66.32	9.36	20.04	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> GeO	66.16	9.44	20.00
V	81	а б	91 9	170—173 (1)	1.029	1.5140	118.5	118.36	63.23	68.78	18.03	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> GeO	68.18	9.95	17.92
VI	79	а б	95 5	185—187 (2)	1.0682	1.5090	132.46	132.22	69.83	10.40	16.21	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> GeO	69.82	10.37	16.23

палладия (2.14 мл-5 мг) поглощается 141 мл. водорода ( $18^\circ$  P=720 мм) вместо 260 мл., вычисленного для полного гидрирования. После присоединения 1 моля водорода к 1 молю продукта гидросилилирования гидрирование прекращается. Палладий отделяли фильтрованием. Фильтрат после высушивания с помощью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгонки спирта перегоняли в вакууме.

Аналогично получены продукты II—VI. Во всех случаях поглощается половина молей водорода, нужного для полного гидрирования.

Физико-химические константы продуктов гидрирования приведены в таблице 1.

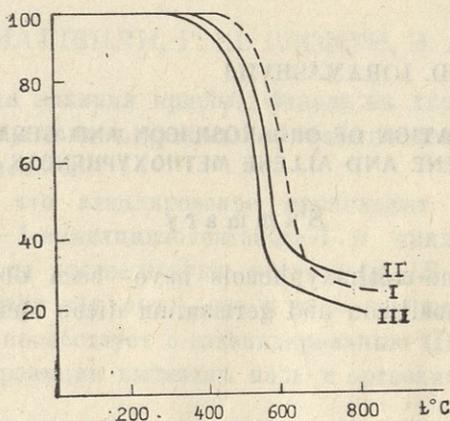


Рис. 1.

### ВЫВОДЫ

При гидрировании кремний- и германийорганический диеновых и алленовых метоксифенолов получены кремний- и германийорганические этиленовые метоксифенолы, в которых двойная связь находится в  $\alpha$ -положении к атому элементу. Из-за стерических препятствий, а также дефицита электронов при двойной связи вследствие  $d_{\pi}-p_{\pi}$  сопряжения дальнейшее гидрирование не протекает.

Тбилисский ордена Трудового Красного  
Знамени государственный университет  
Кафедра органической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кахниашвили, Д. Ш. Иорамашвили, ЖОХ, 7, 1970.
2. А. И. Кахниашвили, Д. Ш. Иорамашвили, Э. И. Федин, П. В. Петровский, И. Д. Рубин, Сообщ. АН ГССР, 54, 2, 1969.



ა. კახნიაშვილი, დ. იორამაშვილი

**სილიციუმ- და გერმანიუმორგანული დიენური და ალენური  
 მეთოქსიფენოლების ჰიდრირება**

რ ე ზ ი უ მ ე

სილიციუმისა და გერმანიუმის შემცველი დიენური და ალენური მეთოქსი-  
 ფენოლების ჰიდრირებით მიიღება ეთილენური მეთოქსიფენოლები, რომლებშიც  
 ორმაგი ბმა ელემენტის მიმართ  $\alpha$ -მდგომარეობაში იმყოფება სტერიული და ელექ-  
 ტრონული ფაქტორების გავლენით შემდგომი ჰიდრირება არ მიმდინარეობს.

A. KAKHNIASHVILI, D. IORAMASHVILI

**HYDROGENATION OF ORGANOSILICON AND GERMANIUM  
 DIENE AND ALLENE METHOXYPHENOLS**

## Summary

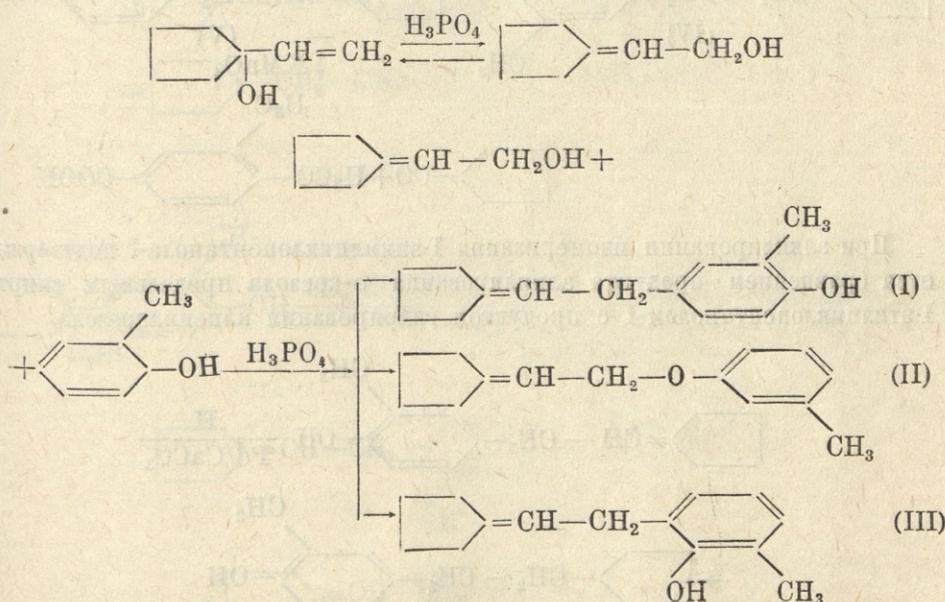
$\alpha$ -element-ethylene-methoxyphenols have been obtained by hydro-  
 genation of the organosilicon and germanium diene and allene methoxy-  
 phenols.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ О-КРЕЗОЛА I-ВИНИЛЦИКЛО- ПЕНТАНОЛОМ-I

А. И. КАХНИАШВИЛИ, Г. Ш. ГЛОНТИ, Э. А. МУМЛАДЗЕ

Для выяснения влияния природы фенола на характер алкилирования проведено алкилирование о-крезола I-винилциклопентанолом-I в присутствии фосфорной кислоты.

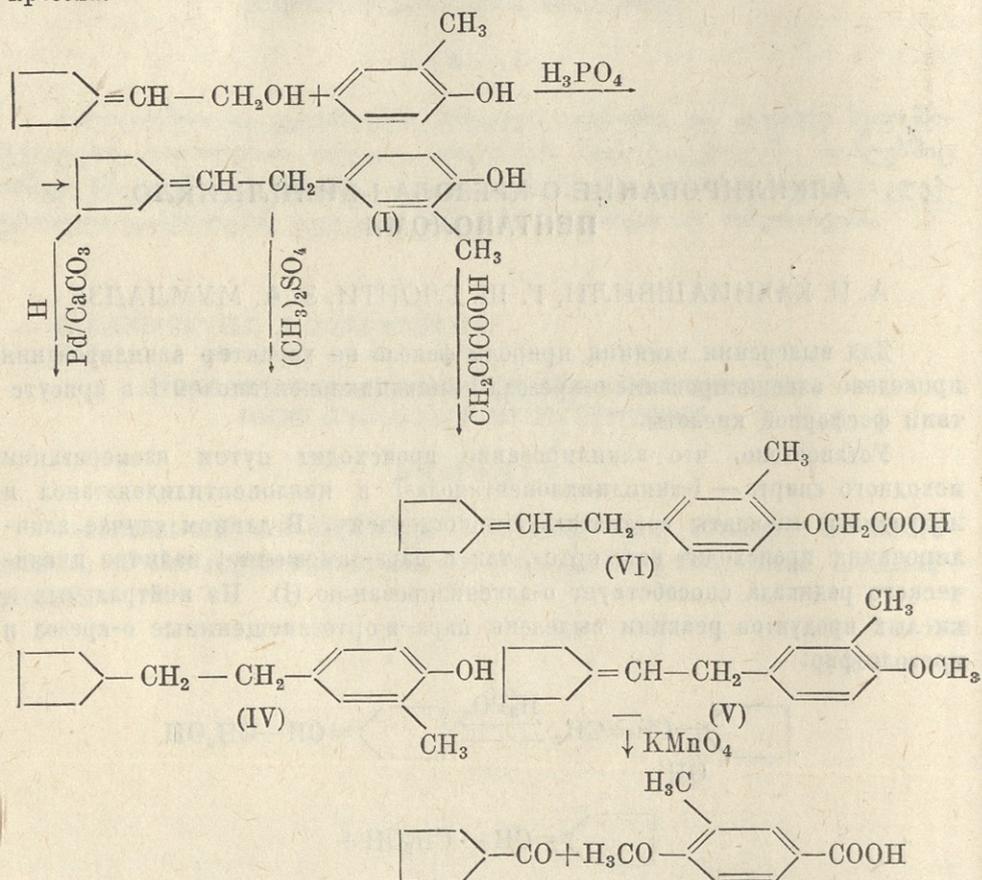
Установлено, что алкилирование происходит путем изомеризации исходного спирта — I-винилциклопентанола-I в циклопентилиденэтанол и полученные алкилаты соответствуют последнему. В данном случае алкилирования происходит как орто-, так и пара-замещение; наличие циклического радикала способствует о-алкилированию (I). Из нейтральных и кислых продуктов реакции выделены пара- и ортозамещенные о-крезол и крезолоэфир:



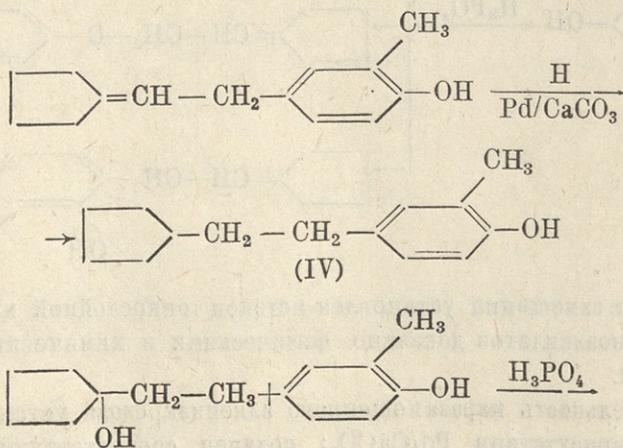
Порядок замещения установлен методом тонкослойной хроматографии. Строение моноалкилатов доказано физическими и химическими методами исследования.

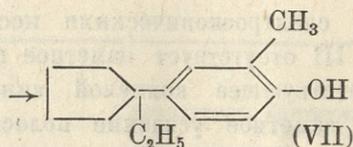
Непредельность паразамещенного алкилкрезола установлена гидрированием в присутствии Pd/CaCO<sub>3</sub>; получен соответствующий алкилкре-

зол. Место замещения алкенильного радикала и двойной связи в боковой цепи доказано окислением метилового эфира монозамещенного крезола.



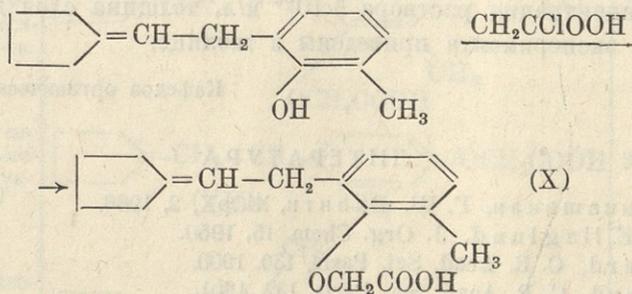
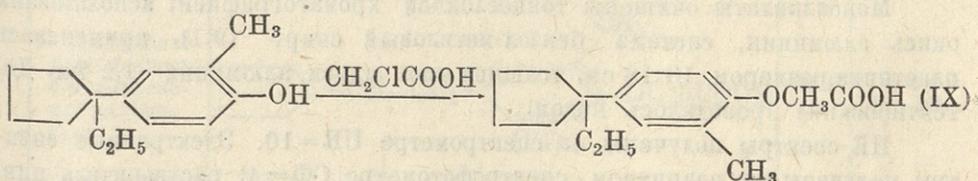
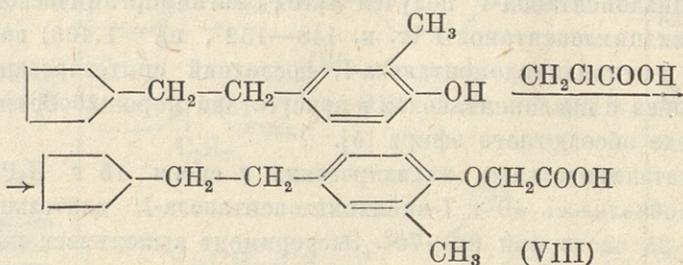
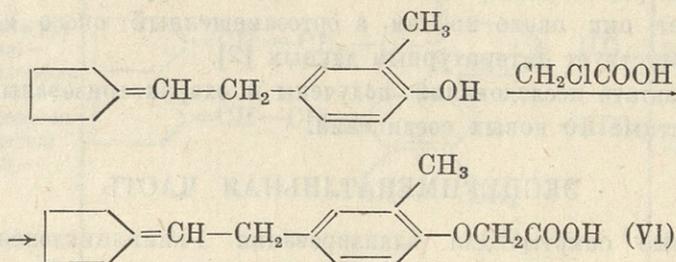
При алкилировании изомеризация I-винилциклопентанола-I подтверждается сравнением продукта алкилирования о-крезола предельным спиртом I-этилциклопентанолом-I с продуктом гидрирования алкенилкрезола.





Эти продукты не идентичны; они различаются своими физико-химическими константами и ИК-спектрами поглощения.

Как предельным спиртом, так и I-винилциклопентанолом-I алкилированный о-крезол и продукт его гидрирования конденсацией с монохлоруксусной кислотой образуют соответствующие крезоуксусные кислоты.



Эти кислоты также не идентичны, что еще раз подтверждает изомеризацию I-винилциклопентанола-I в реакции алкилирования о-крезола.



Этот факт подтверждается спектроскопическими исследованиями. В ИК-спектрах алкилатов I, II, III отсутствует заметное поглощение в области 3075—3095  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее концевой винильной группировке  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ . Наблюдается заметное усиление полосы около 3020  $\text{см}^{-1}$ , характерное для группировки  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ , что, по-видимому, свидетельствует об изомеризации I-винилциклопентанол-I в циклопентилиденэтанол. В ИК-спектрах I и III соединений проявляется полоса гидроксильной группы в области 3300—3600  $\text{см}^{-1}$ , а для II отсутствует поглощение валентного колебания гидроксильной группы, что говорит о наличии крезолоэфира в продуктах алкилирования.

УФ-спектры алкилатов отличаются друг от друга. Паразамещенный о-крезол дает пик около 280 нм, а ортозамещенный около 274 нм, что вполне соответствует литературным данным [2].

В результате исследований получены и охарактеризованы в литературе неизвестные 10 новых соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные спирты для алкилирования I-винилциклопентанола-I и I-этилциклопентанола-I.

I-этилциклопентанол-I получен путем магнийорганического синтеза [3, 4], I-винилциклопентанол-I (т. к. 148—152°,  $n_D^{20}=1.466$ ) получен гидрированием I-этилциклопентанола-I, последний синтезирован конденсацией ацетилена с циклопентанолом в присутствии порошкообразного едкого калия в среде абсолютного эфира [5].

Для каталитического алкилирования к смеси 15 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 25 г о-крезола добавлялось 40 г I-винилциклопентанола-I; длительность алкилирования—25 часов при 60—70°. Эксперимент выполнялся по известной методике [6].

Моноалкилаты очищены тонкослойной хроматографией; использована окись алюминия, система бензол-метилловый спирт (9:1), применялась пластинка размером 13x18 см, толщина слоя окиси алюминия—1,2 мм. Детектирование проводилось йодом.

ИК-спектры получены на спектрометре UR=10. Электронные спектры получены на кварцевом спектрофотометре СФ=4; растворитель циклогексан, концентрация раствора  $5 \cdot 10^{-6}$  м/л, толщина слоя D=10 мм.

Данные эксперимента приведены в таблице.

Кафедра органической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кахнишвили, Г. Ш. Глonti, ЖОрХ, 2, 1966.
2. H. Hart, E. Haglund, J. Org. Chem. 15, 1950.
3. M. Griniard, C. R. Acad. Sci. Paris, 130, 1900.
4. M. Griniard, C. R. Acad. Sci. Paris, 132, 1901.
5. Т. А. Фаворская. ЖОХ, 9, 1963 (2919).
6. А. И. Кахнишвили, Г. Ш. Глonti, Ш. И. Джидженшвили. Тр. Тбил. унив., 104, 1964.

№№	Название ВЕЩЕСТВА	Структурная формула	Выход, в %	С° Т. кип. (р. мм)
1	п-(2-циклопентилиденэтил)-о-крезол		53,47	142—143 (1)
2	(2-циклопентилиденэтил)-о-крезолэфир		20,21	112—113 (1)
3	о-(2-циклопентилиденэтил)-о-крезол		21,3	140—141 (1)
4	п-(2-циклопентилэтил)-о-крезол		62,78	128—130 (2)
5	п-(1-этилциклопентил)-о-крезол		27,36	т. пл. 104—105
6	п-(2-циклопентилиденэтил)-о-метилметоксibenзол		56,14	120—121 (2)
7	п-(2-циклопентилиденэтил)-о-метилфеноксисукусная к-та		38,76	т. пл. 98—99
8	о-(циклопентилиденэтил)-о-метилфеноксисукусная к-та		23,26	т. пл. 93—94
9	п-(2-циклопентилэтил)-о-метилфеноксисукусная к-та		31,25	т. пл. 90—91
10	п-(1-этилциклопентил)-о-метилфеноксисукусная к-та		62,50	т. пл. 87—88

$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %			Эмпирическая формула	Вычислено, %		
		найдено	вычислено	С	Н	ОН или ОСН <sub>3</sub>		С	Н	ОН или ОСН <sub>3</sub>
1,555	1,039	62,36	62,63	83,06	8,86	8,38	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	83,16	8,91	8,42
1,533	0,998	62,76	62,89	83,12	8,75	8,96	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	83,16	8,91	—
1,554	1,038	62,44	62,63	83,22	8,78	8,28	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	83,16	8,91	8,4
1,546	1,025	62,98	63,10	82,44	9,78	8,14	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	82,38	9,8	8,33
—	—	—	—	82,30	10,06	8,18	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	82,38	9,8	8,33
1,538	1,002	67,38	67,54	83,24	9,32	14,18	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	83,33	9,26	14,31
—	—	—	—	73,78	7,54	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	73,85	7,69	—
—	—	—	—	73,56	7,57	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	73,85	7,69	—
—	—	—	—	73,52	8,26	—	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	73,28	8,39	—
—	—	—	—	73,12	8,42	—	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	73,28	8,39	—

ა. კახნიაშვილი, ბ. ლლონტი, ე. მუმლაძე

## ო-კრეზოლის ალკილირება I-ვინილციკლოპენტანოლ-I-ით

რ ე ზ ი უ მ ე

ალკილირების რეაქციის მიმდინარეობაზე ფენოლში სხვადასხვა ჩანაცვლებების ბუნების გავლენის შესწავლის მიზნით ჩატარებულია I-ვინილციკლოპენტანოლ-I-ით ო-კრეზოლის ალკილირება.

დადგინდა, რომ ალკილირება I-ვინილციკლოპენტანოლ-I-ით წარიმართება აღნიშნული სპირტის იზომერიზაციით და მიღებული პროდუქტები შეესაბამება არა გამოსავალ, არამედ მის იზომერულ პირველად სპირტს. ო-კრეზოლის ალკილირების შედეგად გამოყოფილია როგორც პ-ჩანაცვლებული, ასევე ო-ჩანაცვლებული კრეზოლი და კრეზოლოეთერი. ციკლური რადიკალის თანამყოფობა სპირტში ხელს უწყობს ო-ალკილირებას. მიღებული ალკილატების აგებულება დადგენილია კვლევის ქიმიური და ფიზიკური მეთოდებით.

პ-ჩანაცვლებული ო-კრეზოლის ჰიდრირებით  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ -ის თანდასწრებით მიღებულია შესაბამისი ალკილკრეზოლი. ჰიდრირებული პროდუქტის შედარებით მაძარი I-ეთილციკლოპენტანოლ-I-ით ალკილირებულ ო-კრეზოლთან დასაბუთებულია ალკენილირების რეაქციაში I-ვინილციკლოპენტანოლ-I-ის იზომერიზაციის ფაქტი. პ-ჩანაცვლებული ო-ალკენილკრეზოლის აგებულება დადგენილია მისი მეთილის ეთერის დაქანგვით. ო- და პ-ჩანაცვლებული ო-კრეზოლის და უკანასკნელის ჰიდრირებული პროდუქტის კონდენსაციით მონოქლორმარმეჯავასთან გამოყოფილია შესაბამისი ფენოქსიმეჯავები. პ-ჩანაცვლებული ალკილკრეზოლის შესაბამისი ფენოქსიმეჯავა არაა იდენტური I-ეთილციკლოპენტანოლ-I-ით ალკილირებული ო-კრეზოლის შესაბამის ფენოქსიმეჯავისა.

კვლევის შედეგად აღწერილია ლიტერატურაში უცნობი 10 ახალი ნივთიერება.

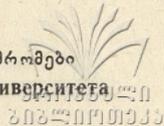
A. KAKHNIASHVILI, G. GLONTI, E. MUMLADZE

### ALKYLATION OF O-CRESOL BY 1-VINYLCYCLOPENTANOL-1

#### Summary

The alkylation of o-cresol by 1-vinylcyclopentanol-1 in the presence of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  has been studied.

The alkylation has been found to proceed concurrently with isomerization of alcohol. P- and o-alkenyl cresols and cresol ether have been obtained with alkylation. Hydration, methylation and oxidation of methyl ethers have been carried out. The structure of alkylation has been ascertained by physicochemical methods.



## К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ВЛИЯНИЯ КОНФОРМАЦИИ САХАРОВ НА ИХ КИСЛОТНУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ

А. И. НОГАЙДЕЛИ, Р. А. ГАХОКИДЗЕ

В предыдущих исследованиях нами изучена кислотная изомеризация оксиальдегидов и альдоз с незамещенными псевдоальдегидной и вторичной спиртовой группами [1—7]. Хотя изомеризации оксиальдегидов и оксикетонов являются моделью изомерных превращений моноз, однако структура и стереохимические особенности моносахаридов в значительной степени сказываются на их химическом поведении, чем они отличаются от простейших оксиальдегидов. Так, например, альдозы удается превратить в кетоспирты с первичной спиртовой группой, т. е. в кетозы, но не удалось  $\alpha$ -оксиальдегиды изомеризовать в первичные кетоспирты. Оксиальдегиды с вторичной спиртовой группой, в отличие от содержащих третичную спиртовую группу, не способны к кислотной перегруппировке. Однако в наших опытах участвовала именно вторичная спиртовая группа. Вполне возможно, что индукционное влияние карбонильной группы или кольчатой (фуранозной или пиранозной) группировки способствует большей подвижности гидроксильных вторичных спиртовых групп моноз, чем у  $\alpha$ -оксиальдегидов со вторичными спиртовыми группами, неспособных к кислотной перегруппировке.

Пространственные факторы в реакциях изомеризации имеют существенное значение, в связи с тем, что их действие может преобладать или в основном, или в переходном состоянии, они могут вызывать как стерическое замедление, так и стерическое ускорение реакции (известно, что в общем случае подход к аксиальному положению более затруднен, поэтому аксиальные группы реагируют медленнее, чем экваториальные).

Для выяснения роли стереохимических явлений в ходе изомерных превращений (в частности кислотной перегруппировки) мы сочли целесообразным изучить стереохимию замещенных сахаров и установить их предпочтительную конформацию с применением ядерного магнитного резонанса.

Конформация производных фуранозы определялась по величине констант спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) между протонами при соседних атомах углерода цикла [8]. Связь между величиной ( $H^{(i)}-H^{(i+1)}$ ) и двугранным углом  $\Phi$  фрагмента  $-HC^{(i)}-CH^{(i+1)}-$  (рис. 3) дается следующим выражением [8]:

$$J = J_0 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ Гц,}$$

где близка к 10 Гц.

На рис. 1 дан спектр ПМР 1, 2-0-изопропилиден-3, 5, 6-три-0-ацетил- $\alpha$ -D-глюкофуранозы (I) и в табл. 1 приведены экспериментальные значения  $J$ , определенные непосредственно из спектра и соответствующие величины двугранных углов  $\Phi$ . Зная эти углы, можно построить проекции изучаемой молекулы вдоль различных связей (рис. 3 б, в, г) и заключить, что фуранозный цикл соединения I имеет конформацию полукресла ( $T_3^2$ ) (рис. 3а), в которой атомы  $C_2$  и  $C_3$  выведены из плоскости, образованной тремя другими атомами цикла.

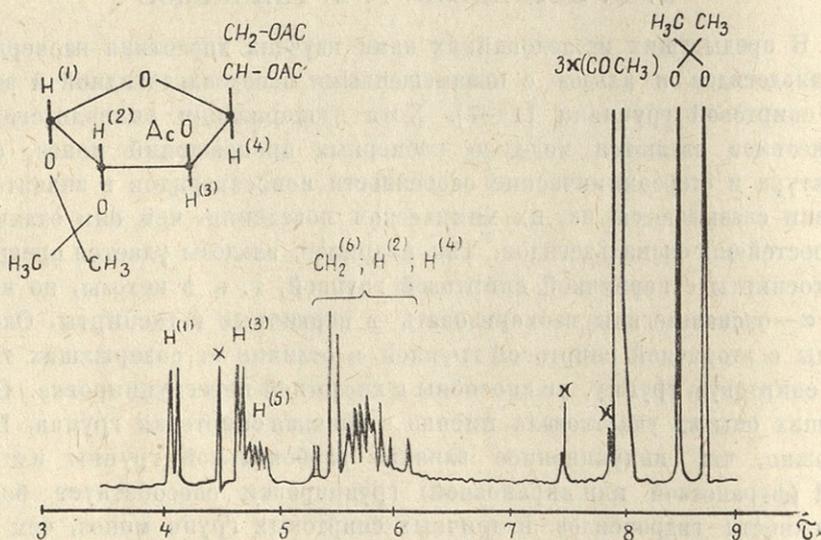


Рис. 1.

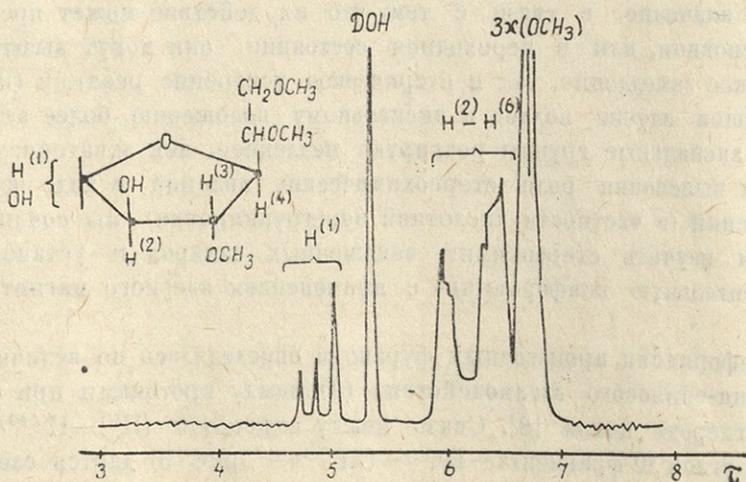


Рис. 2.

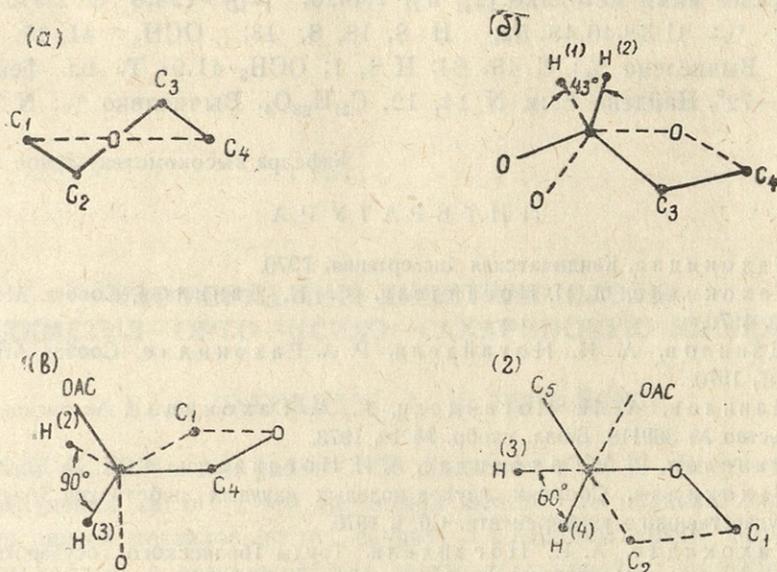


Рис. 3.

Константы спин-спинового взаимодействия протонов при соседних атомах углерода фуранозного цикла 1, 2—0—изопропилиден—3, 5, 6—три 0—ацетил— $\alpha$ -D—глюкофуранозы (раствор в  $\text{CHCl}_3$  при  $20^\circ\text{C}$ ) и соответствующие значения двугранных углов

Табл. 1.

	$\text{H}^1-\text{H}^2$	$\text{H}^2-\text{H}^3$	$\text{H}^3-\text{H}^4$
J гц	4,3	<0,5	2,8
$\Phi^\circ$	43	$\sim 00$	$\sim 60$

Получена определенная информация о конформации  $\alpha$  и  $\beta$ -аномеров 3, 5, 6—три—0—метил—D—глюкофураноз. Судя по спектру ПМР смеси приблизительно равных количеств двух аномеров (рис. 2), двугранный угол  $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$  для  $\alpha$  и  $\beta$ -аномеров составляет  $45^\circ$  и  $\sim 90^\circ$  соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты при комнатной температуре на спектрометрах М-3 и С-60—Н.

1, 2—0—изопропилиден—3, 5, 6—три—0—ацетил— $\alpha$ -D—глюкофураноза была получена ацетилированием 1, 2—0—изопропилиден— $\alpha$ -D—глюкозы [9]. уксусным ангидридом в сухом пиридине при  $0^\circ$ , дважды перекристаллизована из этанола; т. пл.  $72-73^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 24,1^\circ$  (с 0,92, хлороформ). Найдено%: С 52, 25, 52, 41; Н 6, 21, 6, 14  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ . Вычислено %: С 52, 0; Н 6,33.

3, 5, 6—три—0—метил— $\alpha/\beta$ -D—глюкофураноза была получена из 1, 2—0—изопропилиден—3, 5, 6—три—0—метил— $\alpha$ -D—глюкозы по опи-

санный ранее нами методике [2];  $n_D^{16}$  1,4620;  $[\alpha]_D^{15} -26,8^\circ$  (с 2,97% вода).  
 Найдено %: С 48,40,48,52; Н 8,18,8,13;  $\text{OCH}_3$  41,25,41,13.  
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Вычислено %: С 48,64; Н 8,1;  $\text{OCH}_3$  41,9. Т. пл. фенилоза-  
 зона  $70-72^\circ$ . Найдено %: и N 14,12.  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Вычислено %: N 14,0.

Кафедра высокомолекулярной химии

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Гахокидзе, Кандидатская диссертация, 1970.
2. Р. А. Гахокидзе, А. И. Ногайдели. С. Н. Данилов. Сообщ. АН ГССР, № 2, 1970.
3. С. Н. Данилов, А. И. Ногайдели, Р. А. Гахокидзе, Сообщ. АН ГССР, № 57, 1970.
4. С. Н. Данилов, А. И. Ногайдели, Р. А. Гахокидзе, Авторское свидетельство № 369118. Бюлл. изобр. № 10, 1973.
5. С. Н. Данилов, Р. А. Гахокидзе, А. И. Ногайдели. ЖОХ, № 10, 1970.
6. Р. А. Гахокидзе. Сборник трудов молодых научных работников Тбилисского государственного университета. Сб. I, 1970.
7. Р. А. Гахокидзе, А. И. Ногайдели. Труды Тбилисского государственного университета, т. V, 1975.
8. Дж. Эмсли, Дж. Финей. Л. Сатклиф. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. I и II, из-во „Мир“, М., 1969.
9. H. Ohle, K. Sprenger. chem. Ber., 59, 1836 (1926).

ა. ნოგაიდელი, რ. გახოკიძე

### მეავეურ იზომერიზაციაზე შაქრების კონფორმაციის გავლენის შესწავლის საკითხისათვის

იზომერულ გარდაქმნებში (მეავეური იზომერიზაციის შემთხვევაში) სტერეოქიმიური მოვლენების როლის გასარკვევად შესწავლილია ჩანაცვლებული შაქრების (1, 2—0—იზოპროპილილენ—3, 5, 6—ტრი—0—აცეტილ— $\alpha$ —1—გლუკოფურანოზის და 3, 5, 6—ტრი—0—მეთილ— $\alpha/\beta$ —1—გლუკოფურანოზის) სტერეოქიმია და დადგენილია, რომ ფურანოზულ ციკლს აქვს ნახევარსფეროვანი ბური კონფორმაცია ( $T_3^3$ ).

A. NOGAIDELI, R. GAKHOKIDZE.

#### TOWARD THE STUDY OF THE INFLUENCE OF CARBOHYDRATE CONFORMATION ON ACIDIC ISOMERIZATION

##### Summary

The stereochemistry of substituted carbohydrates (1, 2—0—isopropylidene—3, 5, 6—tri—0—acetyl— $\alpha$ —D—glucofuranose and 3, 5, 6—tri—0—methyl— $\alpha/\beta$ —D—glucofuranose) has been studied with the object of identifying the role of stereochemic phenomena in isomeric transformations (in the case of acidic isomerization). The furanose cycle has been found to have a "skew conformation" ( $T_3^3$ ).



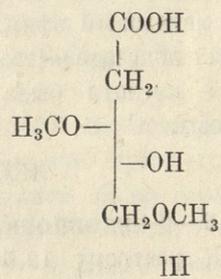
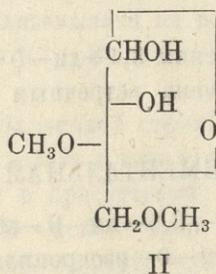
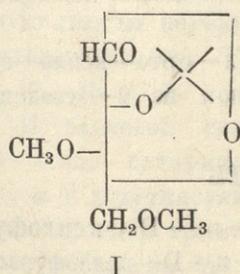
## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛКСИЛОЗЫ В ДИМЕТИЛ—ОРТО—КСИЛО—САХАРИНОВУЮ КИСЛОТУ

Р. А. ГАХОКИДЗЕ, А. И. НОГАЙДЕЛИ

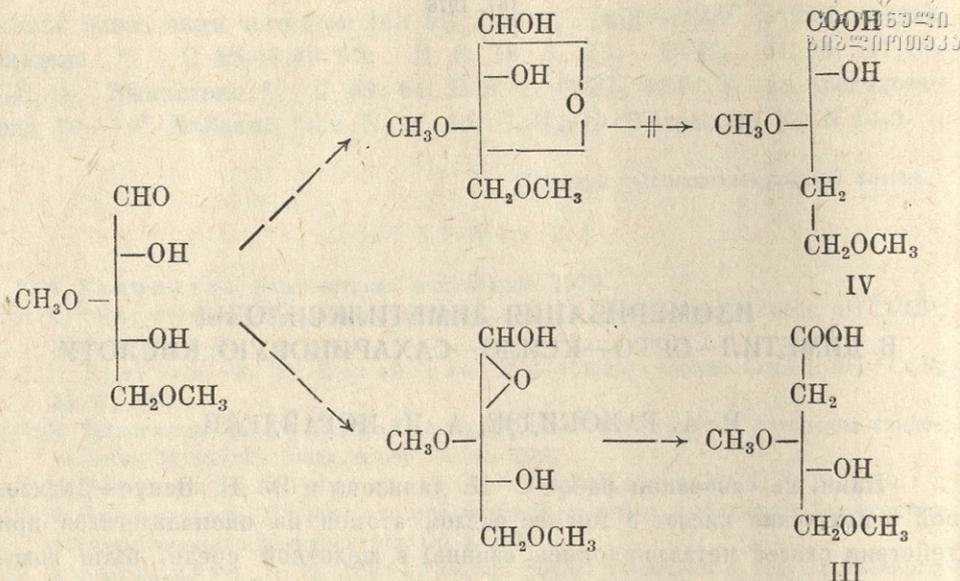
Нами, на основании работ С. Н. Данилова и Э. Д. Венус—Даниловой о получении кислот с тем же числом атомов из оксальдегидов при действии окисей металлов (окись свинца) в щелочной среде, было показано, что глюкоза с незамещенными псевдоальдегидной и спиртовой в положении 2 группами изомеризуется в ортоглюкосахариновую (2—дезоксиглюконовую) кислоту вследствие окисительно-восстановительной перегруппировки<sup>[1]</sup>.

В настоящей работе изучалась изомеризация 3,5—ди—0—метил—D—ксилофуранозы. Опыты произведены в условиях, разработанных в предыдущей работе о получении ортоглюкосахариновой кислоты.

D—ксилоза, через 1, 2—0—изопропилиденксилозу и 1, 2—0—изопропилиден—3,5—ди—0—метилксилозу (I) переводилась в 3,5—ди—0—метилксилозу (II). Последнее соединение с гидроокисью свинца превращается в 3,5—ди—0—метил—орто—ксило—сахариновую кислоту (III).



В выбранных нами условиях проведения опытов (pH~8) метокси—группы не затрагиваются и, естественно, не происходит изомеризация углеродного скелета диметилксилозы. Но вследствие раскрытия фуранозного цикла на 4-ом месте появляется незамещенная гидроксильная группа, что могло бы привести наряду с ортосахариновой кислотой (III) к сахариновой кислоте с дезоксигруппой на 4-ом месте (IV). Однако образование IV маловероятно, так как бутиленокисное кольцо, в отличие от этиленокисного кольца, вследствие стабилизации не изомеризуется. Это предположение было подтверждено данными ЯМР—спектроскопии,



В спектре ПМР диметил—орто—ксило—сахариновой кислоты имеется дублет 7,55 м. д., который можно приписать метиленовым протонам фрагмента  $\text{—O—CH—CH}_2\text{—C}$   $\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ . Таким образом, спектр ПМР свидетельствует в пользу структуры (III). Другая возможная структура с дезоксигруппой (IV) исключается, поскольку в этом случае сигнал дезоксигруппы должен быть расположен в более высоких полях [2] и иметь триплетное расщепление из-за спин-спинового взаимодействия с двумя соседними метиленовыми протонами.

Кислота была охарактеризована через ее производные: кальциевую соль и метиловый эфир.

Для доказательства строения 3,4—ди—0—метил—орто—ксило—сахариновая кислота была получена встречным синтезом из 2—дезокси—D—ксилозы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2—0—изопропилиден—3,5—ди—0—метил— $\alpha$ —D—ксилофураноза К раствору 12,5 г 1,2—0—изопропилиден— $\alpha$ —D—ксилофуранозы (т. пл. 40—42°,  $[\alpha]_D^{20}$ —19, 8° в воде, что соответствует литературным данным [3]) в 150 мл диметилформаида прибавляли равное количество измельченной окиси бария и гидрокиси бария (всего 64,5 г). Колбу помещали в баню со льдом и к охлажденному раствору по каплям прибавляли 25,8 г диметилсульфата и смесь энергично перемешивали в течение 70 часов. На протяжении всего метилирования реакционная смесь была надежно защищена от влаги воздуха. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом (3×100 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (3×100 мл). Промывные воды экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Хлороформные экстракты объединяли, высушивали над безводным сульфатом магния.

фатом натрия и упаривали в вакууме. Выход 14,8 г, т. е. 87% от теоретического. Т. кип. 130—132° (1 мм.  $[\alpha]_D^{20}$ —46,2 (хлороформ);  $n_D^{20}$  1,4452. Найдено %: С 54,8, 55,6; Н 7,3, 7,1.  $C_{10}H_{18}O_5$ . Вычислено %: С 55,0, Н 8,2.

**3,5—ди—о—метил—D—ксилофураноза.** К раствору 12,5 г 1,2—0—изопропилиден—3,5—ди—о—метил— $\alpha$ —D—ксилофуранозы в 150 мл воды прибавляли 5 г ионообменной смолы КУ—2 в Н—форме. Сильно перемешивали смесь и нагревали 4 часа при 100°. Смолу отфильтровывали, раствор обесцвечивали углем и упаривали под вакуумом при возможно более низкой температуре. Потом сиропобразный остаток дважды упаривали с абсолютным спиртом и выдерживали в вакууме над серной кислотой. Полученный сироп растворяли в безводном эфире, образовавшийся осадок отделяли и эфир упаривали. Выход 7,6 г, т. е. 78% от теоретического.  $[\alpha]_D^{20} + 24,8^a$  ( $H_2O$ ). Найдено %: С 46,8, 46,5; Н 7,1, 7,4.  $C_7H_{14}O_5$ . Найдено %: 47,2, Н 7,8.

**3,5—ди—о—метил—кисло—орто—сахариновая кислота.** К раствору 5 г 3,5—ди—о—метил—D—ксилофуранозы в 100 мл воды прибавляли 15 г свежесажженной гидроокиси свинца. Реакцию проводили в атмосфере азота при сильном перемешивании в течение 37 часов, сначала при 25° (2 часа), затем температуру поднимали до 50—60° и размешивали 15 часов, после этого перемешивали 15 часов при 70—75° и, наконец, 5 часов при 85—90°. Раствор коричневого цвета отделяли от осадка. Осадок промывали холодной и горячей водой. Фильтрат, для удаления гидроокиси свинца, обрабатывали током углекислоты. Раствор концентрировали в вакууме при 50°. Оставалась густая коричневая масса. Сироп растворяли в воде и свинец осаждали сероводородом. После отфильтровывания раствор нагревали с углекислым барием до полной нейтрализации. После отделения избытка углекислого бария раствор выпаривали в вакууме и полученный продукт дважды перекристаллизовывали из воды. Выход 3,1 г, т. е. 48% от теоретического. Найдено %: Ва 26,8; 27,2.  $(C_7H_{13}O_5)_2Ba$ . Вычислено %: Ва 27,7.

Из бариевой соли разбавленной серной кислотой выделена диметил-орто—кисло—сахариновая кислота в виде густого сиропа. При нагревании кислоты с диметилсульфатом в присутствии гидроокиси бария получился метиловый эфир триметил—D—кисло—орто—сахариновой кислоты с т. пл. 90—92°. Найдено %: С 51,86, 52,28, Н 8,35, 8,66.  $C_9H_{18}O_5$ . Вычислено %: С 52,46, Н 8,72.

Метиловый эфир триметил—D—кисло—орто—сахариновой кислоты был получен также из 2—дезоксид—D—ксилозы следующим образом: 1,25 г 2—дезоксид—D—ксилозы [4] (т. пл. 80—82°:  $[\alpha]_D^{20} - 27,4^a \rightarrow -1,3^a$  в воде) растворялось в 60 мл воды, прибавлялось 2 г брома, 8 г карбоната кальция и смесь при встряхивании оставалась на свету. Раствор отфильтровывался от осадка, выпаривался до небольшого объема и кальциевая соль осаждалась абсолютным спиртом. Найдено %: Са 11,32, 11,05.  $(C_5H_9O_5)_2Ca$  Вычислено %: Са 11,88.



Водный раствор кальциевой соли обрабатывался рассчитанным количеством щавелевой кислоты и отделенный от осадка раствор выпаривался под вакуумом до густоты сиропа. При нагревании кислоты с диметилсульфатом в присутствии гидроксида бария получился метиловый эфир триметил—D—ксило—орто—сахариновой кислоты с т. пл. 91—92°, который не давал депрессии с веществом, полученным из 3,5—ди—O—метил—D ксило—орто—сахариновой кислоты. Найдено %: С 52,26, 52,98; Н 8,47, 8,65.  $C_9H_{18}O_5$ . Вычислено %: С 52,46; Н 8,72.

Кафедра высокомолекулярной химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Данилов, А. И. Ногаидели, Р. А. Гахокидзе. Авт. свид. №369118: Бюлл. изобр., № 10(1973).
2. H. Suhr. Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin, 1965.
3. O. Sranberg, K. Sjöberg. Chem. Ber., 56, 864 (1923)
4. W. Overend. F. Shafizadeh, M. Stacey, J. Chem. Soc., 1950, 1027.

რ. ვახოკიძე, ა. ნოღაიდელი

### დიმეთილქსილოზის იზომერიზაცია დიმეთილ—ორთო—ქსილო—სახარინის მუშავად

რ ე ზ ი უ მ ე

3,5—დიმეთილქსილოფურანოზა ტყვიის ჰიდროქსიდის მოქმედებით განიცდის შიდამოლეკულურ მუდგურ იზომერიზაციას, რის შედეგად წარმოიქმნება 3,5—დიმეთილორთოქსილოსახარინის მუშავა. წარმოქმნილი მუშავას აგებულება დამტკიცებულია ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული სპექტროსკოპიული ანალიზით და შემხვედრი სინთეზით.

R. GAKHOKIDZE, A. NOGAIDELI

#### ISOMERIZATION OF DIMETHYLXYLOSE INTO DIMETHYL—ORTHO—XYLO—SACCHARINIC ACID

#### S u m m a r y

Under the action of heating in the presence of lead hydroxide 3,5—di—methylxylose is converted into 3,5—di—methylxyloortho—saccharinic acid.



## ПОЛИФЕНОЛЫ *ERIOBOTRYA JAPONICA* L. И *PHOTINIA SERRULATA* L.

Т. Н. КИПАРЕНКО, Д. М. ЦАКАДЗЕ, М. А. ТУРКИЯ

Фенольные соединения весьма широко распространены в растительном мире. Высокая физиологическая активность фенольных соединений определяет их теоретическое и практическое значение.

В настоящей работе приведены результаты исследования по выделению и идентификации полифенольных соединений из двух растений представителей сем. Rosaceae.

Объектом нашего исследования были растения *Eriobotrya japonica* L. и *Photinia serrulata* L., произрастающие в условиях Тбилисского ботанического сада.

*E. japonica* L.—японская мушмула—зимозеленое, плодовое растение. *Ph. serrulata* L.—фотиния пильчатая, незимозеленое, плодовое растение (1).

При разделении суммы полифенолов каждого растения на колонке с полиамидным сорбентом (2,3), применив в качестве элюирующих растворов воду и этанол различной концентрации, получено пять фракций элюатов. При разделении отдельных элюатов препаративной хроматографией на бумаге, выделили и идентифицировали три вещества одинакового состава для обоих растений: рутин, кемферол, кверцетин. По качественным реакциям и по хроматографии установлено в каждом растении наличие фенолкарбоновых кислот, а в растении *E. japonica* L.—ескулетина (4).

Рутин-3-рамно-глюкозид-кверцетин гидролизуеться кислотой с образованием кверцетина, глюкозы и рамнозы, не дает депрессии т. пл. пробы смешения с достоверным образцом рутина. ИК-спектр вещества содержит полосы поглощения, характерные для флавоноидных гликозидов (5). В ИК-спектре этого вещества обнаружены полосы поглощения при 3300, 3340<sup>-1</sup> (фенольные гидроксилы); 890 см<sup>-1</sup> ( $\beta$ -конфигурация гликозидной связи); 1050, 1074 и 1089 см<sup>-1</sup> (пиранозная форма сахаров).

В УФ-спектре  $\lambda_{max}$  (этанол)—257,359 мкм.

Кемферол и кверцетин отождествили на основании данных элементарного анализа, данные анализов отвечали вычисленным сравнением с



достоверными образцами, что сравнивали также с литературными (6).

В ИК-спектре кемпферола отмечаются характерные для флавонов полосы поглощения при 3200/3300—3340  $\text{см}^{-1}$  (ОН-группы) и 1665  $\text{см}^{-1}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенная СО-группа), 1050  $\text{см}^{-1}$  (пиранозная форма сахаров).

В ИК-спектре кверцетина: 3300 (ОН-группы), 1665  $\text{см}^{-1}$  (C=O).

ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Экстракция полифенолов.** Для анализа брали листья японской мушмулы в кол. 850 г, фотинии пильчатой в кол. 700 г.

Полифенолы из листьев каждого растения экстрагировали 80%-ым этанолом, растворитель упаривали, и фильтраты очищали от пигментов и жиров.

Водные фазы многократно извлекали этилацетатом, при упаривании которых получили сумму полифенолов японской мушмулы *E. japonica* L.) 0,92% (от веса свежих листьев); из фотинии пильчатой (*Ph. serrata* L.) 1,3%.

Часть полифенольных соединений осталась в маточном растворе.

Для предварительного определения качественного состава экстракты наносили на хроматографическую бумагу и хроматографировали в смеси растворителей: *n*-бутанол, уксусная кислота, вода в соотношениях 40:12:28 и 4:1:5, применив тип восходящей хроматографии.

На основе хроматографического анализа мы установили в японской мушмуле наличие 7 веществ, а в фотинии—6 (представленных флавоноидами, флавонолами, фенолкарбоновыми кислотами).

Суммы полифенолов каждого растения разделяли на колонках с полиамидным сорбентом.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОЛИАМИДНОГО СОРБЕНТА

Капрон предварительно очищали от жиров при помощи хлороформа, растворяли в кипящей уксусной кислоте до достижения полного ацидолиза. Охлажденный порошок полиамида промывали дистиллятом до полного исчезновения следов уксусной кислоты. Порошок высушивали в термостате и просеивали через капроновое сито. Предварительно суспензированный в дистилляте капрон наливали в колонку и последующим промыванием набивали колонку.

Этилацетатный экстракт растворяли, смешивали в 10 мл воды с порошком полиамида в соотношении 1:5. Колонку полиамида заволакивали порошкообразным капроном с означенной смесью и промывали дистиллятом до разделения фенолкарбоновых кислот. Конец элюирования фенол-карбоновых кислот устанавливали при помощи ультрафиолетовой лампы.

Элюаты собирали по 40 мл-ов, качественный состав каждого элюата определяли при помощи бумажной хроматографии. Фракции одинакового состава объединяли, упаривали, высушивали в вакууме, растворяли в

10 мл спирта и разделяли препаративной хроматографией на бумаге (ватман 3). Анализ хроматограмм показал наличие фенолкарбоновых кислот, выделить которые не удалось ввиду малых количеств.

Колонку последовательно элюировали применением возрастающей концентрации растворителя.

Элюаты 50% и 85%-ных этанолов серийно фракционировали хроматографией на бумаге. После фракционирования отдельные зоны определяли при помощи ультрафиолетовых лучей, вырезали и элюировали 80%-ным горячим (50°) спиртом. Элюаты фильтровали, растворитель ударивали в вакууме (40°) и высушивали. В результате удалось выделить три индивидуальных продукта.

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Рутин.** Элюированием пятен с  $RF = 0,61$  (15%  $CH_3COOH$ ) получили рутин  $C_{27}H_{30}O_{16}$  с т. пл. 188—190°, который совпадает с литературными данными, хорошо растворим в метаноле, этилацетате. Труднорастворим в бутилацетате. Окрашиванием хроматограммы в зеленый цвет при опрыскивании раствором хлористого железа, и в желтый цвет раствором хлористого алюминия утвердили, что выделенное нами вещество принадлежит к флавонолам.

**Кислый гидролиз рутина.** 500 мг гликозида растворяли в 4 мл 0,5 N соляной кислоты, раствор гидролизовали 30 мин, на кипящей водяной бане. После охлаждения агликон экстрагировали этилацетатом, который отгоняли в вакууме (50°). Сухой остаток растворяли в этаноле и хроматографировали в системе БУВ (4:1:5).  $RF$  0,67 агликона (инд.  $AlCl_3$ ) совпадает с  $RF$ -ом свидетеля—кверцетина и с литературными данными.

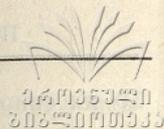
Рутин как биозид при гидролизе кроме агликона (кверцетин) дает D-глюкозу и L-рамнозу. Присутствие сахара в гидролизате установлено также хроматографией. Вещество с  $RF = 0,22$  (система: фенол) идентифицировано как D-глюкоза, с  $RF = 0,48$  в той же системе как L-рамноза.

В качестве индикатора применяли молибдат аммония.

**Кемпферол.** Элюированием пятен с  $RF = 0,06$  получили кемпферол  $C_{15}H_{10}O_6$  (5,7,4'-триоксифлавоны). Значения  $RF$  в различных системах совпадают с литературными данными (4). Т. пл. 277—280°. На основании вышеуказанных и цветных реакций вещество идентифицировано как кемпферол.

**Кверцетин.** Элюированием пятен с  $RF = 0,65$  удалось выделить кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны).

$C_{15}H_{10}O_7$  с т. пл. 303—305°. Кверцетин идентифицирован на основании т. пл. качественных реакций. Проба смешения т. пл. с метчиком кверцетина исследуемого вещества не дает депрессии.



## ВЫВОДЫ

Бумажной хроматографией и качественными реакциями в японской мушмуле нами установлено наличие 7 полифенольных соединений, а в фотинии—6.

С помощью хроматографии на бумаге и колонках с полиамидным сорбентом удалось выделить три индивидуальных вещества. На основании физико-химических констант выделенных нами вещества идентифицированы как рутин  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , кемпферол  $C_{15}H_{10}O_6$  и кверцетин  $C_{15}H_{10}O_7$ .

Кафедра органической химии

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. З. Одишария. Главнейшие вечнозеленые покрытосеменные растения Черноморского побережья Кавказа. Сухуми. 1959
2. H. Harborn. Biochemistry of phenolic compounds. 1965
3. М. Н. Запрометов. Биохимия катехинов. „Наука“, М, 1964
4. Т. И. Гейсман. Антоцианы, халконы, аурины, флавоны и родственные им водорастворимые растительные пигменты. „Наука“, М., 1960
5. З. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. „Наука“, М., 1963
6. И. П. Ковалев, В. И. Литвиненко. ХПС, 1,1963 (233)

თ. კივარენკო, დ. წაკაძე, მ. თურქია

მცენარეების *ERIOBOTRYA JAPONICA* L. და *L. PHOTINIA SERRULATA* L. პოლიფენოლები

## რეზიუმე

იაპონური ზღმარტილიდან (*Eriobotrya japonica* L.) და ფოტინიიდან (*Photinia serrulata* L.) გამოყოფილია ფენოლების ჯამური პრეპარატი 0,92% და 1,3%. დადგენილია იაპონურ ზღმარტლში 7, ხოლო ფოტინიაში—6 ფენოლური ნაერთის არსებობა.

აღნიშნული მცენარეებიდან პირველადაა გამოყოფილი სამი ფენოლური ნაერთი, რომლებიც იდენტიფიცირებულია როგორც ფლავონოლბიოზიდი—რუტინი, ფლავონოლი—კემფეროლი, პენტაოქსიფლავონი—კვერცეტინი.

T. KIPARENKO, D. TSAKADZE, M. TURKIA

POLYPHENOLS FROM THE PLANTS *ERIOBOTRYA JAPONICA* L,  
AND *PHOTINIA SERRULATA* L

## Summary

Rutin, kampferol and quercetin have been isolated from *Eriobotrya japonica* L. and *Photinia serrulata* L.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОЛИПИДОВ ОРГАНЕЛЛ КЛЕТОК С КАНЦЕРОГЕННЫМИ И НЕКАНЦЕРОГЕННЫМИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Д. В. ГАМРЕКЕЛИ, Л. Ю. ТОПАДЗЕ, Т. К. ДАРЧИЯ,  
М. А. ЦАРЦИДЗЕ, Б. А. ЛОМСАДЗЕ

Канцерогенные полициклические углеводороды в отличие от неканцерогенных специфически взаимодействуют только с лизосомами, повышая их ингибирующую активность (1,2). Высказывается мнение, что канцерогенные вещества, по-видимому, попадая в лизосомы, внедряясь в лизосомальную мембрану, связываются с биосубстратом мембраны и в результате химического взаимодействия вызывают образование веществ с повышенной ингибирующей активностью (1). Во время поисков биосубстрата, с которым входили бы в химическое взаимодействие канцерогенные вещества, основное внимание было обращено на фосфолипиды мембран.

В литературе имеются данные о метаболизме фосфолипидов на разных этапах канцерогенеза (3,4). Существует определенная зависимость в динамике антиокислительной активности (АОА) фосфолипидов разных тканей животных опухоленосителей и самой опухоли; а именно, после перевивки мышам саркомы-180 имеет место снижение АОА фосфолипидов печени и селезенки и соответствующее ее повышение в опухоли (3). Известно также, что введение канцерогена в кровь животного приводит к повреждению цитоплазматических мембранных образований клеток печени, что выражается в уменьшении количества структурных фосфолипидов и в увеличении свободных. Наряду с этим увеличивается АОА тех и других фосфолипидов (4).

Исходя из этих литературных данных, было намечено изучение особенностей взаимодействия фосфолипидов органелл клеток и в особенности фосфолипидов лизосом с канцерогенным 3,4-бензпиреном и неканцерогенным антраценом.

Объектом исследования служили беспородные белые крысы-самцы весом 100—120 г., которым подкожно вводились полициклические углеводороды (антрацен и 3,4-бензпирен) в количестве 5 мг, растворенных в 0,5 мл оливкового масла. Опыты ставились через 4, 16, 24 ч и 6, 15, 30, 60 и 100 суток после введения. Изучению подвергались фосфолипиды

органелл (митохондрий, микросом, лизосом) клеток печени и развились за 100 суток опухолей крыс. Клеточные органеллы выделялись дифференциальным центрифугированием по методу Саванта (9). Фосфолипиды из органелл выделялись по методу, описанному в работе Патрикеевой (6), а колончатая хроматография проводилась по методу Сакагами (7). Была изучена АОА выделенных фосфолипидов и распределение 3,4-бензпирена в этих фракциях по методу Шпольского (8).

В таблице № 1 приведены данные по изменению АОА фосфолипидов, выделенных из митохондрий клеток печени крыс. Как видно из таблицы, во фракциях глицерофосфата, фосфатидилсерина и фосфатидилхолина замечается снижение АОА по сравнению с нормой, как при действии 3, 4-бензпирена, так и антрацена, а во фракциях фосфатидилэтанолamina, фосфатидилинозита и сфинголипида соответственно—возрастание АОА. Следует отметить, что изменение АОА фракции фосфолипидов митохондрий не дает специфической разницы при введении канцерогенных веществ.

Изменения АОА фосфолипидов микросом приведены в таблице № 2, из которой видно, что в начальном этапе канцерогенеза АОА фосфатидилинозита и сфинголипида понижается, а через 15 суток после введения 3,4-бензпирена повышается и достигает максимума к моменту образования опухоли. Аналогичные изменения имеют место и при действии неканцерогенного антрацена. Во фракциях глицерофосфолипида, фосфатидилсерина, фосфатидилэтанолamina и фосфатидилхолина в латентном периоде канцерогенеза замечается понижение АОА по сравнению с нормой.

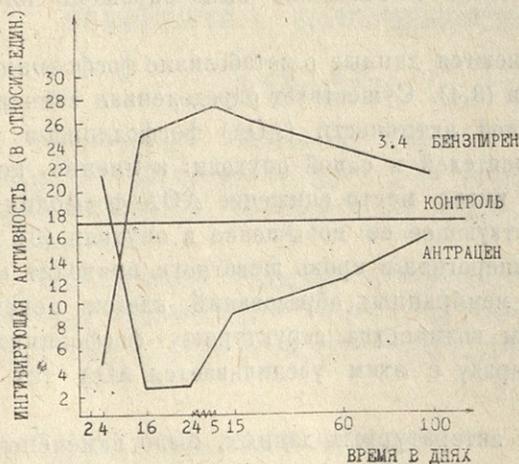


Рис. 1. Изменение ингибирующей активности сфинголипидной фракции лизосом в латентном периоде канцерогенеза.

Специфических отличий в изменении АОА во фракциях фосфолипидов лизосом не замечается (таб. № 3), исключение представляет фракция сфинголипида (рис. № 1). Канцерогенный агент вызывает повышение АОА этой фракции, а через 5 дней после введения 3, 4-бензпирена снижается.

Изменение АОА фосфолипидов митохондрий при введении крысам неканцерогенного антрацена и канцерогенного 3,4-бензпирена (ингибирующая активность дается в относительных единицах).

Таб. № 1.

Наим новацие	Конт- роль	А н т р а ц е н							3,4-бензпирен						
		4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн	4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн
Глицерофосфолипид	11	11	6	5	4,5	9	14	7	3	5,8	4,2	3,8	8,4	9	6
Фосфатидилсерин	17,8	25	8	8,2	9	11,5	11	9	6,5	6	5,5	5	4	4	4,5
Фосфатидилэтаноламин	21	26	13	8	7	18	14	17	21	13	13,4	13,8	12	17	16
Фосфатидилинозит	13	6	7	18	22	25	3,5	7	8	13	14	15	16	26	12
Фосфатидилхолин	13	9,6	3,8	3,8	3,8	7,2	7,2	6	4,2	5,8	8	10,5	7,8	9,3	5
Сфинголипид	19,5	9,2	12	17	26	25,2	22	24	4,2	7	19	24	23,6	22,2	8

Таб. 2

Изменение АОА фосфолипидов микросом при введении крысам антрацена и 3,4-бензпирена. (Ингибирующая активность дается в относительных единицах)

Наименование	Конт- роль	А н т р а ц е н							3,4-бензпирен						
		4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн	4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн
Глицерофосфолипид	3,8	7,8	5,8	5	5,4	6	18	18	5,8	9	10	10,5	11,4	10	9
Фосфатидилсерин	10,5	6,4	12	23	17,6	4	4,4	5	10	6	5,5	5,3	5	6	6,2
Фосфатидилэтаноламин	29,5	21	22	23	4	11,8	14	15,4	19	8,2	10,3	12	13	13,4	11,6
Фосфатидилинозит	4	12	8	6	4	13	26	26	9,2	14	16,4	8	8	18	24
Фосфатидилхолин	20	5,8	7	8,4	2	6	23	27	3	9,8	12	10	11	12,6	12
Сфинголипид	18	3,6	15,8	29	27	26	22	16	12,6	16	14	12,6	15	19	10

Таб. № 3

Изменение АОА фосфолипидов лизосом при введении крысам антрацена и 3,4-бензпирена. (Ингибирующая активность дается в относительных единицах).

Наименование	Конт- роль	А н т р а ц е н							3,4-бензпирен						
		4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн	4 ч	16 ч	24 ч	5 дн	15 дн	60 дн	100 дн
Глицерофосфолипид	17	26,4	8	5	4	3,6	16	6	10	5	6	6,4	7	9	7,8
Фосфатидилсерин	14	14,4	14,2	14	14	19	11	10	17	6,2	6	5,6	6	7,4	8
Фосфатидилэтаноламин	16	24	22	21,6	21,2	21	18	6	3,8	5	8	10	11	13	6
Фосфатидилинозит	20	15,4	17	18,2	17	14	8	6	8	9,4	15	18	17,6	16	14
Фосфатидилхолин	11,6	10,8	6,4	6	7	10	18	20	4,4	8,2	10,8	13	15	17	18

медленно и к моменту образования опухоли достигает максимума, который по сравнению с нормой всё же повышен.

При действии антрацена АОА фракции сфинголипида в первые часы опыта понижена, затем постепенно повышается и через 100 суток после введения достигает нормы. Предполагается, что специфическое воздействие канцерогенного агента на лизосомы клеток вызвано его взаимодействием с фракцией сфинголипида, сопровождающимся образованием комплекса с повышенной АОА.

Изучая распределение 3,4-бензпирена в фосфолипидах митохондрий, микросом и лизосом опухоли (таб. № 4), оказалось, что в митохондриях канцероген связывается только с фракциями глицерофосфолипида, фосфатидилсерина и фосфатидилинозита, а в микросомах не связан ни с одной. Из фосфолипидов лизосом 3,4-бензпирен соединяется только с глицерофосфолипидной, фосфатидилэтаноламиновой и сфинголипидной фракциями, а из остальных трех фракций после обработки щелочью канцероген обнаруживается во фракции фосфатидилсерина и фосфатидилхолина, а во фракции фосфатидилинозита 3,4-бензпирен не был обнаружен.

Исходя из современной теории строения мембран, учитывающей соединение фосфолипидов с холестерином Ван-дер-Ваальсовыми силами, можно предположить, что под действием канцерогена происходит вытеснение холестерина из фосфолипидного комплекса и замещение 3,4-бензпиреном холестерина. В определенной степени это правомерно в связи с теми нашими данными, которые показали уменьшение количества холестерина в органеллах клеток при индуцированном химическом канцерогенезе (9). Если с этой точки зрения рассмотрим взаимодействие 3,4-бензпирена с фосфолипидами лизосом, то можно предположить, что с фракциями глицерофосфолипида, фосфатидилэтанолamina и сфинголипида 3,4-бензпирен соединен Ван-дер Ваальсовыми силами, а с фракциями фосфатидилсерина и фосфатидилхолина, где наличие канцерогена обнаруживается после обработки щелочью, возможно, образует клатраты, которые разрушаются под действием щелочи и оказывается возможным определить 3,4-бензпирен.

Кафедра биофизики

Таб. № 4

Распределение 3,4-бензпирена в фосфолипидах органелл опухоли крыс (количество 3,4-бензпирена дается в г. на 1 г фосфолипида)

Исследованные фракции	Микросомы	Митохондрии	Лизосомы
Глицерофосфолипид	0	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
Фосфатидилсерин	0	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Фосфатидилэтаноламин	0	0	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Фосфатидилинозит	0	$1,3 \cdot 10^{-8}$	0
Фосфатидилхолин	0	0	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Сфинголипид	0	0	$1,1 \cdot 10^{-5}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Тарусов, Б. А. Ломсадзе, М. А. Царцидзе, ДАН СССР, 178, 6, 1968.
2. Б. А. Ломсадзе, Т. К. Дарчия, М. А. Царцидзе, Тез. докл. симпози. „Свободнорадикальные состояния и их роль в процессах развития лучевой болезни и опухолевого роста“, М., „Наука“, 1972.
3. Т. Д. Есакова, Б. Н. Тарусов, Тез. докл. симпози. „Физико-химические механизмы злокачественного роста“, М., 1967.
4. Т. Д. Есакова, Б. Н. Тарусов, Сб. „Физико-химические механизмы злокачественного роста“, Изд. „Наука“, 1970.
5. P. Sawant, S. Shibko. U. S. Kunta, A. L. Tappel, Biochemet, Biophys. Acta, 85, 1954
6. М. В. Патрикеева, „Изучение фосфолипидов митохондрии мозга в онтогенезе кур. (канд. диссерт.), ЛГУ, 1965.
7. Т. Sakagami, T. Shimoyu, A. Iokojama, Y. Biochemistry 46, 12, 1959
8. Э. В. Шпольский, Успехи физ. наук, 77, 2, 1962.
9. Л. Г. Табатадзе, Д. В. Гамрекели, М. А. Царцидзе, Б. А. Ломсадзе, Тр. Тбил. унив. (в печати).

დ. გამრეკელი, ლ. თოფაძე, თ. დარჩია, მ. ცარციძე და ბ. ლომსაძე

უჯრედის ფოსფოლიპიდების ურთიერთქმედების საკითხი  
კანცეროგენულ პოლიციკლურ ნახშირწყალბადებთან

რეზიუმე

კანცეროგენული 3, 4-ბენზპირენის და არაკანცეროგენული ანტრაცენის ვირთავის ღვიძლისა და ავთვისებიანი სიმსივნის ორგანელების ფოსფოლიპიდებთან ურთიერთქმედების შესწავლის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ 3, 4-ბენზპირენი, ანტრაცენისაგან განსხვავებით, სპეციფიკურად ურთიერთქმედებს ლიზოსომების სფინგოლიპიდურ ფრაქციასთან. ავთვისებიანი სიმსივნის ლიზოსომების ფოსფოლიპიდებიდან—გლიცერო-ფოსფოლიპიდთან, ფოსფატიდილეთანოლამინთან და სფინგოლიპიდთან კი იგი დაკავშირებულია ვან-დერ-ვალსური ძალებით, ხოლო ფოსფატიდილსერინთან და ფოსფატიდილქოლინთან წარმოქმნის კლატრატებს.

D. GAMREKELI, L. TOPADZE, T. DARCHIA,  
M. TSARTSIDZE, B. LOMSADZE

INTERACTION OF THE PHOSPHOLIPIDS OF RAT LIVER CELL ORGANELLES  
WITH CARCINOGENIC AND NONCARCINOGENIC POLYCYCLIC  
HYDROCARBONS

Summary

Interaction of 3,4-benzopyrene and anthracene with rat liver and tumour organelle phospholipids has been studied. It is shown that in contrast to anthracene 3,4-benzopyrene particularly interacts with the sphingolipid fraction of rat liver lysosomes. Among the phospholipids of tumour lysosomes glycerophospholipid, phosphatidylethanolamine and sphingolipid interact with 3, 4-benzopyrene by the Van der Waals forces, while phosphatidylserine and phosphatidylcholine form clathrates with it.

## ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ХИЛЛА

М. П. МГАЛОБЛИШВИЛИ, Г. М. ТАРХНИШВИЛИ,  
Р. А. БАНДЕЛАКИ, Г. А. САНАДЗЕ

Реакцию Хилла (фотохимическую реакцию изолированных хлоропластов с окислителями, приводящую к выделению кислорода) рассматривают как протекающую *in vitro* ту часть реакций II фотосистемы фотосинтеза, которая связана с разложением воды. При этом происходит фотохимический перенос электронов от воды к искусственному акцептору. Эта реакция освещенных изолированных хлоропластов является результатом фотохимических превращений в электротранспортной цепи. Поэтому она может быть использована в качестве характеристики фотохимической активности фотосинтетического аппарата.

Поскольку интенсивность реакции Хилла (РХ) сильно зависит от условий эксперимента и физиологического состояния хлоропластов в момент опыта, при использовании РХ в качестве теста на фотохимическую активность хлоропластов необходимо тщательно подобрать условия, которые будут способствовать ее оптимальному течению.

Цель настоящей работы заключалась в установлении оптимальных условий протекания РХ. Для этого изучали кинетику этой реакции под действием разных факторов: интенсивность освещения, рН реакционной смеси, концентрация экзогенного окислителя ( $K_3Fe(CN)_6$ ) и хлорофилла, состав среды выделения и реакционной смеси.

Методика получения фотохимически активных хлоропластов, в основу которой положен метод Уолкера [1], описана ранее [2]. Интенсивность РХ определяли полярографически [3] по скорости выделения кислорода и спектрофотометрически по скорости восстановления феррицианида. Ошибка измерений не превышала 5%.

Объект наших опытов — тополь (*Populus nigra* L.), как и многие древесные растения, образует специфические биохимические продукты (фенольные соединения, смолы, слизи и т. д.), которые при нарушении целостности мембран клеток листа снижают активность хлоропластов [4]. Для предотвращения инактивации энзимов в среду гомогенизации включали вещества, снимающие или уменьшающие ингибирующий эффект компонентов клеточного сока и цитоплазмы (этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), сывороточный альбумин, полиэтиленгликоль и цистеин). Для повышения

эффективности защитных веществ применяли метод вакууминfiltrации [5]. Кроме того, проводили опыты с хлоропластами гороха, у которого ингибирование ферментов ожидалось в меньшей степени.

Из таблицы 1 видно, что усложнение состава среды выделения и реакционной смеси, особенно с применением инfiltrации, эффективно действует на поддержание высокого уровня активности хлоропластов тополя: интенсивность РХ возрастает втрое, а с инfiltrацией — вчетверо, тогда как скорость выделения кислорода у хлоропластов гороха не претерпевает существенных изменений. Кроме того, хлоропласты тополя, выделенные в сложной среде, значительно дольше сохраняют способность к

Таблица 1

Интенсивность реакции Хилла хлоропластов тополя и гороха, выделенных в разные среды (в мкМ  $O_2$ /мг хлорофилла в час)

Объект исследования	Время хранения хлоропластов	Простая среда	Усложненная среда	
			без инfiltr.	с инfiltr.
Горох	15 мин.	79	86	80
	2 час.	60	—	—
	24 час.	17	—	—
	45 час.	7,7	—	—
Тополь	15 мин.	85	267	318
	2 ч.	38,5	—	246
	24 ч.	0	—	—
	45 ч.		36	60

Каждая цифра соответствует средней начальной скорости. Ошибка измерения не превышает 5%.

Состав простой среды: фосфатный буфер 0,1 м, рН 7, сахара 0,5 М. Состав усложненной среды: простая среда, ЭДТА 2 мМ, полиэтиленгликоль 1,5%, альбумин 0,1%. Освещение  $15 \cdot 10^3$  лк., температура 22° С. Реакционная смесь в объеме 1,2 мл содержит 70 мкг хлорофилла 9,3 мкМ феррицианида и компонентов, вносимых с суспензией хлоропластов.

РХ. Если скорость РХ хлоропластов тополя после двух часов выделения в простой среде падает до 46% от начальной скорости, а после 24 часов реакция прекращается полностью (в отличие от хлоропластов гороха, фотоактивность которых после двух часов составляет около 75% от начальной скорости, после 24 ч. — 20% и после 45 ч. — 10%), хлоропласты, выделенные в сложной среде из предварительно инfiltrированных листьев тополя, после двух часов сохраняют интенсивность реакции на 77%, а после 45 ч. — на 19%.

Изучение влияния различных величин рН реакционной смеси на скорость выделения кислорода при РХ выявило зависимость, которая описывается кривой на рис. 1. В пределах значений рН 7,2—7,8 РХ в хлоропластах гороха идет почти на одном высоком уровне. Со снижением рН происходит медленное падение фотохимической активности хлоропластов. А при более высоком рН интенсивность реакции резко падает.

Подобная закономерность была найдена в ранних опытах с тополем [2]. Оптимум рН сдвинут к более низким значениям (7,0—6,0) (рис. 1).

Хлоропласты, выделенные в усложненной среде (рис. 2), при сравнительно высоких значениях рН дольше сохраняют способность к РХ и падение интенсивности реакции происходит постепенно. На рис. 2 даны результаты спектрофотометрических измерений. Они полностью совпадают с данными полярографических исследований.

Результаты изучения зависимости интенсивности РХ от количества хлорофилла в реакционной смеси даны на рис. 3. При постоянном освещении по мере изменения концентрации хлорофилла изменяется и скорость выделения кислорода. На участке кривой, который соответствует сравнительно низким концентрациям хлорофилла, наблюдается линейная зависимость между интенсивностью

реакции и количеством хлорофилла. С увеличением концентрации хлорофилла соответственно увеличивается и скорость реакции. Так, например,

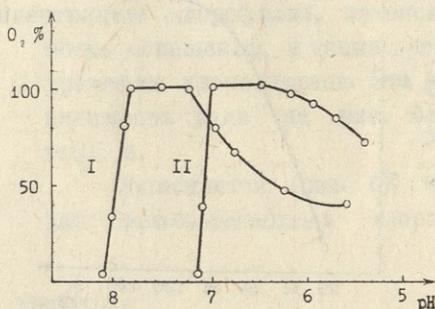


Рис. 1. Изменение способности к РХ, выделенных в простой среде хлоропластов гороха (I) и тополя (II) в зависимости от рН реакционной смеси.

(Скорость реакции выражена в процентах от скорости при оптимальном рН). Условия опыта даны в таблице 1.

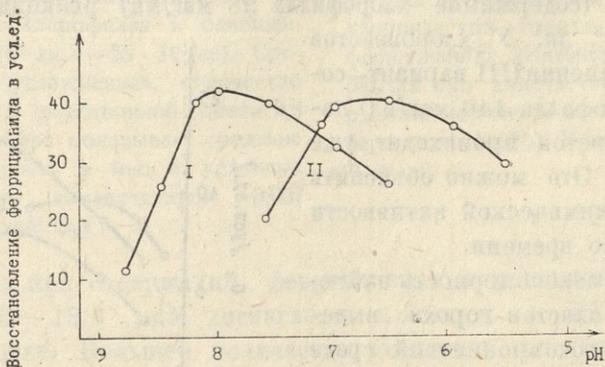


Рис. 2. Изменение способности к РХ, выделенных в усложненной среде хлоропластов гороха (I) и тополя (II) в зависимости от рН реакционной смеси.

Условия опыта: освещенность —  $25 \cdot 10^3$  лк, время опыта — 6 мин., среда выделения: трис буфер — 0,03 М, рН 7,2, сахара — 0,5 М,  $MgCl_2$  — 1 мМ, ЭДТА — 1 мМ, альбумин — 0,5%. Реакционная смесь (объем 2 мл): 0,1 мл суспензии хлоропластов (содержание хлорофилла 70 мкг), трис буфер — 100 мМ,  $KH_2PO_4$  — 25 мкМ,  $MgCl_2$  — 10 мкМ, феррицианид — 9,3 мкМ.

увеличение содержания хлорофилла от 20 мкг до 32 мкг приводит к повышению интенсивности реакции на 38%, а при увеличении от 32 мкг до 64 мкг — на 54%. Дальнейшее повышение концентрации хлорофилла

уже в меньшей степени увеличивает скорость выделения кислорода, кривая постепенно выходит на плато и наконец, увеличение концентрации хлорофилла перестает влиять на интенсивность РХ.

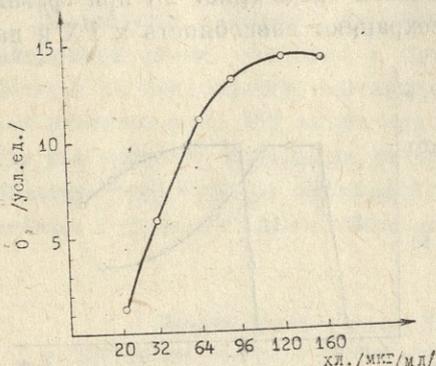


Рис. 3. Зависимость интенсивности РХ хлоропластов гороха от концентрации хлорофилла.

Условия опыта см. в табл. 1. Среда выделения—простая, рН—7,2, вместо сахарозы содержит сорбит.

(Каждая цифра соответствует средней начальной скорости в мин).

57 мкг/мл) РХ не насыщается светом интенсивностью  $40 \cdot 10^3$  лк., тогда как во II варианте (содержание хлорофилла 28 мкг/мл) реакция насыщается уже при  $20 \cdot 10^3$  лк. У хлоропластов 20-часового хранения (III вариант—содержание хлорофилла 140 мкг/мл) насыщение РХ светом происходит уже при  $10 \cdot 10^3$  лк. Это можно объяснить падением фотохимической активности хлоропластов во времени.

Такая же закономерность наблюдается у хлоропластов гороха, выделенных на многокомпонентной среде (рис. 5). При содержании хлорофилла 20 мкг/мл реакция при освещении  $10 \cdot 10^3$  и  $25 \cdot 10^3$  лк идет почти с одинаковой интенсивностью, т. е. реакция насыщена светом. Когда же количество хлорофилла увеличивается до 34 мкг/мл при интенсивности света  $25 \cdot 10^3$  лк, скорость РХ увеличивается на 20% по сравнению с вариантом  $15 \cdot 10^3$  лк. Повышение содержания хлорофилла до 68 мкг/мл увеличивает эту разницу до 37,5%. Таким образом, чем выше содержание хлорофилла в реакционной смеси,

Зависимость РХ от интенсивности освещения показана на рис. 4, из которого видно, что насыщение процесса светом в большой степени зависит от времени хранения изолированных хлоропластов и от концентрации хлорофилла в реакционной смеси, т. е. от оптической плотности суспензии. Чем ниже концентрация хлорофилла, тем быстрее насыщается система светом и наоборот, поскольку хлоропласты, расположенные в поверхностных и глуболежащих слоях суспензии находятся в разных условиях освещения („эффект плотности“) [6].

В I варианте свежeweделенных хлоропластов (содержание хлорофилла

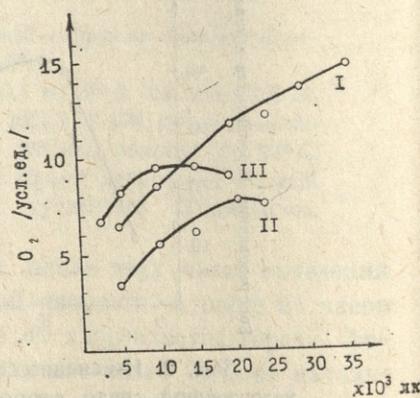


Рис. 4. Насыщение РХ хлоропластов гороха светом при разных концентрациях хлорофилла.

Условия опыта даны на рис. 1 и в тексте.

(Каждая цифра соответствует средней начальной скорости в мин.).

тем эффективнее действует увеличение интенсивности света на скорость выделения кислорода при РХ.

Интенсивность РХ во многом зависит от количества экзогенного окислителя в реакционной смеси. При поисках оптимального количества феррицианида необходимо учитывать концентрацию хлорофилла, интенсивность освещения, а также время хранения хлоропластов. Эта зависимость дана на рис. 6 и табл. 2.

Выясняется (рис. 6), что для свежевыделенных хлороп-

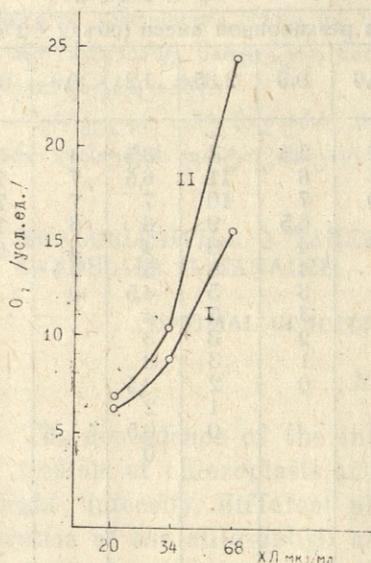


Рис. 5. Зависимость интенсивности РХ от содержания хлорофилла и освещенности (I— $15 \cdot 10^8$  лк, II— $25 \cdot 10^8$  лк). Среда выделения усложненная, количество феррицианида в реакционной смеси 9,3 мкМ (каждая цифра показывает среднюю начальную скорость в мин. в условных единицах, что соответствует 0,007 мкМ O<sub>2</sub>).

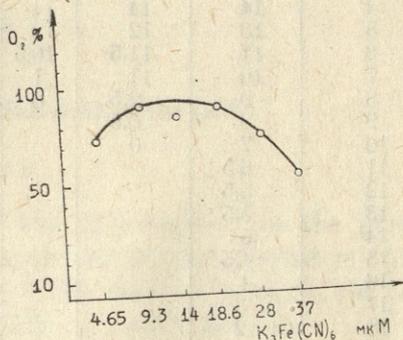


Рис. 6. Зависимость интенсивности РХ хлоропластов гороха от концентрации феррицианида. (Интенсивность реакции в опытах при количестве феррицианида в реакционной смеси (объем 1,2 мл)—9,3 мкМ берется за 100%). Условия опыта даны в таблице 2.

ластов гороха при содержании феррицианида в реакционной смеси в количестве 9,3—18,6 мкМ достигается плато, т. е. РХ идет на одном высоком уровне. Большое количество оксиданта ингибирует ее, а при уменьшении количества феррицианида интенсивность РХ падает.

Для изолированных хлоропластов после 2-часового хранения (табл. 2) насыщающим является уже 2,35—9,3 мкМ феррицианида (0,026—0,1 мкМ феррицианида на 1 мкг хлорофилла), а после 5 часов—1,2—2,35 мкМ феррицианида (приблизительно 0,013—0,026 мкМ феррицианида на 1 мкг хлорофилла).

При постепенном уменьшении количества окислителя, по сравнению с оптимальным, скорость выделения кислорода вначале не падает, а остается на прежнем уровне (т. е. такой же, как и при оптимальном содержании акцептора электронов). Далее происходит резкое падение и прекращение выделения кислорода. Причиной прекращения РХ в этом случае является не инактивация хлоропластов, а недостаток акцептора электро-

Изменение интенсивности реакции Хилла хлоропластов гороха при уменьшении концентрации феррицианида в реакционной смеси

Время протекания реакции Хилла (мин.)	Время хранения изолированных хлоропластов									
	2 часа					5 часов				
	Количество феррицианида в мкМ в реакционной смеси (объем 1,2 мл)									
	9,3—2,35	1,2	0,9	0,75	0,6	9,3	2,35	1,2	0,9	0,75
1	5	5	5	5	2	2,5	4	3,5	4	5
2	12	11	10	9	1	6	11	6,5	7	7,5
3	14	14	13	12	0	7	10	7	7	7
4	14	14	14	3		6,5	9	6	6	1
5	13	12	12	0		4	8	4	5	0
6	11	11,5	10,5			4	8	5	0,5	
7	10	11	1			3	5	4,5	0	
8	9	2,5	0			3	5	4		
9	8	0,5				2	3	3		
10	7	0				1	3	3		
11	6,5					0	2	3,5		
12	5,5						1	2		
13	5,5						0	0,5		
14	5							0		
15	4,5									
16	4									
17	3									
18	2									
19	0									

(Интенсивность РХ выражена в условных единицах, каждая единица соответствует 0,007 мкМ кислорода). Условия опыта: освещенность  $15 \cdot 10^3$  лк, температура  $20^\circ\text{C}$ , содержание хлорофилла в реакционной смеси (объем 1,2 мл) 80—90 мкг, среда выделения простая, рН 7,2.

нов в среде. Доказательством этого является возобновление РХ при добавлении феррицианида в реакционную смесь.

Из вышеизложенного вытекает, что выбор оптимального количества окислителя для РХ следует производить с большой осторожностью. В противном случае можно допустить серьезные ошибки.

Научно-исследовательская лаборатория  
по проблеме фотосинтеза

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Wolker Biochem. Journ. 92 1964.
2. М. П. Мгалоблишвили, Г. А. Санадзе, Сообщ. АН ГССР, 69, 2, 1973.
3. Ф. Ф. Литвин, Хэ И-тань, Е. И. Ефимцев, Физиол. раст., 12,2, 1965.
4. Н. Е. Павлова, Физиол. раст., 19, 4, 1972.
5. R. Hernandez—gil, M. Schaidle. Plant Physiol. 50. 1972.
6. Е. Рабинович, Фотосинтез, Изд. иностр. лит., М., 2, 1953.

ა. მგალობლიშვილი, ბ. თარხნიშვილი, რ. კანდელაკი, გ. სანაძე

## ოპტიმალური პირობები ჰილის რეაქციისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ჰილის რეაქციის ინტენსივობის დამოკიდებულება ქლოროპლასტების გამოყოფის არისა და სარეაქციო ნარევის შემადგენლობაზე, განათების ინტენსივობაზე, სარეაქციო ნარევის pH-ზე, ქლოროფილისა და ფერიცინიდის კონცენტრაციაზე.

შერჩეულია ოპტიმალური პირობები ვერხვისა და ბარდის იზოლირებულ ქლოროპლასტების ფოტოქიმიური ფუნქციონირებისათვის.

M. MGALOBlishvili, G. TARKHNISHVILI,  
R. KANDELAKI, G. SANADZE

### OPTIMAL CONDITIONS FOR THE HILL REACTION

S u m m a r y

The dependence of the intensity of the Hill reaction on the grinding medium of chloroplasts and the composition of the reaction mixture, the light intensity, different pH values of the reaction mixture, the concentration of the chlorophyll and  $K_3Fe(CN)_6$  has been studied.

Optimal conditions for the photochemical functioning of isolated chloroplasts of poplar and pea have been chosen.



**ზრდის ენდოგენური ნივთიერებათა შემცველობა სოიის  
 აღმონაცემებში მიკროელემენტებით თესვების  
 დამუშავებისას**

ქ. ცხაკაია, ნ. ნემსაძე, ნ. ბაბრატიონი

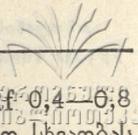
მცენარის ზრდა-განვითარების მარეგულირებელი ენდოგენური ნაერთების შესწავლას თანამედროვე ფიზიოლოგიაში ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს. განსაკუთრებული ინტერესი მათ მიმართ განპირობებულია ამ ნაერთების აქტიური მონაწილეობით უჯრედთა დაყოფის პროცესებში, ქსოვილთა დიფერენციაში, ემბრიოგენეზში. ისინი ახდენენ გავლენას ცხოველუნარიანობის ძირითად პროცესებზე, ფერმენტების სინთეზზე, სუნთქვაზე, ფესვურ კვებაზე, ფოტოსინთეზზე, ნივთიერებათა გადაადგილებაზე და მობილიზაციაზე. ზრდის ნივთიერებები არეგულირებენ ფიზიოლოგიურ და მორფოლოგიურ კორელაციებს, ასრულებენ მნიშვნელოვან როლს ორგანოების რეგენერაციაში და სხვ. [1].

მცენარის რეაქცია შეცვლილ გარემო პირობებზე გამოიხატება ზრდის ხასიათის თავისებურებით, რაც ენდოგენური რეგულატორების უშუალო მონაწილეობით ხორციელდება, ამიტომ საინტერესოა მცენარის ზრდა-განვითარების ან მასზე რომელიმე გარემო ფაქტორის მოქმედებისას ენდოგენური რეგულატორების შესწავლა.

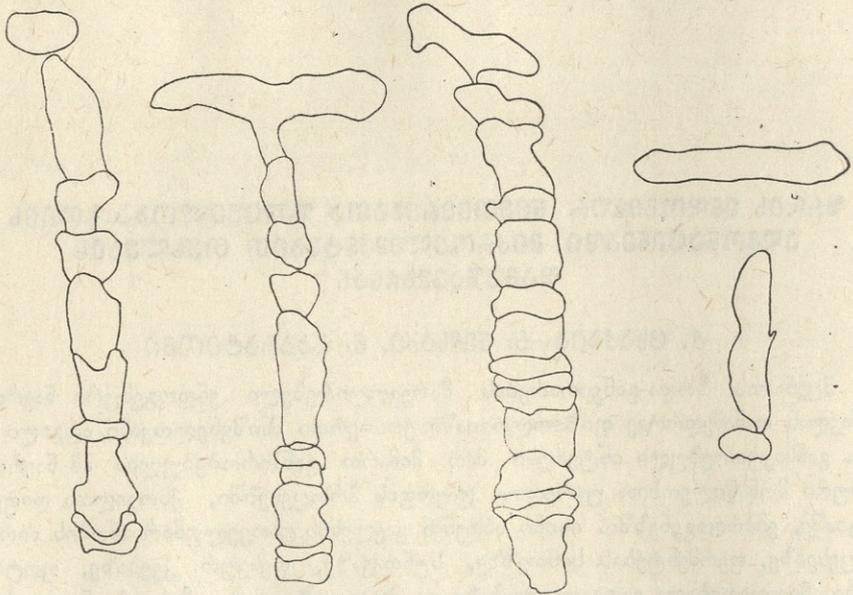
განსაზღვრულ იქნა მიკროელემენტების (მოლიბდენი, სპილენძი, კობალტი) მართლაც შეფრქვევით დამუშავებული სოიის თესვებიდან მიღებული აღმონაცენების ფესვებსა და მიწისზედა ნაწილებში ზრდის ენდოგენურ ნივთიერებათა შემცველობა ვ. კეფელისა და რ. ტურეცკაიას მეთოდით [2]. აღმონაცენები აღებული იქნა პირველი ნამდვილი ფოთლების ფაზაში. მიღებული ნაერთების ზრდაზე გავლენა შემოწმებულ იქნა ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდაზე ბოიარკინის მეთოდით [3]. მონაცემები დამუშავებულ იქნა სტატისტიკურად.

სოიის აღმონაცენების ფესვებში აღმოჩნდა საკმაოდ დიდი რაოდენობით ფენოლური ნაერთები (სურ. 1.). საკონტროლო მცენარეების ფესვებში ექსტრაქტის ქრომატოგრამაზე გამოქვანდა 10 ლაქა. იმავე რაოდენობის, ოლონდ განსხვავებული ფორმისა და ზომის ლაქა აღმოჩნდა მოლიბდენით თესვების დამუშავებისას. სპილენძით დამუშავებული მცენარეების ფესვების ექსტრაქტში ლაქების რაოდენობა 15-მდე გაიზარდა. კობალტით დამუშავებული მცენარეების ფესვებში კი ლაქების რაოდენობა მკვეთრად შემცირდა—სამამდე.

მიღებული ლაქების ელუატების ბიოტესტზე შემოწმების შედეგად აღმოჩნდა (სურ. 2.), რომ თითქმის ყველა ნაერთი მოქმედებს, როგორც ზრდის ინჰიბიტორი, მხოლოდ საკონტროლო მცენარეების ფესვებში Rf 0—0,2 ფარგლებში გამყდარებული ნაერთები იწვევენ ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდის სტიმულირებას.



კონტროლში ინჰიბიტორული აქტივობა განსაკუთრებით მეტად აღემატება Rf 0,4—0,8 ზონაში, ხოლო Rf 0,8—0,9 ზონაში გამჟღავნებული ლაქები სარწმუნო სხვაობას



საკონტროლო

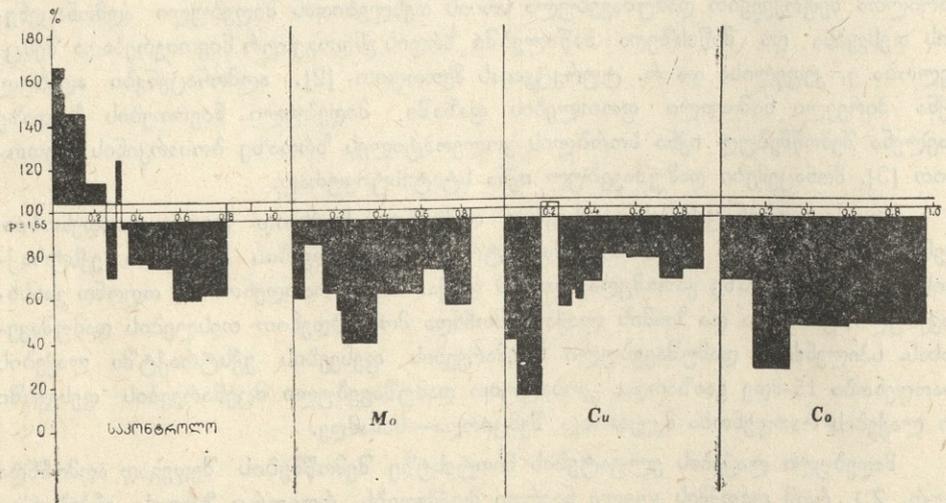
M<sub>0</sub>

C<sub>1</sub>

C<sub>0</sub>

სურ. 1. ზრდის ნივთიერებები სოიის აღმონაცენების ფესვებში (გამხსნელი—ბუთანოლი; ძმარმეცვა: წყალი—40:12:28)

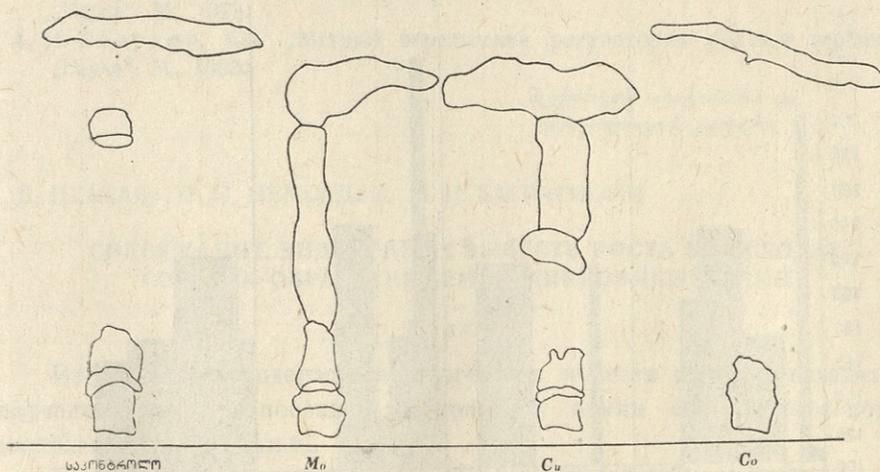
არ იძლევა. მიკროელემენტებით დამუშავებულ მცენარეთა ფესვებში ნაოგნი ნაერთების ინჰიბიტორული აქტივობა გაძლიერებულია. ყველაზე მეტად ზრდის ინჰიბირებას იწვევს სპილენძით დამუშავებული მცენარეებიდან Rf 0—0,2 ზონაში მიღებული ნაერთები. კობალტის ვარიანტში ბიოტესტზე შემოწმდა აგრეთვე ქრო-



სურ. 2. სოიის აღმონაცენების ფესვებიდან გამოყოფილი ზრდის ფენოლური ნივთიერებების აქტივობა (კოლუპტილუს ზრდის ნამატის მიხედვით).

მატოგრაფის ის ზონები, სადაც ლაქები არ გამოქვამენ. აღმოჩნდა, რომ ამ ზონებშიც გამოიწვია ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდის ინჰიბირება. როგორც ჩანს, ზრდის ინჰიბიტორების თვისობრივი და რაოდენობრივი გაზრდა გამოიწვია სპილენძმა, მოლიბდენმა გააძლიერა კონტროლში არსებული ნაერთების ინჰიბიტორული თვისებები.

სოიის ფესვებში ინდოლური ნაერთები აღმოჩნდა განსხვავებული რაოდენობით (სურ. 3). საკონტროლო ვარიანტზე მეტი რაოდენობითა და დიდი ლაქებით გამოირჩევა მოლიბდენითა და სპილენძით დამუშავებული მცენარეები, როგორც ჩანს, მიკროელემენტები ცვლიან აღნიშნული ნაერთების რაოდენობის, ისე რაოდენობრივ შედგენილობას.



სურ. 3. სოიის აღმონაცენების ფესვებიდან გამოყოფილი ზრდის ინდოლური ნაერთები (გამსხნელი: ბუთანოლი; ამონიაკი: წყალი—10:1:1)

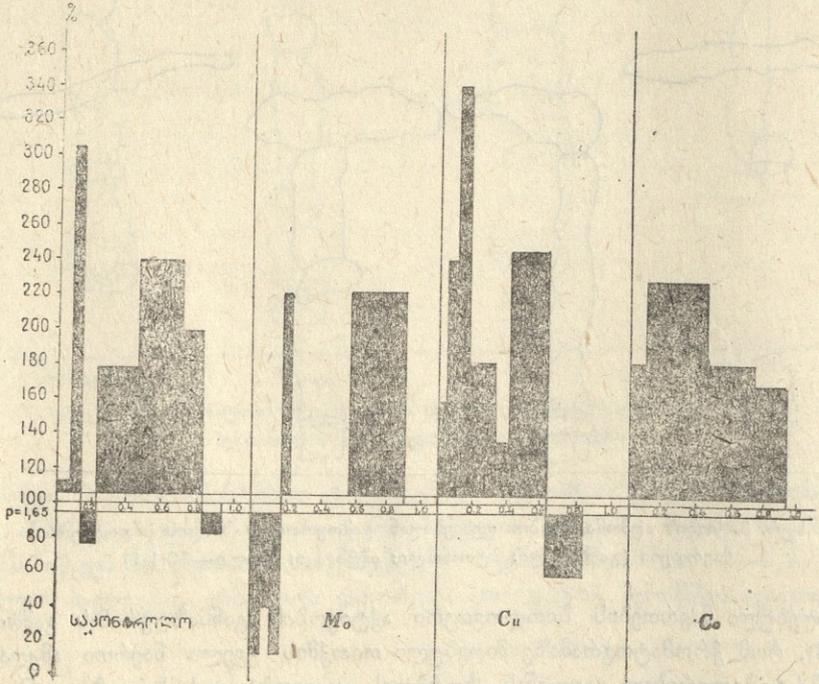
მიღებული ნაერთების ბიოლოგიური აქტივობის განსაზღვრისას გამოირკვა (სურ. 4), რომ ქრომატოგრაფზე მიღებული თითქმის ყველა ნაერთი ამკლავებს მალალ მასტიმულირებელ გავლენას—ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდაზე. განსაკუთრებით ძლიერი სტიმულატორია Rf 0,1—0,2 ზონაში. ამ ზონის ნაერთები კონტროლთან (საქაროზის 2%-იანი ხსნარი) შედარებით 300—350%-მდე აღიდეგენ ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდის აქტივობას. ზრდის ასეთი ნამატი შეიმჩნევა საკონტროლო და სპილენძით დამუშავებული მცენარეების ფესვების ექსტრაქტში. მოლიბდენით დამუშავებულ მცენარეებში ზრდის ასეთი სახის სტიმულატორი უფრო ნაკლებად აღიდეგს ხორბლის კოლეოპტილეს ზრდის ინტენსივობას (220%), კობალტით დამუშავებული მცენარეების ფესვების ექსტრაქტში ლაქები ნაკლები რაოდენობითაა, მაგრამ ბიოტესტზე შემოწმების შედეგად აღმოჩნდა, რომ ქრომატოგრაფის ყველა უბანი იწვევს ზრდის სტიმულაციას მეტ-ნაკლები რაოდენობით. ბიოტესტზე აქტივობის მიხედვით საკონტროლო და სპილენძით დამუშავებული ვარიანტების ფესვებიდან მიღებული ნაერთები მსგავს სურათს იძლევა.

სოიის აღმონაცენების მიწისზედა ნაწილებში ზრდის ენდოგენური ნივთიერებების განსაზღვრით გამოირკვა, რომ თვისობრივად განსხვავებული ფენოლური და ინდოლური ნაერთები აქ ნაკლები რაოდენობითაა, ვიდრე ფესვში და აქტივობაც უფრო ნაკლებია.



ფენოლური ნაერთები საკონტროლო მცენარეების მიწისზედა ნაწილებს ქრომატოგრამაზე იძლევა ოთხ ლაქას, მოლიბდენით დამუშავებული მცენარეებისა— ორს, სპილენძით—ერთს, კობალტით—არც ერთს. ბიოტესტზე შემოწმების შედეგად აღმოჩნდა, რომ საკონტროლო მცენარეებში  $Rf$  0—0,2 ფარგლებში ზრდის სტიმულატორებია, ხოლო  $Rf$  0,4—0,7 ზონებში ზრდის ინჰიბიტორები. მოლიბდენით დამუშავებულ მცენარეებში არც ერთი ნაერთი არ ამჟღავნებს ინჰიბიტორულ თვისებას. სპილენძით დამუშავებულ მცენარეებიდან გამოყოფილმა ნაერთმა გამოიწვია ხორბლის კოლეობტილეს ზრდის სტიმულაცია 150 %-ით.

სოიის საკონტროლო და საცდელი აღმონაცენების მიწისზედა ნაწილებიდან ექსტრაპირებული ინდოლური ნაერთები განსხვავებულ ბიოლოგიურ აქტივობას



სურ. 4. სოიის აღმონაცენების ფესვებიდან გამოყოფილი ზრდის ინდოლური ნაერთების აქტივობა (კოლეობტილეს ზრდის ნამატის მიხედვით)

ამჟღავნებენ. ქრომატოგრამის თვისობრივი ანალიზით ირკვევა, რომ ამ სახის ნაერთები მცირეა სპილენძით დამუშავებულ მცენარეებში. საკონტროლო მცენარეების ექსტრაქტში აღმოჩნდა როგორც ზრდის სტიმულატორები ( $Rf$  0—0,1 და 0,7—0,8 ზონებში), ისე ინჰიბიტორები ( $Rf$  0,1—0,4 ზონაში). სპილენძით დამუშავებული მცენარეების ბიოლოგიური აქტივობა დაბალია. კობალტთან ვარიანტში ინჰიბიტორული აქტივობა გამოჩვენდა  $Rf$  0,3—0,5 ზონაში, ხოლო  $Rf$  0,5—0,9 ზონაში მაღალი აქტივობის სტიმულატორებია. თავისებური სურათია მოლიბდენის ვარიანტში—აქ არც ერთი ნაერთი არ ამჟღავნებს ინჰიბიტორის თვისებებს. ყველა ზონის ელუატები ძლიერ ასტიმულირებს ხორბლის კოლეობტილეს ზრდას.

მიღებული შედეგების ურთიერთშედარებიდან ირკვევა, რომ მიკროელემენტები გავლენას ახდენენ ზრდის ენდოგენური ნივთიერებების შემცველობაზე.

სოის აღმონაცენის ფესვებში დიდი რაოდენობითაა როგორც ზრდის ბიტორები ისე სტიმულატორები. თანაც ეს უკანასკნელები მეტი აქტივობით ხასიათდება, ხოლო მიწისზედა ნაწილებში მათი აქტივობა ნაკლებია.

მიკროელემენტებით გამოწვეული ცვლილებები უფრო თვალსაჩინოა სოის აღმონაცენების ფესვებში, ვიდრე მიწისზედა ნაწილებში, რასაც შეესაბამება ამ ნაწილების ზრდა.

ლიტერატურა

1. А. Леопольд, Рост и развитие растений. „Мир“. М., 1968.
2. В. И. Кефели, Р. Х. Турецкая, Э. М. Власов, Определение биологической активности свободных ауксинов и ингибиторов роста в растительном материале. „Наука“. М., 1973.
3. А. Н. Бояркин, Сб. „Методы определения регуляторов роста и гербицидов“ „Наука“. М., 1966.

მცენარეთა ანატომისა და  
ფიზიოლოგიის კათედრა

К. Е. ЦХАКАЯ, Н. П. НЕМСАДЗЕ, Н. Н. БАГРАТИОНИ

СОДЕРЖАНИЕ ЭНДОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ РОСТА ВО ВСХОДАХ  
СОИ ПРИ ОБРАБОТКЕ СЕМЯН МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Резюме

Исследовалось содержание эндогенных веществ роста во всходах сои, полученных при предпосевном опудривании семян сои микроэлементами (молибден, медь, кобальт).

В корнях всходов сои в большом количестве обнаружены как ингибиторы, так и стимуляторы роста. Количественно ингибиторы превышают стимуляторы, но последние характеризуются большей активностью. В надземных же частях всходов эндогенных соединений роста меньше и их активность слабее. Изменения в росте, полученные под влиянием микроэлементов, в основном, вызваны различным действием этих элементов на содержание и активность эндогенных веществ роста.

К. ТSKHAKAIA, N. NEMSADZE, N. BAGRATIONI

THE CONTENTS OF ENDOGENOUS GROWTH SUBSTANCES IN SOYA SPROUTS  
ON SEED TREATMENT BY MICROELEMENTS

Summary

Soya sprouts contain a considerable number of both inhibitors and stimulators of growth. The inhibitors outnumber stimulators quantitatively, the activity of the latter being higher. In the overground part of the sprout endogenous growth substances are present in smaller quantities. Changes in the growth of the sprout resulting from seed treatment by Mo, Cu and Co are essentially caused by the influence of these elements on the endogenous growth substances.



**ზოგიერთი მიკროელემენტის გავლენა შეუცვლელ  
 ამინომჟავათა შემცველობაზე სოიის მწვანე და  
 მწიფე თესვში**

ლ. ჭვარციანი

მცენარეში არსებული ცილის კვებითი ღირებულება მნიშვნელოვნად ფასდება იმის მიხედვით, შეიცავს იგი თუ არა და რა რაოდენობით ე. წ. შეუცვლელ ამინომჟავებს. ამიტომაც მცენარეულ ცილაში ამ ამინომჟავების სინთეზი, მათი გარდაქმნა და რაოდენობის გადიდება სხვადასხვა გზითა და საშუალებებით არა მარტო თეორიულად, არამედ პრაქტიკულად მეტად მნიშვნელოვანი საკითხია [1]. ცილების შედგენილობა და მათი რაოდენობის შეცვლა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული სხვადასხვა ფაქტორებსა და, კერძოდ, მინერალურ კვებაზე [2,3].

ჩვენი გამოკვლევის მიზანს შეადგენდა სოიის მწვანე და მწიფე თესვში შეგვეწყვავლა შეუცვლელი ამინომჟავები და დაგვედგინა მათი რაოდენობრივი ცვლილებები ზოგიერთი მიკროელემენტებით, სახელობრ, მოლიბდენით, სპილენძით და მანგანუმით თესვების თესვისწინა დამუშავების პირობებში.

საცდელ ობიექტად აღებული გვექონდა სოია „მოწინავე 7“, მოყვანილი თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საცდელ ნაკვეთზე. თესვებს ვამუშავებდით მცენარეთა ანატომიისა და ფიზიოლოგიის კათედრაზე დამუშავებული მეთოდით [3], სახელობრ, თესვებს 12 საათის განმავლობაში ვათავსებდით შესაბამისი მიკროელემენტის შემცველი მარილის ხსნარში: გამოხდილ წყალში გახსნილი იყო მოლიბდენმჟავა ამონიუმი (0,25 მგ/ლ), შაბამანი (0,04 მგ/ლ) და გოგირდმჟავა მანგანუმი (0,5 მგ/ლ). ცილის ჰიდროლიზს ვახდენდით 6 N მარილმჟავათი, ამინომჟავებს თვისობრივად და რაოდენობრივად ვსაზღვრავდით უსპენსკაის და კრეტოვიჩის მიერ [4] მოწოდებული ქაღალდის ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

საკონტროლო და საცდელი მცენარეების თვისობრივი გამოკვლევით დადგენილი იქნა, რომ ცდის ყველა ვარიანტში ყველა შეუცვლელი ამინომჟავა (ცხრ. 1, 2), ლეიცინი, ფენილალანინი, ვალინმეთიონინი, ტრეონინი, ლიზინი, ცისტინი, (ტრიფტოფანი მჟავური ჰიდროლიზის დროს იშლება)- ამრიგად, სოიის თესლი შეიცავს სრულფასოვან ცილას. თუ შევადარებთ მწვანე და მწიფე თესლის საკონტროლო მასალას (ცხრ. 1, 2), აღმოჩნდება, რომ მწიფე თესლი მნიშვნელოვნად მეტი რაოდენობით შეიცავს ყველა შეუცვლელ ამინომჟავას, ვიდრე მწვანე. თანაც, როგორც მწვანე, ისე მწიფე თესლში ყველაზე დიდი რაოდენობით წარმოდგენილია ლიზინი. მოლიბდენის, სპილენძის და მანგანუმის გამოყენებამ მნიშვნელოვანი როლი შეასრულა მწვანე პარკობის და სიმწიფის ფაზებში ყველა შეუცვლელი ამინომჟავის ფარდებითი რაოდენობის მომატების თვალსაზრისით.



სსრკ მეცნიერებათა აკადემია

შეუცვლელ ამინომჟავათა შემცველობა სოიის მწვანე თესლში მგ/გ მშრალ წონაზე

ამინომჟავები	საკონტროლო	Mo	Cu	Mn
ლეიციანი	18,23 ± 0,05	26.4 ± 0,4	34.6 ± 0,02	81 ± 0,1
ფენილალანინი	3,27 ± 0,1	34.1 ± 0,08	8.1 ± 0,05	37.4 ± 0,1
ვალინი+მეთიონინი	25.9 ± 0,06	15.7 ± 0,09	45.4 ± 0,004	96.5 ± 0,05
ტრეონინი	23.7 ± 0,06	30.8 ± 0,03	34.7 ± 0,04	46.4 ± 0,2
ლიზინი+ჰისტიდინი	27.5 ± 0,05	54.7 ± 0,07	45.4 ± 0,04	104.4 ± 0,1

ცხრილი 2

შეუცვლელ ამინომჟავათა შემცველობა სოიის მწიფე თესლში მგ/გ მშრალ წონაზე

ამინომჟავები	საკონტროლო	Mo	Cu	Mn
ლეიციანი	61. ± 0,03	145.4 ± 0,04	104.9 ± 0,03	1643 ± 005
ფენილალანინი	60,5 ± 002	276.6 ± 008	82.8 ± 004	75.3 ± 003
ვალინი+მეთიონინი	88.9 ± 003	117.3 ± 003	98.1 ± 003	93.1 ± 004
ტრეონინი	31.7 ± 002	99. ± 001	70.7 ± 005	93.8 ± 002
ლიზინი+ჰისტიდინი	94.5 ± 003	177.6 ± 003	159. ± 004	140 ± 003

ამავე დროს აღსანიშნავია ისიც, რომ თითოეული დასახელებული მიკროელემენტის როლი შეუცვლელი ამინომჟავების რაოდენობრივ ცვლილებებში სხვადასხვაგვარად იყო გამოყენებული მიკროელემენტის და განვითარების ფაზების მიხედვით. მოლიბდენის შემოქმედება ყველა შეუცვლელ ამინომჟავას რაოდენობას აღიღებს სრული სიმწიფის ფაზაში, ხოლო სპილენძი და მანგანუმი—მწვანე სიმწიფის ფაზაში. როგორც სხვა ავტორების [5], ისე ჩვენი მონაცემების [6] მიხედვით შეუცვლელ ამინომჟავათა სინთეზი ხდება მცენარეში არსებული თავისუფალი ამინომჟავებისა და ამიდეების მნიშვნელოვანი ხარჯვით და ფერმენტატული გადაამინირების გზით. ზოგიერთი ავტორის აზრით მიკროელემენტებისა, და, კერძოდ, მოლიბდენის მოქმედება არ იფარგლება მხოლოდ მისი მონაწილეობით ნიტრატების პირველადი აღდგენის პროცესებზე და რომ იგი გავლენას უნდა ახდენდეს აზოტოვანი ცვლის სხვა ფერმენტებზეც [7].

ლიტერატურაში [7] აღნიშნულია, რომ მიკროელემენტებით მცენარეთა თესვისწინა დამუშავება აუმჯობესებს სოიის მოსავლის ხარისხს. რაც გამოიხატება მწვანე მასის რაოდენობის, მარცვლის წონის მატებით და ა. შ. თუ ერთ-ერთ ასეთ კრიტერიუმად მივიჩნევთ სოიის თესლში შეუცვლელი ამინომჟავების შემცველობის მაჩვენებლებს, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიკროელემენტებით მოლიბდენით, სპილენძით და მანგანუმით თესლების თესვისწინა დამუშავება მნიშვნელოვანად აუმჯობესებს სოიის „მოწინავე 7“-ის მოსავლის ხარისხს, რაც გამოიხატება მის ცილოვან მასაში ისეთი ამინომჟავების (ლეიციანი, ფენილალანინი, ვალინი მეთიონინი, ტრეონინი, ლიზინი) შემცველობის მომატებით, რომელთა სინთეზირება ცხოველურ ორგანიზმში არ ხდება.

მცენარეთა ანატომიისა და ფიზიოლოგიის კათედრა

## ԼՈՒԹՅԱԾԵՄԻՆ

1. В. Л. Кретович. Обмен азота в растениях. „Наука“, М., 1972.
2. С. И. Слухай, О. П. Опанасенко, Физиология и биохимия культурных растений, 4,2, 1972.
3. К. Е. Цхакая. Сб. „Микроэлементы и естественная радиоактивность почв“ II Петрозаводск, 1965.
4. Ж. Е. Успенская, В. Л. Кретович, Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений. „Наука“, М.—Л., 1962.
5. В. Л. Кретович, Э. Р. Каган. Физиол. с.-х. культур, 2, М., 1967.
6. Л. Д. Квариани. Динамика азотистых соединений при предпосевной обработке семян микроэлементами. Авторефер. канд. дис., ТГУ, 1971.
7. М. Я. Школьник. Физиол. с.-х. культур, 3, М., 1967.

Л. Д. КВАРИАНИ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ  
НЕЗАМЕНИМЫХ АМИНОКИСЛОТ В ЗЕЛЕНЫХ И СПЕЛЫХ  
ЗЕРНАХ СОИ

Резюме

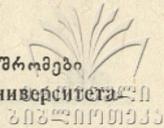
Сопоставление и анализ результатов качественного и количественного определения аминокислот в семенах контрольных и подопытных растений (соя „Моцинаве 7“) показали, что предпосевная обработка семян микроэлементами (молибден, медь, марганец) обуславливает значительное увеличение в зерне незаменимых аминокислот, синтез которых не происходит в организме животных и человека. Влияние отдельных микроэлементов различно на разных фазах развития семян.

L. KVARIANI

THE INFLUENCE OF SOME MICROELEMENTS ON THE CONTENTS OF THE  
INDISPENSIBLE AMINO ACIDS IN UNRIPE AND RIPE SOYBEAN SEEDS

Summary

Comparison and analysis of the results of qualitative and quantitative determination of amino acids in the seeds of control and experimental plants has shown that pre-sowing treatment of the seeds by microelements (Mo, Cu, Mn) increases the quantity of indispensable amino acids in the seeds, the synthesis of which does not take place in the animal- and human organism. The influence of individual microelements differs in various phases of seed development.



## პლასტიდური პიგმენტების შემცველობის მერყეობა ლობიოში ჩენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით თესვაზე ჯემოკმედებისას

### ც. ჟიკათელი

სასოფლო-სამეურნეო კულტურათა მოსავლიანობის გაზრდის მიზნით უკანასკნელ ხანებში გამოყენება პოვა მიკროელემენტებმა და მაიონიზებელმა რადიაციამ. ამ ორი ფაქტორის დამოუკიდებელი მოქმედება მრავალი ავტორის (1, 2, 3) მიერ არის შესწავლილი, მაგრამ მათი ერთობლივი ზემოქმედების გავლენა მცენარეზე ნაკლებად არის აღწერილი ლიტერატურაში. ამიტომ საინტერესოდ მივიჩნით ლობიოს თესვზე აღნიშნული ფაქტორების ერთდროული მოქმედების გავლენის შესწავლა ფოთოლსა და რეპროდუქციულ ორგანოებში პლასტიდური პიგმენტების (ქლოროფილი და კაროტინი) შემცველობაზე, რომელიც განვსაზღვრეთ საპოკინკოვის მეთოდით [4].

ლობიოს საცდელი ჯიშები (ჯანაფა—3 და საპარკე—75) დავთესეთ ნატანტარის სასელექციო სადგურის ნაკვეთზე. ოთხ ვარიანტად: პირველი ვარიანტი საკონტროლოა, მეორე—10 კრ-ით დასხივებული თესვები, მესამე ვარიანტის თესვებს ვალბობდით მოლიბდენმეჯავა ამონიუმის მარილის 0,025%-იან წყალხსნარში, მეოთხე ვარიანტის თესვები დავასხივეთ 10 კრ-ით და დავამუშავეთ მოლიბდენმეჯავა ამონიუმით.

პლასტიდური პიგმენტების შემცველობას ვსაზღვრავდით ყვავილობისა და მწვანე პარკობის ფაზაში.

ჩვენ მიერ ჩატარებული ანალიზების შედეგად აღმოჩნდა (ცხ. 1), რომ თესვების დამუშავების შედეგად ყვავილობის ფაზაში ორივე ჯიშის ფოთოლში ქლოროფილის შემცველობა ყველა ვარიანტის მცენარის ფოთოლში მომატებულია საკონტროლო ვარიანტთან შედარებით. ქლოროფილის დიდი რაოდენობით გამოიჩინება რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით ერთობლივ დამუშავებული მცენარის ფოთოლი. თესვების მოლიბდენით დამუშავებამ გამოიწვია ქლოროფილის შემცველობის მატება საკონტროლოსთან შედარებით.

უნდა აღინიშნოს, რომ რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით თესვების ერთობლივი დამუშავების შედეგად მცენარის ფოთოლში ქლოროფილის შემცველობის ნამატმა გადააჭარბა ყველა სხვა ვარიანტის მცენარის ფოთოლში ქლოროფილის შემცველობის ციფრობრივ მონაცემებს. რაც შეეხება რენტგენის სხივებით თესვების დამუშავებას, ამ შემთხვევაში მივიღეთ ქლოროფილის მცირე ნამატი საკონტროლო მცენარის ფოთოლთან შედარებით.

კაროტინის შემცველობა ლობიოს ორივე ჯიშში საკონტროლო ვარიანტთან შედარებით მნიშვნელოვნად გაიზარდა მოლიბდენით და რენტგენის სხივები +



მოლიბდენით დამუშავებულ ვარიანტებში, ხოლო დასხივებული ვარიანტის მცენარეებში კაროტინის შემცველობა საკონტროლოსთან შედარებით შემცირებულია.

სანტერესო მონაცემები მივიღეთ აგრეთვე ორივე ჯიშის ლობიოს ფოთოლში, პარკის კედელსა და თესლში პარკობის ფაზაში.

ცხრილი 1.

პლასტიდური პიგმენტების შემცველობა ლობიოს ფოთოლში ყვავილობის ფაზაში (მგ%-ით ნედლ წონაზე)

ვარიანტი	ცანავა — 3		საპარკე — 75	
	ქლოროფილი	კაროტინი	ქლოროფილი	კაროტინი
1. საკონტროლო	135,3	4,26	115,5	2,1
2. რენტგენის სხივებით დასხივებული	140,6	3,52	117,3	1,9
3. მოლიბდენით დამუშავებული	149,4	6,65	213,3	2,73
4. რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით დამუშავებული	154,9	5,2	216,3	2,7

ცხრილი 2.

პლასტიდური პიგმენტების შემცველობა ლობიოს ფოთოლში მწვანე პარკობის ფაზაში (მგ%-ით ნედლ წონაზე)

ვარიანტი	ცანავა — 3		საპარკე — 75	
	ქლოროფილი	კაროტინი	ქლოროფილი	კაროტინი
1. საკონტროლო	154,1	8,5	98,6	6,9
2. რენტგენის სხივებით დასხივებული	228,6	8,8	152,0	7,28
3. მოლიბდენით დამუშავებული	216,0	9,9	203,3	9,1
4. რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით დამუშავებული	250,0	13,0	235,3	9,44

მე-2 ცხრილიდან ჩანს, რომ ქლოროფილისა და კაროტინის შემცველობა (ორივე ჯიშში) მწვანე პარკის ფაზაში განსაკუთრებით რენტგენის სხივებით და მოლიბდენით დამუშავების შედეგად იზრდება. ამ ვარიანტის ციფრობრივ მონაცემებს უახლოვდება აგრეთვე სხვა ვარიანტის ციფრობრივი მონაცემებიც, რის შედეგადაც შეიძლება ვთქვათ, რომ საკონტროლო ვარიანტის მცენარეებთან შედარებით ყველა სხვა ვარიანტის მცენარის ფოთოლში პიგმენტების შემცველობა მეტია.

გამოკვლეულ იქნა აგრეთვე პიგმენტების შემცველობა ორივე ჯიშის ლობიოს პარკის კედელსა და მოუმწიფებელ თესლში. ლობიოს პარკის კედელში და მოუმწიფებელ თესლში კაროტინი არ აღმოჩნდა, ხოლო ქლოროფილის შემცველობის მერყეობა ნაჩვენებია მე-3 ცხრილში.

მე-3 ცხრილიდან ჩანს, რომ აღნიშნული მეთოდით დამუშავების შედეგად ქლოროფილის შემცველობა ორივე ჯიშის ლობიოს თესლებში და პარკის კედელში იმატებს. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი მატება შეიმჩნევა ცანავა—3 ჯიშის თესლების მოლიბდენითა და რენტგენის სხივებით ცალ-ცალკე და ერთობლივად დამუშავებულ ვარიანტებში. თუმცა საკონტროლო ვარიანტის მცენარეებთან შედარებით თესლების მარტო რენტგენის სხივებით დასხივებაც ძლიერ ეფექტს იძლევა. საპარ-

ქლოროფილის შემცველობა ლობიოს მწვანე პარკის კედელსა და მოუმწიფებელ თესლში  
(მგ%-ით ნედლ წონაზე)

ვარიანტი	ცანვა — 3		საპარკე—75	
	პარკის კედელი	მოუმწიფებელი თესლი	პარკის კედელი	მოუმწიფებელი თესლი
1. საკონტროლო	24,0	1,2	12,6	15,8
2. რენტგენის სხივებით დასხივებული	23,0	3,8	10,6	12,0
3. მოლიბდენით დამუშავებული	33,7	4,0	24,2	20,0
4. რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით დამუშავებული	28,5	3,2	70,6	25,1

კე-75 ჯიშის შემთხვევაში პარკის კედელში და მოუმწიფებელ თესლში ქლოროფილის შემცველობა საკონტროლო ვარიანტის მცენარეებთან შედარებით მობატებულია მოლიბდენითა და რენტგენის სხივები + მოლიბდენით დამუშავებულ ვარიანტის მცენარეებში. რენტგენის სხივებით ლობიოს თესლებზე დამოუკიდებელი შემოქმედებისას კი იგი მცირდება როგორც მოუმწიფებელ თესლში, ისე პარკის კედელში საკონტროლო ვარიანტთან შედარებით.

ამრიგად, ლობიოს თესლების რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით ცალ-ცალკე და ერთობლივი დამუშავება იწვევს ქლოროფილისა და კაროტინის შემცველობის მატებას ფოთოლში, პარკის კედელსა და მოუმწიფებელ თესლში.

მცენარეთა ანატომიისა და ფიზიოლოგიის  
კათედრა

### ლიტერატურა

1. А. В. Петербургский, Л. М. Камынина, З. П. Антонова, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 149, 1969.
2. И. А. Чернавина, Физиология и биохимия микроэлементов. Изд. „Наука“, М., 1970.
3. И. М. Васильев, Действие ионизирующих излучений на растения. Изд. АН СССР, М., 1962.
4. Д. И. Сапожников, Экспериментальная ботаника, Изд. АН СССР, 8, М.—Л. 1951.

Ц. Г. ЦЕРЕТЕЛИ

### КОЛЕБАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИДНЫХ ПИГМЕНТОВ В ФАСОЛИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СЕМЕНА РЕНТГЕНОВЫМИ ЛУЧАМИ И МОЛИБДЕНОМ

#### Резюме

В настоящей работе изучен физиологический эффект одновременного воздействия молибдена и рентгеновых лучей на семена фасоли.

Установлено, что предпосевная обработка семян фасоли молибденом



и рентгеновыми лучами оказывает положительное влияние на содержание пластидных пигментов в разных частях растения фасоли сорта Цанав-3 и Сапарке-75.

Ts. TSERETELI

FLUCTUATION OF THE CONTENT OF PLASTID PIGMENTS IN THE  
HARICOT BEAN DURING TREATMENT OF SEEDS WITH X-RAYS  
AND MOLYBDENUM

Summary

The physiological effect of the simultaneous action of molybdenum and X-rays on the seeds of haricot bean has been studied.

Presowing treatment of haricot bean seeds proved to exert a positive influence on the content of plastid pigments in different parts of the Tsanava-3 and Saparke-75 beans.



## კატის კნუტების მესხიერების შესწავლა თავის ტვინის შუბლის წილების დაზიანების შემდეგ

ა. ბრეზაძე, მ. მანისურაძე

ცხოველის მესხიერების საკითხთან დაკავშირებით დიდი ტვინის ქერქის როლის გარკვევისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობისაა შუბლის წილთა ფუნქციის შესწავლა. ა. ბრეზაძემ (1) დაადგინა, რომ ზრდადასრულებულ კატებს შუბლის წილების ნაწილობრივ, სახელდობრ, ჯვარედინი ღარის (sulcus cruciatus) წინ ამოკვეთისას, გამოცდილების ნიადაგზე გარემოში ორიენტაციის უნარი ძლიერ უქვეითდება. შუბლის წილთა მთლიანი ამოკვეთისას კი ორიენტაცია აღქმული ობიექტისადმი საესებით იკარგება. მსგავსი შედეგები იქნა მიღებული ზრდადასრულებულ ძაღლებსა და მაიმუნებზე მთელ რიგ ავტორთა მიერ (2, 3, 4, 5, 6 და სხვ).

ჩვენ მიზნად დავისახეთ გაგვერკვია შუბლის წილების გავლენა მესხიერებაზე ონტოგენეზში. ამ მიზნით კატის ნორმალურ კნუტებზე აღქმული ობიექტის ხანმოკლე დამახსოვრების მიმდინარეობის შესწავლის (7) შემდეგ, ორმხრივ ერთდროულად ვღუზიანებდით შუბლის წილთა წინა უბნებს (ჯვარედინი ღარის წინ). ოპერაციიდან 8—10 დღის გასვლის შემდეგ ვაყენებდით მათზე ცდებს და ვარკვევდით, თუ რა მოუვიდა დაუზიანებელ მდგომარეობაში მათზევე მიღებულ მესხიერების ზღვარს. ოპერირებულ კნუტებზე მესხიერების ზღვარს ვაკვირდებოდით შემდეგ ვადებშიც და მიღებულ შედეგებს ვადარებდით სხვა, იმავე ასაკის ნორმალურ კნუტებზე მიღებულ მონაცემებს. ასეთი დაკვირვება მოვანდინეთ რვა ოპერირებულ კნუტზე. ხანმოკლე მესხიერების ზღვრის დადგენა ჩატარებული იყო, როგორც კომპლექსური (კინესთეტიკური, პროპრიოცეპტული, ვესტიბულური, მხედველობითი, ყნოსვითი და გემოვნებითი) აღქმის შემთხვევაში, აგრეთვე სხვადასხვა რეცეპტორთა გაღიზიანების გამოთიშვისას (8); სახელდობრ, ჩატარებული იყო შემდეგი სახის ცდები: ამოცანა № 1—კომპლექსური გაღიზიანებისას საჭმლის ადგილმდებარეობის დამახსოვრება; ამოცანა № 2—საჭმლის არსებობა-არარსებობის დამახსოვრება; ამოცანა № 3—მხედველობით საჭმლის ადგილმდებარეობის დამახსოვრება; ამოცანა № 4—დამახსოვრება საჭმლის ადგილმდებარეობისა ბგერის მიხედვით.

ცდებს შორის შუალედი იყო 8—10 წუთი. ხანმოკლე მესხიერების ზღვრად მივიჩნევდით გადაადების იმ დროს, რომელზედაც ცხოველი იძლეოდა 75% სწორ პასუხს დაყენებული ცდების საერთო რიცხვიდან.

ცდები ჩატარებული იყო იმავე თავისუფალი მოძრაობის მეთოდით და იმავე პირობების დაცვით, როგორც ნორმალურ კნუტებზე. საჭმლის ადგილმდებარეობის აღქმიდან გარკვეული დროის დაყოფების შემდეგ ვათავისუფლებდით და



ვაკვირდებოდით, მიაგნებდა თუ არა საკვების ადგილს, რომელიც გალიცანის საკვირდებელი იყო ზოგჯერ ერთი, და ზოგჯერ ორი მეტრით (7).

გადავადებული რეაქტიების განხორციელებისას ოპერირებული კნუტები უფრო მეტად იჩენდნენ მოუსვენრობას, ვიდრე ნორმალური, და, ცხადია, ისინი ამოცანებს წყვეტდნენ ობიექტისადმი წინასწარ გარკვეული პოზის მიღების გარეშე.

ერთი და იმავე ასაკის ოპერირებულ კნუტებზე ჩატარებული ცდების შედეგი ერთი და იმავე ამოცანის გადაწყვეტაზე ასეთია: ახლად ოპერირებული 2 თვის კნუტები № 1 ამოცანას უმეტეს შემთხვევაში წყვეტენ ახლო (1 მ) მანძილზე 3 წუთში და შორ მანძილზე 2 წუთში. № 2 ამოცანას — 2,5 წუთში ახლო და 1,5 წუთში — შორ მანძილზე; № 4 ამოცანას — 2,5 წუთში ახლო და 2 წუთში — შორ მანძილზე; ამ ამოცანებს წყვეტდნენ თითქმის ისე, როგორც ოპერაციამდე. სამი თვის ასაკში № 1 ამოცანას წყვეტენ ახლო მანძილზე 3—4 წუთში და შორ მანძილზე — 3 წუთში; № 3 ამოცანას ახლო მანძილზე 40 წამში და შორ მანძილზე — 20 წამში; ნორმალური 3 თვის კნუტები კი № 1 ამოცანას წყვეტენ ახლო მანძილზე 6 წუთში და შორ მანძილზე — 5 წუთში.

ამრიგად, ოპერაციიდან თითქმის 1 თვის გავლის შემდეგ საგრძობლად შემცირდა კნუტების დამახსოვრების ხანგრძლივობა. ხუთნახევარი თვის ნორმალური კნუტის დამახსოვრების დრო № 1 ამოცანაზე უდრიდა 10 წუთს ახლო და 8 წუთს — შორი მანძილის მიმართ, ოპერირებული კნუტის დამახსოვრების დრო განისაზღვრებოდა ახლო მანძილისათვის 3 წუთით და შორი მანძილისათვის — 2 წუთით; № 3 ამოცანას ნორმალური კნუტი წყვეტდა 8—6 წუთის, ოპერირებული კი 2—1,5 წუთის ფარგლებში. თუ ექვსი თვის ნორმალური კნუტის მეხსიერების ზღვარი № 1 ამოცანის შემთხვევაში იყო 12 წუთი ახლო მანძილზე და 10 წუთი შორ მანძილზე — ოპერირებული კნუტის დამახსოვრება განისაზღვრებოდა 2 წუთით, როგორც ახლო, ისე შორი მანძილისათვის; ასევე № 3 ამოცანას ნორმალური კნუტები წყვეტდნენ 10 წუთის ფარგლებში, ოპერირებული კნუტები კი იმავე ამოცანას წყვეტდნენ დაახლოებით 2—3 წუთის ფარგლებში.

## ცხრილი

ნორმალური და შუბლის წილებამოკვეთილი კატის კნუტების მეხსიერების საერთო სურათი

№ №	ასაკი თვენი-ში	ამოცანა №	ამოცანის გადაწყვეტის დრო			
			ნორმალური კნუტები		ოპერირებული კნუტები	
			ახლო მანძილი	შორი მანძილი	ახლო მანძილი	შორი მანძილი
1	2	1	2,45'	1,45'	3'	2'
2	"	2	2,5'	1,5'	2'	1,5'
3	"	4	2,5'	1,5'	2,5'	2'
4	3	1	6''	5'	4'	3'
5	"	3	—	30''	40''	20''
6	5,5	1	10'	8'	3'	2'
7	"	3	8'	6'	2'	1,5'
8	6	1	12'	10'	2'	2'
9	"	3	10'	—	2'	—

მესხიერების ხანგრძლივობას, როგორც ნორმალურ (7), ისე შუბლის წილებში ამოკვეთილ კნუტებში აპირობადებს აღქმის სიძლიერე, მაგალითად, როდესაც ცხოველი მიეკვავს საჭმლიან ჯამთან, ნაწილობრივ ვაჭმევთ და შემდეგ ვაბრუნებთ ადგილზე—ეს ცდა მიმდინარეობს კომპლექსური (კინესთეტიკური, პროპრიოცეპტული, ვესტიბულარული, მხედველობითი, ყნოსვითი, გემოვნებითი) გალიზიანების ფონზე და მესხიერების ზღვარიც გაცილებით დიდია, ვიდრე ცალკე მხედველობითი ან ბგერითი გალიზიანებისას (იხ. ცხრილი № 1).

ამრიგად, როგორც ფაქტობრივი მონაცემებიდან ჩანს, ჩვენი კნუტები, რომელთაც ოპერაციით ამოვაცალეთ შუბლის წილები ჯვარედინი ღარის წინ, საჭმლის ადგილმდებარეობის დამახსოვრებას ისეთივე ხანგრძლივობით ახერხებდნენ. როგორც ოპერაციამდე. მაგრამ ასაკის მატებასთან ერთად მათ შეემჩნათ დამახსოვრებაში თანდათანობითი ჩამორჩენა ნორმალურებთან შედარებით; ოპერირებული 6 თვის კნუტის დამახსოვრების ხანგრძლივობა № 1 ამოცანის გადაწყვეტაში ძლივს აღწევს 2 წუთს, იმ დროს როდესაც ნორმალური 6 თვის კნუტის მესხიერების ხანგრძლივობა იზრდება 12 წუთამდე (იხ. ცხრილი № 1).

ის გარემოება, რომ ჩვენს შემთხვევაში ოპერირებული 2 თვის კნუტები მესხიერებით არ განსხვავდებიან ამავე ასაკის ნორმალური კნუტებისაგან, უნდა იყოს პირობადებული, ერთი მხრივ, ოპერაციის შედეგად აღმატებული აგზნებადობის გამო ცხოველის მეტისმეტი აქტივობით (9, 10, 11, 1) და, მეორე მხრივ, იმის გამო, რომ ახლადშობილ ცხოველებზე—ვირთაგებებზე, ლეკვებზე და, კერძოდ, კატის კნუტებზე ქერქის დაზიანება არ იწვევს ახალ რეაქციითა გამომუშავებისადმი დაბრკოლებას (12). უნდა ვიფიქროთ, რომ პოსტემბრიონალური განვითარების იმ სტადიებზე, როდესაც ქერქს კიდევ არ მიუღწევია სათანადო განვითარებისათვის, ქერქქვეშა წარმონაქმნების აქტიურობა იმდენად დიდია, რომ მათი და ქერქის სხვა ნაწილთა საშუალებით ჯერ კიდევ შესაძლოა ხორციელდებოდეს მოკლენიანი დამახსოვრება. მაგრამ ასაკის მატებასთან დაკავშირებით, როდესაც დამახსოვრების ფუნქცია ქერქზე, კერძოდ შუბლის წილებზე გადადის (13), ოპერირებული კნუტების დამახსოვრების ზღვარი ნორმალურ კნუტებთან შედარებით მნიშვნელოვნად მცირდება.

ამრიგად, უნდა ვიფიქროთ, რომ სანამ დიდი ტვინის სათანადო ქერქული ნაწილი ჯერ კიდევ მტკიცედ არ ფუნქციონირებს, მანამ სხვა, ქერქქვეშა ნაწილებსაც შეუძლიათ განახორციელონ შედარებით დაბალი სახით იგივე ფუნქცია; მაგრამ როდესაც ქერქული ნაწილი თავისი მორფოლოგიური და ფუნქციონალური განვითარების გარკვეულ სტადიას მიაღწევს, უკვე ვლინდება მისი აუცილებლობა და წამყვანი მნიშვნელობა თავის ტვინის სხვა ნაწილებთან შედარებით. დროებით კავშირებზე დამყარებული მესხიერების შესახებ ბელენკოვი (12) აღნიშნავს, რომ ღნტოგენეზში დროებითი კავშირები მუშავდება ტვინის ქვედა განყოფილებაში და შემდეგ სტაბილიზირდება ქერქში. ასევე კუბალოვი (14) ხაზს უსვამს იმ გარემოებას, რომ ქერქი პირობითი რეფლექსის გამომუშავებისას სრულყოფს იმ მექანიზმებს, რომელნიც მარტივი ფორმით უკვე წარმოადგენილია ცენტრალური ნერვული სისტემის ქვედა ნაწილებში.

ფსიქონერვული პროცესების განხორციელებაში შუბლის წილების მნიშვნელოვანი როლი ცხოველთა ფილოგენეზური განვითარების სხვადასხვა საფეხურზე, როგორც აღვნიშნეთ, მრავალი ავტორის მიერ არის დადასტურებული (1, 2, 3, 7, 10, 13, 15), ადამიანის მიმართ კი ლურას (16) გამოკვლევებით შუბლის წილთა დაზიანებისას სიტყვიერი ინსტრუქცია კარგავს წარმართველ როლს; ადამიანს



მიდრეკილება აქვს სტერეოტიპულობისაკენ. საპირის (17) მონაცემებით შუბლის წილების დაზიანებისას აღამიანს უქვეითდება ინტელექტუალური მოქმედება. ამრიგად, ფილოგენეზური განვითარების რაც უფრო მაღალ საფეხურზე დგას ორგანიზმი, მით უფრო მნიშვნელოვანია შუბლის წილების დაზიანებით გამოწვეული ცვლილებები. ონტოგენეზშიც, ჩვენი ფაქტობრივი მონაცემების მიხედვით, რაც უფრო ემატებათ ასაკი კატის კნუტებს, შუბლის წილების დაზიანება მით უფრო მეტად იწვევს მათი მეხსიერების დაკნინებას.

ამრიგად, ჯვარდინი ლარის (*s. cruciatus*) წინ შუბლის წილების ამოკვეთა ორთვიან კატის კნუტებზე არ იწვევს ხანმოკლე მეხსიერების დაქვეითებას, მაგრამ ასაკის მატებასთან ერთად მათი მეხსიერების ზღვარი მათივე ასაკის ნორმალურ კნუტებთან შედარებით მნიშვნელოვნად მცირდება. დაბადებიდან პირველ თვეებში კნუტების შუბლის წილები, ალბათ, ჯერ კიდევ განვითარების იმ დონისა არ არის, რომ მონაწილეობდეს დამახსოვრებაში. მაგრამ იმ დროისათვის, როდესაც შუბლის წილები როგორც მორფოლოგიურად, ისე ფუნქციონალურად მეტნაკლებად ვითარდება, მათი არარსებობა თანდათანობით გავლენას ახდენს კნუტების მეხსიერებაზე.

აღამიანისა და ცხოველთა ფიზიოლოგიის კათედრა

#### ლიტერატურა

1. А. Н. Брегадзе, Труды Института физиологии, АН ГССР, 8, 1950.
2. Дж. Фультон и К. Ф. Джекобсон, Физиол. журн. СССР, 19, 1936.
3. К. Н. Pribram, М. Mishkin. J. Comp. Physiol. and. Psychol, 48, 1955.
4. М. Lawicka, J. Konorski. Acta Biol. Exp. 19, 1955.
5. И. С. Бериташвили, Об образной психонервной деятельности животных, М., „Наука“, 1966.
6. Р. В. Урываева, А. А. Гамалея, Бюл. эксп. биол. и мед., 2, 1973.
7. ა. ბრეგაძე, მ. მაისურაძე, ზ. ლორია, თბილ. უნივ. შრ., А 8(153), 1974.
8. И. С. Бериташвили, Память животных, её характеристика и происхождение. Тб., „Мецниереба“, 1968. М., „Наука“, 1974.
9. Н. А. Шустин. Физиология лобных долей головного мозга. „Наука“, М., 1959.
10. Ю. Конорский. Проблемы современной физиологии нервной и мышечной системы. Сб., посвященный И. С. Бериташвили, Тбилиси, 1956.
11. O. R. Langworthy, C. P. Richter. Amer. J. Physiol. 129, 1939.
12. Н. Ю. Беленков. Условный рефлекс и подкорковые образования мозга. М., 1965.
13. О. С. Адриянов. Успехи физиол. наук. 4,1,
14. П. С. Купалов, Физиол. журн. СССР, 35, 1949.
15. А. Н. Советов, Бюл. эксп. биол. и мед., 4, 1963.
16. А. Р. Лурия. Вопросы психол., 1, 1955.
17. Н. Д. Сапир. Журн. невропат., психиатр. и психол., 5, 1963.

А. Н. БРЕГАДЗЕ и М. А. МАЙСУРАДЗЕ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПАМЯТИ У КОТЯТ, ЛИШЕННЫХ ЛОБНЫХ ДОЛЕЙ БОЛЬШИХ ПОЛУШАРИЙ

#### Резюме

С целью выяснения функции лобных долей больших полушарий по отношению памяти в онтогенезе, у двух месячных котят удалялись лоб-

ные доли спереди *s. cruciatus*, после чего, до достижения ими 6 месячного возраста, изучалась у них краткосрочная память методом отсроченных реакций.

Опыты показали, что удаление передних лобных долей вначале не оказывает влияния на предел запоминания, но с увеличением возраста предел запоминания у них значительно отставал по сравнению с нормальными котятми того же возраста.

Надо думать, что в первые месяцы после рождения функция лобных долей у них еще не созрела настолько, чтобы проявляться в запоминании. Однако с увеличением возраста котят, когда лобные доли и морфологически и функционально более или менее созревают, их отсутствие уже оказывает влияние на запоминание.

A. BREGADZE, M. MAISURADZE

#### INVESTIGATION OF MEMORY IN KITTENS WITH THEIR FRONTAL LOBES REMOVED

##### Summary

The function of the frontal lobes in relation to memory ontogenesis was investigated.

For this purpose frontal lobes anterior to *s. cruciatus* were ablated in two-month-old kittens and their short-term memory was investigated during the period before their age reached six months.

Ablation of the anterior frontal lobes did not initially affect the memory limit in kittens, but with maturation this limit dropped significantly in lesioned kittens in comparison to normal kittens of the same age.

## ჭიაყელას კან-კუნთოვანი პარკის კლასტიკურ-ვისკოზური თვისებების შესახებ

მ. გობაგა

დადგენილი იყო (1), რომ ჭიაყელას კან-კუნთოვანი პარკის (გასწვრივი კუნთის) საკუთარი ტონუსი ბევრად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. თუ ტემპერატურა თანდათან იმატებს ან იკლებს  $18-25^{\circ}$ -ის ზეით  $39^{\circ}$ -მდე, ან ქვევით  $5^{\circ}$ -მდე, მაშინ ტონუსი დაცემას განიცდის—კუნთი გრძელდება. ამასთან მცირდება როგორც ავზნებადობა, ისე შეკუმშვის უნარი. მაგრამ ტემპერატურის მოქმედება ერთნაირი არ არის; კუნთის  $5^{\circ}$ -ზე გაცივების შემთხვევაში, როცა ტონუსი და შეკუმშვის უნარი დაქვეითებულია, მაღალი ტემპერატურა ( $30-39^{\circ}$ ) მათ ნაწილობრივ აღადგენს—ტონუსი და შეკუმშვის ინტენსივობა იმატებს. ტონუსის მატება ხანმოკლე ხასიათს ატარებს, მალე იგი პირიქით იცვლება. ტემპერატურის მატებასთან ერთად თანდათან ეცემა და უფრო მკვეთრად, ვიდრე ამას ადგილი აქვს დაბალი ტემპერატურის მოქმედების შემთხვევაში. შეკუმშვის უნარიანობის მომატება კი, როგორც ჩანს, ცოტად თუ ბევრად მეტხანს გრძელდება და ბოლოს ისიც გაივლის, მისი ინტენსივობა შემცირებას იწყებს. ამნაირად, ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ საკუთარი ტონუსის დაქვეითება მაღალი ტემპერატურის დროს გაცილებით უფრო ძლიერია, ვიდრე დაბალი ტემპერატურის მოქმედებისას.

ამ საკითხის დასაზუსტებლად საჭიროდ ვცანით გაგვეკვია, კიდევ რა თავისებურებით ხასიათდება მაღალი და დაბალი ტემპერატურის მოქმედება ჭიაყელას გასწვრივ კუნთზე და როგორ იცვლება მისი პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებები და საკუთარი ტონუსი დატვირთვისთან დაკავშირებით<sup>1</sup>.

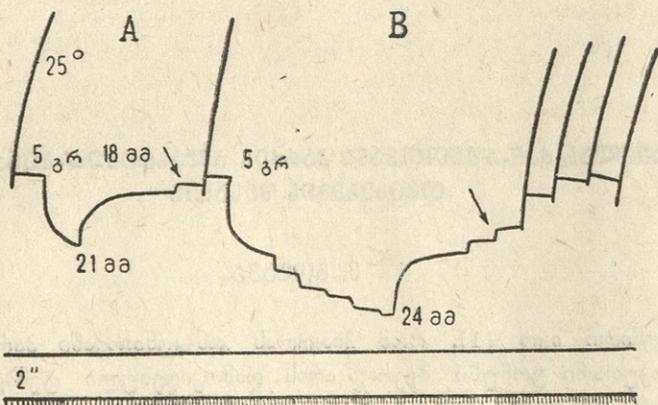
ცდისთვის აღებული იყო  $2-2,5$  სმ სიგრძის სეგმენტური პრეპარატი, რომელსაც მოშორებული ჰქონდა მუცლის ნერვული ძეწკვი<sup>2</sup>.

პირველ რიგში შესწავლილი იყო კუნთის პასიური გაჭიმვის შედეგი ოთახის ტემპერატურის ( $18-22^{\circ}$ ) პირობებში, ამისათვის ფიზიოლოგიურ ხსნარში კარგად დასველებულ პრეპარატს ვტვირთავდით სხვადასხვა დროის განმავლობაში და ვაკვირდებოდით მრუდის ცვლილებებს. ამ ცდამ დაგვანახვა, რომ  $18$  მმ-ის სიგრძის პრეპარატი,  $5$  გრამით  $15$  წამის განმავლობაში დატვირთული,  $3$  მმ-ით დაგრძელდა, ხოლო  $5$  წუთის განმავლობაში დატვირთული— $6$  მმ-ით. ტვირთის მოხსნის შემდეგ საწყის სიგრძეს პირველ შემთხვევაში იგი თითქმის  $2$  წუთის განმავლობაში იბრუნებს, ხოლო მეორე შემთხვევაში  $1,5$  მმ-ით დაგრძელებული

<sup>1</sup> ექსპერიმენტული სამუშაო შესრულებულია უფროს ლაბორანტ ბ. აღამიასთან ერთად.

<sup>2</sup> მეთოდის იხ. [1]

რჩება (სურ. 1.). იმისათვის, რომ სიგრძე საწყის დონეს დაუბრუნდეს საჭიროა გაცილებით მეტი დრო, ან მიოგრაფის ბერკეტის სიმძიმისაგან მისი განთავისუფლება. დროდრო ბერკეტის ზევით აწევით.



სურ. 1. კან-კუნთოვანი პარკის დატვირთვის გავლენა. კუნთის საწყისი სიგრძე 18 მმ. A—პრეპარატი დატვირთულია 5 გრამით 15 წამის განმავლობაში. დაგრძელება უდრის 3 მმ-ს. ტვირთის მოხსნის შემდეგ იგი 2 წუთის განმავლობაში თითქმის უბრუნდება საწყის სიგრძეს. B—პრეპარატი დატვირთულია იმავე ტვირთით 5 წუთის განმავლობაში, დაგრძელება 6 მმ-ს უდრის. ტვირთის მოხსნიდან 2 წუთის შემდეგ იგი 2,5 მმ-ით დაგრძელებული რჩება. ისარი უჩვენებს კიოგრაფის ცილინდრის წუთშეჩერებას 2 წამით. დანარჩენი განმარტება იხ. ტექსტში.

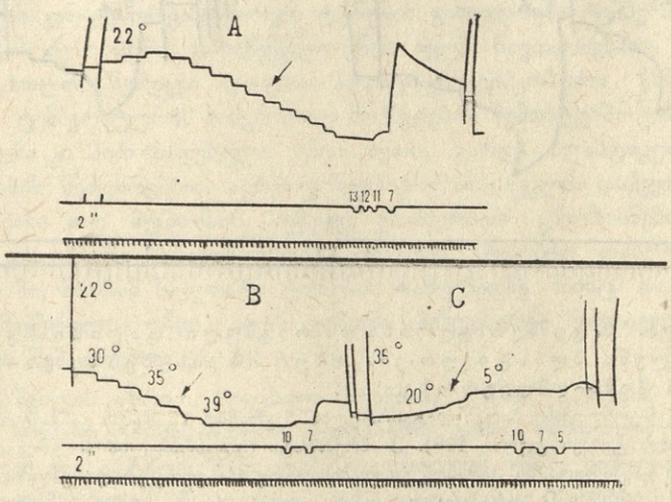
ამრიგად, რაც უფრო მეტ ხანს ხდება დატვირთვა, მით მეტია კუნთის დაგრძელება და მით მეტი დროა საჭირო საკუთარი ტონუსის აღდგენისათვის ტვირთის მოხსნის შემდეგ.

ნერვული ძეშვკვის მოშორება თავისებურად ცვლის პრეპარატის ფიზიოლოგიურ მდგომარეობას, ამიტომ ხშირად ცდის დაწყებამდე იგი იტვირთებოდა 3 გრამით და ცდა ტემპერატურის მოქმედების შესასწავლად იწყებოდა 20—25 წუთის შემდეგ. განვსაზღვრავდით ზღურბლოვანი და მაქსიმალური გაღიზიანების ეფექტს და ვიწყებდით პრეპარატის თანდათანობით გათბობას 39°-მდე და შემდეგ გაცივებას 5°-მდე. გათბობისა და გაცივების ბოლო პერიოდში ხელახლა ვაწარმოებდით აგზნებადობის ხარისხისა და შეკუმშვის ინტენსივობის შესწავლას. გათბობის შედეგად ტონუსი საკმაოდ ინტენსიურად შემცირდა—კუნთი დაგრძელდა, შემცირდა აგზნებადობა და კიდევ უფრო დაეცა შეკუმშვის ინტენსივობა. ამის შემდეგ თანდათანობით 5°-მდე გაცივების შედეგად ტონუსი ნაწილობრივ აღდგა—კუნთი საკმაოდ შემოკლდა, მაგრამ აგზნებადობა და შეკუმშვის ინტენსივობა არამც თუ გაიზარდა, არამედ, პირიქით, კიდევ უფრო დაეცა, ვიდრე ამას ადგილი ჰქონდა გათბობის დროს (სურ. 2).

იმისათვის, რომ უფრო ნათელი წარმოდგენა შეგვექმნოდა ტონუსის ცვალებადობის შესახებ, საჭირო იყო ცალკე შეგვესწავლა, რა ემართება კან-კუნთოვანი პარკის პლასტიკურ-ვისკოზურ თვისებებს ტემპერატურის მოქმედების შედეგად. ამისათვის პრეპარატს ვტვირთავდით 5 გრამით, 15 წამის განმავლობაში—გათბობამდე და გათბობის შემდეგ და ვაკვირდებოდით, როგორ იცვლება დატვირთვის

მრუდი თითოეულ შემთხვევაში, ანდა რამდენად აღდგება კუნთის საწყისი სიგრძე ტვირთის მოხსნის შემდეგ. გამოირკვა, რომ ტემპერატურის გავლენით პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებები ეცემა, რის გამოც ტონური წინააღმდეგობა პასიური გაწევის მიმართ მცირდება, პრეპარატი მკვეთრად გრძელდება (სურ. 3 A და B) და მისი საკუთარი ტონუსის აღდგენა გრძელდება.

თუ ამ შემთხვევაში პრეპარატს დროდადრო გავათავისუფლებთ მიოგრაფის ბერკეტის სიმძიმისაგანაც, ტონუსი აღდგება, მაგრამ ტონური წინააღმდეგობა პასიური გაწევის მიმართ კვლავ დაცემული რჩება, კან-კუნთოვანი პარკი მცირე ტვირთის გავლენითაც კი თითქმის ყოველგვარი წინააღმდეგობის გარეშე გრძელდება იმაზე მეტად, ვიდრე რომელიმე წინა შემთხვევაში. მაგრამ ამ დროს საკმარისია ზომიერი ინტენსივობის ხანმოკლე ერთჯერადი გაღიზიანება, რომ ტონური



სურ. 2. დასვენებისა და ტემპერატურის გავლენა, როდესაც ჯერ გათბობა და შემდეგ გაცივება წარმოებს.

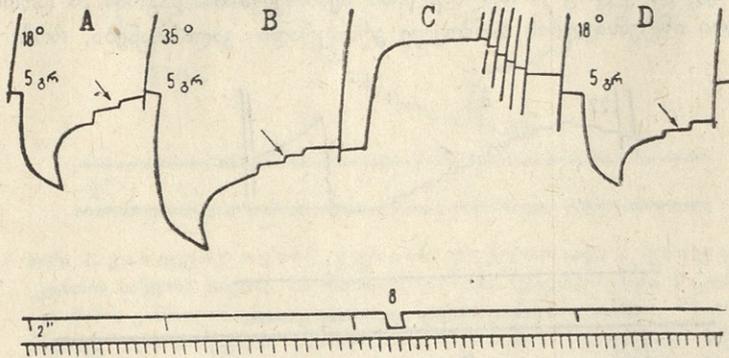
A—დასვენების პერიოდი და ზღურბლოვანი და მაქსიმალური გაღიზიანების ეფექტი. B—ზღურბლოვანი და მაქსიმალური გაღიზიანების ეფექტი პრეპარატის 39°-მდე გათბობის შემდეგ. C—მაქსიმალური გაღიზიანების ეფექტი 5°-მდე გაცივების შემდეგ. დანარჩენი აღნიშვნები იგივეა, რაც პირველ სურათზე.

წინააღმდეგობა საესებით აღდგეს, თუმცა საკუთარი ტონუსი რამდენადმე მაინც რჩება დაცემული (სურ. 3 C და D). ამ შემთხვევაში საკუთარი ტონუსის დაცემა გამოწვეული უნდა იყოს კუნთში მიმდინარე ნივთიერებათა ცვლის მეტად თუნაკლებად შემცირების შედეგად.

ასეთივე წესით იყო შესწავლილი დაბალი (5°) ტემპერატურის გავლენა პლასტიკურ-ვისკოზურ თვისებაზე და გამოირკვა, რომ კუნთის წინააღმდეგობა პასიური გაწევის (მოქმედი ტვირთის) მიმართ დაბალი ტემპერატურის მოქმედების შემთხვევაში უფრო მეტია, ვიდრე მაღალი ტემპერატურის მოქმედების შემთხვევაში.

ამგვარად, როგორც გათბობა, ისე გაცივება ერთი მიმართულებით მოქმედებს. ორივე მათგანი ამცირებს როგორც საკუთარ ტონუსს, ისე აგზნებადობას და

შეკუმშვის ინტენსივობას, მაგრამ იმ განსხვავებით, რომ გათბობის შემთხვევაში ტონუსის დაცემა უფრო ძლიერია, ვიდრე გაცივების შემთხვევაში. და შეკუმშვის ინტენსივობა კი პირიქით, დაბალი ტემპერატურის გავლენით უფრო მცირდება, ვიდრე მაღალი ტემპერატურის მოქმედებით. პლასტიკურ-ვისკოზური წინააღმდეგობა პასიური გაწევის (მოქმედი ტვირთის) მიმართ დაბალი ტემპერატურის მოქმედებისას უფრო მეტია (კუნთი უფრო ნაკლებად ვრცელდება), ვიდრე მაღალი ტემპერატურის მოქმედებისას. რაც შეეხება შეკუმშვის შემდეგ ტონურ მოქმედებას, ორივე შემთხვევაში იგი შენარჩუნებულია მეტი თუ ნაკლები ინტენსივობით.



სურ. 3. ტემპერატურისა და რიტმული გაღიზიანების გავლენა პლასტიკურ-ვისკოზურ თვისებებზე და ტონურ წინააღმდეგობაზე.

A—კან-კუნთოვანი პარკი დატვირთულია 5 გრამით 15 წამის განმავლობაში (ოთახის ტემპერატურა—18°). B—პრეპარატი დატვირთულია 5 გრამით 15 წამის განმავლობაში 35°-მდე გათბობისთანავე. C—ერთჯერადი გაღიზიანება (8 სმ კ. შ. მ.). D—პრეპარატი დატვირთული 5 გრამით 15 წამის განმავლობაში; გაღიზიანების შემდეგ ტონური წინააღმდეგობა აღდგა, მრუდი ისეთივეა. როგორც საწყის პერიოდში; დანარჩენი აღნიშვნები იგივეა, რაც წინა სურათზე.

ტონუსის დაცემისა და აღდგენის მრუდი თავისებურია თითოეული სახის კუნთისათვის და იგი ძირითადად დამოკიდებულია მის პლასტიკურ-ელასტიკურ თვისებებზე (2). ტონუსის, როგორც დაცემის (კუნთის დაგრძელების), ისე აღდგენის (შემოკლების) პერიოდი ორ ფაზად შეიძლება დაიყოს: სწრაფი და ნელი დაგრძელებისა და სწრაფი და ნელი აღდგენის ფაზებად. რაც უფრო ნაკლებად პლასტიკურია კუნთი, მით უფრო მცირეა დაგრძელება პირველი პერიოდის მეორე ფაზაში და მეტია შემოკლება ტვირთის მოხსნის შემდეგ მეორე პერიოდის პირველ ფაზაში, მეტი ელასტიკურობის გამო. თანაც რაც უფრო პლასტიკურია იგი, მით უფრო მეტია მისი დაგრძელება პირველი პერიოდის მეორე ფაზაში და ნაკლებია შემოკლება მეორე პერიოდის პირველ ფაზაში, მცირე ელასტიკურობის გამო (2, 3, 4).

აღდგენის მეორე ფაზა ბევრადაა დამოკიდებული დატვირთვის ხანგრძლივობაზე. ხანგრძლივი დატვირთვისას პლასტიკური დაგრძელება საკმაოდ დიდია და სიგრძის სპონტანური აღდგენაც გახანგრძლივებულია. ამ ფაზაში აღდგენის სიჩქარე ძირითადად კუნთის ფუნქციურ მდგომარეობაზეა დამოკიდებული.

ჭიაყელას კან-კუნთოვანი პარკი კარგად გამოხატული პლასტიკურობით ხა-

სიათღება, ამიტომ მისი დაგრძელება პირველი პერიოდის მეორე ფაზაში ინტენსიურია და მრუდის ეს ნაწილი საკმაოდ ციცაბოა. ტვირთის მოხსნის შემდეგ (მეორე პერიოდში) სპონტანური აღდგენის მეორე ფაზა, ხანგრძლივი დატვირთვის შემთხვევაში დიდხანს მიმდინარეობს და ტონუსის აღდგენაც გვიან მოხდება, თუ კუნთი სრულიად არ იქნა განთავისუფლებული ყოველგვარი დატვირთვისაგან. როგორც ჩანს, ხანგრძლივი დატვირთვისას პლასტიკური ელემენტების ისეთიანრიც ცვლილება ხდება, რაც ხელს უშლის ტვირთის მოხსნის შემდეგ სპონტანური აღდგენის პროცესს (2).

პლასტიკურობა და ელასტიკურობა მოქმედებს როგორც ურთიერთ საწინააღმდეგო ძალები, ამიტომ ელასტიკური დაგრძელება, რომელიც გამოწვეულია კუნთის განსაზღვრულ სიგრძემდე ვაჭიმვით, მცირდება პლასტიკურობის წყალობით კუნთის ახალი სიგრძის დამყარებასთან დაკავშირებით(2).

ჭიაყელას კან-კუნთოვანი პარკის ტონუსის გაძლიერება ტემპერატურის მოქმედების საწყის პერიოდში გამოწვეული უნდა იყოს ნივთიერებათა ცვლის გაძლიერებით, ხოლო შემდეგი დაცემა— პლასტიკურ-ვისკოზური წინააღმდეგობის შემცირებით. ტემპერატურის ხანგრძლივი მოქმედების შემთხვევაში ტონუსის უფრო ძლიერი დაცემა კი პირობადებული უნდა იყოს, გარდა პლასტიკურ-ვისკოზური წინააღმდეგობის შემცირებისა, აგრეთვე ნივთიერებათა ცვლის დაქვეითებით (3).

გათბობისა თუ მუშაობის შემდეგ, ერთჯერადი გაღიზიანების გავლენით პლასტიკურ-ვისკოზური წინააღმდეგობის თითქმის სავსებით დაბრუნება საწყის მდგომარეობაში, მაგრამ საკუთარი ტონუსის რამდენადმე მაინც დაქვეითებულად დარჩენა გამოწვეული უნდა იყოს კუნთში მიმდინარე ნივთიერებათა ცვლის ინტენსივობის შემცირებით (5, 6).

ბერიტაშვილის აზრით, ცოცხალი (ჩონჩხის) კუნთი ვაჭიმვის შემდეგ მისი ფიზიკური, პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებების გამო რამდენადმე მოკლებდა, მაგრამ ამასთან იგი აქტიურ შემოკლებასაც განიცდის მასში მიმდინარე ძირითადი ენერგეტიკული პროცესის წყალობით, რის გამოც მისი საწყისი სიგრძე 1—2 წუთში აღდგება (2). რაც მეტია კუნთის პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებები და რაც უფრო მაღალ დონეზე მიმდინარეობს მასში ნივთიერებათა ცვლა, მით უფრო სწრაფად წარმოებს ეს პროცესი, თითოეულ აღებულ მომენტში კუნთში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ პროცესთა საფუძველზე წარმოშობილი აქტიური შემოკლების შენარჩუნება მისი პლასტიკურ-ვისკოზური თვისების წყალობით ხდება (3).

ძირითად ენერგეტიკულ პროცესს, რომელიც კუნთოვან ბოჭკოთა შიგნით მიმდინარეობს, კუნთის შემოკლება შეუძლია მხოლოდ კუმშვად ელემენტებზე მოქმედების შედეგად, ამიტომ საკუთარი ტონუსი წარმოადგენს შეკუმშვის პროცესს, რომელიც კუნთის „მოსვენების“ მდგომარეობისას მიოფიბრილებში მიმდინარეობს (2).

ჭიაყელას კან-კუნთოვანი პარკის ტონური შემდეგმოქმედება უთუოდ ბევრად არის დამოკიდებული კუნთის პლასტიკურ-ვისკოზურ თვისებებზე, მაგრამ მასში ერთგვარ როლს აგრეთვე კუმშვადი ელემენტების, მიოფიბრილების თავისებური თვისებაც უნდა ასრულებდეს—უპასუხონ გაღიზიანებას ხანგრძლივი შეკუმშვით.

ბერიტაშვილის აზრით ჩონჩხის კუნთების პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებები და შეკუმშვა ერთი და იგივე ნივთიერების—სარკოპლაზმის და მიოფიბრილების ფუნქციაა (3). უხერხემლოების გლუვ კუნთებში ეს ფუნქცია ჩვენი შეხედულებით

მიოფიბრილებს და კინოპლაზმას ეკუთვნის და შეკუმშვის ხანგრძლივ მიმდინა-  
რება, რომელიც ჩვენ ზემოთ ვნახეთ, გარდა კინოპლაზმისა, მიოფიბრილებსაც  
უნდა ახასიათებდეს.

ადიონისა და ცხოველთა ფიზიოლოგიის კათედრა

#### ლიტერატურა

1. М. В. Гогова, Сообщ. АН ГССР, 68, I, 1972.
2. И. С. Беритов и О. А. Нивинская. Тр. Института физиологии им. Бериташвили, 4, 1941.
3. И. С. Беритов. Сб. Тр., посвя. 50-летию научно-педагог. деятельности В. В. Воронина, Тб., 1941.
4. И. С. Беритов, О. А. Нивинская и С. П. Таругов, Тр. Тбилисского государственного университета им. Сталина, XXXII, 1945.
5. И. С. Беритов, Общая физиология мышечной и нервной систем, I, М., 1959.
6. Х. С. Коштойац и В. А. Мужеев. Биол. журн., 6, Сообщ. I, 1933.

М. ГОГАВА

### О ПЛАСТИКО-ВИСКОЗНЫХ СВОЙСТВАХ КОЖНО-МЫШЕЧНОГО МЕШКА ДОЖДЕВОГО ЧЕРВЯ

#### Резюме

Изучены пластико-вискозные свойства и собственный тонус кожно-мышечного мешка дождевого червя при действии температуры, нагрузки и индукционного раздражения.

Опыты ставились на сегментном препарате кожно-мышечного мешка, длиной 2—2,5 см. с отделенной нервной цепочкой.

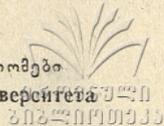
Как нагревание, так и охлаждение препарата действуют в одном направлении. Они понижают как собственный тонус, так и степень возбудимости и интенсивности сокращения, но при нагревании (до 39°) тонус падает больше, чем при охлаждении (до 5°). Возбудимость и сокращение понижаются больше при действии низкой температуры, чем при действии высокой температуры. Пластико-вискозное сопротивление по отношению пассивного растяжения во время действия низкой температуры больше (мышца укорачивается менее), чем во время действия высокой температуры. После сокращения тонус препарата сохраняется в обоих случаях частично.

М. GOGAVA

### ON THE PLASTIC-VISCOSE PROPERTIES OF THE SKIN-MUSCULAR SAC OF THE RAIN-WORM

#### Summary

The own tone is caused by plastic-viscose property and metabolism. Therefore weakening one of these two factors directly influences the own tone.



ადმოსავლეთ საქართველოში გავრცელებული ველური და  
კულტურული მარწყვის მავნე ენტომოფაუნის (ხეზეზოფრთიანები)  
შეხვედრისათვის

3. მუხევი

ველური და კულტურული მარწყვის მავნე ენტომოფაუნის შესწავლის მიზნით აღმოსავლეთ საქართველოში 1965—1966 წლებში ჩატარებული საქსპედიციო სამუშაოების დროს შეგროვებულ მასალაში გარკვეული იქნა ქვემოთ აღნიშნული ხეზეზოფრთიანები (Coleoptera), რომლებიც, როგორც მავნე ფორმები, აზიანებენ ველურ და კულტურულ მარწყვს.

1. *Apion elegantulum* Germ. ლიტერატურის [4] მიხედვით გავრცელებულია ევროპაში, ალჟირში, სირიაში, კავკასიაში. საქართველოდან [1]—მცხეთაში, ქართლში, სამხრეთ ოსეთში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ბახტრიონის მიდამოებში (22, V. 1965), ვაშლოვანის ნაკრძალში (4, IV. 1965). ზოგი ავტორის [1, 2, 3] მიხედვით და ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ახალ აღმონაცენ ფოთლებს და ყლორტებს.

2. *Apion punctirostre* Gyll: ავტორების [4,9] მიხედვით გავრცელებულია ევროპაში, ციმბირში, თურქეთში, კავკასიაში. საქართველოდან [1]—ციცოვანბორში, მთათუშეთში, ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ლაგოდეხში (28, VI. 1965), ახმეტაში (22, VI, 1965), ჯაბურში (28, VI 1965). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ახალ აღმონაცენ ფოთლებსა და ყლორტებს.

3. *Apion seniculus* Kirby: ლიტერატურის [4] მიხედვით გავრცელებულია კავკასიაში. საქართველოდან [1] სიღნაღში, ბოდბეში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ბახტრიონის მიდამოებში (22, V. 1965), წითელწყაროში (5, VI. 1965). ე. შალაპენოკის და დ. რომაშოვის [10] მიხედვით გვხვდება ბუჩქებსა და ხეებზე (ფიჭვი, ნაძვი, ტირიფი, ვერხვი, მურყანი). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ფოთლებს.

4. *Apion aestivum* Germ.: ლიტერატურის [8] მიხედვით გავრცელებულია ევროპაში. საქართველოდან [1] ბორჯომში, აწყურში, ახალციხეში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ბახტრიონის მიდამოებში (22, V. 1965), ღუისში (25, V. 1965), წითელწყაროში (3, VI. 1965), ზემოქედში (5, VI. 1965), ე. სავზდარგის [5] მიხედვით და ჩვენი დაკვირვებით ამ სახეობის ლარვული ფორმები აზიანებენ მარწყვის ახალგაზრდა ფოთლებს და ყლორტებს.

5. *Apion curvirostre* Gyll.: ლიტერატურის [6] მიხედვით გავრცელებულია ევროპაში, აზიაში, საქართველოდან [1] გურჯაანში, ველისციხეში, ყვარელში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ღუისში (25, V. 1965), წითელ-



წყაროში (3. VI. 1965), ვაშლოვანის ნაკრძალში (4. VI. 1965), ლავიანში (8. VI. 1965). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ფოთლებსა და ყლორტებს.

6. *Apion miniatum* Germ: ლიტერატურის [6] მიხედვით გავრცელებულია საბჭოთა კავშირის ევროპულ ნაწილში. საქართველოდან [1] ბორჯომში, აწყურში, ახალციხეში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: ახმეტაში (29. V. 1965), ვაშლოვანის ნაკრძალში (4. VI. 1965), ზემოქედში (5. VI. 1965). ა. სოკოლოვის [7] მიხედვით და ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ფოთლებსა და ყლორტებს.

7. *Larinus turbinatus* Gyll: ლიტერატურის [9] მიხედვით გავრცელებულია სამხრეთ ევროპაში, შუა აზიაში, კავკასიაში. საქართველოდან [1] მისი გავრცელება აღნიშნულია ოსმალეთში, ჯვარბოსელში, ალაზნის ხეობაში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: თელავში (5. VI. 1966), ყვარელში (10. VI. 1966), ახმეტაში (15. VIII. 1966). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ახალგაზრდა ფოთლებსა და ყლორტებს.

8. *Larinus planus* Eieb: ლიტერატურის [6] მიხედვით გავრცელებულია შუა და სამხრეთ ევროპაში, კავკასიაში. საქართველოდან [1] გავრცელებულია ტაბახმელაში, კოჯორში, კიკეთში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: კრწანისში (15. VI. 1965), თელავში (8. VI. 1966), გრემში (14. VI. 1966). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ახალგაზრდა ფოთლებს და ყლორტებს.

9. *Larinus minutus* Gyll: ლიტერატურის [8] მიხედვით გავრცელებულია უნგრეთში, ბალკანეთში, საბჭოთა კავშირის ევროპულ ნაწილში. საქართველოდან [1] გავრცელებულია საგარეჯოში, თოხლიაურში, მანავში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: აწყურში (7. VIII. 1966), ახალციხეში (10. VIII. 1966). აზიანებს მარწყვის ახალგაზრდა ფოთლებს და ყლორტებს.

10. *Phytonomus nigrirostris* Fieb: ლიტერატურის [4] მიხედვით გავრცელებულია საბჭოთა კავშირის ევროპულ ნაწილში. საქართველოდან [1] ყვარელში, ზემო და ქვემო ალვანში. ჩვენ ვიპოვეთ თელავში (8. VI. 1966), კონდოლში (10. VI. 1966), გრემში (14. VI. 1966). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ფოთლებს და ყლორტებს.

11. *Sitona humeralis* Steph: ლიტერატურის [4] მიხედვით გავრცელებულია შუა ევროპაში, შუა აზიაში, კავკასიაში, საქართველოდან [1] მთათუშეთში, სიღნაღში, ბოდბეში. ჩვენ ვიპოვეთ საქართველოს შემდეგ ადგილებში: კონდოლში (10. VI. 1966), ფშაველში (7. VI. 1966), ახმეტაში (20. V. 1965), ყვარელში (11. VI. 1966). ჩვენი დაკვირვებით აზიანებს მარწყვის ფოთლებს.

ამრიგად, აღმოსავლეთ საქართველოს სხვადასხვა რაიონებში 1965—1966 წლებში შეგროვებული მასალის დამუშავების შედეგად ჩვენ მიერ პირველად აღინიშნა, როგორც მარწყვის მავნებელი 11 სახეობის მწერი, რომლებიც ხეშემფრთიანთა რიგის (Coleoptera) ცხვირგრძელების (Curculionidae) ოჯახს ეკუთვნიან.

უხერხემლოთა ზოოლოგიის კათედრა

#### ლიტერატურა

1. ა. სოკოლოვა, საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე. 29, 6, 1962.
2. Л. К. Естерберг. Уч. зап. Горьк. ун-в., 1939.
3. В. Н. Корчагин. Защита сада от вредителей и болезней. М., 1965.
4. Ф. К. Лукьянович. Русск. энтом. обозр. XXII, 1962.
5. Э. Э. Савздарг. Вредители ягодных культур, М., 1960.

6. Н. Г. Самедов. Изд. АН Аз. ССР, Баку, 1963.
7. А. Д. Соколов. Вредители и болезни земляники и борьба с ними. М., Л., — 1934.
8. М. Е. Тер-Минасян. Изв. Арм. фил. АН СССР, 8(20), 1942.
9. М. Е. Тер-Минасян. Энт. обозр., 26, 4, 1962.
10. Е. С. Шалапенко, Д. Д. Ромашов. Зоол. журн., 39, 9, 1960.

В. Д. МУНДЖИШВИЛИ

К ИЗУЧЕНИЮ ВРЕДНОЙ ЭНТОМОФАУНЫ (ЖЕСТКОКРЫЛЫЕ)  
 ДИКОЙ И КУЛЬТУРНОЙ ЗЕМЛЯНИКИ В ВОСТОЧНОЙ ГРУЗИИ

Резюме

В результате исследования в 1965—1966 гг. вредной энтомофауны дикой и культурной земляники в некоторых районах Восточной Грузии впервые выявлены в качестве вредителей земляники 11 видов насекомых, принадлежащих к сем. долгоносиков (Curculionidae) отряда жесткокрылых (Coleoptera), а именно: *Apion elegantulum* Germ. *A. punctirostre* Gyll. *A. seniculus* Kirby. *A. aestivum* Germ. *A. curvirostre* Gyll. *A. miniatum* Germ. *Larinus turbinatus* Gyll. *L. planus* Fieb. *L. minutus* Gyll. *Phytonomus nigrirostris* Fieb. *Sitona humeralis* Steph.

V. MUNJISHVILI

TOWARD THE STUDY OF HARMFUL ENTOMOFAUNA (COLEOPTERA) OF WILD-  
 AND CULTIVATED STRAWBERRIES IN EASTERN GEORGIA

Summary

As a result of a study carried out in 1965—66 in some districts of Northern Georgia for the first time two kinds of harmful entomofauna of wild- and cultivated strawberry were found: *Apion elegantulum* Germ, *Apion punctirostre* Gyll, *Apion seniculus* Kirby, *Apion curvirostre* Gyll. *Apion miniatum* Germ, *Apion aestivum* Germ, *Larinus turbinatus* Gyll, *Larinus planus* Fieb. *Larinus minutus* Gyll. *Phytonomus nigrirostris* Fieb. *Sitona humeralis* Steph.



## ЭКОЛОГО-ЗООГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПТИЦ СВАНЕТИ

Р. Г. ЖОРДАНИЯ, Г. С. ГОГИЛАШВИЛИ

Орнитофауна Сванети\* специальному изучению не подвергалась. Фрагментарные сведения о птицах Сванети содержатся в книгах Г. И. Раде: в его отчёте о путешествии в т. н. „Мингрельские Альпы“ [1] и в известной монографии о птицах Кавказа [2]. Кроме того, нами были обнаружены три вида птицы в музейных коллекциях: так, в орнитологической коллекции Государственного музея Грузии им. академика С. Н. Джанашия АН ГССР оказалось 2 вида птиц (большая синица, кавказский жулан), добытые в Сванети И. Д. Чхиквишвили, а в орнитологической коллекции Зоологического института АН СССР—один вид (лазоревка), добытый 21. XI—3. XII. 1879 г. „по дороге в Сванети“ И. Михаловским. Несколько видов птиц из Сванети названы в диссертациях географов [3, 4].

Материалом для настоящей работы послужила специальная орнитологическая экспедиция, работавшая в 1966 году.

Не имея возможности опубликовать в одной работе как фаунистические списки с данными наших наблюдений, так и эколого-зоогеографический анализ фауны птиц Сванети, мы предлагаем в настоящей работе лишь анализ орнитофауны.

В Сванети мы зарегистрировали всего 78 гнездящихся видов птиц и 17 видов, встречающихся здесь во время миграций. С зоогеографической (орнитогеографической) точки зрения, птицы Сванети относятся к трём группам, это: космополитические, общеголарктические и палеарктические виды.

Космополитические виды: *Falco tinnunculus*, *Accipiter gentilis*, *Milvus korschun*, *Gyps fulvus*, *Gypaëtus barbatus*, *Coturnix coturnix*, *Columba livia*, *Cuculus canorus*, *Merops apiaster*, *Upupa epops*, *Eremophila alpestris*, *Motacilla alba*, *Motacilla cinerea*, *Troglodytes troglodytes*, *Saxicola torquata*, *Parus major*, *Prunella collaris*, *Coccothraustes coccothraustes*, *Passer domesticus*, *Corvus corax*.

Общеголарктические виды: *Aquila chrysaëtus*, *Hirundo rustica*, *Anthus spinoletta*, *Certhia familiaris*.

\* Высокогорная часть Западной Грузии, составляющая в настоящее время Лен-техский (Нижняя Сванети) и Местийский (Верхняя Сванети) районы Грузинской ССР.



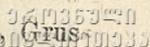
Палеарктические виды: *Accipiter nisus*, *Aegipius monachus*, *Buteo buteo*, *Pernis apivorus*, *Lyrurus mlocosiewiczzi*, *Alectoris graeca*, *Tetraogallus caucasicus*, *Crex crex*, *Streptopelia turtur*, *Bubo bubo*, *Strix aluco*, *Apus apus*, *Dryocopus martius*, *Picus viridis*, *Dendrocopos major*, *Alauda arvensis*, *Delichon urbica*, *Anthus campestris*, *Anthus trivialis*, *Motacilla flava*, *Lanius collurio*, *Cinclus cinclus*, *Turdus viscivorus*, *Turdus ericetorum*, *Turdus torquatus*, *Turdus merula*, *Saxicola rubetra*, *Phoenicurus phoenicurus*, *Phoenicurus ochruros*, *Luscinia megarhynchos*, *Phylloscopus collybitus*, *Phylloscopus trochiloides*, *Sylvia atricapilla*, *Sylvia communis*, *Muscicapa striata*, *Parus coeruleus*, *Parus ater*, *Certhia brachydactyla*, *Prunella modularis*, *Emberiza cia*, *Carduelis carduelis*, *Spinus spinus*, *Acanthis cannabina*, *Acanthis flavirostris*, *Serinus pusillus*, *Pyrrhula pyrrhula*, *Carpodacus erythrina*, *Fringilla coelebs*, *Montifringilla nivalis*, *Sturnus vulgaris*, *Corvus corone*, *Corvus frugilegus*, *Pyrrhocorax graculus*, *Garrulus glandarius*.

В свою очередь палеарктические виды относятся к различным типам фаун, так к европейскому типу фауны относится 24 вида (*Crex crex*, *Streptopelia turtur*, *Strix aluco*, *Apus apus*, *Picus viridis*, *Anthus trivialis*, *Turdus viscivorus*, *Turdus ericetorum*, *Turdus merula*, *Saxicola rubetra*, *Phoenicurus phoenicurus*, *Luscinia megarhynchos*, *Phylloscopus collybitus*, *Sylvia atricapilla*, *Sylvia communis*, *Muscicapa striata*, *Parus coeruleus*, *Certhia brachydactyla*, *Prunella modularis*, *Carduelis carduelis*, *Acanthis cannabina*, *Fringilla coelebs*, *Sturnus vulgaris*, *Corvus corone*), к сибирскому типу фауны относятся 2 вида (*Dryocopus martius*, *Pyrrhula pyrrhula*), к средиземноморскому типу фауны 1 вид (*Serinus pusillus*), к монголо-тибетскому типу фауны относятся 3 вида (*Acanthis flavirostris*, *Montifringilla nivalis*, *Pyrrhocorax graculus*), 1 вид принадлежит к китайскому типу фауны (*Phylloscopus trochiloides*), 12 видов широко распространены в палеарктике и относятся к т. н. транспалеарктическим видам (*Accipiter nisus*, *Buteo buteo*, *Bubo bubo*, *Alauda arvensis*, *Delichon urbica*, *Motacilla flava*, *Lanius collurio*, *Cinclus cinclus*, *Phoenicurus ochruros*, *Parus ater*, *Spinus spinus*, *Corvus frugilegus*); 2 вида характерны как для европейского, так и для средиземноморского типов фаун (*Dendrocopos major*, *Turdus torquatus*), 2 вида — для европейского и китайского типов фаун (*Pernis apivorus*, *Garrulus glandarius*), 2 вида — для средиземноморского и китайского типов фаун (*Emberiza cia*, *Carpodacus erythrina*) и 3 вида характерны как для средиземноморского, так для монголо-тибетского типов фаун (*Aegipius monachus*, *Alectoris graeca*, *Anthus campestris*), а 2 вида — эндемики (*Lyrurus mlocosiewiczzi*, *Tetraogallus caucasicus*).

Мигранты также относятся к тем же трём группам.

Космополитические виды: *Ardea cinerea*, *Ardea purpurea*, *Ardeola ralloides*, *Bubulcus ibis*, *Fulica atra*, *Charadrius hiaticula*, *Chlidonias hybrida*.

Общегооларктические виды: *Anas platyrhynchos*, *Mergus merganser*.



Палеарктические виды: *Cygnus cygnus*, *Aythya nyroca*, *Grus grus*, *Scolopax rusticola*, *Capella gallinago*, *Capella media*, *Lymnocyrtes minima*, *Turdus pilaris*.

Таким образом, мы имеем следующую картину поотрядной зоогеографической принадлежности всех птиц, зарегистрированных на территории Сванети (см. таблицу).

Таблица поотрядной зоогеографической принадлежности птиц Сванети.  
А) гнездящиеся виды

№№ п/п	Название отряда	В и д ы			
		всего	космополитические	общепалеарктические	палеарктические
I	Falconiformes	10	5	1	4
II	Galliformes	4	1	—	3
III	Balliformes	1	—	—	1
IV	Columbiformes	2	1	—	1
V	Cuculiformes	1	1	—	—
VI	Strigiformes	2	—	—	2
VII	Micropodiformes	1	—	—	1
VIII	Coraciiformes	1	1	—	—
IX	Upupiformes	1	1	—	—
X	Piciformes	3	—	—	3
XI	Passeriformes	52	10	3	39
	всего	78	20	4	54

Б) мигранты

I	Ciconiiformes	4	4	—	—
II	Anseriformes	4	—	2	2
III	Gruiformes	1	—	—	1
IV	Balliformes	1	1	—	—
V	Charadriiformes	5	2	—	3
VI	Lariformes	1	1	—	—
VII	Passeriformes	1	—	—	1
	всего	17	8	2	7

Что касается экологического обзора, то мы, согласно ландшафтно-русскому делению А. Г. Исаченко—Р. Л. Бэме [5], группируем птиц Сванети в следующие фаунистические комплексы (по русам):

Среднегорье

Горно-лесная фауна

Высокогорье

Высокогорно-кустарниковая фауна

Фауна высокогорных скал, осыпей, ущелий

Горно-луговая фауна

Горно-лесная фауна представлена в Сванети следующими видами: *Lyrurus mlocosiewiczzi*, *Streptopelia turtur*, *Falco tinnunculus*, *Accipiter gentilis*, *Accipiter nisus*, *Milvus korschun*, *Bubo bubo*, *Strix aluco*, *Cuculus canorus*, *Upupa epops*, *Dryocopus martius*, *Picus viridis*, *Dendrocopos major*, *Apus apus*, *Corvus corax*, *Corvus corone*, *Corvus frugilegus*, *Garrulus glandarius*, *Coccothraustes coccothraustes*, *Carduelis carduelis*,



*Spinus spinus*, *Serinus pusillus*, *Pyrrhula pyrrhula*, *Carpodacus erythrinus*, *Fringilla coelebs*, *Emberiza cia*, *Anthus trivialis*, *Certhia brachydactyla*, *Certhia familiaris*, *Parus major*, *Parus coeruleus*, *Parus ater*, *Muscicapa striata*, *Phylloscopus collybitus*, *Phylloscopus trochiloides*, *Sylvia atricapilla*, *Sylvia communis*, *Turdus viscivorus*, *Turdus ericetorum*, *Turdus torquatus*, *Turdus merula*, *Saxicola rubetra*, *Phoenicurus phoenicurus*, *Luscinia megarhynchos*, *Prunella modularis*, *Troglodites troglodites*.

Высокогорно-кустарниковая фауна представлена следующими видами: *Lyrurus mlocosiewiczzi*, *Falco tinnunculus*, *Milvus korschun*, *Merops apiaster*, *Acanthis flavirostris*, *Carpodacus erythrina*, *Anthus campestris*, *Muscicapa striata*, *Lanius collurio*, *Turdus torquatus*, *Saxicola torquata*.

Фауна высокогорных скалосыпей, ущелий представлена следующими видами: *Alectoris graeca*, *Tetraogallus caucasicus*, *Columba livia*, *Gyps fulvus*, *Aegipius monachus*, *Gypaetus barbatus*, *Aquila chrysaetus*, *Buteo buteo*, *Pernis apivorus*, *Pyrrhocorax graculus*, *Montifringilla nivalis*, *Emberiza cia*, *Motacilla cinerea*, *Phoenicurus ochruros*, *Prunella collaris*, *Cinclus cinclus*, *Serinus pusillus*, *Hirundo rustica*, *Delichon urbica*.

Горно-луговая фауна представлена в Сванети следующими видами птиц: *Coturnix coturnix*, *Crex crex*, *Sturnus vulgaris*, *Acanthis cannabina*, *Alauda arvensis*, *Eremophila alpestris*, *Motacilla alba*, *Motacilla flava*, *Anthus spinoletta*.

Кроме того, необходимо отметить и синантропные виды, это: *Passer domesticus*, *Phoenicurus ochruros*, *Hirundo rustica*, *Delichon urbica*, а в некоторых местах Лентехского района (Нижняя Сванети), кроме того, — *Merops apiaster*, *Emberiza cia* и *Carpodacus erythrina*.

Таким образом, всего в Сванети нами зарегистрировано 95 видов птиц, из коих основными (гнездящимися) элементами являются 78 видов (82%), а мигрантами 17 видов (18%).

Среди гнездящихся видов большее место занимают палеарктические виды (54; 69%), на следующем месте космополитические виды (20; 26%); меньше всего общеголарктических видов (4; 5%).

Среди мигрантов большее место принадлежит космополитическим видам (8; 47%), затем идут палеарктические виды (7; 42%), а меньше всего общеголарктических видов (2; 12%).

Экологический анализ гнездящихся видов даёт следующую картину: большинство птиц Сванети — дендрофильные виды (53; 68%), на следующем месте саксо-руниморфные виды (20; 26%), затем кампестрофильные виды (10; 13%), а 7 видов (9%) — синантропы.

Кафедра зоологии позвоночных

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Радде, Путешествие [в Мингрельских Альпах и в трёх их верхних продольных долинах (Рион, Цхенис-Цхали и Ингур). Тиф., 1866.

2. Г. И. Радле, Орнитологическая фауна Кавказа (Ornis Caucasia), Тифлис, 1884.
3. დ. უკლება, ზემო სვანეთის ფიზიკურ-გეოგრაფიული დანახაობებისათვის. თბ. 1950.
4. Д. С. Толорая, Физико-географическая характеристика Нижней Сванети. Тб., 1963.
5. Р. Л. Бёме, Горная авифауна Южной Палеарктики. Изд. МГУ. М., 1971.

რ. ჟორდანია, გ. გოგილაშვილი

## სვანეთის ფრინველთა ეკოლოგიურ-ზოოგეოგრაფიული მიმოხილვა

### რეზიუმე

სვანეთში რეგისტრირებულია სულ 95 სახის ფრინველი, რომელთა შორის მობუდარი (ძირითადი) ელემენტია 78 სახე (82%), ხოლო მიმომფრენი—17(18%). მობუდარი ფრინველებიდან 54(69%) — პალეარქტიკული სახეა, 20—კოსმოპოლიტური (26%), ხოლო 4—საერთოპოლარქტიკული (5%). მიმომფრენი ფრინველებიდან კოსმოპოლიტურია 8 სახე (47%), პალეარქტიკულია 7 სახე (42%) და 2 სახეც (12%) — საერთოპოლარქტიკულია. დადგენილია, რომ მობუდარ ფრინველთა უმრავლესობა დენდროფილურია (53; 68%); მომდეგო ადგილზეა—სახეთა რაოდენობის მიხედვით საქსო-რუპიმორფული ფრინველები (20; 26%), შემდეგ კამპესტროფილური ფრინველები (10; 13%) ხოლო, 7 სახე კი (9%)—სინანთროპულია.

R. ZHORDANIA, G. GOGILASHVILI

## ECOLOGICAL-ZOOGEOGRAPHICAL OBSERVATION OF THE BIRDS OF SVANETI (GEORGIA, CAUCASUS)

### Summary

Birds of Svaneti had not been specially studied until the present. The authors have recorded 95 species of birds; of these 78(82%) are nesting species and 17(18%) migrants. Of the nesting birds, 54 species (69%) are palaeartic, 20 species (26%) cosmopolitan and 4 species (5%) holarctic ones.

Of the migrants 8 species (47%) are cosmopolitan, 7 species (42%) palaeartic and 2 species (12%) holarctic.

An ecological analysis has shown that most of the nesting species (53; 68%) are dendrophilous; the second place is occupied by saxo-rupetrine birds (20, 26%), then come campestral birds (50; 13%), and 7 species (9%) are sinanthropic.

## НОВЫЕ ПУНКТЫ НАХОДОК НЕКОТОРЫХ ВИДОВ СКАЛЬНЫХ ЯЩЕРИЦ В ГРУЗИИ

М. А. БАКРАДЗЕ

Скальные ящерицы Кавказа, в частности Грузии, привлекают к себе всё большее внимание исследователей в связи с анализом естественных гибридных и промежуточных популяций, эволюционным значением полиплоидии, партеногенеза, а также тем, что они являются удобной моделью для изучения ряда сложных вопросов, связанных с внутривидовым полиморфизмом и проблемой видообразования. Важной задачей в области фаунистики является картирование местонахождений отдельных видов по всему ареалу (1).

В настоящей работе даются новые точки находок некоторых видов скальных ящериц в Грузии. Материал был собран во время экспедиций Тбилисского государственного университета в 1971 и 1972 гг. и полевой практики студентов.

*Lacerta rudis obscura* Lantz et Cyren по имеющимся литературным данным (2, 3, 4) распространена по долинам верхнего течения р. Куры и её притоков от Адигени на Западе до Ахалдаба на Востоке и от Месхетского хребта на Севере до северо-западных и северных отрогов Тriaлетского хребта по линии Аспиндза—Бакуриани—северный склон пер. Цхра-Цқаро—верховья р. Тана.

Основные пункты находок: окр. Адигени, Абастумани, южные склоны пер. Зекари, окр. Ацқури, Боржоми, Рвели, Ахалдаба, Цагвери, Бакуриани, Цихисджвари, западные склоны пер. Цхра-Цқаро и верховья р. Тана.

Нами *L. rudis obscura* обнаружена: на левом берегу р. Куры близ Карели, где она совместно с *L. dahli* образует небольшую изолированную, симпатрическую популяцию на северных склонах пер. Зекари, где она обитает совместно с *L. parvula* и *L. mixta*.

*Lacerta mixta* Meheli распространена на Месхетском хребте, в Мингрелии и долинах среднего течения р. Куры и её притоков, не образуя сплошного ареала. Известна из Боржоми, Ахалдаба, южного склона пер. Зекари, Рвели, окр. Бакуриани, Цихисджвари, западных склонов пер. Цхра-Цқаро, Махарадзе, Кутаиси, Твибули, Лебарде и Абастумани. Нами обнаружена на северных склонах пер. Зекари, где ранее не была отме-



მ. ბაქრაძე

## კლდის ხვლიკების ზოგიერთი სახის მოპოვების ახალი პუნქტები საქართველოში

რ ე ზ ი უ მ ე

კავკასიური კლდის ხვლიკები დიდი ხანია იპყრობენ მკვლევართა ყურადღებას პართენოგენური გამრავლების, ბუნებრივი ჰიბრიდებისა და შუალედური პოპულაციების სიმრავლითა და თავისებურებებით, რის გამო მათი არელების დაზუსტებას დიდი მეცნიერული ინტერესი აქვს. დაზუსტდა რიგი კლდის ხვლიკების არელები, რაც ფრიად მნიშვნელოვანია ბიოგეოგრაფიისა და სისტემატიკური ზოოლოგიისათვის.

M. BAKRADZE

### NEW SITES OF OCCURRENCE OF ROCK LIZARDS IN GEORGIA (CAUCASUS)

#### Summary

Lizards were caught in the spring and summer of 1971—1972. For the first time lizards have been found in Kareli (the left bank of the Kura river): *Lacerta rudis obscura*; in the vicinity of Zeda Enteli: *Lacerta parvula*, and in the northern hills of the Zekari pass: *Lacerta mixta* and *Lacerta armeniaca*; in the vicinity of Bevreti and Tabarukhi: *Lacerta portschinskii* and *Lacerta dahli*; the latter was also found in Lelobi.

A list of reference literature on the distribution of the above rock lizards in Georgia is given.



**პლოდობის დადგენისათვის მრავალტაროიან სიმინდში**

**ჰ. გოგინაშვილი**

მტვრის მარცვლის მორფოლოგიური თავისებურების შესწავლა დიდ ინტერესს იწვევს როგორც ბუნებრივი, ისე ექსპერიმენტული გზით მიღებული პლოიდური ფორმების პლოიდობის დიაგნოსტიკისათვის. მცენარეებში პლოიდობის დადგენის სადიაგნოსტიკო საშუალებად გამოიყენება მტვრის მარცვლის ზომა და მტვრის მარცვლის ფორიანობა [1, 2, 3, 4, 5]. დადგენილია, სახელდობრ, რომ მტვრის ზომის ცვალებადობა გენეტიკური ფაქტორებითაა გამოწვეული.

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის გენეტიკის კათედრაზე გამოყვანილი სიმინდის ახალი ფორმები ხასიათდება მრავალტაროიანობით, დიდი ვეგეტატიური მასით, მარცვლის სიმსხოთი და სხვა დადებითი ნიშნებით (6), ამიტომ გადავწყვიტეთ შეგვესწავლა სიმინდის ახალი ფორმების პლოიდობა, რომ დაგვედგინა, თუ რითაა გამოწვეული მრავალტაროიანობა — ქრომოსომული ცვლილებებით თუ გენური ცვლილებებით.

სიმინდის ახალ ფორმებში პლოიდობის შესწავლისათვის აღებული იქნა ყვითელი კაჟა და კბილა ფორმები. თითოეული ფორმიდან შევისწავლეთ 10—10 მცენარე. პლოიდობის სადიაგნოსტიკოდ გამოყენებულ იქნა მარცვლის ფორიანობა.

**მტვრის მარცვლის ფორების რაოდენობა მრავალტაროიანი სიმინდის ყვითელ კაჟა და კბილა ფორმებში**

მრავალტაროიანი სიმინდის ტიპები	მტვრის მარცვლების რაოდენობა (% %)	
	ორფორიანი	სამფორიანი
ყვითელი კაჟა	90,0	9,0
ყვითელი კბილა	88,0	8,5

ცხრილში მოტანილი მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ როგორც კაჟა, ისე კბილა ფორმებში ორფორიანობის პროცენტი გაცილებით მაღალია, ვიდრე სამფორიანი მტვრის მარცვლებისა.

მტვრის მარცვლის ფორიანობა აშკარად გვიჩვენებს, რომ პლოიდობის ამ სადიაგნოსტიკო ნიშნის მიხედვით მრავალტაროიანი სიმინდის ორივე ფორმა დიპლოიდურია.

აქტოკარმინის მეთოდის გამოყენებით შევისწავლეთ აგრეთვე მტვრის მარცვლის ცხოველმყოფელობა და აღმოჩნდა, რომ ფერტილური მტვრის მარცვლის რაოდენობა ორივე ფორმაში მეტია და საშუალოდ 372-ს აღწევს, სტერილური მტვრის მარცვლის რაოდენობა ორივე ფორმაში 21-ს არ აღემატება (ითვლებოდა ხუთი მხედველობის არე). ამასთან აღმოჩნდა, რომ ფერტილური იღებებოდა მუქად



და ჰქონდა სფერული ფორმა, სტერილური კი იღებებოდა ბაცად და უსწორო ოვალური ან სფერული ფორმა.

ჩვენ მიერ მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ მრავალტაროიანობა გამოწვეულია იმ ცვლილებებით, რომლებიც განხორციელდა გენურ დონეზე ქრომოსომების დიპლოიდური რაოდენობისას.

ამრიგად, შესწავლილ ფორმებში ორფორიანი მტვრის მარცვლების რაოდენობა გაცილებით მეტია სამფორიანი მტვრის მარცვლების რაოდენობაზე. ფერტილური მტვრის მარცვლები გამოირჩევა ინტენსიური ლებვადობით. მტვრის მარცვლის ფორმების რაოდენობის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ მრავალტაროიანი სიმინდის ყვითელი კაჟა და კბილა ფორმები დიპლოიდური ფორმებია და მრავალტაროიანობა გენური ცვლილებებით არის გამოწვეული. მრავალტაროიანი სიმინდის ყვითელი კაჟა და კბილა ფორმები მაღალ ფერტილურ ტიპებს მიეკუთვნებიან.

გენეტიკის კათედრა

#### ლიტერატურა

1. Л. П. Бреславец. Полиплоидия в природе и опыте. М., 1963.
2. И. Н. Абдуллаев, Э. А. Лев. Полиплоидия у шелковицы. М., 1970.
3. А. И. Соколовская. К вопросу о корреляции между числом хромосом и величиной пыльцевого зерна у видов диких растений. 1964.
4. У. Laus. Ecology, 50, 1, 1960.
5. Э. А. Лев. Полиплоидия у шелковицы. М., 1970.
6. გ. შევარდნაძე, საქართველოს სოფლის მეურნეობა. 1972.

К. А. ГОГИНАШВИЛИ

#### УСТАНОВЛЕНИЕ ПЛОИДНОСТИ У МНОГОПОЧАТКОВОЙ КУКУРУЗЫ

##### Резюме

В настоящей работе изучалась пloidность многопочатковой кукурузы. Для установления пloidности как диагностического способа использовалось число пор пыльцы.

Установлено, что в желтых кремнистых и зубовидных формах многопочатковой кукурузы в значительно большем количестве производятся двупористые пыльцы по сравнению с трехпористыми.

На основе количества пор пыльцы можно заключить, что желтые кремнистые и зубовидные формы многопочатковой кукурузы являются диплоидными формами и многопочатковость обусловлена изменениями в геноме.

K. GOGINASHVILI

#### IDENTIFICATION OF PLOIDY IN MULTIEARED MAIZE

##### Summary

It was established that in yellow siliceous and tooth-like forms of multieared maize two-pored pollen is produced in a considerably larger quantity in comparison to three-pored pollen.

On the basis of the quantity of pollen pores it can be concluded that siliceous and tooth-like forms of multieared maize are diploid forms, multiearedness being due to changes in the genome.



## საფუძრის პირობითად ლეტალური სპორულაციის დაბალი უნარის მქონე მუტანტებში მაღალი ტემპერატურისადაც მგრაგნოვლობის შესწავლისათვის

### ა. შათირიშვილი

ექსპერიმენტული გენეტიკის აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს მეიოზის პროცესში მიმდინარე გენეტიკური მასალის რეპლიკაციისა და რეპარაციის მოლეკულური მექანიზმის შესწავლა. ამ პროცესის შესასწავლად ხელსაყრელ მოდელს წარმოადგენს რადიომგრძობიარე და პირობით ლეტალური პლეოტროპული მუტანტები, რომლებშიც მეიოზის პროცესია დარღვეული.

ცდის ობიექტად გამოვიყენეთ *Saccharomyces paradoxus*-ის ГИВ—51 შტამში ინდუცირებული 13 პირობით ლეტალური Sp მუტანტი. მუტანტებში შესწავლილია მუტირებული გენის მემკვიდრეობა, სპორულაციის პროცესი და დადგენილია თერმომგრძობიარე პერიოდი (1, 2, 3, 4). წინამდებარე შრომაში მოტანილია Sp მუტანტების მიტოზური გამრავლების უნარზე და მეიოზში მკრომოლეკულური ნაერთების სინთეზზე მაღალი ტემპერატურის მოქმედების შესწავლის შედეგები.

გამოირკვა, რომ Sp მუტანტები მაქსიმალური ტემპერატურის მიმართ ნაირგვარ დამოკიდებულებას იჩენენ (იხ. ცხრილი 1). მუტანტებს შორის მაღალი მგრძობიარეობით ხასიათდებიან Sp 402 და Sp 333, რომლებიც შესაბამისად 35° და 36,5° ტემპერატურაზე კარგავენ გამრავლების უნარს. შედარებით მაღალი თერმორეზისტენტულობა აღმოაჩნდა მუტანტ Sp 117, უჯრედები მხოლოდ 38° ტემპერატურაზე კარგავენ გაყოფის უნარს. დანარჩენ 10 Sp მუტანტში უჯრედის მიტოზური გაყოფა 37° ტემპერატურაზე ბლოკირდება.

მიკროსკოპირებით გამოირკვა, რომ ორ მუტანტს Sp 333 და Sp 422 აცეტატურ არეზე და მაღალ ტემპერატურაზე (სრულ არეზე) კულტივირებისას ეცვლებათ უჯრედების მორფოლოგიური ფორმა — უვითარდებთან გრძელი გამოწარდები.

საფუარა სოკოებში ანალოგიური ეფექტი — (გამრავლებისათვის არახელსაყრელ პირობებში უჯრედის ფორმის ცვლილება) აღწერილია txs (5) და edc (6, 7) მუტანტებში. დადგენილია, რომ საფუარა სოკოებში არსებობს მჭიდრო კავშირის მქონე უმნიშვნელოვანეს პროცესებს შორის, როგორცაა ნუკლეინის მკავეების სინთეზი, უჯრედის გარსის წარმოქმნა და ციტოკინეზი. მუტაცია, რომელიც ამ პროცესებს ეხება, პლეოტროპული ბუნებისაა და იწვევს რამდენიმე ნიშნის ცვლილებას (7).



ცხრილი 19

მაღალი ტემპერატურის დამორგუნველი მოქმედება პირობით ლეტალური მუტანტების უჯრედების გამრავლებაზე (— ზრდის უნარის დაკარგვა)

მუტანტები	ტემპერატურა							
	34,5	35	35,5	36	36,5	37	37,5	38
Sp 117	+	+	+	+	+	+	+	—
Sp 231	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 306	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 313	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 333	+	+	+	+	—	—	—	—
Sp 338	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 351	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 402	+	—	—	—	—	—	—	—
Sp 422	+	+	+	+	+	—	—	—
Sp 423	+	+	—	+	+	—	—	—
Sp 424	+	+	—	+	+	—	—	—
Sp 425	+	+	—	+	+	—	—	—
Sp 434	+	+	+	+	+	—	—	—
ГИБ—51 (lys)	+	+	+	+	+	+	+	+

საკონტროლო შტამსა და სამ მუტანტში შევისწავლეთ ღნმ-ის, რნმ-ისა და ცილის სინთეზი მეიოზის პროცესში სხვადასხვა ტემპერატურაზე სპორულაციის ინდუცირებისას. *Sacch. paradoxus*-ის ГИВ—51 შტამის ასკოგენეზი მოიცავს  $T_8-T_{48}$  ინტერვალს ( $T_0$  — სასპორულაციო არეზე გადატანის დრო) (8). ამ პერიოდში მიმდინარეობს ისეთი მნიშვნელოვანი პროცესი, როგორცაა ღნმ, რნმ და ცილის სინთეზი. საქარომიცეტებში ამ მაკრომოლეკულური ნაერთების სინთეზის შესწავლისას გამოირკვა, რომ ღნმ-ის რეგულირება მიმდინარეობს  $T_4-T_{12}$  ინტერვალში. რნმ-ის რაოდენობა მაქსიმუმს აღწევს  $T_{10}$ ; ხოლო ცილის სინთეზის დროის მაჩვენებელ მრუდზე არჩევენ ორ პიკს  $T_4-T_7$  და  $T_{23}-T_{27}$ . პირველი ემთხვევა სპორების წარმოქმნის პროცესს, ხოლო მეორე კი ასკების საბოლოო დიფერენცირებას (9, 10). როგორც მე-2 ცხრილიდან ჩანს, სამივე მუტანტში მაქსიმალურ ტემპერატურაზე ინჰიბირებულია ღნმ-ის სინთეზი, საკონტროლო შტამში მათი შემცველობა კი  $30^\circ$  და  $38^\circ$  ტემპერატურაზე ერთნაირია.  $30^\circ$  ტემპერატურაზე სამივე მუტანტში დაქვეითებულია ღნმ სინთეზი. მუტანტებში  $38^\circ$  ტემპერატურაზე ინჰიბირებულია აგრეთვე რნმ-ისა და ცილის სინთეზი.

ჩვენ მიერ შესწავლილ მუტანტებს ზუსტი ანალოგი არ მოეპოვებათ. ამ მუტანტების ძირითადი თვისება ისაა, რომ მათში მაღალ ტემპერატურაზე ითრგუნება როგორც მეიოზი, ისე მიტოზური გაყოფა. მუტანტი Sp 313 ამასთან რადიომგრძნობიარეცაა. ეს ნიშნები რეცესიულია და მათი მემკვიდრეობა მონოგენურია (1, 8).

ცხრილი 2.

საფუარის უჯრედებში ღნმ, რნმ და ცილის რაოდენობა  $30^\circ$  და  $38^\circ$  ტემპერატურაზე სპორულაციის ინდუცირებისას

კულტურა	$30^\circ\text{C}$			$38^\circ\text{C}$		
	γ მილიგრამში			γ მილიგრამში		
	ღნმ	რნმ	ცილა	ღნმ	რნმ	ცილა
ГИВ—51	4,11	3,79	95,0	4,24	3,58	95,0
Sp 313	2,67	3,19	103,3	1,56	1,19	47,5
Sp 306	2,49	2,16	109,1	1,46	1,11	48,3
Sp 117	2,18	2,16	96,5	0,98	1,51	35,01



ესპოზიტოსა და მისი თანამშრომლების მიერ (11) შესწავლილ სამ *Spa* მუტანტში მაკრომოლეკულური ნაერთების სინთეზი 34° და 25° ტემპერატურაზე ერთნაირად მიმდინარეობს, მაშინ როდესაც მაქსიმალურ ტემპერატურაზე მეთოზი ბლოკირებულია. *Spa* მუტანტები ჩვენ მიერ შესწავლილი მუტანტებისაგან განსხვავებით არაა პლეოტროპული.

ზახაროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ ინდუცირებულ *txs 1, 2, 3, 5* მუტანტებში დარღვეულია მიტოზისა და რეპარაციის პროცესი (5, 12), ხოლო მეთოზი ნაწილობრივია ინჰიბირებული (1,2). *txs* მუტანტებში დნმ, რნმ და ცილის სინთეზის შესწავლისას გამოირკვა, რომ მაქსიმალურ ტემპერატურაზე ხდება დნმ ინჰიბირება, ხოლო რნმ და ცილის სტიმულაცია (13). ჰართველისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილი 400 მუტანტიდან, რომლებშიც მიტოზია მაღალ ტემპერატურაზე ბლოკირებული, ამავე ტემპერატურაზე დნმ-ის სინთეზი მხოლოდ ოთხში არ მიმდინარეობს (6, 7, 14). ანალოგიური შედეგი აქვს მიღებული ჰოლიდეს *Ustilago mayalis*-ის ინდუცირებულ მუტანტებში მაკრომოლეკულური ნაერთების სინთეზის შესწავლისას (15). ნაჩვენებია, რომ მაღალ ტემპერატურაზე გამრავლების ფაზაში მყოფი უჯრედები იღუპებიან არაბალანსირებული ზრდის გამო. ძირითადად დისბალანსს იწვევს მაღალ ტემპერატურაზე დნმ-ის სინთეზის ინჰიბირება. თერმომგრძობიარე მუტანტებში ხდება აგრეთვე დნმ-ის მოკლე ფრაგმენტების დაგროვება (16, 17). ბიოქიმიური გამოკვლევების ვათვალისწინებით ვვარაუდობთ, რომ მაღალ ტემპერატურაზე უჯრედების სიკვდილი და მიტოზისა და მეთოზის ბლოკირება გენეტიკური მასალის ცვლილებითაა გამოწვეული.

გენეტიკის კათედრა

ლიტერატურა

1. А. Ф. Шатиришвили. Генетика 9, 2, 1673.
2. А. Ф. Шатиришвили. Сообщ. АН ГССР, 71, 2, 1973.
3. А. Ф. Шатиришвили, Сообщ. АН. ГССР, 74, 2, 1974.
4. А. Ф. Шатиришвили, Сб. „Проблемы экспер. и теор. биол.“, ТГУ, 1974.
5. Е. Л. Бандас. Генетика, 9, 1, 1973.
6. S. Culotti, L. H. Hartwell. Exptl, Cell Res. 67, 2, 1971.
7. L. H. Hartwell. Exptl, Cell Res., 69, 2, 1971.
8. А. Ф. Шатиришвили. Изучение генетического контроля мейоза и образование аскоспор у дрожжей *Saccharomyces paradoxus* (Канд. диссерт.), 1974.
9. M. S. Esposito, R. Esposito, M. Arnaud, H. O. Halvarson. J. Bact., 100, 1969.
10. G. Simchen, R. Rinon, I. Salts. Exptl. Cell Res., 75, 1, 1972.
11. M. S. Esposito, R. Esposito. Genetics, 61, 1, 1969.
12. Е. Л. Бандас, И. А. Захаров, Генетика, 8, 2, 1972.
13. М. Л. Беккер, Л. А. Лучкина. В. П. Ткаченко, Е. Л. Бандас. Генетика, 9, 8, 1573.
14. S. A. Hereford, L. H. Hartwell. Nature. New Biol. 234, 1971.
15. P. unrau, R. Holliday. Genet. Res. 15, 2, 1970.
16. K. Sugimoto, T. Okazaki, R. Okazaki. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 60, 4, 1968.
17. C. Pauling, L. Hamm. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 64, 4, 1969.

А. Ф. ШАТИРИШВИЛИ

К ИЗУЧЕНИЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ДЕЙСТВИЮ  
 ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ УСЛОВНО ЛЕТАЛЬНЫХ  
 ПОНИЖЕННОЙ СПОРУЛЯЦИИ МУТАНТОВ ДРОЖЖЕЙ

## Резюме

Изучено подавляющее действие повышенной температуры на деление клеток в 13 условно летальных Sp мутантах *Saccharomyces paradoxus*. Обнаружено, что эти мутанты различаются по степени чувствительности к действию температуры. Наиболее чувствительными оказались мутанты Sp 402 и Sp 333 (клеточное деление прекращается при 35°C), устойчивым—мутант Sp 117 (деление клеток блокируется при 37°C). Остальные мутанты не размножаются при температуре 37°C).

В трех мутантах (Sp 117, 313, 333) изучен синтез макромолекулярных веществ (ДНК, РНК, белок) при индукции мейоза на ацетатной среде. В отличие от штамма дикого типа при повышенной температуре (37°C) ингибируется синтез макромолекулярных веществ.

A. SHATIRISHVILI

TOWARD THE STUDY OF TEMPERATURE SENSITIVITY OF  
 CONDITIONALLY-LETHAL YEAST MUTANTS WITH  
 DECREASED SPORULATION

## Summary

The effect of elevated temperature on the cell division of 13 conditionally lethal Sp mutants of yeast *Saccharomyces paradoxus* has been studied genetically. The synthesis of DNA, RNA and protein in the meiotic cells of 3 mutants (Sp 117, 313, 333) of *Saccharomyces paradoxus* has also been studied.



**ფრინველების შუა ტვინის სახურავის სტრატოფიკაციის  
საკითხის დაწესებულებისათვის**

ლ. გალალაშვილი

ფრინველების შუა ტვინის სახურავი ანუ ტექტუმი (tectum opticum) მხედველობითი ბოჭკოების დაბოლოების მთავარი ადგილია [1, 2, და სხვა]. იგი ეკრანული ტიპის ნერვული ცენტრია და, შესაბამისად, სტრატოფიკაციით ხასიათდება.

ფრინველების ტექტუმის არქიტექტონიკის შესწავლას საკმაოდ ხანგრძლივი ისტორია აქვს [3, 4], მაგრამ ამ საკითხისადმი მიძღვნილი ლიტერატურა მის სრულ დახასიათებას არ იძლევა. საკმარისია ითქვას, რომ დღემდე არ არის საერთო შეხედულება ტექტუმის სტრატოფიკაციის ხასიათის შესახებ. კერძოდ, სხვადასხვა ავტორების მიერ შრეების სხვადასხვა რაოდენობაა აღნიშნული. მაგ., ოლენეის ნაშრომში [3] მოცემული მიმოხილვიდან ჩანს, რომ ზოგი მკვლევარი აღწერს 3 (ვან გეჰუსტენი), 6 (კოელიკერი, რისი, ჰიუბნერი და კროსბი, კრავი, ივანსი და ჰამლინი), 8 (ბელონსი), 9 (ლევისა), 12 (შტიდა), 15 (რამონ კახალი) შრეს. უახლეს ნაშრომებში, რომლებიც ამ საკითხს ეხება [4, 5], 6 შრეა მიღებული, ოღონდ ერთი მათგანი 10 ქვეშრედაა განაწილებული. თუმცა ბოლო დროს ზაფროფსიდეების ტექტუმის არქიტექტონიკას კიდევ რამდენიმე ავტორი შეეხა [6, 7, 8, 9], ეს საკითხი მაინც არ არის საბოლოოდ გარკვეული.

ამიტომაც აუცილებელი აღმოჩნდა ტექტუმის არქიტექტონიკის ხელახალი შესწავლა და მისი სტრატოფიკაციის დაზუსტება, რის გამოც ჩვენ მიერ შესწავლილი იყო ქათმის ტექტუმის არქიტექტონიკა.

მასალა შეღებილი იქნა ნისლის მეთოდით და იმპრეგნირებული გოლჯის მეთოდით. შუა ტვინის დორსალური კედლის არქიტექტონიკა, რომელიც მიკროსკოპული პრეპარატების შესწავლისას ვლინდება, აღწერილია ქვემოთ.

პირველი შრე წარმოდგენილია მხედველობითი ბოჭკოებით, რომლებიც ტექტუმში შედიან მედიალური მხრიდან და მიემართებიან მედიოდორსალური და მედიოვენტრალური მიმართულებით, შესვლის ადგილას ბოჭკოები მსხვილია და შემდეგ თანდათან წვრილდება.

მორე შრე თხელია და შეიცავს მცირე რაოდენობით პირამიდისებრ და მარცვალა უჯრედებს, რომელთა აქსონს და დენდრიტებს აქვთ ზედაპირის მიმართ ჰორიზონტალური და ვერტიკალური მიმართულება. ჰორიზონტალური ბოჭკოები უკავშირებენ ამავე შრის უჯრედებს ერთმანეთს, ხოლო ვერტიკალური ბოჭკოები მეზობელი შრის უჯრედებს.

ამ შრეში შემოდის ბოჭკოები, რომლებიც იწყება ღრმად მდებარე შრეების უჯრედებიდან.



მესამე შრეში შემოდის ღრმად მდებარე შრეების უჯრედებიდან მომავალი ბოჭკოები, მცირე რაოდენობით გვხვდება პატარა უჯრედები, რომლებიც ბრივი კავშირების დამყარებას ემსახურებიან.

მეოთხე შრე წარმოდგენილია მცირე ზომის თითისტარა და პირამიდისებრი უჯრედებით, რომელთაგან მომავალი ბოჭკოები განლაგებულია ჰორიზონტალურად, მათი ნაწილი ჩადის ქვემოთ და ბოლოვდება ამავე შრის უჯრედებზე. ამ შრის სისქეში აღწევს მე-5 შრის ბოჭკოები, რომლებიც უკავშირდება აქვე მყოფ ბოჭკოებს.

მეხუთე შრე შეიცავს მცირე პირამიდისებრ და მარცვალა უჯრედებს, მათ გაჩნიათ ორი მორჩი, რომელთაგან ერთი მიემართება ზემოთ, IV შრეში მყოფ უჯრედებთან, მეორე კი ჩადის ქვემოთ მდებარე VI შრის სისქეში, სადაც უხვევს და ჰორიზონტალურად დიდ მანძილზე გრძელდება.

მექექსე შრე წარმოდგენილია თითქმის ერთ რიგად, მჭიდროდ განლაგებული სხვადასხვა ზომის პირამიდისებრი, თითისტარა და მარცვალა უჯრედებით. პირამიდისებრი უჯრედები განლაგებულია ჰორიზონტალურად. მათი აქსონი მიემართება ამავე შრის უჯრედებთან და ახორციელებს ადგილობრივ კავშირებს, თითისტარა უჯრედების აქსონი ჩადის ქვემოთ და აღწევს მე-10 შრის უჯრედებამდე.

მეშვიდე, ანუ ბოჭკოების შიგნითა შრე წარმოდგენილია მეზობელი შრეებიდან მოსული ბოჭკოებით, იშვიათად გვხვდება პატარა მარცვალა უჯრედები, რომლის აქსონები მიემართება ზემოთ VI—V შრეში.

მერვე შრის უჯრედები დასაწყისში მეტად მჭიდროდაა განლაგებული, შემდეგ კი ქვემოთკენ მათი რაოდენობა თანდათან მცირდება. აღსანიშნავია უჯრედების მრავალგვარობა: გვხვდება პირამიდისებრი, თითისტარა და პატარა მარცვალა უჯრედები; დასაწყისში გვხვდება მცირე ზომის პირამიდისებრი უჯრედები, რომელთა აქსონი მიდის ზედაპირის ჰორიზონტალურად, შემდეგ უხვევს ქვემოთ და უკავშირდება ამავე ტიპის უჯრედს; მრავალრიცხოვანია დიდი პირამიდისებრი უჯრედები, რომელთა აქსონი მიდის ზემოთ, აღწევს შრის ზედაპირამდე, სადაც იძლევა ორ ტოტს და გრძელდება ზემოთ; გზადაგზა იგი თითქმის ყველა შრეში იძლევა კოლატერალებს და მთავრდება მეოთხე შრეში. ამავე სისქეში შემოდის დიდი რაოდენობით მე-9 შრის პირამიდისებრი უჯრედების ბოჭკოები.

მეცხრე შრე მეტად მდიდარია უჯრედებით; დიდი რაოდენობით ვხვდებით თითისტარა უჯრედებს, არის აგრეთვე დიდი, საშუალო და მცირე პირამიდისებრი უჯრედები, თითისტარა უჯრედების ბოჭკოები მიემართებიან ზემოთ და აღწევენ ტექტუმის ზედაპირულ შრემდე.

მეათე შრეს შეადგენენ ბოჭკოები, რომლებიც წარმოქმნილია ქვემოთ მდებარე შრეების უჯრედების აქსონებით; მცირე რაოდენობით გვხვდება მარცვალა უჯრედები, რომლებიც ამყარებენ ამ შრის ადგილობრივ კავშირებს.

მეთერთმეტე შრე არქიტექტონიკულად ძალიან ჰგავს წინას, მაგრამ მისი გამოყოფა შეიძლება იმის გამო, რომ იგი (მეათე შრისაგან განსხვავებით) ვარსკვლავისებრ უჯრედებს შეიცავს.

მეთორმეტე შრე შეიცავს პირამიდისებრ უჯრედებს და შედარებით მცირე რაოდენობით მცირე თითისტარა უჯრედებს, რომელთა აქსონები მიემართება ზედა შრეებში, ხოლო გრძელი დენდრიტი ჰორიზონტალურად; მათ გაჩნიათ კოლატერალები, რომლებიც კონტაქტს ამყარებენ ერთდროულად რამდენიმე უჯრედთან,

მცირე და საშუალო პირამიდისებრი უჯრედების ბოჭკოები ემსახურებიან ადგილობრივ კავშირებს.

მეცამეტე შრე ყველაზე სქელია და წარმოდგენილია ბოჭკოებით. მათი ნაწილი შემოდის მედიოვენტრალური მხრიდან, მეორე ნაწილი კი ქვემოთ მყოფი შრეებიდან. ეს ბოჭკოები თავს იყრიან კონებად და მიემართებიან ზემოთ მდებარე შრეებისაკენ.

მეთოთხმეტე შრეში გვხვდება დიდი განგლიოზური, მცირე პირამიდისებრი და პატარა მარცვალა უჯრედები. პირველი ორი სახის ნეირონების აქსონები სხვა შრეებში გრძელდებიან, მესამე სახის ნეირონებისა კი — ამავე შრეში ბოლოვდებიან.

მეთხუთმეტე შრედ შეიძლება გამოიყოს უშუალოდ ეპენდიმასთან მყოფი ზონა, რომელიც შეიცავს ძირითადად წინა შრის უჯრედების დენდრიტებს და, შედარებით მცირე რაოდენობით, გლიურ უჯრედებს.

დასასრულ, მჭიდროდ განლაგებული ერთი უჯრედების წყება ქმნის ტვინის ღრუს ამომფენ ეპენდიმას.

ამრიგად, ქათმის შუა ტვინის დორსალური კედლის შემადგენლობაში არქიტექტონიკული თვისებების მიხედვით (უჯრედების სხეულების ფორმები, ბოჭკოების განლაგება და კავშირები) შეიძლება განსხვავებული იქნეს 15 არქიტექტონიკული ტიპი (ეპენდიმის ჩათვლელად), რომელთაც პირობით შრეებს ვუწოდებთ. ეს შრეები გამოხატულია მეტნაკლებად მკაფიოდ (უჯრედების და ბოჭკოების სპეციფიკური თავისებურებანი და, აგრეთვე, შრეებს შორის საზღვრები, ზოგ მათგანში თვალსაჩინოა, ზოგში კი ოდნავ შესამჩნევია). მდებარე შედგევები შეესაბამება ნაწილობრივ ლეგასას [4] და, განსაკუთრებით, ლავაილისა და კაუანის [5] მონაცემებს.

ციტოლოგიის, ჰისტოლოგიისა და ემბრიოლოგიის კათედრა

ლიტერატურა

1. A. A. Заварзин. Очерки по эволюционной гистологии нервной системы. М.-Л. 1941.
2. Е. К. Сепп. История развития нервной системы позвоночных. М., 1949.
3. С. Н. Оленев. Архив анат., гистол. и эмбриол., 47, 9, 1964.
4. S. Leghissa, Zeitschr. Anat. u. Entwicklungsgesch. 120, 4, 1958.
5. I. H. La Vail, W. M. Cowen. Brain Research, 28, 1971.
6. I. H. La Vail, W. M. Cowen. Brain Research 28, 1971.
7. Т. А. Скворцова. Архив анат., гистол. и эмбриол., 38, 4, 1960.
8. Т. В. Давыдова и Н. В. Гончарова. Архив анат., гистол. и эмбриол., 59, 8, 1970.
9. O. E. Elesson. Brain behavior, Evolution. 6 1971.



Л. И. МАГАЛАШВИЛИ

К УТОЧНЕНИЮ ВОПРОСА О СТРАТИФИКАЦИИ КРЫШИ  
СРЕДНЕГО МОЗГА ПТИЦ

## Резюме

Отсутствие единого мнения о стратификации зрительной покрывки (tectum opticum) у завропсид, в частности у птиц, потребовало дополнительного исследования тонкого строения дорсальной стенки среднего мозга этих животных, в частности, изучение архитектоники крыши среднего мозга у курицы выявило 15 слоев (не считая эпендимы), в большей или меньшей степени отличающихся друг от друга как по цитоархитектонике, так и по фиброархитектонике. Полученные данные в основном согласуются со сведениями, имеющимися в новейших работах по этому вопросу.

L. MAGALASHVILI

## STRATIFICATION OF THE COVER OF THE HEN MID BRAIN

## Summary

Additional investigation is required in order to form a general idea of the stratification of tectum in heus.

15 layers (excluding the ependyma) have been found to be present in the optical cortex of the hen. These layers differ more or less both in cytoarchitectonics and in fibroarchitectonics.

The results obtained are in good agreement with the evidence found in current literature on this problem.

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АКТИВАЦИИ ДЕЛЕНИЙ СОЗРЕВАНИЯ ООЦИТОВ МЫШЕЙ

М. Д. ДАВИТАЯ, Г. Ш. ДАВИТАЯ, М. А. ЦАРЦИДZE

Рядом работ установлено, что кальций играет существенную роль в активации яйцеклеток к развитию (1, 2, 3, 4). Вместе с тем, литературные данные (5, 6) указывают на стимулирующее действие облучения (в дозе 50 р.) и внутримышечной инъекций ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) в отношении активации делений созревания ооцитов мышей.

В свете этих предпосылок представляло интерес изучение вопроса о том, как влияет внутримышечная инъекция ЭДТА на антиокислительную активность и активность ферментов катепсина и кислой фосфатазы в яичниках мышей в разные сроки после инъекции.

В опытах были использованы гомогенаты яичников 70-ти белых мышей линии „А“, весом 18—20 гр. Для опытов брались гомогенаты яичников контрольных мышей (I группа) а также мышей, которым за 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 24 и 32 часа до забоя, однократно, внутримышечно вводился 0,01 м раствор ЭДТА в дозе 0,5 мл, что соответствовало введению 2 мг ЭДТА на мышь (II группа). Определение антиокислительной активности производилось по методу Клифсона и др. (7). Определение ферментативных активностей—кислой фосфатазы и катепсина производилось по методу, описанному в работе Де Дюва (8). Результаты исследований приведены на рис. 1, 2, 3, из коих следует, что внутримышечная инъекция ЭДТА вызывает изменение антиокислительной активности, а также активности ферментов катепсина и кислой фосфатазы в яичниках половозрелых мышей. Эти изменения выражены различно во времени. Так, на рис. 1 показано, что через 2 часа после инъекции ЭДТА, антиокислительная активность начинает понижаться. Это понижение прогрессирует во времени и лишь через 10 часов после инъекции ЭДТА начинает повышаться, достигая своего максимума на 18-том часу инъекции, после чего наблюдаются фазовые изменения антиокислительной активности.

На рис. 2 и 3 приведены кривые изменения активности кислой фосфатазы и катепсина в яичниках половозрелых мышей в разные сроки после инъекции ЭДТА. Кривые показывают аналогичные изменения активности этих ферментов, которые наглядно коррелируют с изменением антиокислительной активности.

Рис. 1. Изменение АОА в ооцитах мышей после введения ЭДТА

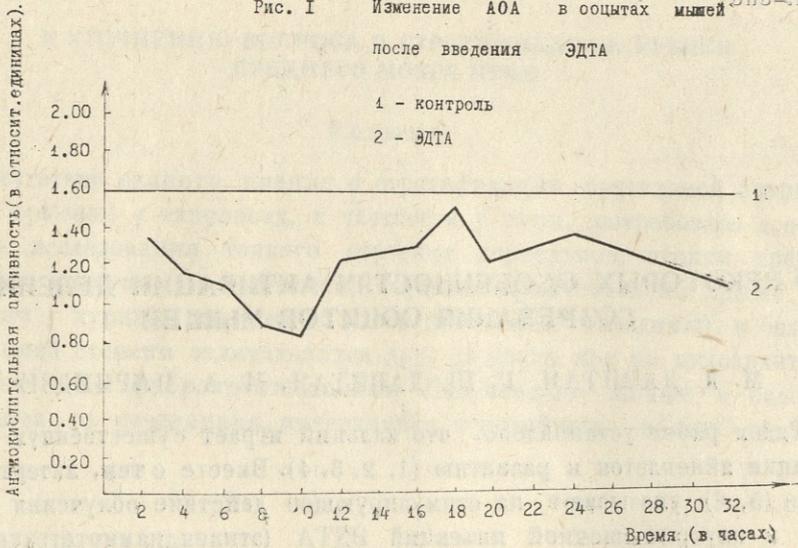
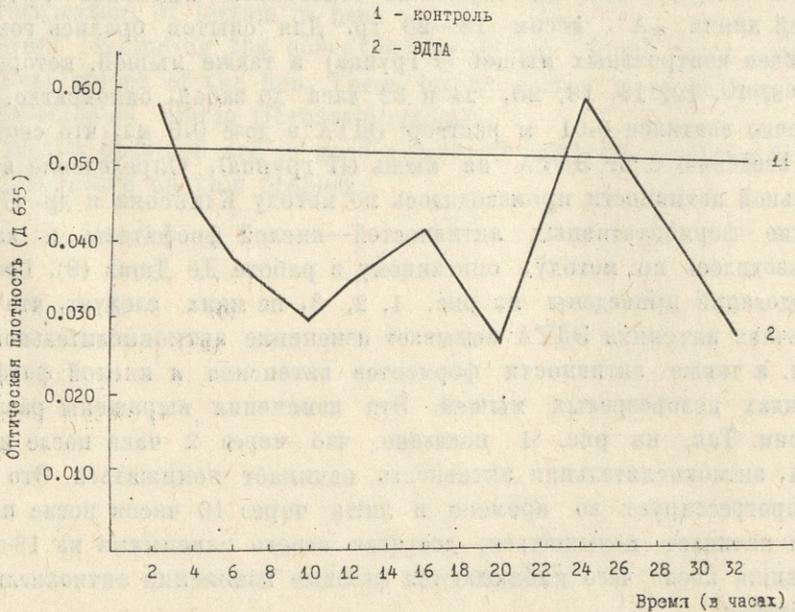


Рис. 2. Изменение активности кислой фосфатазы в ооцитах мышей после введения ЭДТА



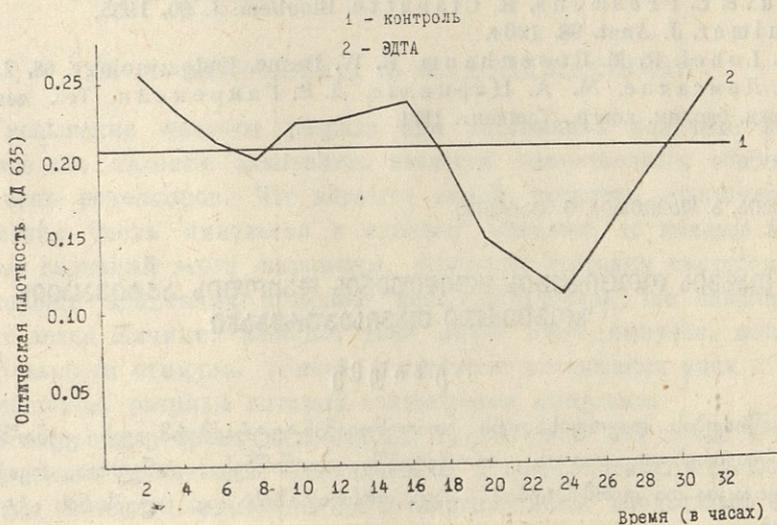
Нашими прежними данными (5) было показано, что ЭДТА сама по себе вызывает активацию делений созревания, а сама продолжительность вступления ооцитов в метафазу первого деления созревания бывает разной.



(от 6 час. у молодых животных в период полового созревания, до 8 час. у взрослых половозрелых самок и 12 час. у старых самок).

Активация делений созревания ооцитов может быть обусловлена свойством ЭДТА связывать не только кальций, но и магний и другие металлы. Благодаря чему происходит ингибирование ряда ферментных систем клетки. Следовательно, наблюдаемый эффект ЭДТА на активацию

Рис. 3 Изменение активности катепсина в ооцитах мышей после введения ЭДТА



делений созревания может быть результатом не только связывания кальция, но и следствием влияния ЭДТА на другие процессы в клетке.

Учитывая литературные сведения (9, 10) о наличии лизосомальных ферментов кислой фосфатазы и катепсина в ооцитах, а также данные Б. А. Ломсадзе, М. А. Царцидзе, Д. В. Гамрекели (11) о том, что в соматических клетках понижение антиокислительной активности как правило сопровождается повышением активности лизосомальных ферментов кислой фосфатазы и катепсина, мы склонны полагать, что наблюдаемое в наших экспериментах понижение антиокислительной активности в разные сроки после инъекции мышам ЭДТА указывает на интенсификацию окислительных реакций в ооцитах (находящихся в разных фазах деления созревания), продукты которых, взаимодействуя с SH группами кислой фосфатазы и катепсина, определяют понижение активности этих ферментов.

Кафедра цитологии, гистологии  
и эмбриологии  
Кафедра биофизики

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л Гейльбрун. Динамика живой протоплазмы. М., 1957.
2. Т. А. Детлаф. Журн. общ. биол., 20, 3, 1959.
3. В. А. Дорфман. Успехи совр. биологии, 40, 3, 1935.
4. А. И. Зотин. Физиология водного обмена у зародышей рыб или круглоротых, М., 1931.
5. Ю. С. Бочаров, М. Д. Чхаидзе. Журн. общей биологии, 30, 3, М., 1969.
6. М. Д. Чхаидзе. Тез. докл. молодых ученых МГУ, 1968.
7. Н. А. Клипсон, Т. Г. Мамедов, Б. Н. Тарусов. В сб. „Биолюминесценция“, М., „Наука“, 1965.
8. De Duve, C. Presmans, R. Cianetto. Biochem. J. 60, 1955.
9. D. Bulmer. J. Anat. 98, 1964.
10. B. L. Lobel. R. M. Rosenbaum, H. W. Deane, Endocrinology, 68, 2, 1961.
11. Б. А. Ломсадзе, М. А. Царцидзе, Д. В. Гамрекели. Тез. докл. 2-го межд. биохим. конгр., Ташкент. 1971.

მ. დავითაია, გ. დავითაია, მ. ცარციძე

**თავის ოციტების მომწიფების დაყოფის აქტივაციის  
ზოგიერთი თავისებურება**

რ ე ზ ი უ მ ე

მომწიფების დაყოფისათვის ეთილენდიამინტეტრაამარმეცხვას კუნთში ინექციით აქტივირებულ თავის ოციტებში აღინიშნება უნგვითი რეაქციების ინტენსიფიკაცია და ფერმენტების მკაფი ფოსფატაზისა და კატეპსინის აქტივობის დაქვეითება.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ უნგვითი რეაქციების პროდუქტები, ურთიერთმოქმედებენ რა მკაფი ფოსფატაზისა და კატეპსინის SH ჯგუფებთან, განსაზღვრავენ ამ ფერმენტების აქტივობის დაქვეითებას.

M. DAVITAIA, G. DAVITAIA, M. TSARTSIDZE.

**SOME SPECIFICITIES OF THE MATURING DIVISION ACTIVITY OF  
MICE OOCYTES**

Summary

Intensification of oxidative reaction as well as reduction of enzyme acid-phosphatase and cathepsin activity was observed in mice oocytes activated to maturing division by intramuscular injection of ADTA.

It is suggested that all the oxidative reaction products, interacting with SH-group of acid-phosphatase and cathepsin, are responsible for the reduced activity of these enzymes.



## О ЗАВИСИМОСТИ АДАПТАЦИИ МЫШЕЧНОГО ВЕРЕТЕНА ОТ ВЕЛИЧИНЫ СТИМУЛА И ТЕМПЕРАТУРЫ

З. А. МЕТРЕВЕЛИ, И. М. ДОЙДЖАШВИЛИ

Уменьшение частоты разряда при постоянной величине стимула, известное как явление адаптации, является единственным общим свойством всех рецепторов. Что касается самой скорости адаптации, т. е. уменьшения числа импульсов в единицу времени, то имеется большой диапазон вариаций этого параметра. Особенно широким спектром значений скорости адаптации обладают механорецепторы, так например, начиная с телец Пачини, которые дают лишь один импульс, независимо от длительности стимула, кончая рецептором растяжения рака и мышечным веретеном, разряды которых сохраняются минутами.

В настоящее время существуют, в основном, две точки зрения на происхождение адаптации: механическая и ионно-электрическая. Первая объясняет явление адаптации вязко-эластическими свойствами чувствительных элементов (1, 2, 3, 5), вторая — ионно-электрическими процессами, принимающими участие как в возникновении рецепторного потенциала, так и в преобразовании его в разряд афферентных импульсов (7, 8). В принципе оба эти объяснения не исключают друг друга, о чём свидетельствуют появившиеся в последнее время работы (4, 6).

Цель настоящей работы состояла в изучении скорости адаптации от величины стимула и начальных натяжений мышцы при различных температурах, а также в уточнении ранее полученных результатов, которые вызывали сомнение в связи с новыми данными о функциональной значимости активности рецептора (14, 15).

Опыты проводились на мышечном веретене *m. extensor longus digiti лягушки Rana ridibunda*. Методика препарирования и отведения электрических импульсов была описана ранее (13). Разряд афферентных импульсов записывался на плёнку с помощью электромиографа типа М—2 фирмы „Медикор“. Для характеристики скорости адаптации мы определяли средние интервалы времени между слайками для каждого последующих двадцати импульсов. Такая количественная величина, характеризующая скорость адаптации, удобна тем, что в исследуемом временном интервале, равном 4—5 сек, средний межимпульсный интервал увеличивался линейно. Таким образом, о скорости адаптации можно было судить по величине углов наклона прямой.

Исследования показали, что при определённой величине начального



натяжения мышцы углы наклона прямых  $\Delta\tau_{cp} = f(t)$  значительно изменяются лишь в определённой области значений величин стимула. Для больших значений стимулов прямые  $\Delta\tau_{cp} = f(t)$  становятся почти параллельными (рис. 1). Интересно отметить, что указанная вариация углов

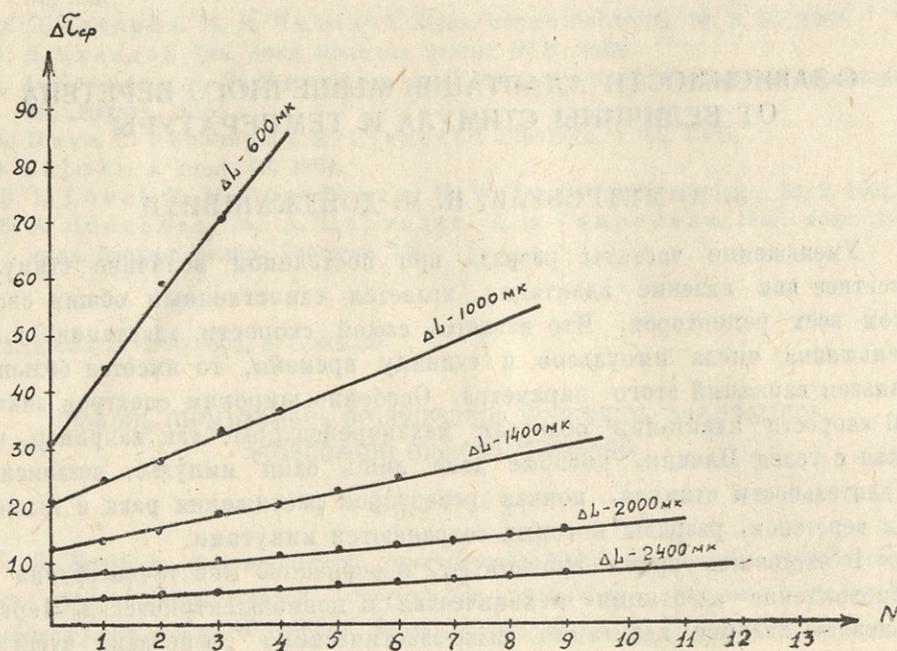


Рис. 1. Изменение межспайковых интервалов во времени для различных величин растяжений. (На оси абсцисс—номера каждых последующих средних интервалов для двадцати импульсов. На оси ординат—величины средних межспайковых интервалов для каждых последующих двадцати импульсов).

наклона наблюдается лишь для тех значений стимулов, при которых возникшая за первую секунду после растяжения частота разряда не превышала 50 гц. Для стимулов, при которых частота разряда превышала 50 гц, углы наклона прямых гораздо меньше.

Таким образом, можно заключить, что скорость адаптации, в основном, уменьшается с увеличением стимула. Кроме того, существуют некоторые, так называемые, граничные значения стимулов  $\Delta L_{гр}$ , такие, что при изменении растяжений от пороговых до  $\Delta L_{гр}$ , изменение скорости адаптации гораздо значительнее, чем для стимулов больших, чем  $\Delta L_{гр}$ . Этот факт отчетливо представлен на рис. 2, где изображена зависимость углов наклона прямых  $\Delta\tau_{cp} = f(t)$  от величины растяжения  $\Delta L$ .

Исследования указанных зависимостей для различных начальных натяжений мышцы и температуры показали, что с увеличением натяжения скорость адаптации для данных значений растяжений уменьшается, с понижением же температуры увеличивается. Однако общая закономерность—уменьшение скорости адаптации с увеличением стимула—в обоих случаях сохраняется.

Полученный нами результат (уменьшение скорости адаптации мышечного веретена с увеличением стимула), противоположен данным Меттьюза (9), согласно которым адаптация увеличивается с увеличением стимула. Однако, надо отметить, что Меттьюз, в отличие от нас, о скорости адаптации судил по изменению частоты разряда. Действительно, когда от измерения временных интервалов перешли к измерению частоты, то пришли к та-

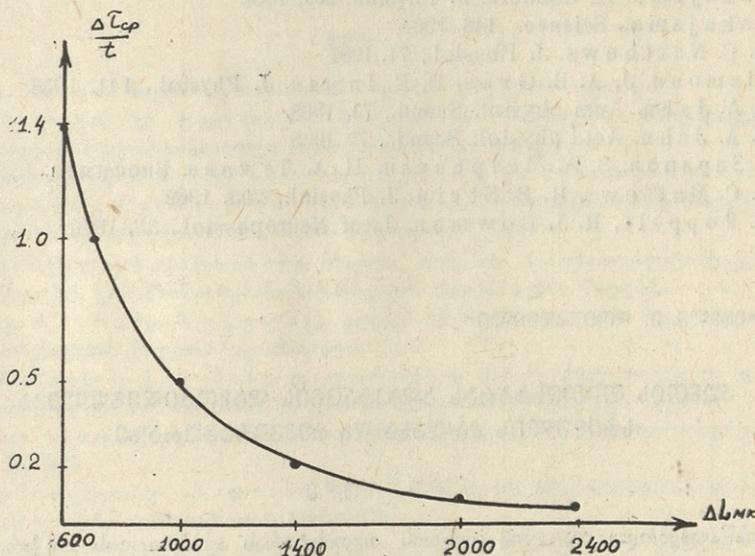


Рис. 2. Зависимость углов наклонов кривых от величины растяжений.

кому же выводу как и Меттьюз. Указанное противоречие вызвано следующим: в случае измерения частоты не имеет смысла сравнивать её абсолютные значения для разных величин стимулов, так как в этом случае изменения абсолютных величин частоты сильно зависят от её начальных значений. Поэтому о скорости адаптации можно судить лишь по относительным уменьшениям частоты. Действительно, когда были проведены такие вычисления, оказалось, что относительное уменьшение частоты уменьшается с увеличением стимула, что подтверждает наши результаты.

Интересен обнаруженный нами факт существования граничных величин растяжений. Как было показано (10), депрессия телец Пачини, в основном, не зависит от величины стимула. Лишь для околопороговых значений стимула депрессия тем больше, чем меньше стимул. Аналогичные исследования повторяемости ответа мышечного веретена при кратковременных растяжениях показали, что значительное изменение времени восстановления происходит лишь для малых значений величин механического стимула (11, 12). Следовательно, можно сделать вывод, что процессы, ответственные за происхождение адаптации и депрессии, должны быть одинаковой природы.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. T. Catton, N. Petoe. *J. Physiol.* 187, 1666.
2. S. J. Hubbard *J. Physiol.* 141, 1958.
3. J. C. Houk, R. W. Cornew, L. Stark, J. Theoret. Biol. 12, 1966.
4. I. Husmark, D. Ottoson. *J. Physiol.*, 212, 1971
5. O. C. J. Lippold, J. G. Nichols, J. W. Redfean. *J. Physiol.*, 153, 1960.
6. I. Husmark, D. Ottoson. *J. Physiol.*, 218, 1971
7. S. Nakajama, K. Onodera. *J. Physiol.*, 200, 1969
8. S. Nakajama, *Science*, 146, 1964
9. B. H. C. Matthews. *J. Physiol.*, 71, 1981
10. J. Diamond, J. A. B. Gray, D. R. Inman, *J. Physiol.*, 141, 1958
11. S. A. A. Jahn. *Acta physiol. Scand.*, 73, 1968.
12. S. A. A. Jahn. *Acta physiol. Scand.*, 72 1968
13. Г. В. Зарапов, З. А. Метревели, Ц. А. Лежава. *Биофизика*, II, 1966.
14. P. B. C. Matthews, R. B. Stein. *J. Physiol.*, 200, 1969
15. R. E. Poppele, R. J. Bowman, *Jacof Neurophysiol.*, 33, 1970

ზ. მეტრეველი, ი. დოიჯაშვილი

კუნთის თითისტარას ადაპტაციის დამოკიდებულება  
 სტიმულის ძალასა და ტემპერატურაზე

რეზიუმე

შეისწავლბოდა ბაყაყის კუნთის თითისტარას ადაპტაციის სიჩქარის ცვლი-  
 ლება კუნთის სხვადასხვა გაჭიმვისას. დადგენილ იქნა, რომ ადაპტაციის სიჩქარე  
 მით ნაკლებია, რაც მეტია გაჭიმვის სიდიდე.

ადაპტაციის სიჩქარე იზრდება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად.

Z. METREVELI, I. DOIJASHVILI

DEPENDENCE OF THE ADAPTATION OF THE MUSCLE SPINDLES ON THE  
 MAGNITUDE OF THE STIMULUS AND TEMPERATURE

Summary

The dependence of adaptation of the muscle discharges on the mag-  
 nitude of stretch was studied. Adaptation was measured by means of  
 frequency changes or interspike intervals. Contrary to the commonly  
 accepted view, adaptation of receptor was found to decrease with an  
 increase of the stretch. At the same time, noticeable changes of adap-  
 tation were observed only at a small magnitude of the stretch.

## ზინაპარსი

### ქიმიკი

გ. სუბატაშვილი. მიკროპიროქიმიური ანალიზის ზოგიერთი საკითხი	11
ნ. ფირცხალავა, ლ. უგულავა. ხუთქლორიანი ნიობიუმის აზოტმემცველ ლიგანდებთან კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა	16
კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, თ. არეშიძე, ლ. ხინთიბიძე, თ. მაცაბერიძე, ქ. გრიგალაშვილი. ზოგიერთი მიკროელემენტის გამოკვლევა-ბორჯომისა და ახალციხის რაიონების მინერალურ წყლებში	21
გ. სუბატაშვილი, ნ. კარსანიძე, მთავარი იონების სააღბათო-სტატისტიკური განაწილების კანონზომიერებანი საქართველოს მდინარეების წყლებში	26
გ. ჯოხაძე, რ. სირაძე, მ. უგულავა. ელექტროქიმიური მეთოდით ტუტე მებლ-თა არსენატების მიღების საკითხისათვის	27
ვ. კოკოჩაშვილი, ქ. ლაბაძე, დ. ლორთქიფანიძე. პეტეროგენული ფაქტორის გავლენა პროპილენისა და ქლორის ნარევის აალების ქვედა ზღვარზე	31
ვაფია ელსაიდტიური. CoNaX სინთეზური ცეოლითის კატალიზური თვისებების შესახებ	39
ი. გვერდწითელი, ლ. ასათიანი. ფეროცენმემცველი აცეტილენური γ-გლიკო-ლების აღდგენა კომპლექსით LiAlH <sub>4</sub> /AlCl <sub>3</sub>	43
ა. გვერდწითელი, ე. გელაშვილი, გ. იმერლიშვილი. 1-მეთოქსი-3-მეთილ-5 (ოქსიცელოპენტრილ) პენტენ-4-ოლ-3-ის ჰიდროსილილირების და ჰიდროგერმილირების რეაქციების შესწავლა	47
ა. ნოლაიდელი, ზ. ტაბიძე, გ. კახნიაშვილი. იონმემცველი პოლიმერების შემწეობით კონიაკის ბარდიდან სუფთა ღვინომჟავას გამოყოფის მეთოდი და პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა	49
ა. ნოლაიდელი, ზ. ტაბიძე, ჯ. ხასიევა. მაკროფორებიანი იონიტების სინთეზი და ბიოლოგიურად სუფთა, აპროგენული წყლის მიღება მათი შემწეობით	55
ა. ნოლაიდელი, რ. ტყეშელაშვილი, ლ. ნაკაიძე, თ. მუყუბანიანი. Si-H და Si-OH ბოლო ჯგუფების მემცველ სილიციუმორგანული ოლიგომერების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები	63
შ. მიქაძე, ნ. არევაძე. 2,9-დიმეთილ-დეკინ-5-დიოლ-4, 7-ის ზოგიერთი რთული ეთერის სინთეზი და მათი გარდაქმნები	65
ა. კახნიაშვილი, დ. იორამაშვილი. სილიციუმ- და გერმანიუმორგანული დიენური და ალენური მეთოქსიფენოლების ჰიდრირება	75
ა. კახნიაშვილი, გ. დლოტი, ე. მუმლაძე. ო-კრეზოლის ალკილირება 1-ეინილ-ციკლოპენტანოლ-1-ით	83
ა. ნოლაიდელი, რ. გახოკიძე. მკაუზრ იზომერიზაციაზე შაქრების კონფორმაციის გავლენის შესწავლის საკითხისათვის.	88
რ. გახოკიძე, ა. ნოლაიდელი. დიმეთილქსილოზის იზომერიზაცია დიმეთილ-ორ-თოქსილო-სახარინის მჟავად.	92
თ. კიფარენკო, დ. წაქაძე, მ. თურქია. მცენარეების Eriobotrua japonica L. და Photinia serrulata L.-ის პოლიფენოლები	96

### ბიოლოგია

დ. გამრეკელი, ლ. თოფაძე, თ. დარჩია, მ. ცარციძე, ბ. ლომსაძე. უჯრედის ფოსფოლიბიდების ურთიერთქმედების საკითხი კანცეროგენულ პოლიციკლურ ნახშირწყალბადებთან	101
---	-----



ქართული ენის ენციკლოპედია

შ. მგალობლიშვილი, გ. თარხნიშვილი, რ. კანდელაკი, გ. სასაძვე	109
ობტიმალური პირობები ჰილის რეაქციისათვის	
ქ. ცხაკაია, ნ. ნემსაძე, ნ. ბაგრატიონი. ზრდის ენდოგენურ ნივთიერებათა შემცველობა სოიის აღმონაცენებში მიკროელემენტებით თესლების დამუშავებისას	111
ლ. ქვარაცანი. ზოგიერთი მიკროელემენტის გავლენა შუუცვლელ ამინომჟავათა შემცველობაზე სოიის მწვანე და მწიფე თესლში	117
ც. წერეთელი. პლასტიდური პიგმენტების შემცველობის მერყეობა ლობიოში რენტგენის სხივებითა და მოლიბდენით თესლებზე ზემოქმედებისას	121
ა. ბრეგაძე, მ. მაისურაძე. კატის კნუტების მესხიერების შესწავლა თავის ტენის შუბლის წილების დაზიანების შემდეგ	125
შ. გოგავა. ჭიყელას კან-კუნთოვანი პარკის პლასტიკურ-ვისკოზური თვისებების შესახებ	131
გ. მუნჯიშვილი. აღმოსავლეთ საქართველოში გავრცელებული ველური და კულტურული მარწყვის მავნე ენტომოფაუნის (ხეშემფრთიანები) შესწავლისათვის	137
რ. ყორღანი, გ. გოგილაშვილი. სვანეთის ფრინველთა ეკოლოგიურ-ზოოგეოგრაფიული მიმოხილვა	145
მ. ბაქრაძე. კლდის ხელიკების ზოგიერთი სახის მოპოვების ახალი პუნქტები საქართველოში	149
ქ. გოგინაშვილი. პლოიდობის დადგენისათვის მრავალტაროიან სიმინდში	151
ა. შათირიშვილი. საფუვრის პირობითად ლეტალური სპორულაციის დაბალი უნარის მქონე მუტანტებში მაღალი ტემპერატურისადმი მგრძობელობის შესწავლისათვის	153
ლ. მაღალაშვილი. ფრინველების შუა ტენის სახურავის სტრატეფიკაციის საკითხის დაზუსტებისათვის	157
შ. დავითაია, გ. დავითაია, მ. ცარციძე. თავის ოციტების მომწიფების დაყოფის აქტივაციის ზოგიერთი თავისებურებანი.	164
შ. მეტრეველი, ი. დოიჯაშვილი. კუნთის თითისტარას ადაპტაციის დამოკიდებულება სტიმულის ძალასა და ტემპერატურაზე	163



## СОДЕРЖАНИЕ

### Химия

Г. Д. Супаташвили. Некоторые вопросы микрогидрохимического анализа	5
Н. И. Пирцхалава, Л. А. Угулава. Синтез и исследование комплексных соединений пятихлористого ниобия с некоторыми азотосодержащими лигандами	13
К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Т. В. Арешидзе, Л. С. Хинтибидзе, Т. Г. Мацаберидзе, К. И. Григалашвили. Исследование некоторых микроэлементов в минеральных водах районов Боржоми и Ахалцихе	19
Г. Д. Супаташвили, Н. К. Карсанидзе. Вероятно-статистические закономерности распределения ионов в водах рек Грузии	23
Г. М. Джохадзе, Р. В. Сирадзе, М. М. Угулава. К вопросу о получении арсенатов щелочных металлов электрохимическим методом	30
В. И. Кокочашвили, К. З. Лабадзе, Д. Н. Лордкипанидзе. Влияние гетерогенного фактора на нижний предел самовоспламенения смесей хлора и пропилена	35
Вафна Эль Саид Тиюр. О каталитических свойствах $CoNaX$ синтетического цеолита	37
И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани. Восстановление ферроценсодержащих ацетиленовых $\gamma$ -гликолей комплексом $LiAlH_4/AlCl_3$	41
И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили, Г. Г. Имерлишвили. Изучение реакции гидроксиллирования и гидрогермирования 1-метокси-3-метил-5(оксициклопентил)-пентин-4-ола-3	45
А. И. Ногайдели, З. С. Табидзе, Г. Д. Кахнашвили. Ионнообменный способ получения чистой винной кислоты из коньячной барды и принципиальная технологическая схема	53
А. И. Ногайдели, З. С. Табидзе, Дж. С. Хасиева. Синтез макропористых ионитов и получение биологически чистой, апиrogenной воды на их основе	58
А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Л. И. Накаидзе, О. В. Мукбаниани. О реакции каталитической гидроконденсации кремнийорганических олигомеров с концевыми Si-H и Si-группами	69
Ш. Г. Микадзе, Н. Г. Аревадзе. Синтез некоторых сложных эфиров 2,9-диметилдекин-5-диола-4,7 и их превращения	69
А. И. Кахнашвили, Д. Ш. Иорамашвили. Гидрирование кремний- и германийорганических диеновых и алленовых метоксифенолов	71
А. И. Кахнашвили, Г. Ш. Глonti, Э. А. Мумладзе. Алкилирование о-креозола 1-винилциклопенталоном-1	77
А. И. Ногайдели, Г. А. Гахокидзе. К вопросу об изучении влияния конформации сахаров на их кислотную изомеризацию	85
Р. А. Гахокидзе, А. И. Ногайдели. Изомеризация диметилсилозы в диметил-орто-ксило-сахариновую кислоту	89
Т. Н. Кипаренко, Д. М. Цакадзе, М. А. Туркия. Полифенолы растений <i>Eriobotria japonica</i> L. и <i>Photia sessulata</i> L.	93



## Биология

Д. В. Гамрекели, Л. Ю. Топадзе, Т. К. Дарчия, М. А. Царцидзе, Б. А. Ломсадзе. Взаимодействие фосфолипидов органелл клеток с канцерогенными и неканцерогенными полициклическими углеводородами	97
М. П. Мгалоблишвили, Г. М. Тархнишвили, Р. А. Канделаки, Г. А. Санадзе. Оптимальные условия для реакции Хилла	103
К. Е. Цхакая, Н. П. Немсадзе, Н. Н. Багратиони. Содержание эндогенных веществ роста во всходах сои при обработке семян микроэлементами	115
Л. Д. Квариани. Влияние некоторых микроэлементов на содержание незаменимых аминокислот в зелёных и спелых зёрнах сои	119
Ц. Г. Церетели. Колебание содержания пластидных пигментов в фасоли при воздействии на семена рентгеновскими лучами и молибденом	122
А. Н. Брегадзе, М. А. Майсурадзе. Исследование памяти у котят, лишенных лобных долей больших полушарий	128
М. В. Гогава. О пластико-вискозных свойствах кожно-мышечного мешка дождевого червя	136
В. Д. Мунджишвили. К изучению вредной энтомофауны (жесткокрылые) дикой и культурной земляники в Восточной Грузии	139
Р. Г. Жордания, Г. С. Гоглашвили. Эколого-зоогеографический обзор птиц Сванети	141
М. А. Бакрадзе. Новые пункты находок некоторых видов скальных ящериц в Грузии	147
К. А. Гогинашвили. Установление плоидности у многопочатковой кукурузы	152
А. Ф. Шатиришвили. К изучению чувствительности к действию повышенной температуры условно летальных пониженной споруляции мутантов дрожжей	156
Л. И. Магалашвили. К уточнению вопроса о стратификации крыши среднего мозга птиц	160
М. Д. Давитая, Г. Ш. Давитая, М. А. Царцидзе. О некоторых особенностях активации делений созревания ооцитов мышей	161
З. А. Метревели, И. М. Дойджашвили. О зависимости адаптации мышечного веретена от величины стимула и температуры	165

## CONTENTS

### Chemistry

G. Supatashvili, Some problems of microhydrochemical analysis . . . . .	11
N. Pirtskhalava, L. Ugulava, Synthesis and study of coordination compounds of niobium (V) with nitrogen-containing ligands . . . . .	17
K. Gamsakhoordia, S. Beruchiani, T. Areshidze, L. Khintibidze, T. Matsaberidze, K. Grigalashvili, Study of some microelements in the mineral waters of Borjomi and Akhaltsikhe . . . . .	21
G. Supatashvili, N. Karsanidze, Regularities of the statistical distribution probability of major ions in the rivers of Georgia . . . . .	26
G. Jokhadze, R. Siradze, M. Ugulava, Concerning the production of alkaline metal arsenates by the electrochemical method . . . . .	30
V. Kokochashvili, K. Labadze, D. Lordkipanidze, Effect of the heterogenous factor on the lower threshold of the spontaneous ignition of chlorine and propylene mixtures . . . . .	35
Wafia El-Said Mohamed Feyor, On the catalytic properties of synthetic zeolites . . . . .	39
I. Gverdtsiteli, L. Asatiani, Reduction of ferrocene-containing acetylenic $\gamma$ -glycols with complexes $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ . . . . .	44
I. Gverdtsiteli, E. Gelashvili, G. Imerlishvili, Investigation of the hydrosilylation and hydrogermilation reactions of 1-methoxy-3-methyl-5 (oxycyclopentyl)-pentyne-4-ol-3. . . . .	47
A. Nogaideli, Z. Tabidze, G. Kakhniashvili, Pure tartaric acid from cognac vinasse by the ion-exchange method and its model technological design . . . . .	53
A. Nogaideli, Z. Tabidze, J. Khasieva, On the synthesis of macroporous and ionite sthe formation of biologically pure apyrogenic water on their basis . . . . .	58
A. Nogaideli, R. Tkeshelashvili, L. Nakaidze, O. Mukbaniani, The reaction of catalyzed dehydrocondensations of silicoorganic oligomers with the end Si-H and Si-OH groups . . . . .	64
Sh. Mikadze, N. Arevadze, Synthesis and conversion of esters of 2,9-dimethyl-decyn-5-diol-4,7 . . . . .	69
A. Kakhniashvili, D. Ioramashvili, Hydrogenation of organosilicon and germanium diene and allene methoxyphenols . . . . .	76
A. Kakhniashvili, G. Glonti, E. Mumladze, Alkylation of o-cresol by 1-vinylcyclopentanol-1 . . . . .	83
A. Nogaideli, R. Gakhokidze, Toward the study of the influence of carbohydrate conformation on acidic isomerization . . . . .	88
R. Gakhokidze, A. Nogaideli, Isomerization of dimethylxylose into dimethyl-ortho-xylo-saccharinic acid. . . . .	92
T. Kiparenko, D. Tsakadze, M. Turkia, Polyphenols from the plants <i>Eriobotrya japonica</i> L. and <i>Photinia serrulata</i> L. . . . .	96



0410359240  
20220101033

## Biology

- D. Gamrekeli, L. Topadze, T. Darchia, M. Tsartsidze, B. Lomsadze, Interaction of the phospholipids of rat liver cell organelles with carcinogenic and noncarcinogenic polycyclic hydrocarbons . . . . . 101
- M. Mgaloblishvili, G. Tarkhnishvili, R. Kandelaki, G. Sanadze, Optimal conditions for the hill reaction . . . . . 109
- K. Tskhakaia, N. Nemsadze, N. Bagrationi, The contents of endogenous growth substances in soya sprouts on seed treatment by microelements . . . . . 115
- L. Kvariani, The influence of some microelements on the contents of the indispensable amino acids in unripe and ripe soybean seeds. . . . . 119
- Ts. Tsereteli, Fluctuation of the content of plastid pigments in the haricot bean during treatment of seeds with X-rays and molybdenum. . . . 124
- A. Bregadze, M. Maisuradze, Investigation of memory in kittens with their frontal lobes removed. . . . . 129
- M. Gogava, On the plastic-viscose properties of the skin-muscular sac of the rain-worm. . . . . 136
- V. Munjishvili, Toward the study of harmful entomofauna (coleoptera) of wild-and cultivated strawberries in Eastern Georgia . . . . . 139
- R. Zhordania, G. Gogilashvili, Ecological-zoogeographical observation of the birds of Svaneti (Georgia, Caucasus) . . . . . 145
- M. Bakradze, New sites of occurrence of rock lizards in Georgia (Caucasus). 149
- K. Goginashvili, Identification of ploidy in multieared maize . . . . . 152
- A. Shatiristhili, Toward the study of temperature sensitivity of conditionally-lethal yeast mutants with decreased sporulation . . . . . 156
- L. Magalashvili, Stratification of the cover of the hen mid brain . . . . . 160
- M. Davitaia, G. Davitaia, M. Tsartsidze, Some specificities of the maturing division activity of mice oocytes . . . . . 164
- Z. Metreveli, I. Doijashvili, Dependence of the adaptation of the muscle spindles on the magnitude of the stimulus and temperature . . . 168



გამომცემლობის რედაქტორი ი. მკედლიძე  
ტექრედაქტორი ი. ხუციშვილი  
კორექტორები: ც. მოლოდინი, ე. სულხანიშვილი

გადაეცა წარმოებას 15/IX-75  
ხელმოწერილია დასაბეჭდად 5/III-76  
ქაღალდის ფორმატი 70×108/16  
ნაბეჭდი თაბახი 15,4  
საარტიკვო-საგამომცემლო თაბახი 11,1

შეკვეთა 1490

უე 06517

ტირაჟი 300

ფასი 1 მან. 19 კაპ.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა,  
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 14.  
Издательство Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 14.

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა,  
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პრ., 1.  
Типография Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 1.

86-1976.

76-336

ფასი 1 მან. 19 კპ.

საქართველოს  
საგარეო ურთიერთობების  
მინისტროს