



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784/2-1
2002

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

2002 №1-2

ტომი
TOM
VOL

28

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



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

ქიმიის სერია
 CHEMICAL SERIES
 СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
 Vol. 28 № 1-2
 Том

83

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

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
 4 times annually
 Выходит 4 раза в год

თბილისი
 TBILISI
 ТБИЛИСИ

"მეცნიერება"
 "METSNIEREBA"
 "МЕЦНИЕРЕБА"

2002

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ი. რუჯილო (პოლონეთი), შ. სიღამონიძე, ე. ქემერტილიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андрикошвили (редактор), Т.Р. Агладзе, И.Б. Бараташвили, Ф.И. Броучек, (ученый секретарь), Г.Г. Гвелесиани, Дж.И. Джапаридзе, К.Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э.П. Кемертлидзе, Я.К. Ружило (Польша), Ш.И. Сидамонидзе, Л.М. Хананашвили, Г.В. Цицишвили, Г.В. Цинцадзе (зам. редактора), В.Д. Эристави

Ответственный секретарь В.В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. Andronikashvili (Editor), T. Agladze, I. Baratashvili, F. Brouchek (Scientific Secretary), G. Gvelesiani, K. Japaridze (Associate Editor), G. Japaridze, E. Kemertlidze, Jan K. Róžulo (Poland), Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze (Associate Editor), V. Eristavi

Executive Secretary V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, დ. გამრეკელის ქ. 19, ოთახი 18

Сдано в набор 27.01.2002. Подписано в печать 30.06.2002

Формат 70×100 1/16. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

14 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 136

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

380060, თბილისი, დ. გამრეკელის ქ. 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение "Мецниереба"

380060, Тбилиси, ул. Д. Гамрекели №19, тел. 37-22-97

ზინაარსი

სარობანული და ანალიზური ჰიზია

ჩ. ვოვიტიძე, რ. მიჩხოშვილი, კობალტის(II), ნიკელის(II) ნიტრატების და თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები აცეტონის აცილოჰიდრაზონებთან	11
ჩ. ვოვიტიძე, რ. მიჩხოშვილი, სპალენქის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II) კოორდინაციული ნაერთები აცეტონის აცილოჰიდრაზონებთან - ქლორიდ- და სულფატნაწარმები	16
ვ. ცინცაძე, თ. მაზალაძე, რ. ჯურტანიძე, მ. კერესელიძე, ლ. სხირტლაძე, ვ. ვარაზაშვილი, თ. ფავლენიშვილი, დ. ლაშოშვილი, მ. ქანტურია, კადმიუმის სულფატის კოორდინაციული ნაერთები ორთო-ამინო-4- და 5-მეთილიპირიდინებთან	17
ო. მანგალაძე, ფ. ბროუჩეკი, ნ. თელია, ნ.ძოწენიძე, ქრომოდორულ პოლიდენტატურ ლიგანდებთან ცირკონიუმისა(IV) და ჰაფნიუმის(IV) იონთა ურთიერთმოქმედების ქიმიზმის საკითხისათვის	22
ნ. ჩაბიშვილი, ვ. ნათაძე, ი. ხუბულური, ი. ჩავაშვილი, პოლიმუმის პიროფოსფატები	27
რ. მიჩხოშვილი, ვ. მაქარაშვილი, ჩ. ვოვიტიძე, ნ. ჯუბარაშვილი, ნეოდიმის(III), ევროპიუმის(III), ერბიუმის(III) თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზიდებთან და აცეტონის აცილოჰიდრაზონებთან	34
მ. სამხარაძე, რ. ვიგაური, ვ. ხელაშვილი, შ. ჯაფარიძე, რ. ვიგაური, ზოგიერთი d-მეტალის(II) ტეტრათიონტიმონატის კომპლექს წარმოქმნის უნარი 2,2'-დიპირიდოლითან	38
ნ. რობაქიძე, რ. ვიგაური, მ. კაკალიშვილი, 1,4-ბის[ტრიალკილ(არილ)არსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფტალინების დიიზოდიდების კომპლექსები იოდოფორმთან	39
ლ. ტურიაშვილი, რ. მიჩხოშვილი, ბ. ჯიომიშვილი, ვ. დოქსოპულა, ნ. პარუნაშვილი, დისალიცილობრატების, ბის(2,3-დიოქსონაფტალინ)ბორატების და მათი შერეული ანალოგების სინთეზი	50

ობანული ჰიზია

თ. რაზმაძე, ი. ლევაშვილი, ა. შუბითიძე, ჩ. კერესელიძე, ვ. ბუიანოვი, ვ. ქირაქაძე, ნაფთო[1,2-გინდოლის სინთეზი	56
პ. ბაილაშვილი, კ. ტალახაძე, ვ. ელიზბარაშვილი, ვ. ქირაქაძე, აზოქსოქსოლის რეაქცია უწყლო არეში. ფაზათმორისი კატალიზატორის თვისების მქონე დიზოკომპონენტები 61	
ნ. ფირცხელიანი, ს. მელაძე, ვ. ქაჭუა, ო. მუკანიანი, მეთილიპირიდინილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები აკრილის მეთაქსთან	67
მ. ვაჩივი-შენგელია, რ. კერესელიძე, ვ. არეშიძე, ზ. ამირიძე, ს. შენგელია, სამგორის სასაქონლო ნაფთობნარევის პირდაპირნახაღი ბენზინის პიროლიზის მძიმე ფისის პოლიციკლური არომატული ნაწარმწარმოებლები	71
პ. იაიში, ვ. ჯურაძე, ლ. კენდეღმანი, კოლხიციის რაოდენობრივი განსაზღვრა მალამოებში	75
მ. ციციანი, ნ. წერაძე, თ. სამსონია, რ. ქეღია, ა. დოლიძე, 8-დოდეცინ-1-ოლის და 8,10-დოდეკადინ-1-ოლის სინთეზის შესახებ	77
ნ. კუბატაძე, ლ. ხანანაშვილი, ვ. მარქარაშვილი, ე. ვარდოსანიძე, ნ. ცომაია, დ. ვირგელიანი, ვ. ნოღაიდელი, დიმეთილენილთიენილსილიანის თანაპოლიმეროზაცია კობალტის აკრილატთან	83
ლ. ხანანაშვილი, ვ. მარქარაშვილი, ნ. კუბატაძე, ზ. ლომთათიძე, ე. ვარდოსანიძე, დ. ვირგელიანი, თ. ჩოგვაძე, უწყვი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი და ბაქტერიციდული თვისებების შესწავლა	85
ი. ქსართია, ო. მუკანიანი, ლ. ხანანაშვილი, ვ. ციციანი, ჰიდროქსილენილციკლოსი-ლოქსანების ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაცია ქლორსილიანებთან	94



თ. გეგენაძე, გ. ჯაფარიძე, ე. კენჭაძე, ნ. ჯიჯეიშვილი, მ. დგებუაძე, ჯ. ქერქაძე, მ. მუხომბეძე, ა. ოქსიდის არასელექტური პირობების კინეტიკის კვლევა ნიკელქრომიან კატალიზატორზე არაგრადიენტულ სისტემაში 99

ფიზიკური ჰიმია

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ვერაკაშვილი, მ. ხალუაშვილი, მ. ძაგანია, M41S ოჯახის მქონე ფორული ადსორბენტების გამოყენების ვარგისიანობის შეფასება ზოგიერთი ორგანული ნაერთის აბსორბირების დაყოფისათვის 107

ფ. ბროუზეკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუზეკი, ი. ბროუზეკი, ქრომატოგრაფიული სექციების ეფექტურობის მოდიფიცირებული ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები 113

ვ. გველესიანი, ჯ. ბაგდავაძე, ი. ბარათაშვილი, ზ. წისქვირიძე, რ. რაზმაძე, Al₂O₃-FeO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-FeO-CaO ოქსიდური სისტემების კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკა 121

ჯ. ბაღდავაძე, ვ. გველესიანი, ი. ბარათაშვილი, ზ. წისქვირიძე, მ. ჭლანტიაშვილი, Al-Si-Fe-O-C და Al-Si-Ca-O-C სისტემების თერმოდინამიკური ანალიზი 123

თ. კიკელიძე, ჯ. კერესელიძე, პირამიდის ნაწარმების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ქვანტურ-ქიმიური შესწავლა 132

ო. გოგოლინი, გ. შველიძე, ე. ციციშვილი, რ. ჯანელიძე, ო. ბაქრაძე, კ. კლინგსხირნი, მინერალური მატრიცაში მოთავსებული AgI კვანტური წერტილების ელექტრონ-ხერვლის ურთიერთმოქმედება 139

თ. ქვიციანი, ა. სარუბანიშვილი, მიწის წარმოქმნის წინდობილი პროცესების შესწავლა Li₂CO₃-MnO-H₃BO₃ და Li₂CO₃-MnO-SiO₂ სისტემებში 146

ი. მალინოვსკა, ელექტრული ველის გავლენის შესწავლა ზედაპირულ ურთიერთ-ქმედებებზე შექცევად-ფაზური თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის სისტემაში 155

მ. მამარდაშვილი, ი. ბაბუაძე, ნ. რაზმაძე, რ. თაყაიშვილი, ოქსიდური და თიოარსენიტების წყალხსნარებში რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის შუალედური პროდუქტების შესწავლა ჰაერის არეში 157

ვ. გელაღუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, ს. გოთოშვილი, Cr(III)-ის C-ფიცილიანინთან მონათესაობის განსაზღვრა ფიცილიანინის ფლუორესცენციის ჩაქრობით 163

ბიოლოგია

ი. ედილაშვილი, ნ. ხეცურიანი, ე. გვენცაძე, ა. კანდელაკი, საქართველოს ნათობების და მათი გადამშენებების პროდუქტების შესწავლა 167

დ. ქიპაშვილი, ვ. ფირცხალაშვილი, თ. ფურცხანიძე, მეტასტაბილური კაიტიციური და ცეცხლოვანი უმადნილო ქრომანგანიუმიანი ფოლადების ოპტიმალური შედგენილობის განსაზღვრა სიმპლექსური გისოსების მექანიზმით 174

მეცნიერების ისტორიიდან

ქ. ქოჩიაშვილი, რ. ცისკარიშვილი, ა. დოლიძე, მცენარეული წარმოშობის პესტიციდების შესახებ 176

ქ. კერესელიძე, მ. სამსონია, დ. ტულუში, რ. ჩაგუნავა, ქიმიის საკითხები "იადგარ დაუღმი" 182

ქ. კერესელიძე, შ. სამსონია, დ. ტულუში, რ. ჩაგუნავა, ქიმიური დეპოლაციის გამოყენება ძველქართულ კოსმეტიკურ პრაქტიკაში 187

მოკლე წერილები

ბ. გიკაშვილი, ე. სიდალაშვილი, ვ. ქირაქაძე, ნათობირანის აბსორბირებული 193

მ. ციციანი, რ. ქვიციანი, ნ. წერეთელი, ა. დოლიძე, ცურმის ქვის ფერომაგნიტის სინთეზის სქემის გაუმჯობესება 194

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Д. А. Гогитидзе, Р. И. Мачхошвили.* Координационные соединения нитратов и тиоцианатов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетона 9
- Д.А. Гогитидзе, Р.И. Мачхошвили.* Координационные соединения хлоридов и сульфатов меди(II), кобальта(II), никеля(II) с ацилгидразонами ацетона 13
- Г. В. Цицадзе, Т. Е. Мачаладзе, Р. Ш. Курташидзе, М. К. Кереселидзе, Л. И. Схиртладзе, В. С. Варашвили, Т. А. Павленишвили, Д. М. Лочошвили, М. М. Чантуриа.* Координационные соединения сульфата кадмия с орто-амино-4- и 5-метилпиридинами 20
- О. В. Манджгаладзе, Ф. И. Броучек, Н. М. Телия, Н. Е. Дзоценидзе.* К вопросу химизма взаимодействия ионов циркония(IV) и гафния(IV) с хромофорными полидентантными лигандами 24
- Н. А. Джабигишвили, В. В. Натидзе, П. А. Хубулури, И. Я. Джавашвили.* Пирофосфаты гольмия 29
- Р. И. Мачхошвили, В. Д. Мачарашвили, Д. А. Гогитидзе, Н. А. Курташвили.* Координационные соединения тиоцианатов Nd(III), Eu(III), Er(III) с некоторыми гидразидами и ацилгидразонами ацетона 31
- М. Г. Самхарадзе, Р. И. Гигаури, Г. К. Хелашвили, Ш. С. Джанаридзе, Р. Д. Гигаури.* Комплексообразующая способность некоторых тетратеоантимонатов(V) d-металлов(II) с 2,2'-дипиридилем 35
- Н. З. Робакидзе, Р. Д. Гигаури, М. И. Кикалишвили.* Комплексы 1,4-бис[триалкил-(арил)арсоний]-1,4-дигидронафталинов с йодоформом 44
- Л. Г. Туриашвили, Р. И. Мачхошвили, Б. Д. Джошшвили, Э. П. Доксопуло, Н. А. Парунашвили.* Синтез дисалицилборатов, бис(2,3-диоксинафталин)-боратов и их смешанных аналогов 45

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т. О. Размадзе, И. Т. Легашвили, А. Н. Шубитидзе, Дж. А. Кереселидзе, В. Н. Буянов, Г. Г. Чиракадзе.* Синтез нафто [1, 2-g]индола 52
- П. О. Баидошвили, К. Дж. Талахадзе, Э. Н. Элизбарашвили, Г. Г. Чиракадзе.* Азосочетание в неводных средах. Диазокомпоненты со свойствами межфазного катализатора 61
- Н. А. Пирцхелани, С. М. Меладзе, Е. И. Чачуа, О. В. Мукбаниани.* Реакция гидросилилирования метилгидридсилоксанов с акриловой кислотой 66
- М. К. Гаджиев-Шенгелия, Р. В. Кереселидзе, Г. Х. Арешидзе, З. С. Амиридзе, С. Д. Шенгелия.* Полициклические ароматические углеводороды тяжелой смолы пиролиза прямогонного бензина товарной нефтесмеси Самгори (Грузия) 68
- П. А. Явич, Л. И. Чурадзе, Л. Б. Кендельман.* Количественное определение колхицина в мазях 72
- М. В. Цицаги, Н. П. Церодзе, Т. Г. Самсония, Р. В. Чедиа, А. В. Датидзе.* Синтез 8-додецин-1-ола и 8,10-додекадиин-1-ола 79
- Н. О. Купатадзе, Л. М. Хананашвили, Э. Г. Маркарашвили, Ц. Н. Вардосанидзе, Н. И. Цомая, Д. А. Гиргвлиани, Г. А. Ногаидели.* Сополимеризация диметилвинилтиенилсилана с акрилатом кобальта 81
- Л. М. Хананашвили, Э. Г. Маркарашвили, Н. О. Купатадзе, З. Ш. Ломтатидзе, Ц. Н. Вардосанидзе, Д. А. Гиргвлиани, Т. В. Чоговадзе.* Синтез и бактерицидные свойства тиенилсодержащих ненасыщенных кремнийорганических соединений 87
- Н. Г. Эсартя, О. В. Мукбаниани, Л. М. Хананашвили, В. И. Цицишвили.*

- Т. П. Гегенава, Г. Л. Джапаридзе, Э. Ш. Кенчадзе, Н. Ш. Джиджешивили, М. К. Дгебуадзе, Д. К. Керкадзе.* Исследование кинетики неселективного гидрирования окиси мезитила на никельхромовом катализаторе в безградиентной системе 95

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т. Г. Андроникашвили, Л. Г. Эприкашвили, М. Г. Зауташвили, М. А. Дзаганя.* К оценке пригодности применения мезопористых адсорбентов семейства M41S для разделения изомеров некоторых органических соединений 101
- Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.* Модифицированные физико-химические параметры эффективности хроматографических колонок 109
- Г. Г. Гвелесиани, Д. И. Багдавадзе, И. Б. Бараташвили, З. Н. Цикаридзе, Р. С. Размадзе.* Термодинамика карботермического восстановления оксидных систем $Al_2O_3-FeO-CaO$, $Al_2O_3-SiO_2-MnO-CaO$, $Al_2O_3-SiO_2-FeO-CaO$ 115
- Д. И. Багдавадзе, Г. Г. Гвелесиани, И. Б. Бараташвили, З. Н. Цикаридзе, М. В. Джелантиашвили.* Термодинамический анализ систем $Al-Si-Fe-O-C$ и $Al-Si-Ca-O-C$ 127
- Т. Дж. Кикашвили, Дж. А. Кереселидзе.* Квантово-химическое изучение некоторых физико-химических свойств производных пиразола 129
- О. Гоголи, Г. Мивелидзе, Е. Цицишвили, Р. Джанелидзе, О. Баκραдзе, К. Клигехирн.* Электронно-дырочное обменное взаимодействие в AgI квантовых точках, помещенных в стеклянную матрицу 139
- Т. Ш. Чешивили, А. В. Саруханишвили.* Изучение процессов, предшествующих стеклообразованию в системах $Li_2CO_3-MnO-H_3BO_3$ и $Li_2CO_3-MnO-SiO_2$ 146
- И. Малиновска.* Исследование влияния электрического поля на поверхностное взаимодействие в системе обращенно-фазовой тонкослойной хроматографии 155
- М. И. Мамардашвили, И. Г. Бахтадзе, Н. А. Размадзе, Р. Г. Туцурашвили.* Изучение промежуточных продуктов радиационнохимического превращения водных растворов оксо- и тиоарсенитов в воздушной среде 159
- Э. С. Гелагуташвили, А. И. Белокобыльский, С. В. Готония.* Определение сродства ионов $Cd(II)$ с С-фиксацианином методом тушения флуоресценции 160

ТЕХНОЛОГИЯ

- И. А. Эдилашвили, Н. Т. Хелуриани, Э. В. Гвенцадзе, А. Ш. Канделаки.* Исследование нефтей Грузии и продуктов их переработки 164
- Д. Д. Читашвили, В. А. Пирхалайшвили, Т. А. Пурцхванидзе.* Оптимальный состав метастабильных кавитационно-износостойких немагнитных хромомарганцевых сталей, определенный методом симплексных решеток 169

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

- К. Н. Кочиашвили, Р. П. Цискаришвили, А. В. Дольдзе.* Пестициды растительного происхождения и их возможности 180
- К. Р. Кереселидзе, Ш. А. Самсония, Д. С. Тугуши, Р. В. Чагунава.* Вопросы химии в "Иадагар Дауди" 185
- К. Р. Кереселидзе, Ш. А. Самсония, Д. С. Тугуши, Р. В. Чагунава.* Применение химической депиляции в древнегрузинской косметической практике 190

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Б. Г. Гикашвили, Э. З. Садагашвили, Г. Г. Чиракадзе.* Азопроизводное нафтопирана 192
- М. В. Цицази, Р. В. Чедиа, Н. П. Церодзе, А. В. Дольдзе.* Усовершенствование схемы синтеза феромона гроздовой листовёртки 195

CONTENTS



INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

<i>J. Gogitidze, R. Machkhoshvili.</i> Coordination Compounds of Co(II), Ni(II) with Atsylhydrazones and NO_2^- , NCS^- Groups	12
<i>J. Gogitidze, R. Machkhoshvili.</i> Coordination Compounds of Cu(II), Co(II), Ni(II) with Atsylhydrazones of Atseton	16
<i>G. Tsintsadze, T. Machaladze, R. Kurtanidze, L. Skhirtladze, V. Varazashvili, T. Pavlenishvili, D. Lochoshvili, M. Chanturia.</i> Coordination Compounds of Cadmium Sulfate with Orto-Amine-4- and 5-Methylpyridine	21
<i>O. Manjgaladze, F. Brouchek, N. Telia, N. Dzotsenidze.</i> On the Question of Chemism of Interaction of Zirkonium(IV) and Hafnium(IV) Ions with Chromophore Polidentant Ligands	25
<i>N. Jabishvili, V. Natidze, I. Khubuluri, I. Javashvili.</i> Holmium Pyrophospates	30
<i>R. Machkhoshvili, V. Macharashvili, J. Gogitidze, N. Kuprashvili.</i> Coordination Compounds of Nd(III), Eu(III), Er(III) with Some Hydrazides and Hydrazones and NCS^- Group	34
<i>M. Samkharadze, R. Gigauri, G. Khelashvili, Sh. Japaridze, R. Gigauri.</i> Complexing Ability of Some Tetrathioantimonates(V) of d-Metals(II) with 2,2'-Dipyridil	38
<i>N. Robakidze, R. Gigauri, M. Kikalishvili.</i> Complexes of 1,4-Bis[Trialkil(Aryl)-Arsonium]-1,4-Dihydronaphtalenes with Iodoform	44
<i>L. Turiashvili, R. Machkhoshvili, B. Jioshvili, E. Doxopulo, N. Parunashvili.</i> The Synthesis of Disalicylborates, Bis(2,3-Dioxynaphtalin) Borates and their Analogous	50

ORGANIC CHEMISTRY

<i>T. Razmadze, I. Legashvili, A. Shubitidze, J. Kereselidze, V. Buyanov, G. Chirakadze.</i> Synthesis of Naphtho[1,2-g] Indole	56
<i>P. Baidoshvili, K. Talakhadze, E. Elizbarashvili, G. Chirakadze.</i> Azo Coupling in Non-Aqua Media. Diazo Components with Phase Transfer Catalyst Property	58
<i>N. Pirtkheliani, S. Meladze, E. Chachua, O. Mukbaniani.</i> Hydrosilylation Reaction of Methylhydridesiloxane to Acrylic Acid	62
<i>M. Gadjiev-Shengelia, R. Kereselidze, G. Areshidze, A. Amiridze, S. Shengelia.</i> Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Heavy Resin Obtained by Pyrolysis of Samgori (Georgia) Commercial Oil-Mixture Straight-Run Petrol	71
<i>P. Yavich, L. Churadze, L. Kendelman.</i> The Quantitative Definition of Colhicine in Ointment	76
<i>M. Tsitsagi, N. Tserodze, T. Samsonia, R. Chedia, A. Dolidze.</i> The Synthesis of 8-Dodecin-1-Ol and 8,10-Dodecadiyn-1-Ol	79
<i>N. Kupatadze, I. Khananshvili, E. Markarashvili, Ts. Vardosanidze, N. Tsomaia, D. Girgvliani, G. Nogaideli.</i> Co-Polymerization of Dimethylvinilthienylsilane with Cobalt Acrylate	84
<i>L. Khananashvili, E. Markarashvili, N. Kupatadze, Z. Lomtadidze, Ts. Vardosanidze, D. Girgvliani, T. Chogovadze.</i> Synthesis and Bactericide Properties of Thyenil Containing Unsaturated Silicon Organic Compounds	87
<i>I. Esartia, O. Mukbaniani, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili.</i> Heterofunctional Condensation of Hydroxyphenylcyclosiloxanes with Chlorsilanes	94



- T. Gegenava, G. Japaridze, E. Kenchadze, N. Jijeishvili, M. Dgebuadze, J. Karkvaze*. Investigation of Kinetics of Nonselective Hydrogenation of Mesityl Oxide on Nickel-Chromium Catalyst in the Nongradient System 99

PHYSICAL CHEMISTRY

- T. Andronikashvili, L. Eprikashvili, M. Zautashvili, M. Dzagania*. The Estimation Fitness of Using Mesoporous Adsorbent for Type M41S for Separation Isomers Some Organic Combinations 107
- F. Broucek, O. Orlova, I. Broucek, J. Broucek*. Modified Physico-Chemical Parameters Efficacy of Chromatographic Columns 114
- G. Gvelesiani, J. Bagdavadze, I. Baratashvili, Z. Tsiskaridze, R. Razmadze*. Thermodynamics of Carbothermal Recover of Al_2O_3 -FeO-CaO, Al_2O_3 -SiO₂-MnO-CaO, Al_2O_3 -SiO₂-FeO-CaO Oxyde Systems 122
- J. Bagdavadze, G. Gvelesiani, I. Baratashvili, Z. Tsiskaridze, M. Jlantashvili*. Thermodynamic Analysis of the Al-Si-Fe-O-C and Al-Si-Ca-O-C Systems 128
- T. Kikalishvili, J. Kereselidze*. Quantum-Chemical Study of Some Physico-Chemical Properties of Derivatives of Pyrazole 132
- O. Gogolin, G. Mshvelidze, E. Tsitsishvili, R. Djanelidze, O. Bakradze, C. Klingshirn*. Electron-Hole Exchange Interaction in AgI Quantum Dots Embedded in a Glass Matrix 133
- T. Cheishvili, A. Sarukhanishvili*. Study of the Processes Preceding Glass Formation in Li_2CO_3 -MnO- H_3BO_3 and Li_2CO_3 -MnO-SiO₂ Systems 141
- I. Malimowska*. The Influence of Electric Field on Surface Interactions. Reversed Phase TLC 148
- M. Mamardashvili, I. Bakhtadze, N. Razmadze, R. Thushrashvili*. The Study of the Intermediate Products of the Radiation-Chemical Transformation of Oxo- and Thioarceites in Aerated Aqueous Solutions 159
- E. Gelagutashvili, A. Belokobylsky, S. Gotoshia*. Determination of Binding Affinities of Cr(III) to C-Phycocyanin by Quenching of the Fluorescence of C-Phycocyanin 163

TECHNOLOGY

- I. Edilashvili, N. Khetsuriani, E. Gventsadze, A. Kandelaki*. Study of Georgian Oils and Oilproducts 168
- D. Chipashvili, V. Pirtskhalaisvili, T. Purtskhvanidze*. Establishment of an Optimum Composition of Metastable Cavitation and Wear Resistant Non-Magnetic Chromium-Manganese Steels by the Method of Simplex Grids 174

FROM THE HISTORY OF SCIENCE

- K. Kochiashvili, R. Tsiskarishvili, A. Dolidze*. Pesticides of Vegetation Origin and their Possibilities 180
- K. Kereselidze, Sh. Samsonia, D. Tugushi, R. Chagunava*. The Chemical Issues of "Iadagar Daudi" 185
- K. Kereselidze, Sh. Samsonia, D. Tugushi, R. Chagunava*. The Usage of the Chemical Depilation in the Ancient Georgian Cosmetics 190

BRIEF REPORT

- B. Gikashvili, E. Sadagashvili, G. Chirakadze*. Azo Derivate of Naphtopyrane 193
- M. Tsitsagi, R. Chedia, N. Tserodze, A. Dolidze*. Simplifying of the Scheme of Synthesis of Lobezia Botrana 195

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. ГОГИТИДZE, Р. И. МАЧХОШВИЛИ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ И ТИОЦИАНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АЦЕТОНА

Продолжая исследования координационных соединений d- и f- металлов с ацилгидразонами [1,2], мы предприняли попытки синтезировать и исследовать комплексы нитратов, тиоцианатов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами R-CONHNC(CH₃)₂ (R = H₃C(CH₂)₄, H₃C(CH₂)₆, BrC₆H₄).

В данной работе кратко представлены результаты синтеза, изучения свойств и ИК-спектров поглощения полученных соединений.

Синтез комплексов осуществляли следующим образом.

К водно-ацетоновому или ацетоновому раствору соли металла прибавляли горячий ацетоновый раствор соответствующего ацилгидразона, полученного нами двух-трехкратной перекристаллизацией гидразида из ацетона (мольное отношение металл: ацилгидразон равно 1:3). После перемешивания на магнитной мешалке раствор переносили в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятили в течение 4-5 часов. Горячий прозрачный раствор фильтровали и оставляли для кристаллизации. Через двое-трое суток выпавшее кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром, сушили на воздухе и анализировали.

Результаты химического анализа полученных соединений представлены в табл. 1, а в табл. 2 даны некоторые их свойства.

ИК-спектры поглощения (400-4000 см⁻¹) записаны на спектрофотометре UR-20 с использованием методики прессования образцов с KBr. Магнитная восприимчивость определялась по методу Гюи при температуре 293 К. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α-излучение).

Сопоставление ИК- спектров поглощения исследовавшихся комплексов со спектрами свободных (некоординированных) ацилгидразонов показывает, что молекулы изученных ацилгидразонов выполняют функцию бидентатно-циклических лигандов, связанных с атомом металлов через атом кислорода карбонильной группы и азотинитрогенный атом азота. Действительно, в спектрах комплексов частоты ν(C=O) понижены на ~12-30 см⁻¹, а частоты ν(C=N) повышены на ~8-14 см⁻¹ по сравнению с ν(C=O) и ν(C=N) в спектрах соответствующих некоординированных ацилгидразонов. Это указывает на реализацию в исследованных комплексах связей M←O=C и M←N=C.



Рассмотрение ИК-спектров поглощения комплексов $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2$ показало, что анионы NO_3^- находятся во внешней сфере комплексов. Группы NCS^- , напротив, непосредственно связаны с центральным атомом кобальта и никеля через атомы азота. Об этом свидетельствуют значения $\nu(\text{CN})$ группы NCS^- : $\nu(\text{CN}) \approx 2090-2115 \text{ см}^{-1}$ (табл. 3). Рассмотрение ИК-спектров поглощения тиоцианаток комплексов кобальта(II) показывает, что группы NCS^- находятся в транс-положении друг к другу, т.к. в спектрах присутствует интенсивная синглетная полоса поглощения $\nu(\text{CN})$ около $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$.



где L - молекула ацилидразона.

Таблица 1

Результаты химического анализа комплексов

Соединение*	Найдено, %			Вычислено, %		
	H	C	N	H	C	N
$\text{Co}(\text{ГкнА})_2(\text{NO}_3)_2$	7,60	43,28	16,94	7,22	42,91	16,67
$\text{Co}(\text{ГкЛА})_2(\text{NO}_3)_2$	7,85	43,20	13,90	7,21	42,90	13,64
$\text{Co}(\text{ВрВНА})_2(\text{NO}_3)_2$	3,69	32,21	11,75	3,05	32,94	11,52
$\text{Co}(\text{ГкнА})_2(\text{NCS})_2$	6,58	46,10	16,44	7,04	46,55	16,28
$\text{Co}(\text{ГкЛА})_2(\text{NCS})_2$	7,42	46,31	13,59	7,08	45,90	13,38
$\text{Co}(\text{ВрВНА})_2(\text{NCS})_2$	3,43	35,30	11,62	2,99	35,64	11,33
$\text{Ni}(\text{ГкнА})_2(\text{NCS})_2$	6,81	46,92	16,54	7,05	46,56	16,29
$\text{Ni}(\text{ГкЛА})_2(\text{NCS})_2$	7,48	46,21	13,65	7,08	45,90	13,38
$\text{Ni}(\text{ВрВНА})_2(\text{NCS})_2$	3,63	36,92	11,60	3,00	35,64	11,33

* ГкнА = $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CONHNC}(\text{CH}_3)_2$; ГкЛА = $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CONHNC}(\text{CH}_3)_2$;
 ВрВНА = $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CONHNC}(\text{CH}_3)_2$

Таблица 2

Некоторые свойства синтезированных комплексов

Соединение	Цвет	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\mu_{\text{эф}}, \text{М.Б.}$
$\text{Co}(\text{ГкнА})_2(\text{NO}_3)_2$	розовый	192*	4,80
$\text{Co}(\text{ГкЛА})_2(\text{NO}_3)_2$	розовый	187	4,90
$\text{Co}(\text{ВрВНА})_2(\text{NO}_3)_2$	бледно-розовый	210*	4,87
$\text{Co}(\text{ГкнА})_2(\text{NCS})_2$	розовый	219	4,89
$\text{Co}(\text{ГкЛА})_2(\text{NCS})_2$	розовый	267*	4,90
$\text{Co}(\text{ВрВНА})_2(\text{NCS})_2$	бледно-розовый	196	4,74
$\text{Ni}(\text{ГкнА})_2(\text{NCS})_2$	голубой	224	3,20
$\text{Ni}(\text{ГкЛА})_2(\text{NCS})_2$	голубой	175	3,27
$\text{Ni}(\text{ВрВНА})_2(\text{NCS})_2$	серо-голубой	202	3,24

* Разлагается



В ИК – спектрах поглощения комплексов никеля(II) $NiL_2(NCS)_2$ полоса, соответствующая $\nu(CN)$ группы NCS^- очень сильно расщеплена на два компонента (табл. 3). Это позволяет предположить, что группы NCS^- занимают цис-позиции друг к другу также при октаэдрическом строении комплексов:



Таблица 3

Некоторые колебательные частоты (cm^{-1}), найденные в ИК- спектрах поглощения комплексов, и их отнесение

Отнесение	$Co(ГвнА)_2(NCS)_2$	$Co(ГвдА)_2(NCS)_2$	$Ni(ГвнА)_2(NCS)_2$	$Ni(ГвдА)_2(NCS)_2$
$\nu(NH)$	3220, 3190	3250, 3170	-3300	-3300
$\nu(CH_2)-\nu(CH_3)$	2960, 2930, 2870	2960, 2930, 2870, 2860	2960, 2935, 2875, 2860	2960, -2925, 2860
$\nu(CN)_{NCS}$	2100	2115	2130, 2100	2130, 2100
$\nu(C=O)$	1650	1640	-1640	1650
$\nu(C=N)$	-1603	1610	-1605	-1600
$\nu(CC)+\nu(CN)+\delta(NH)$	1540	1540	1540	1550
$\nu(CC)+\delta(CH_2)$	1460	1470	1470	1470
$\delta(CH_3)+\delta(CH_2)$	1430, 1380, 1365	1425, 1380, 1360	1435, 1380, 1365	1430, 1380, 1370
$\delta(HNC)+\delta(HNN)$	1180	1180	1170	-1175
$\nu(CS)$	790	785	780, 770	780, 770
$\nu(MN)+\nu(MO)+\delta(NCS)$	515, 475	515, 475	510, -428	-515, 427

Как следует из табл. 2, значения эффективных магнитных моментов комплексов кобальта находятся в пределах 4,74-4,90 М. Б., что соответствует трем неспаренным электронам кобальта(II). Для соединений никеля $\mu_{эф} = 3,20-3,27$ М. Б., что отвечает двум неспаренным электронам никеля(II) и практически исключает квадратное строение исследованных комплексов никеля (II).

В табл. 3 дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК-спектрах поглощения комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетона и изотиоцианатогруппами.

Тбилисский государственный педагогический университет им. С.-С. Орбелиани,
 Батумский государственный университет им. Ш.Руставели
 Поступило 19.04.2001

ჟ. გობიტძე, რ. მაჩხოვცილი

კობალტის(II), ნიკელის(II) ნიტრატების და თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები აცეტონის აცილჰიდრაზონებთან

რეზიუმე

სინთეზირებულია და შესწავლულია აცეტონის აცილჰიდრაზონებთან კობალტის(II) და ნიკელის(II) ნიტრატების და თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები $ML_2(NO_3)_2$, $ML_2(NCS)_2$, სადაც $M(II)=Co, Ni, L = R CONHNC(CH_3)_2$ ($R=H_3C(CH_2)_4, H_3C(CH_2)_6, BrC_6H_4$).

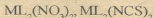
შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე დადგინ-
ლია ორგანული და აციდოლოგიანდების კოორდინაციის წესი მეტალთან კონტრაქ-
ტულურ ატომთან. განსჯილია კომპლექსების მოლეკულური აღნაგობა.

J. GOGITIDZE, R. MACHKHOSHVILI

**COORDINATION COMPOUNDS OF Co(II), Ni(II) WITH
ATSYLHYDRAZONES AND NO₃⁻, NCS⁻ GROUPS**

Summary

Coordination compounds of Co(II), Ni(II) nitrates and thiotsianates with
atsylhydrazones



(M(II)=Co, Ni, L=H₃C(CH₂)₄CONHNC(CH₃)₂, H₃C(CH₂)₆CONHNC(CH₃)₂,
BrC₆H₄CONHNC(CH₃)₂ have been synthesized.

Physical-chemical properties of the synthesized compounds are studied.
The structures of the obtained complexes were established on the basis of
their IR-spectra of absorption, magnetic and elemental analysis. It is found
that in compounds ML₂(NCS)₂ groups NCS⁻ are directly bound to metal
atoms.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Мачхощвили Р. И., Лобжანიძე С. А., Цинцадзе Г. В.* Коорд. химия, 1994, Т. 20, №1, С. 60-63.
2. *Мачхощвили Р. И., Гогитидзе М. И.* Журн. неорган. химии, 1995, Т. 40, №7, С. 1176-1180.
3. *Мачхощвили Р. И., Цинцадзе Г. В.* Журн. неорган. химии, 1996, Т.42, №11, С. 1854-1856.



Д.А. ГОГИТИДЗЕ, Р.И. МАЧХОШВИЛИ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ МЕДИ(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АЦЕТОНА

Ранее [1] были изучены комплексы некоторых d-металлов с ацилгидразонами ацетона. Сведения о комплексах d- и f-металлов с ацилгидразонами ацетона, соответствующих первичным гидразидам капроновой, каприловой, бромбензойной, 2,3-тетраметилен-4-тиофенкарболовой кислот; в литературе практически отсутствовали. Мы предприняли попытки синтезировать и исследовать методами ИК-спектроскопии, термogrавиметрии и рентгенофазового анализа координационные соединения меди(II), кобальта(II), никеля(II) с указанными выше ацилгидразонами ацетона.

При синтезе комплексов в качестве исходных веществ использовали хлориды, сульфаты меди(II), кобальта(II), никеля(II), ацетон, очищенный перегонкой ($t_{\text{кип}} = 56,2^\circ\text{C}$), и гидразиды, полученные нами по известным методикам [2]. Синтез изученных в данной работе координационных соединений проводили двумя способами.

К ацетоновому или ацетоново-этанольному раствору соли металла прибавляли горячий ацетоновый раствор соответствующего гидразида (мольное отношение соль металла : гидразид равно 1:3). Раствор переносили в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятили в течение 4-5 часов. Горячий раствор фильтровали и оставляли для кристаллизации. Через несколько суток выпавшее кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром, сушили на воздухе и анализировали.

Путем двух-трехкратной перекристаллизации соответствующего гидразида из ацетона сперва получали ацилгидразон ацетона в кристаллическом состоянии, а затем вводили его в реакцию комплексообразования в вышеописанных условиях. Полученные двумя путями комплексы имели одинаковый состав.

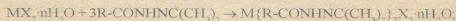
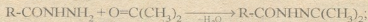
Результаты химического анализа синтезированных комплексов приведены в табл. 1.

ИК-спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре UR-20. Использовалась обычная методика приготовления образцов с вазелиновым маслом и гексахлорбутадиеном. Магнитная восприимчивость определялась по методу Гюи при температуре 293К. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение). Термogrавиметрическое изучение комплексов проведено на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагревания образца 2,5 град/мин, в интервале $\sim 20-800^\circ\text{C}$.

Соединение*	Найдено, %			Вычислено, %			μ _{эф.} М.Б.
	H	C	N	H	C	N	
Cu(ГкнА) ₂ Cl ₂	7,98	45,84	12,10	7,65	45,49	11,80	1,82
Cu(ГкЛА) ₂ Cl ₂	7,95	45,40	9,76	7,55	44,98	9,54	1,86
Cu(BrBHA) ₂ Cl ₂	3,62	34,59	8,22	3,17	34,28	8,00	1,80
Cu(ГкнА) ₂ SO ₄	7,58	43,60	11,43	7,27	43,20	11,20	1,84
Cu(ГкЛА) ₂ SO ₄	7,80	43,52	9,34	7,26	43,14	9,15	1,83
Cu(BrBHA) ₂ SO ₄	3,48	33,53	7,94	3,06	33,09	7,72	1,86
Co(ГкнА) ₂ Cl ₂	8,11	46,38	11,73	7,72	45,92	11,90	4,80
Co(ГкЛА) ₂ Cl ₂	7,05	45,60	9,86	7,62	45,33	9,61	4,75
Co(BrBHA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	3,55	33,92	8,10	3,11	33,63	7,85	4,88
Co(ГкнА) ₂ SO ₄ ·H ₂ O	7,48	42,56	10,68	7,07	42,06	10,90	4,70
Co(ГкЛА) ₂ SO ₄	7,00	43,88	9,37	7,31	43,46	9,22	4,75
Co(BrBHA) ₂ SO ₄	3,45	33,71	7,96	3,08	33,30	7,77	4,90
Ni(ГкнА) ₂ Cl ₂	8,28	45,33	11,78	7,72	45,91	11,90	3,27
Ni(ГкЛА) ₂ Cl ₂	7,96	45,75	9,82	7,62	45,33	9,61	3,24
Ni(BrBHA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	3,70	33,98	7,49	3,11	33,63	7,85	3,26
Ni(ГкнА) ₂ SO ₄ ·H ₂ O	7,46	42,51	10,64	7,06	42,06	10,90	3,10
Ni(ГкЛА) ₂ SO ₄	7,00	43,77	9,54	7,31	43,46	9,22	3,24
Ni(BrBHA) ₂ SO ₄	3,48	33,82	7,94	3,09	33,30	7,76	3,27

* ГкнА = H₃C(CH₂)₄CONHNC(CH₃)₂; ГкЛА = H₃C(CH₂)₆CONHNC(CH₃)₂;
BrBHA = BrC₆H₄CONHNC(CH₃)₂

При взаимодействии ацетоново-этанольных растворов хлоридов, сульфатов меди(II), кобальта(II), никеля(II) и ацетоновых растворов первичных гидразидов капроновой, каприловой, бромбензойной кислот образуются координационные соединения состава M_LX₂·nH₂O, где M(II)=Cu, Co, Ni, L=RCONHNC(CH₃)₂ (R=H₃C(CH₂)₄, H₃C(CH₂)₆, BrC₆H₄, n=0 или 1). Комплексообразование проходит, по-видимому, по реакции



(M(II) = Cu, Co, Ni; R = H₃C(CH₂)₄, H₃C(CH₂)₆, BrC₆H₄).

Индивидуальность синтезированных комплексов установлена химическим и рентгенофазовым анализами. Они представляют собой кристаллические вещества различного цвета, плохо растворяются в воде и этаноле и практически не растворимы в обычных органических растворителях.

Анализ ИК-спектров поглощения комплексов и сопоставление со спектрами соответствующих некоординированных ацилгидразонов показывает, что молекулы ацилгидразонов координированы с центральными атомами металлов через атом кислорода карбонильной группы и азометиновый атом азота. Об этом свидетельствует понижение частот $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 12\text{-}30 \text{ см}^{-1}$) и повышение частот $\nu(\text{C}=\text{N})$ ($\Delta\nu(\text{C}=\text{N}) \approx$



8-16 см^{-1}) по сравнению с аналогичными частотами в спектрах некоторых динированных ацилгидразонов ацетона. Следовательно, в комплексах реализуются связи $\text{M} \leftarrow \text{O}=\text{C}$ и $\text{M} \leftarrow \text{N}=\text{C}$.

В ИК-спектрах поглощения комплексов сульфатов кобальта(II) и никеля(II) присутствуют интенсивные полосы поглощения $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ около $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ и полосы, соответствующие $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ около $\sim 620\text{-}630 \text{ см}^{-1}$ малой или средней интенсивности. В случае непосредственной связи групп SO_4^{2-} с атомами металлов наблюдалось бы расщепление указанных полос поглощения (особенно первой), что не обнаружено в спектрах этих соединений. Исходя из этого, можно заключить, что группы SO_4^{2-} являются внешнесферными ионами.

В ИК-спектре поглощения сульфата меди(II) наблюдается не сильное расщепление полосы $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, что, возможно, обусловлено слабым контактом групп SO_4^{2-} с атомом меди, либо кристаллическим эффектом соединения.

В табл. 2 в качестве примера дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК-спектрах поглощения некоторых комплексов. Это отнесение проведено на основании результатов, полученных авторами [3] при анализе нормальных колебаний аналогичных металлоциклов, с учетом известных [4,5] интервалов групповых характеристических частот.

Таблица 2

Некоторые колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК-спектрах комплексов, и их отнесение

ν_i	Форма колебаний	$\text{Cu}(\text{ГлнА})_2\text{SO}_4$	$\text{Cu}(\text{ГлнА})_2\text{SO}_4$	$\text{Ni}(\text{ГлнА})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-	$\nu(\text{OH})$	-	-	3400
$\nu_1(\text{A}')$	$\nu(\text{NH})$	3220, 3130	3230, 3140	3230, 3185
-	$\nu(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_3)$	2960, 2935, 2860, 2820	2960, 2930, 2860, 2800	2960, 2930, 2875, 2865
$\nu_3(\text{A}')$	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC}), \delta(\text{HNC})$	1660	1660	1663
-	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1625	1630	1610
$\nu_5(\text{A}')$	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO}), \delta(\text{CCO})$	1570	1570	1550
-	$\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	1460, 1420, 1385	1440, 1430, 1380	1465, 1380
$\nu_7(\text{A}')$	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{HNC}), \delta(\text{HNN})$	~ 1205	1205	1195
-	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	1120, ~ 1100	$\sim 1105, 1080$	~ 1110
$\nu_9(\text{A}')$	$\nu(\text{CN}), \delta(\text{HNN}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{CNN})$	650	650	?
$\nu_{10}(\text{A}')$	$\delta(\text{CNN}), \delta(\text{OCN}), \delta(\text{MNN}),$	} 620, 610	} 620, 610	} 625
-	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$			
$\nu_{11}(\text{A}')$	$\nu(\text{MN}), \nu(\text{MO}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	545	540	510
$\nu_{12}(\text{A}')$	$\nu(\text{MO}), \nu(\text{MN}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	445	445	420

Изучение магнитных свойств исследованных комплексов показывает (табл. 1), что центральные ионы меди(II), кобальта(II), никеля(II) находятся в высокоспиновом состоянии.

სპილენძის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II) კოორდინაციული
ნაერთები აცეტონის აცილჰიდრაზონებთან - ქლორიდ- და
სულფატნაწარმები

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II) ქლორიდების და
სულფატების კომპლექსწარმოქმნა აცეტონის ზოგიერთ აცილჰიდრაზონთან.
სინთეზირებული კომპლექსები ML_nX_n , სადაც $M(II) = Cu, Co, Ni, L =$
 $RCONHNC(CH_3)_2$ ($R = H_3C(CH_2)_4, H_3C(CH_2)_6, BrC_6H_4$) გამოკვლეულია სპექ-
ტრალური, თერმოგრავეტრული და რენტგენოფიზიკური ანალიზის მეთოდე-
ბით. განსჯილია საკვლევი კომპლექსების აღნაგობა.

J. GOGITIDZE, R. MACHKHOSHVILI

COORDINATION COMPOUNDS OF Cu(II), Co(II), Ni(II) WITH
ATSYLHDRAZONES OF ATSETON

Summary

Coordination compounds $ML_nX_n \cdot nH_2O$, where $M(II) = Cu, Co, Ni; L =$
 $H_3C(CH_2)_4CONHNC(CH_3)_2, H_3C(CH_2)_6CONHNC(CH_3)_2,$ or
 $BrC_6H_4CONHNC(CH_3)_2, X=Cl, 1/2SO_4, n=0-3$, have been synthesized. The
structure and composition of the synthesized complexes are established by
chemical analysis, magneto-chemical and IR-spectroscopy. The coordina-
tion bond was found to be located on the atoms of nitrogen and oxygen of
the C=N and C=O groups

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *მაჩხოშვილი რ.ი., ლობჯანიძე ს.ა., ციციანიძე გ.ვ* Коорд. химия, 1994, т. 20, №1, с. 60-63.
2. *Смит П.А.С.* Органические реакции. М.: ИЛ, 1951, т. 3, с. 329.
3. *Харитонов Ю.Я., Мацхошвили Р.И.* Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, №6, с. 1203-1212.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
5. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.



№3 541.49

ბ. ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, რ. კურტანიძე, მ. კამეხელიძე,
 ლ. სხირტლაძე, ვ. მარაზაშვილი, თ. ფავლენიშვილი,
 დ. ლორთქიფანიძე, მ. ტანთაძარი

**კადმიუმის სულფატის კოორდინაციული ნაერთები
 ორთო-ამინო-4- და 5-მეთილპირიდინებთან**

ლითონების კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიაში მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია აზოტშემცველი ორგანული ლიგანდების, კერძოდ პირიდინის ჯგუფის საფუძველზე მიღებულ კომპლექსებს. ამინოპირიდინები და მისი წარმოებულები წარმოადგენენ მრავალი ალკალოიდის, ვიტამინის და სამკურნალო პრეპარატის სტრუქტურულ ფრაგმენტს. ისეთმა ჩამნაცვლებლებმა, როგორიცაა მეთილის რადიკალები, შეიძლება ერთის მხრივ შეცვალონ ამინოჯგუფის აზოტის ატომის ელექტრონული სიმკვრივე და შესაბამისად მისი დონორული თვისებები, მეორეს მხრივ შეიძლება წარმოიშავოს ლითონკომპლექსწარმოქმნელ ატომთან კოორდინაციული კავშირის რეალიზაციის სივრცული დაბრკოლებები. ზემოთ აღნიშნული თვისებების გამო ამ კლასის ნაერთების სინთეზი და შესწავლა მიგვაჩინა აქტუალურად და კვლევის ამოცანად დავისახეთ ელემენტ კადმიუმის ამინოპირიდინის მეთილწარმოებულებთან მიღების მეთოდის შემუშავება და მათი თვისებების შესწავლა.

ექსპერიმენტული ნაწილი

საწყის ნივთიერებად აღებული იყო კადმიუმის სულფატი (ცვლილიფიკაციის "სუფთა ანალიზისათვის"), რომელსაც ვასუფთავებდით გადაკრისტალებით ეთანოლ-წყალხსნარებიდან. ლიგანდებად აღებული იყო ორთო-ამინო-4- (L) და 5-მეთილპირიდინები (L'). ისინი გადაკრისტალბულ იქნა ეთანოლიდან.

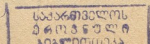
კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და თვისებები

$CdSO_4 \cdot L \cdot H_2O$, 2,26გ (0,01მ) $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ეთანოლწყალხსნარს (≈40მლ) უმატებენ 2,16გ (0,02 მ) ორთო-ამინო-4-მეთილპირიდინის წყალხსნარს (≈20 მლ). მაშინვე გამოიყოფა თეთრი ნალექი.

$CdSO_4 \cdot L' \cdot H_2O$, 2,26გ (0,01მ) $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ეთანოლწყალხსნარს (≈50 მლ) უმატებენ 2,16 გ (0,22 მ) ორთო-ამინო-5-მეთილპირიდინის წყალხსნარს (≈30 მლ). მაშინვე გამოიყოფა თეთრი ფერის ნივთიერება.

სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობის დადგენის მიზნით კადმიუმი განსაზღვრულ იქნა ტრილონომეტრული მეთოდით [1], გოგირდი - წონითი მეთოდით [2] (ცხრ. 1). რენტგენოგრაფული მეთოდით დამტკიცებულ იქნა ნაერთების კრისტალურობა და ინდივიდუალობა.

* სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის 1998 წლის გრანტით დაფინანსების ფარგლებში.



კადმიუმის კოორდინაციული ნართების ელემენტური ანალიზის შედეგები

ნერთი	Mr	Cd, %		S, %		ლღობის ტემპი, t ± 2, °C
		გამოთვლილი	ნაპოენი	გამოთვლილი	ნაპოენი	
CdSO ₄ · L · H ₂ O	334,90	33,53	33,85	9,58	9,50	280
CdSO ₄ · L · H ₂ O	334,40	33,53	33,20	9,58	9,35	290

სინთეზირებული ნერთები ნაწილობრივ იხსნებიან წყალში, ეთანოლში, მე-თანოლში და დიმეთილსულფოქსილში. არ იხსნებიან ეთერში და აცეტონში. კოორდინაციულ ბმის ლოკალიზაციის ადგილის დასადგენად კომპლექსურ ნერთებში შესწავლილი იყო კომპლექსებისა და შესაბამისი ლიგანდების ინფრაწითელი სპექტრები (ცხრ. 2,3). სპექტრები ჩაწერილია UR-20 ტიპის სპექტროფოტომეტრზე. გამოყენებულ იქნა ვაზელინის ზეთში საკვლევი ნიმუშების პოლიკრისტალების ემულსიების დამზადების მეთოდი.

ცხრილი 2

ორთო-ამინო-4- (L) და 5-მეთილპირიდინებთან (L*) კადმიუმის სულფატის
 კოორდინაციული ნერთების შთანქმის ინფრაწითელ სპექტრში გამოვლენილი
 ტალღური რიცხვების (სმ⁻¹) მნიშვნელობები
 (გ - გადახრა; შედარებით ინტენსიური ზოლები გაბაზულია)

CdSO ₄ · L · H ₂ O	416, 434, 446, 470, 482 გ, 502, 536, 566 გ, 590, 606, 662, 676 გ, 764, 795 გ, 804 გ, 818, 830, 842, 914, 968 გ, 984, 1000 გ, 1025 გ, 1048, 1064, 1088, 1116, 1196, 1226, 1330, 1340 გ, 1420 გ, 1472, 1492, 1508, 1544, 1562, 1600 გ, 1632, 1650, 1672, 3202, 3440, 3524
CdSO ₄ · L* · H ₂ O	420, 434, 458 გ, 482, 508, 530, 554, 568, 608, 660 გ, 674, 710 გ, 745 გ, 760, 782, 794, 806, 830 გ, 845 გ, 875 გ, 904, 914, 926, 938, 968, 982, 995 გ, 1010, 1035, 1055 გ, 1070 გ, 1084 გ, 1106, 1148, 1160, 1178, 1202, 1214, 1272, 1294, 1316, 1342, 1450 გ, 1490, 1508, 1526, 1544, 1562, 1580, 1610, 1630, 1650, 1674, 1688 გ, 3242, 3278, 3310, 3326, 3372, 3386, 3420, 3450, 3464

ცხრილი 3

ორთო-ამინო-4- (L) და 5-მეთილპირიდინების (L*) და მათ საფუძველზე მიღებული
 კადმიუმის კომპლექსების ზოგიერთი რხევითი სიხშირეები

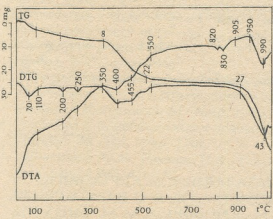
ნერთი	პეტროკიკლის ზოგიერთი რხევები	NH ₂ -ჯგუფის რხევები	SO ₄ ²⁻ -ჯგუფის რხევები
L	852გ, 858, 1028გ, 1074, 1184, 1244, 1590	1622, 1648გ, 3096, 3140, 3448	-
CdSO ₄ · L · H ₂ O	896, 1048, 1088, 1196, 1600გ	1632, 1650, 3440	566, 606გ, 984, 1116
L*	855, 1005, 1035, 1060, 1175, 1235, 1590	1630, 1655, 3190, 3320, 3470	-
CdSO ₄ · L* · H ₂ O	875 გ, 1010, 1055 გ, 1178, 1272 გ, 1615	1630, 1650, 3310, 3464	568, 608, 982, 1106

დასკვნები გამოტანილი იყო პირიდინის ბირთვის მახასიათებელი ვალენტური (1580-1590 სმ⁻¹) და პულსირებული რხევების (1000-1200 სმ⁻¹) ცვალებადობის საფუძველზე [3]. ცნობილია, რომ კომპლექსწარმოქმნის შედეგად პირიდინის ბირთვის რხევათა სიხშირე იზრდება, რაც ჩვენს მიერ შესწავლილ კომპლექსნერთებშიც გამოჩნდა (ცხრ. 2,3). კომპლექსნერთთა სპექტრებში არ შეინიშნება რაიმე შესამჩნევი გადანაცვლება ამინოჯგუფების (NH₂) რხევების არაკოორდინირებულ ლიგანდებთან შედარებით (ცხრ. 2,3), რაც

გვადლევს შესაძლებლობას გამოვრიცხოთ კოორდინაცია NH_2 - ჯგუფის აზოტის შემცობით. ამრიგად, ორივე ლიგანდი საძიებელ კომპლექსებში ჰეტეროციკლის აზოტის ატომის შემცობით ასრულებს მონოდენტანტურ ფუნქციებს. თავისუფალ ლიგანდებში არ არსებული დამატებითი ზოლები (ცხრ. 2,3), რომლებიც აღმოჩენილია კომპლექსნაერთებში ~560, ~600, ~980, და 1106-1116 სმ⁻¹ სფეროში, მიგვითითებს სულფატონის ბიდენტანტურ კოორდინაციაზე ცენტრალურ ატომთან [3-5].

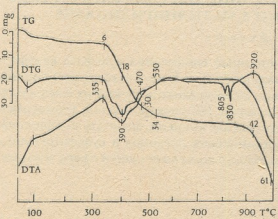
ორგანული ლიგანდებისა და კოორდინაციულ ნაერთების თერმოგრაფი-მეტრული კვლევა ჩატარდა უნგრული ფირმა MOM -ის წარმოების F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey-ის ტიპის დერივატოგრაფზე Q-1500. ნიმუშები ხურდებოდა 1000°C-მდე 10⁰/წთ-ში სიჩქარით. სასწორის მგრძობიარობა - 100 მგ. DTA გალენომეტრის მგრძობიარობა - 250 μV, DTG - 500 μV ექსპერიმენტი ტარდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში, პლატინის ტიგელში, ეტალონი - Al₂O₃.

CdSO₄·L·H₂O (ნახ. 1) - პირველი ეფექტი 110°C-მდე, მაქსიმუმით 70°C-ზე შეესაბამება კომპლექსის დეჰიდრატაციას, შემდეგ 200 და 250°C-ზე აღინიშნება მცირე ზომის ენდო-ეფექტი (ჯამური მასის კლება 8 მგ-ია). 350-550°C ინტერვალში მიმდინარეობს ორგანული ლიგანდის ინტენსიური რღვევა (მასის კლება 14 მგ-ია). ენდოეფექტები 820 და 835°C-ზე არ არის დაკავშირებული მასის ცვლილებასთან. 900°C-ის შემოთ კომპლექსი ინტენსიურად იშლება (მასის კლება 18 მგ-ია).



ნახ. 1. CdSO₄·L·H₂O თერმოგრაფა

CdSO₄·L·H₂O (ნახ. 2) - დაბალ ტემპერატურაზე დეჰიდრატაციის შემდეგ (6 მგ) 335-530°C ინტერვალში მიმდინარეობს ორგანული ლიგანდის ინტენსიური რღვევა (მასის კლება შეადგენს 30 მგ-ს). ენდოეფექტები 805 და 830°C-ზე არ არის დაკავშირებული მასის ცვლილებასთან. 900°C-ის შემოთ კომპლექსი ინტენსიურად იშლება (მასის კლება 23 მგ-ის).



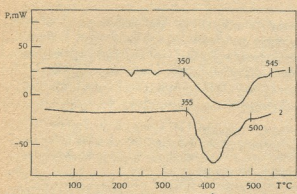
ნახ. 2. CdSO₄·L·H₂O თერმოგრაფა

კალორიმეტრული კვლევა ჩატარდა ფრანგული ფირმა Setaram-ის დიფერენციალურ სკანირების კალორიმეტრ DSC-111-ზე. საკვლევი ობიექტების თვისებების გათვალის-



წინებით შერჩეულ იქნა კალორიმეტრული კვლევის შემდეგობრივი ტემპერატურული ზღვრები - 25-600°C, სკანირების სიჩქარე - 5°C/წთ, გამოსაღიერებლის მგრძობიარობა - 250µV. ექსპერიმენტი ტარდებოდა ალუმინის კონტინერში მოცულობით ~0,3 მლ.

სინთეზირებული ნაერთების კალორიმეტრული კვლევა



CdSO₄·L·H₂O (ნახ. 3)
 350-545⁰C-ის ინტერვალში ჩანს ენდოთერმული ეფექტი, რაც შეესაბამება ორგანული ლიგანდის რღვევას. ჯამური სითბური ეფექტია - 45,61 კალ/გ.

CdSO₄·L*·H₂O (ნახ. 3)
 355-500⁰C-ის ინტერვალში ერთი ენდოთერმული ეფექტია, რაც ორგანული ლიგანდის რღვევას შეესაბამება. ჯამური ხვედრითი სითბო - 43,71 კალ/გ-ის ტოლია. სავარაუდოა, რომ დეჰიდრა-

ნახ. 3. CdSO₄·L·H₂O (1) და CdSO₄·L*·H₂O (2) DSC მრუდები

ტაცია და ორგანული ლიგანდის რღვევა მიმდინარეობს ერთდროულად.

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

შემოსულია 12.05.2000

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, Т. Е. МАЧАЛАДЗЕ, Р. Ш. КУРТАНИДЗЕ, М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Л. И. СХИРТЛАДЗЕ, В. С. ВАРАЗАШВИЛИ, Т. А. ПАВЛЕНИШВИЛИ, Д. М. ЛОЧОШВИЛИ, М. М. ЧАНТУРИА

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТА КАДМИЯ С ОРТО-АМИНО-4- И 5-МЕТИЛПИРИДИНАМИ

Резюме

Синтезированы координационные соединения сульфата кадмия с орто-амино-4- и 5- метилпиридинами (L и L* соответственно) состава CdSO₄·Am·H₂O, где Am=L или L*. Исследование полученных комплексов проведено методами рентгенографии, ИК спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии. Установлены индивидуальность соединений, способы координирования органических лигандов и сульфатогрупп с кадмием, а также нахождение молекул воды во внешней сфере комплексов.



G. TSINTSADZE, T. MACHALADZE, R. KURTANIDZE,
 L. SKHIRTLADZE, V. VARAZASHVILI, T. PAVLENISHVILI,
 D. LOCHOSHVILI, M. CHANTURIA

**COORDINATION COMPOUNDS OF CADMIUM SULFATE WITH
 ORTO-AMINE-4- AND 5-METHYLPYRIDINE**

Summary

The coordination compounds of cadmium sulfate with orto-amino-4-(L) and 5-methylpyridine (L*) – $CdSO_4 \cdot Am \cdot H_2O$ (where Am is L or L*), have been synthesized. The investigation of these complexes was carried out by X-ray, IR absorption spectra, thermogravimetry and DSC calorimetry techniques. The individuality of compounds, the ways of coordination of organic ligands and sulfate groups with cadmium as well as the location of water molecules in the outer sphere of the complexes have been established.

საზიარებელი – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М.: Химия, 1965, 975с.
2. *Шарло Г.* Методы аналитической химии, П.-М.: Химия, 1965, 1924с.
3. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
4. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949, 570с.
5. *Харитонов Ю.Я., Розанов Н.А., Татикаев Н.В.* Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1963, 4, с.396.



შპა 543

ო. მანჯგალაძე, ფ. ბროუზიკი, ნ. თელია, ნ.ძოჭანიძე

**პრომოვოროულ კოლიდენტატურ ლიგანდებთან
ციკლონიზმისა(IV) და ჰაზნიზმის(IV) იონთა
ურთიერთმოქმედების ჰიმიზმის საკითხისათვის**

წმინდა პრაქტიკული ხასიათის სამუშაოებთან ერთად, ანალიზური გამოკვლევები ტარდება ორგანულ რეაგენტებთან მეტალების ურთიერთმოქმედების ჰიმიზმისა და კოორდინაციულ ნაერთთა აღნაგობის დადგენის მიზნითაც. კომპლექსწარმოქმნის ფერადი რეაქციების შესწავლა კონკურენტული პროცესების გათვალისწინებით, ხსნარში მათი მიმდინარეობის რეალური ტოლობებისა და შეფერილი პრიდუქტების ფორმულების დადგენის საფუძველია. აქედან გამომდინარე, ურთიერთმოქმედი კომპონენტების ფორმების დადგენა უმნიშვნელოვანეს სტადიას წარმოადგენს ჰიმიურ ანალიზში განსაზღვრის მეთოდის შემუშავებისა და მათი შემდგომი სრულყოფის დროს. ეს განსაკუთრებით ეხება ადვილადჰიდროლიზებად მაღალმუხტიან ელემენტებს (მათ შორის Zr(IV)-სა და Hf(IV)-ს), რომლებიც ხსნარში ჰიდროლიზებული კატიონების ე. წ. ჰიდროქსოკომპლექსების სახით არსებობს, რადგან ხშირად არ არის გარკვეული, თუ რომელი მათგანი წარმოქმნის კოორდინაციულ ნაერთს — ანალიზურ ფორმას ისეთი ორგანული რეაგენტების შემთხვევაში, რომლებიც ტაუტომერული გარდაქმნით ხასიათდებიან, საქმეს კიდევ უფრო ართულებს მონაცემების უკმარისობა რეაქციაში მონაწილე ტაუტომერული ფორმების შესახებ. ჟანგბადმემცველი ლიგანდებთან ურთიერთმოქმედების მიმართ Zr-სა და Hf-ის სწრაფვის გამო სწორედ ჰიდროქსილმემცველი ორგანული რეაგენტებია ყველაზე მეტად შესწავლილი. აღმოჩნდა, რომ მათ შორის ურთიერთქმედება სხვადასხვა ჰიმიზმით მიმდინარეობს რეაგენტთა მოლეკულაში ციკლისწარმოქმნელი დაჯგუფების შემცველობისაგან დამოკიდებულებით [1,2]. კერძოდ, ხსნარებში კომპლექსნაერთთა კვლევის სპექტროფოტომეტრული [1,3,4] და სხვა ფიზიკურ-ჰიმიური მეთოდებით [2, 5-15] Zr-ისა და Hf-სთვის დადგენილია ურთიერთმოქმედების ხუთი ტიპი (იხ. სქემა). ქვემოთ მოკლედ შევიჩრდებით თითოეულ მათგანზე.

პოლიოქსიდოვანიონები [16], ტრიოქსიდოვანიონები [17,18] და იისფერი პიროკატეხინი [19] - Zr(IV)-ისა და Hf(IV)-ის იონებთან რეაგირებენ პირველი ტიპის ჰიმიზმის მიხედვით, რაც იმას ნიშნავს, რომ კოორდინაციულ ნაერთში ციკლისწარმოქმნელია ორთოოქსიკარბონილური (ან ორთოკარბოქსიკარბონილური) დაჯგუფება (იხ. სქემა, I). ურთიერთმოქმედება მეტალის ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდს შორის ამ დროს ხორციელდება ფენოლური (ბმა იონური) და მასთან ორთომდგომარეობაში მყოფი კარბონილური (ბმა კოორდინაციული) ჯგუფის ჟანგბად-ატომების დახმარებით.

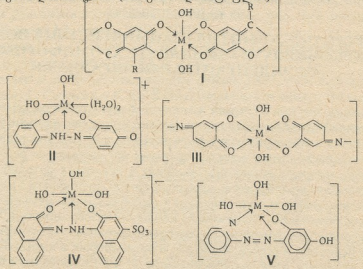
იმ შემთხვევაში, როცა ორგანული რეაგენტების მოლეკულაში იმყოფება ორი დაჯგუფება - დიფენოლური და ორთოოქსიკარბონილური, ურთიერთმოქმედება ხორციელდება ამ უკანასკნელის დახმარებით. ანალოგიურად ხდება



Zr(IV)-ისა და Hf(IV)-ის ურთიერთმოქმედება ქრომზუროლ-S-თან [20] და ქსილენოლნარინჯთან [21], მხოლოდ ამ შემთხვევაში ქიმიური ბმა ლიგანდთან ხორციელდება კარბონილური და კარბოქსილური ჯანგბად-ატომების დახმარებით. ამასთან, იონური ბმის წარმოქმნისას ამ შემთხვევაში მონაწილეობს სწორედ კარბოქსილური, ხოლო კოორდინაციულის დროს კარბონილური ფუნქციურ-ანალიზური ჯგუფი.

ქიმიზმის მეორე ტიპის მიხედვით კომპლექსში ციკლისწარმოქმნელია რეაგენტის ქინონჰიდრაზონული ტაუტომერული ფორმის დიფენოლური დაჯგუფება (იხ. სქემა, II). ურთიერთმოქმედება მეტალის ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდს შორის ხორციელდება ფენოლური დაჯგუფების ჯანგბად-ატომების დახმარებით. ქიმიური ბმები იონურია, თუმცა ერთ-ერთ მათგანთან იგი შეიძლება იყოს იონური, ხოლო მეორესთან – კოორდინაციული. ამ შემთხვევაში მეორე ფენოლური ჯგუფის წყალბადი უფრო მოძრავი ხდება, და კომპლექსნაერთი მჟავა თვისებას იძენს. კოორდინაციული ბმა ხორციელდება აგრეთვე იმინოჯგუფის აზოტის დახმარებითაც. მაგალითად, მრავალრიცხოვანი ტრიოქსიზონაერთები [22, 23].

პრინციპულად განსხვავდება დანარჩენებისაგან ფერადი რეაქტივების ქიმიზმის მესამე ტიპი, რომლის თავისებურება ისაა, რომ კომპლექსნაერთთა წარმოქმნის წინ ორგანული რეაგენტები ტაუტომერულ გარდაქმნას განიცდის დიფენოლიდან ორთოოქსიქინონში (ორთოოქსიკარბონილურში), რა სახითაც შედის რეაქციაში (იხ. სქემა, III). ეს ხდება ისეთი დიოქსიზონაერთების ხსნარებში, როგორცაა დიოქსიზონაზოლნი და მისი სულფონაწარმი [23, 24], სტილბაზო [25, 26] და სხვა. ამ ტიპის ქიმიზმის მიხედვით ურთიერთმოქმედება მეტალის ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდს შორის ხორციელდება ფენოლური (ბმა იონურია) და მასთან ორთომდგომარეობაში მყოფი კარბონილის ჯგუფის ჯანგბად-ატომების დახმარებით (ბმა კოორდინაციულია).



სქემა. Zr(IV)-ისა და Hf(IV)-ის კოორდინაციული ნაერთები ქრომოფორულ პოლიდენტატურ ორგანულ რეაგენტებთან. I – ტრიოქსიფლუორონებთან (M:L=1:2); II – ტრიოქსიზონაერთებთან (1:1); III – 3,4-დიოქსიზონაერთებთან (1:2); IV – 2,2-დიოქსიზონაერთებთან (1:1); V – პირიდინოზონაერთებთან (1:1)



ერიორქრომშაველურჯ- R-თან [26, 27] არსენაზო-I-სა [23, 28, 29] და ფორმაზან-II-თან [26, 30] Zr-ისა და Hf-ის კომპლექსნაერთთა წარმოქმნისას ქინონჰიდრაზონული ტაუტომერული ფორმა ერთდროულად ციკლისწარმოქმნელ დაჯგუფებასაც წარმოადგენს (ქიმიზმის მეოთხე ტიპი; იხ. სქემა, IV). კომპლექსწარმოქმნის გავლენით ადგილი აქვთ წონასწორობის გადანაცვლებას ქინონჰიდრაზონულის მხარეს - რომელთანაც ხდება კომპლექსწარმოქმნა. კომპლექსში ციკლისწარმოქმნელია ოქსიჰიდრაზოკარბონილური დაჯგუფება, რომელიც რეაგენტის ტაუტომერული გარდაქმნის შედეგად წარმოიქმნება ხსნარში. ურთიერთმოქმედება მეტალის ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდს შორის ხორციელდება ფენოლური (ბმა იონურია) და კარბონილური (ბმა კოორდინაციულია) ჯგუფის ჟანგბად-ატომებისა და ჰიდრაზოჯგუფის აზოტის ატომის დახმარებით. ჰიდრაზოჯგუფიდან კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობს იმინოჯგუფების აზოტის ატომი.

აზოტმემცველ ჰეტეროციკლურ აზონაერთებსა (პირიდილაზორეზორცინი [26, 31-33], პირიდილაზონაფტოლი [26, 34, 35]) და Zr-ისა და Hf-ის იონებს შორის ურთიერთმოქმედება მეხუთე ტიპის ქიმიზმის მიხედვით ხორციელდება ორთოოქსიაზოპირიდინული ციკლისწარმოქმნელი დაჯგუფების მონაწილეობით (იხ. სქემა, V). ურთიერთმოქმედება მეტალის ცენტრალურ ატომსა და ლიგანდს შორის მიმდინარეობს ფენოლური ჯგუფის ჟანგბად-ატომების (ბმა იონურია) მათთან ორთომდგომარეობაში მყოფი აზოჯგუფისა (ბმა კოორდინაციულია) და პირიდინის (ბმა კოორდინაციულია) ჰეტეროციკლური აზოტის დახმარებით. აზოიდური ჯგუფიდან კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობს ჰეტეროციკლური ატომიდან მეტად დაცილებული აზოტის ატომი.

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 26.06. 2000

О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. М. ТЕЛИЯ,
Н. Е. ДЗОЦЕНИДЗЕ

К ВОПРОСУ ХИМИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ(IV) И ГАФНИЯ(IV) С ХРОМОФОРНЫМИ ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Резюме

Показано, что при изучении комплексообразования в растворах с помощью спектрофотометрического метода можно достаточно надежно установить тип химизма взаимодействия ионов высоковалентных d-металлов Zr(IV), Hf(IV) с хромофорными полидентантными органическими реагентами. В частности, при одновременном наличии в реагентах ортодифенольной, ортооксикарбонильной и периоксикарбонильной группировок в кислой среде реакционноспособной по отношению к вышеуказанным металлам является ортооксикарбонильная. Реагенты из класса оксиазосоединений, способные к таутомерному превращению и содержащие ортодифенольную группировку, сначала переходят в ортооксихиноны, в виде которых и взаимодействуют с ионами металлов. Комплексообразование Zr и Hf с оксиазосоединениями, не содержащими ортодифенольную группировку, также происходит с участием таутомерной формы органического реагента. В отличие от них, гетероциклические соединения в комплексообразовании участвуют в обычной азонидной форме.

ON THE QUESTION OF CHEMISM OF INTERACTION OF
ZIRKONIUM(IV) AND HAFNIUM(IV) IONS WITH
CHROMOPHORE POLIDENTANT LIGANDS

Summary

It is shown that during the study of complex formation in the solutions by means of spectrophotometry, the type of chemism of interaction of high-valence ions of d-metals [Zr(IV) and Hf(IV)] with chromophore polydentant organic reagents can be established with high reliability. In particular, at simultaneous presence of orthodiphenol, orthooxycarbonyl and peroxy-carbonyl groups in acidic medium, the orthooxycarbonyl group is active with respect to the above mentioned metals. At the first stage reagents from the class of oxyazocompounds, capable of tautomeric conversion and containing an orthodiphenol group, convert into orthooxychinons, and in this state they interact with metallic ions. Complex formation of Zr and Hf with oxyazocompounds, containing no orthodiphenol groups, also proceeds with the participation of chinonhydrazone tautomeric forms of organic reagents. In contrast to them, heterocyclic compounds participate in complex formation in usual azoic form.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Назаренко В. А. Тр. Комиссии по аналитической химии АН СССР, 1969, т. 27, с. 22.
2. Корреляции и программирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов (под ред. Н.Н. Басаргина и Э.И. Исаева). М.: Наука, 1986, 199 с.
3. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Бирюк Е. А., Шустова М. Б Журн. неорган. химии, 1962, т.7, 12, с. 2731.
4. Назаренко В. А. Координационная химия, 1987, т.13, 2, с. 158.
5. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1954, 180 с.
6. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: Изд-во АН УССР, 1955, 430 с.
7. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Журн. неорган. химии, 1957, т.2, с. 2085.
8. Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений (под ред. В. М. Вдовенко), М.-Л.: Химия, 1964, с. 84.
9. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964, 207 с.
10. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах (Пер. с англ. под ред. Д. И. Рябчикова). М.: Мир, 1965, 295 с.
11. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974, 27 с.
12. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной



- спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976, 280 с.
13. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектроскопическим методам анализа. Л.: Химия, 1976, 375 с.
 14. Пятницкий И. В., Франковский В. А. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: КГУ, 1978, 51 с.
 15. Пятницкий И. В., Франковский В. А. Методы определения состава и устойчивости бинарных и разнолигандных соединений в растворах. Киев: КГУ, 1980, 44 с.
 16. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1967, т. 10, 3, с. 984.
 17. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В. Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, 9, с. 1332.
 18. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, 4, с. 833.
 19. Манджгаладзе О. В. Тр. молод. научн. работн., ТГУ, 1974, т. 2, с. 179.
 20. Манджгаладзе О. В., Телия Н. М., Гонашвили Л. Д. Научн. конф. ун-тов Закавказских респ. Тез. докл., Тбилиси, 1987, с. 19.
 21. Манджгаладзе О. В. Тр. молод. научн. работн., ТГУ, 1972, т. 1, с. 47.
 22. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Сообщ. АН ГССР, сер. хим., 1968, т. 50, 1, с. 103.
 23. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В., Барабадзе Ш. ШДАН СССР, 1969, т. 185, 2, 363.
 24. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В. Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, 3, с. 756.
 25. Манджгаладзе О. В., Хачапуридзе Г. Т. Координационная химия, 1977, т. 3, 10, с. 1516.
 26. Манджгаладзе О. В., Броучек Ф. И., Телия Н. М., Гвердцители М. И., Дзоенцидзе Н. Е. Изв. АН Грузии, сер. хим. 2002, т. 28, 3-4 (в печ.).
 27. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Журн. физ. хим., 1968, т. 42, 11, с. 303.
 28. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Сообщ. АН ГССР, сер. хим., 1967, т. 48, 2, с. 303.
 29. Манджгаладзе О. В. Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 85, 1, с. 69.
 30. Манджгаладзе О. В. Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, 8, с. 1567.
 31. Манджгаладзе О. В., Мгеладзе Н. С., Базиерашвили К. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1980, т. 6, 1, с. 27.
 32. Григалашвили К. И., Манджгаладзе О. В., Чачуа Э. Г., Базиерашвили К. Г. Тр. ТГУ, сер. хим., 1984, т. 148, с. 18.
 33. Манджгаладзе О. В., Григалашвили К. И., Чачуа Э. Г., Базиерашвили К. Г. Тр. ТГУ, сер. хим., 1989, т. 287, с. 15.
 34. Манджгаладзе О. В., Кокрашвили И. Г., Базиерашвили К. Г. Тр. ТГУ, сер. хим., 1979, т. 199, с. 28.
 35. Манджгаладзе О. В., Кокрашвили И. Г., Базиерашвили К. Г., Сагарадзе Н. Г. Тр. ТГУ, сер. хим., 1983, т. 240, с. 13.

შპს 546.641'185

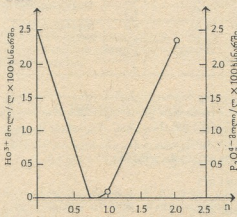
ნ. ჯაბიშვილი, მ. ნათაძე, ი. ხუბულაური, ი. ჯაგავიძე

ჰოლმიუმის პიროფოსფატები

უკანასკნელ წლებში ფართო შესწავლის საგნად იქცა ფოსფატური სისტემების წყალხსნარები, რომლებიც შეიცავენ სამვალენტო კათიონებს (მათ შორის იმეიათმიწა ელემენტებს) და სხვადასხვა ფოსფატურ ანიონებს. შესწავლილია ლანთანის, გადოლინიუმის, სამარიუმის, იტრიუმის, სკანდიუმისა და სხვ. ურთიერთქმედება ტუტე ლითონების ფოსფატებთან და პიროფოსფატებთან. აღწერილია გამოყოფილი ნაერთების ზოგიერთი თვისებები [1,2].

ნატრიუმის პიროფოსფატის ურთიერთქმედება იმეიათმიწა ელემენტების წყალხსნარებთან შესწავლილია [3] ოთახის ტემპერატურაზე ელექტროგამტარებლობის განსაზღვრის მეთოდით. ავტორები მიუთითებენ ხსნადი კომპლექსებისა და მყარი ფაზის წარმოქმნას შემდეგი შედგენილობით: $Ln(P_2O_7)_3 \cdot xH_2O$ და $NaLnP_2O_7 \cdot xH_2O$. წარმოდგენილ ნაშრომში მოყვანილია ჰოლმიუმის ნიტრატის ურთიერთქმედების შექანის ტუტე ლითონებისა (Na , K^+) და ამონიუმის პიროფოსფატებთან.

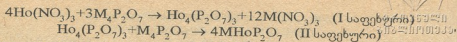
კვლევის ძირითად მეთოდად გამოყენებულ იყო ნარჩენ კონცენტრაციათა და pH-ის გაზომვის მეთოდები. გამოყოფილი ნაერთების ინდივიდუალობის დადგენის მიზნით ჩატარებულია მათი ქიმიური და თერმოგრაფიკული გამოკვლევები.



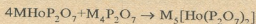
ნახ. 1. $Ho(NO_3)_3-Na_4P_2O_7-H_2O$ სისტემაში Ho^{3+} -ისა და $P_2O_7^{4-}$ -ისა კონცენტრაციების ცვლილება

სისტემების შესწავლისას ჰოლმიუმის კონცენტრაცია (0,025 მოლი/ლ) არ იცვლებოდა. პიროფოსფატის ფარდობა ჰოლმიუმთან (n) გამოსავალ ხსნარებში იცვლებოდა ფართო ზღვრებში. კვლევა ტარდებოდა 25⁰ C-ზე. ხსნარებში წონასწორობა მყარდებოდა 40 საათის განმავლობაში. წონასწოვრილი ხსნარების გაფილტვრის შემდეგ ისაზღვრებოდა ჰოლმიუმისა [4] და პიროფოსფატების [5] იონები, როგორც თხევად, ისე მყარ ფაზაში. $Ho(NO_3)_3-M_4P_2O_7 \cdot H_2O$ (M= Na^+ , K^+ , NH_4^+) სისტემების კვლევის შედეგები მოტანილია ცხრ. 1-ში და სურ. 1-ზე. ხსნადობის მეთოდით მიღებული მონაცემების საფუძ-

ველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჰოლმიუმის ნიტრატისა და ნატრიუმის, კალიუმის და ამონიუმის პიროფოსფატების ურთიერთქმედება მიმდინარეობს ერთიდაიგივე სქემით:



III საფეხური ხასიათდება ნალექის გახსნით:



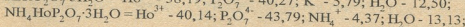
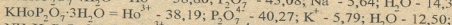
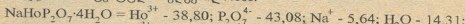
ცხრილი 1

მონაცემები $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\text{-M}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ სისტემაში 25°C -ზე ხსნადობისა და pH-ის ცვლილების შესახებ (საწყის ხსნარში Ho^{3+} -ის შემცველობაა 0,025 მოლი/ლ)

გამოსავალი ნარევი		ნაპოვნია ხსნარში		ნაპოვნია ნალექში		$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Ho}^{3+}$ ნალექში	pH	მყარი ფაზის შედგენილობა	
n	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ მოლი/ლ	(მოლი/ლ) X 100							
		Ho^{3+}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Ho^{3+}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$				
Ho(NO₃)₃-Na₄P₂O₇-H₂O სისტემა									
0,50	1,25	0,86	0,03	1,64	1,22	0,74	4,3	Ho ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ·5H ₂ O	
0,75	1,87	0,02	0,02	2,48	1,85	0,75	4,4		
1,00	2,50	0,05	0,02	2,45	2,48	1,02	7,0	NaHoP ₂ O ₇ ·4H ₂ O	
1,50	3,75	1,14	2,29	1,46	1,46	1,00	8,2		
2,00	5,00	გამჭირვალე ხსნარი						9,3	
2,50	6,25								
Ho(NO₃)₃-K₄P₂O₇-H₂O სისტემა									
0,50	1,25	0,85	0,05	1,65	1,20	0,75	4,0	Ho ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ·5H ₂ O	
0,75	1,87	0,10	0,12	2,40	1,75	0,75	4,3		
1,00	2,50	0,03	0,02	2,47	2,48	1,01	6,5	KHoP ₂ O ₇ ·3H ₂ O	
1,50	3,75	ნალექი განიცილის პეტროზავას							7,8
2,00	5,00	გამჭირვალე ხსნარი						9,0	
2,50	6,25								
Ho(NO₃)₃-(NH₄)₄P₂O₇-H₂O სისტემა									
0,50	1,25	0,91	0,06	1,59	1,19	0,75	4,2	Ho ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ·5H ₂ O	
0,75	1,87	0,07	0,10	2,43	1,77	0,73	4,3		
1,00	2,50	0,03	0,01	2,47	2,49	1,01	6,9	NH ₄ HoP ₂ O ₇ ·3H ₂ O	
1,50	3,75	0,33	0,36	1,16	1,14	0,99	8,0		
2,00	5,00	გამჭირვალე ხსნარი						8,9	
3,00	7,50								

რეაქციის პირველ საფეხურზე მორეაგირე ნივთიერებების ურთიერთქმედებისას 0,2-დან 0,75-მდე მოლარული ფარდობისას წარმოიქმნება ჰოლმიუმის სამუქლო პიროფოსფატი. მისი შედგენილობა მყარი ფაზის ანალიზის შედეგად უპასუხებს ფორმულას: $\text{Ho}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, რომლისთვისაც ნაპოვნია, %: Ho^{3+} - 48,86; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 39,06; H_2O - 12,08. გამოთვლილია, %: Ho^{3+} - 49,10; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 38,83; H_2O - 12,07.

რეაქციის მეორე საფეხურზე, როდესაც $n > 0,75$, ჰოლმიუმის ნორმალური პიროფოსფატი თანდათანობით გადადის ახალ, $\text{EO}_7^{4-} : \text{Ho}^{3+} = 1$ მოლარული თანაფარდობის მქონე ნაერთში, რომლის შედგენილობა ქიმიური ანალიზის შედეგად უპასუხებს ფორმულას $\text{MHoEO}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). ამ მარილების პროცენტული შედგენილობაა:





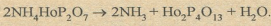
როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, ტუტე ლითონის ბუნებისაგან დამოუკიდებლად კვლა შესწავლილ სისტემაში, მთელი პროცესის განმავლობაში ფილტრატებში აღმოჩენილია Ho^{3+} და $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ იონები, რაც აიხსნება წარმოქმნილი ჰოლმიუმის საშუალო პიროფოსფატის ხსნადობით, $n=0,75$ -დან დაწყებული, თავისუფალი იონების რაოდენობა თანდათანობით იზრდება, და სისტემაში NaP_2O_7 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ და $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ შესაბამისად $n = 2; 2,5; 3$ -ის დროს ნაერთები მთლიანად იხსნებიან. ორმაგი პიროფოსფატების ხსნადობა ტუტე ლითონების პიროფოსფატებში აიხსნას ხსნადი კომპლექსების წარმოქმნით.

მიღებული ხსნარები რამოდენიმე ხანს მდგრადია, მაგრამ შემდგომ გამხსნელის სიჭარბეზე დამოკიდებულებით, მათგან გამოილექებიან სხვადასხვა შედგენილობის ჰოლმიუმის პიროფოსფატური ნაერთები. NaP_2O_7 -ის შემცველ სისტემაში, $n=2$ -ის დროს ორი კვირის შემდეგ ხსნარიდან გამოიყოფა $\text{NaHoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, რომლისთვისაც:

ნაპოვნია, %: $\text{Ho}^{3+} - 24,50; \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 50,98; \text{Na}^+ - 16,62; \text{H}_2\text{O} - 7,90;$

გამოთვლილია, %: $\text{Ho}^{3+} - 24,19; \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 51,03; \text{Na}^+ - 16,86; \text{H}_2\text{O} - 7,91.$

სისტემებში გამოყოფილი ნაერთები: $\text{Ho}(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Na}(\text{K})\text{HoP}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ თერმულად მდგრადი ნაერთებია. გახურებისას ისინი კარგავენ მხოლოდ საკრისტალიზაციო წყალს. მათგან განსხვავებით ამონიუმის შემცველი ორმაგი მარილი 900°C -ზე გახურებით იშლება თანახმად ტოლობისა:



რომ შევადაროთ ჰოლმიუმის პიროფოსფატების კვლევის შედეგები სხვა იმ. ელემენტებისას, დავინახავთ, რომ მათ აქვთ ერთნაირი მიდრეკილება წარმოქმნან ნორმალური, ორმაგი და ხსნადი პიროფოსფატები, იმ განსხვავებით, რომ თვითოეული ნაერთის გახსნა ხდება სხვადასხვა მოლური თანაფარდობის (n) დროს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. შელეჩიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული
ჭიბის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.07.2000

Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, В. В. НАГИДЗЕ, И. А. ХУБУЛУРИ,
И. Я. ДЖАВАШВИЛИ

ПИРОФОСФАТЫ ГОЛЬМИЯ

Резюме

Методом остаточных концентраций изучено взаимодействие нитрата гольмия с пирофосфатами натрия, калия и аммония.

Установлено, что в системе $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ во время взаимодействия выделяются соединения следующего типа: $\text{Ho}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaHoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{KHoP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{HoP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Индивидуальности полученных соединений определены методами химического и термического анализов.

HOLMIUM PYROPHOSPHATES

Summary

The interaction of holmium nitrate with sodium, potassium and ammonium pyrophosphates has been investigated by the method of residual concentration at 25°C.

The following compounds were found to be formed: $\text{Ho}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHoP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{HoP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The conditions of the formation of these compounds have been established and their structure has been studied by the methods of chemical and thermal analyses.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Джавишвили Н.А., Кларджишвили Н.А.* Сообщ. АНГССР, 1983, 111, 3, 513-515.
2. *Тананаев И.В., Джавишвили Н.А.* Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1965, т. 5, 1469-1471.
3. *Melardji I.V., Giesbrecht E.* An. Acad. Brasic. Science, 1965, 37, 222.
4. *Василенко Н.А., Чепелевецкий М.А.* Ж. неорг. химии, 1957, 2, 11, 2486-2487.
5. *Тананаев И.В., Джавишвили Н.А.* Ж. аналит. химии, 1965, 20, 9, 1019-1021.



УДК 541.49+541,6

Р. И. МАЧХОШВИЛИ, В. Д. МАЧАРАШВИЛИ, Д. А. ГОГИТИДZE,
Н. А. КУПРАШВИЛИ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИОЦИАНАТОВ Nd(III), Eu(III), Er(III) С НЕКОТОРЫМИ ГИДРАЗИДАМИ И АЦИЛГИДРАЗОНЫМИ АЦЕТОНА

Комплексообразование редкоземельных элементов (РЗЭ) с первичными гидразидами каприловой и бромбензойной кислот не было изучено ни в водно-этанольных, ни в ацетоновых растворах. Мы попытались синтезировать и изучить координационные соединения тиоцианатов Nd(III), Eu(III), Er(III) с указанными первичными гидразидами и соответствующими им ацилгидразами ацетона. В настоящей работе кратко представлены полученные результаты.

Синтез комплексов $M L_3(NCS)_3$ ($M(III)=Nd, Eu, Er$; L - молекула гидразида) осуществляли взаимодействием горячего этанольного раствора гидразида и водно-этанольного раствора тиоцианата соответствующего металла при мольном отношении металл:лиганд 1:3 соответственно. Раствор нагревали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Затем раствор переносили в круглодонную колбу с обратным холодильником и нагревали в течение ~ 4 ч. Горячий раствор фильтровали и оставляли для кристаллизации. Через сутки выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром, сушили на воздухе и анализировали.

Координационные соединения $M L'_3(NCS)_3$ ($M(III)=Nd, Eu, Er$, L' - молекула ацилгидраза ацетона) получали двумя способами.

К ацетоно-этанольному раствору тиоцианата металла прибавляли горячий ацетоновый раствор соответствующего гидразида (мольное отношение металл:лиганд равно 1:3). Раствор хорошо перемешивали, переносили в круглодонную колбу с обратным холодильником и нагревали в течение ~6 ч. Горячий раствор фильтровали и оставляли для кристаллизации. Через несколько суток выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром, сушили на воздухе и анализировали.

Путем двукратной перекристаллизации гидразида из ацетона сперва получали соответствующий ацилгидразон ацетона в кристаллическом состоянии. При взаимодействии ацетоново-этанольного раствора тиоцианата соответствующего металла и горячего ацетонового раствора ацилгидраза в аналогичных, описанных выше условиях получались комплексы таких же составов.

Синтезированные комплексы представляют собой кристаллические вещества различного цвета, очень плохо растворяются в воде и этаноле



и практически не растворимы в обычных органических растворителях. Индивидуальность полученных соединений установлена химическим и рентгенофазовым анализами.

Результаты химического анализа и некоторые свойства синтезированных комплексов приведены в табл. 1. ИК-спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) записаны на спектрофотометре Spesord IR-80 с использованием методики растирания образцов с вазелиновым и фторированным маслами. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK_{α} , NiK_{α}). Термогравиметрическое изучение комплексов проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагревания образца $2,5 \text{ град/мин}$ в температурном интервале $20-800^{\circ}\text{C}$.

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа и некоторые свойства комплексов

Соединение	Содержание (найдено/вычислено), %			Цвет	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$
	H	C	N		
$\text{Nd}(\text{BrBr})_3(\text{NCS})_3$	1,89/2,20	30,32/29,91	13,42/13,08	Розовый	202*
$\text{Eu}(\text{BrBr})_3(\text{NCS})_3$	1,74/2,18	29,82/29,67	12,49/12,98	Белый	206*
$\text{Er}(\text{BrBr})_3(\text{NCS})_3$	2,52/2,15	29,58/29,21	12,67/12,78	Розоватый	172
$\text{Eu}(\text{Гкл})_3(\text{NCS})_3$	6,40/6,80	40,41/40,78	16,20/15,72	Кремовый	71
$\text{Er}(\text{Гкл})_3(\text{NCS})_3$	6,69/6,35	39,75/39,37	15,45/15,81	Розоватый	78
* $\text{Nd}(\text{BrBrA})_3(\text{NCS})_3$	2,72/3,08	37,06/36,57	12,04/11,83	Розоватый	189,5
* $\text{Eu}(\text{BrBrA})_3(\text{NCS})_3$	3,05/3,31	39,75/40,03	15,45/15,78	Кремовый	179
* $\text{Er}(\text{BrBrA})_3(\text{NCS})_3$	2,63/3,01	36,21/35,80	11,65/11,39	Кремовый	169
$\text{Eu}(\text{КлгA})_3(\text{NCS})_3$	7,24/6,86	46,93/46,59	13,69/13,32	Белый	97
$\text{Er}(\text{КлгA})_3(\text{NCS})_3$	7,49/7,12	45,81/46,16	13,22/13,46	Розовый	83

* - разлагается

Сопоставление ИК-спектров поглощения комплексов $\text{ML}_3(\text{NCS})_3$ [$\text{M}(\text{III})=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L}=\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CONHNH}_2$ (Гкл) или $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ (BrBr)] со спектрами некоординированных лигандов показывает, что молекулы гидразидов связаны, как и следовало ожидать, с центральным атомом металлов бидентатно-циклически через атом кислорода карбонильной группы и атом азота первичной аминогруппы. Действительно частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ в ИК-спектрах поглощения комплексов смещены в длинноволновую область ($\Delta\nu(\text{C}=\text{O})\approx 12-25$, $\Delta\nu(\text{NH}_2)\approx 105-140 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами некоординированных лигандов, что указывает на образование связей $\text{M}\leftarrow\text{O}=\text{C}$ и $\text{M}\leftarrow\text{NH}_2$. Аналогичное понижение частот $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($\Delta\nu(\text{C}=\text{O})\approx 15-30 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами некоординированных ацилгидразонов обнаружено в ИК-спектрах комплексов $\text{ML}_3'(\text{NCS})_3$ [$\text{M}(\text{III})=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L}'=\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CONHNC}(\text{CH}_3)_2$ (КлгA) или $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CONHNC}(\text{CH}_3)_2$ (BrBrA)]. Это позволяет утверждать, что в ацилгидразоновых комплексах изученных РЗЭ также осуществляются связи $\text{M}\leftarrow\text{O}=\text{C}$. С другой стороны, в ИК-спектрах комплексов частоты $\nu(\text{C}=\text{N})$ повышены на $\sim 10-12 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами некоординированных ацилгидразонов ацетона, по-видимому, из-за образования связи $\text{M}\leftarrow\text{N}=\text{C}$ через азометиновый атом азота.



Рассмотрение ИК-спектров поглощения комплексов $ML_3(NCS)_3$, $ML'_3(NCS)_3$ показывает, что группы NCS^- непосредственно связаны с центральным атомом металлов через атом азота. Об этом свидетельствует значение $\nu(CN) \approx 2070-2090 \text{ см}^{-1}$. Идентифицировать частоту $\nu(CS)$ из-за сложности ИК-спектров поглощения и отсутствия спектров КР нам не удалось.

Таким образом, полученные ИК-спектроскопические данные, с учетом состава и свойств комплексов, позволяют предположить, что они имеют строение $[ML_3(NCS)_3]$, $[ML'_3(NCS)_3]$, и координационное число атома РЗЭ в этих комплексах равно 9.

Таблица 2

Отнесение некоторых колебательных частот (см^{-1}), найденных в ИК-спектрах гидразиδοкомплексов тиоцианатов РЗЭ

ν_i	Форма колебаний	$Nd(BrBrA)_3(NCS)_3$	$Eu(BrBrA)_3(NCS)_3$	$Er(BrBrA)_3(NCS)_3$
$\nu_1(A'), \nu_{13}(A'')$ $\nu_2(A)$	$\nu(NH), \nu_{as}(NH_2), \nu_s(NH_2)$	} ~ 3234, 3140	} ~ 3156	} ~ 3160
-	$\nu(CN)$ группа NCS^-	2100, ~2068	~2074	2070
$\nu_3(A')$	$\nu(CO), \nu(CC), \delta(HNH), \delta(HNC)$	~1642	1640	~1643
$\nu_4(A')$	$\delta(NH_2), \delta(HNH)$	~1614	1610	~1612
$\nu_5(A')$	$\nu(CN), \nu(CC), \nu(CO), \delta(CCO)$	~1534	1530	1530
$\nu_6(A')$	$\omega(NH_2), \delta(HNC)$	1328	1330	~1327
$\nu_7(A')$	$\nu(CO), \delta(HNC), \delta(HNN)$	1203		1210
$\nu_8(A')$	$\nu(NN), \delta(HNC), \delta(HNN), \delta(NCO)$	1180	1188	1188
$\nu_{10}(A'')$	$\tau(NH_2)$	1070	1070	~1072
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(NH_2)$	~743	724	725
$\nu_9(A')$	$\nu(CN), \delta(HNN), \delta(CCO), \delta(NNC)$	665	670	675
$\nu_{10}(A')$	$\delta(CNN), \delta(OCN), \delta(MNN), \delta(MOC)$	620	~624	625
$\nu_{11}(A')$	$\nu(MN), \nu(MO), \delta(CCO), \delta(CCN)$	510	~515	532?
$\nu_{12}(A')$	$\nu(MO), \nu(MN), \delta(CCO), \delta(HNN)$	~480	~458	473

Таблица 3

Отнесение некоторых колебательных частот (см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов тиоцианатов РЗЭ с ацилгидразами ацетона

Соединение	$\nu(NH)$	$\nu(CH)$	$\nu(CN)_{NCS}$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-N)$	$\delta(NH)$	$\nu(MN), \nu(MO)$
$Nd(BrBrA)_3(NCS)_3$	~3172	~2952 ~2923 ~2854	~2072	~1642	~1604	~1209	538, 466
$Eu(BrBrA)_3(NCS)_3$	3210 3185	2950 ~2914 ~2852	2086 ~2062	~1642	1604	~1214	~532, 460
$Er(BrBrA)_3(NCS)_3$	~3174	~2954 ~2924 ~2853	2070	~1643	~1602	~1203	538, 475
$Er(ClBrA)_3(NCS)_3$	~3254 3225 ~3192	~2954 2925 2855	~2093 ~2062	1648	~1604	~1262?	515, 487

В табл. 2 дано отнесение колебательных частот металлоциклов, сделанное на основании результатов [1] анализа нормальных колебаний аналогичных металлоциклов координированного ацетилгидразина с учетом



известных [2, 3] интервалов групповых характеристических частот. Нумерация частот в табл. 2 соответствует нумерации в [1]. В табл. 3 дано отнесение некоторых колебательных частот, найденных в ИК-спектрах комплексов тиоцианатов изученных РЗЭ с ацилгидразами ацетона.

Тбилисский государственный педагогический университет им. С.-С. Орбелиани

Поступило 12.03. 2001

რ. მაჩხოშვილი, ვ. მაჩარაშვილი, ჯ. გოგიტიძე, ნ. კუპრაშვილი

ნეოლანთის (III), ევროპიუმის (III), ერბიუმის (III) თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზიდებთან და აციტონის აცილჰიდრაზონებთან

რეზიუმე

სინთეზირებული და შესწავლილია ინფრაწითელი სპექტროსკოპული, თერმოგრავიმეტრული მეთოდების და რენტგენოფაზური ანალიზის გამოყენებით Nd(III), Eu(III), Er(III) თიოციანატების კოორდინაციული ნაერთები კაპრილის და ბრომბენზოის მუავას პირველად ჰიდრაზიდებთან და მათ შასაბამის აციტონის აცილჰიდრაზონებთან. დადგენილია ორგანული ლიგანდების ბიდენტატური და იზოთიოციანატოჯგუფების აციდოლიგანდების ფუნქცია.

R. MACHKHOSHVILI, V. MACHARASHVILI, J. GOGITIDZE,
N. KUPRASHVILI

COORDINATION COMPOUNDS OF Nd(III), Eu(III), Er(III) WITH SOME HYDRAZIDES AND HYDRAZONES AND NCS⁻ GROUP

Summary

Coordination compounds of $ML_3(NCS)_3$, $ML'_3(NCS)_3$ ($M=Nd(III), Eu(III), Er(III), L=H_3C(CH_2)_6CONHNH_2, BrC_6H_4CONHNH_2, L'=H_3C(CH_2)_6 \cdot CONHNC(CH_3)_2, BrC_6H_4CONHNC(CH_3)_2$) have been obtained. The complexes have been characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. The IRS study of the complexes showed that all of them contained chelate ring of hydrazides and hydrazones.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ю. Я. Харитонов, Р. И. Маххошвили. Журн. неорган. химии. Т. 16, № 5, С. 1203-1211.
2. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, 590 с.



УДК 546.28

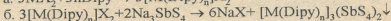
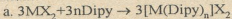
М. Г. САМХАРАДZE, Р. И. ГИГАУРИ, Г. К. ХЕЛАШВИЛИ,
 Ш. С. ДЖАПАРИДZE, Р. Д. ГИГАУРИ

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ
 ТЕТРАТИОАНТИМОНАТОВ(V) D-МЕТАЛЛОВ(II)
 С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ**

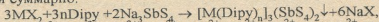
Ранее было показано [1], что взаимодействие водного раствора тетра-
 тиоантимоната(V) натрия с продуктами взаимодействия некоторых рас-
 творимых солей d-металлов с азотсодержащими бидентатными
 лигандами приводит к образованию соответствующих координационных
 соединений. Чтобы расширить этот способ на примерах других
 пниктогенидов(V), в данной работе мы исследовали возможность полу-
 чения координационных соединений тетрадиоантимонатов(V) d-
 металлов(II) с 2,2'-дипиридиллом (Dipy).

В качестве исходных соединений использовали растворимые в воде
 соли d-металлов: тетрагидрат хлорида марганца(II), тетрагидрат сульфата
 железа(II), гексагидраты хлоридов кобальта(II) и никеля(II) квалифика-
 ции чда; дигидраты ацетатов цинка и кадмия квалификации хч; моногид-
 рат нитрата ртути(II) квалификации хч; в качестве лиганда - 2,2'-дипи-
 ридил, а в качестве осадителя - тетрадиоантимонат(V) натрия состава
 $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, полученный окислением сульфида сурьмы(III) элемент-
 ной серой в водном растворе едкого натра[2].

Попытки получить комплексы тетрадиоантимонатов(V) d-метал-
 лов(II) с 2,2'-дипиридиллом непосредственным взаимодействием реаги-
 рующих веществ оказались безуспешными. Причину этого следует ис-
 кать в том, что при взаимодействии 2,2'-дипиридила с солями-комплекс-
 ообразователями - реакция гетерогенная (тетрадиоантимонаты d-метал-
 лов в воде и этаноле не растворяются). Поэтому нами был изменен по-
 рядок сливания растворов реагирующих веществ. Как оказалось, обра-
 боткой продуктов взаимодействия растворимых солей d-металлов(II) с
 2,2'-дипиридиллом без выделения их (продуктов) в химически чистом
 виде, водным раствором тетрадиоантимоната(V) натрия осаждаются со-
 ответствующие координационные соединения. Образование целевых
 продуктов объясняется протеканием следующих последовательных
 реакций:



или суммарно:



где $M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$ или Ni^{2+} ; $X = CH_3COO^-, NO_3^-, Cl^-$ или $1/2SO_4^{2-}$; $n = 2, 3$.

Таблица 1

Результаты химического анализа полученных комплексов

№	Состав соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
		Me	Sb	N	S	H ₂ O	Me	Sb	N	S	H ₂ O
1	[Zn(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	11,77	15,05	10,56	15,87	-	12,02	14,92	10,29	15,71	-
2	[Cd(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	18,81	13,49	9,27	14,30	-	19,02	13,74	9,48	14,46	-
3	[Hg(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	29,71	12,07	8,02	12,44	-	29,53	11,95	8,24	12,59	-
4	[Co(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	11,85	15,01	10,11	15,63	-	11,72	14,97	10,33	15,77	-
5	[Mn(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,02	11,98	12,01	12,27	-	7,97	11,77	12,18	12,40	-
6	[Fe(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂ ·3H ₂ O	7,66	11,73	11,37	11,91	2,59	7,88	11,46	11,86	12,07	2,54
7	[Co(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,53	11,53	11,86	12,14	-	8,50	11,70	12,11	12,33	-
8	[Ni(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,32	11,84	12,32	12,18	-	8,47	11,71	12,12	12,33	-



Сущность этого способа заключается в том, что ацетаты, нитраты, хлориды и сульфаты перечисленных металлов образуют с 2,2'-дипиридилем устойчивые, растворимые в воде координационные соединения. Поэтому выделение последних в химически чистом виде из маточных растворов для дальнейших превращений не является обязательным: обработкой этих же растворов осадителем -тетратиоантимонатом натрия сразу же осаждаются соответствующие дипиридилаты тетратиоантимонатов(V) d-металлов(II).

Полученные координационные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества различного цвета, не растворимые в воде и этаноле.

Состав и строение синтезированных комплексов (кроме определения их элементного состава химическим путем) установлены методом ИК спектров поглощения. Анализ спектров показывает, что группы SbS_4^{3-} в исследованных соединениях являются внешнесферными тетратиоантимонат-ионами. Действительно, в длинноволновой области спектров присутствуют полосы поглощения при 380 и 360 $см^{-1}$, которые соответственно относятся к ν_3 и ν_1 колебаниям иона SbS_4^{3-} [3].

Сравнение спектров свободного (некоординированного) 2,2'-дипиридила со спектрами дипиридилатов тетратиоантимонатов(V) d-металлов(II) обнаруживает в последних высокочастотное смещение до 1604 $см^{-1}$ полосы свободного лиганда при 1584 $см^{-1}$, что характерно для координированного лиганда через азот гетероцикла [4]. В длинноволновых областях спектров исследуемых соединений, кроме полос поглощения, характерных для SbS_4^{3-} -ионов, наблюдается также полоса при 269 $см^{-1}$, характерная для ν_{M-N} пиридиловых колец [5].

Вышеизложенное наводит на мысль, что синтезированные координационные соединения можно представить в виде: $[M(Dipy)_2]_3(SbS_4)_2$.

Комплекс $[Zn(Dipy)_2]_3(SbS_4)_2$. К водному (20 мл) раствору 1,41 г дигидрата ацетата цинка приливали спиртовой раствор 2,0 г 2,2'-дипиридила в 15 мл этанола. Содержимое колбы умеренно кипятили 0,5 ч с применением обратного холодильника и охлаждали.

Параллельно готовили раствор 2,25 г нонангидрата тетратиоантимоната(V) натрия в 25 мл воды; при постоянном перемешивании к нему добавляли водно-спиртовой раствор продукта взаимодействия ацетата цинка с 2,2'-дипиридилом. По мере смешивания растворов осаждалось мелкокристаллическое вещество желтого цвета, которое на другой день отделяли от маточного раствора фильтрованием, тщательно промывали водой и спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над безводным едким кали до постоянной массы.

Этим же путем были синтезированы и другие дипиридилаты d-металлов. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

**ზოგიერთი d-მეტალის(II) ტეტრათიოანტიმონატის კომპლექს-
წარმოქმნის უნარი 2,2'-დიპირიდითან**

რ ე ზ ი უ მ ე

სინთეზირებულია d-მეტალების(II) ტეტრათიოანტიმონატის კოორდინა-
ციული ნაერთები საერთო ფორმულით $[M(Dipy)_2]_3(SbS_4)_2$. სინთეზირებული
ნივთიერებები გამოკვლეულია ელემენტური ანალიზით და იწ-სპექტროსკოპიით.

M. SAMKHARADZE, R. GIGAURI, G. KHELASHVILI,
SH. JAPARIDZE, R. GIGAURI

**COMPLEXING ABILITY OF SOME
TETRATHIOANTIMONATES(V) OF D-METALS(II)
WITH 2,2'-DIPYRIDIL**

Summary

Coordination compounds of tetrathioantimonates(V) of d-metals(II) with
2,2'-dipyridil (dipy) with the general formula $[M(Dipy)_2]_3(SbS_4)_2$ have been
synthesized. To analyze the synthesized compounds, besides elementary anal-
ysis physical methods such as IR spectroscopy, thermogravimetric and X-
ray analysis were also used.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *И.С. Дидбаридзе, Г.К. Хелашвили, М.Ш. Русия, М.А. Индия, Р.Д. Гигаури.* Georgian Engineering News, 1997, 4, p. 97-101.
2. Руководство по неорганическому синтезу (Редактор Б. Брауер), т.2, М.: Мир, 1985, с. 640-641.
3. *Накомото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
4. *Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.А.* Коорд. химия, 1975, т.1, вып. 11, с. 1475-1477.
5. *Aggarwal R.C., Lingham N.K., Lingham R.P.* Inorg. Chem., 1981, v. 20, 19, p. 2794-2798.

შპს 547.242

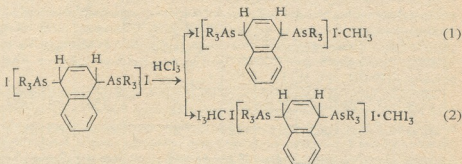
ნ. რობაქიძე, რ. ბიბაშური, მ. კიკაელიშვილი

1,4-ბის[ტრიალკილ(არილ)არსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფტალინების დიოდოდიდების კომპლექსები იოდოფორმთან

ოთხნაწევრული არსონიუმის მარილების ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს თვისებას კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნისადმი სწრაფვა წარმოადგენს - მარტივი კათიონებისაგან განსხვავებით იძლევიან კათიონურ-ანიონურ კომპლექსებს. ამ უკანასკნელებში დარიშხანთან ორგანული რადიკალისა და ანიონში ლიგანდის ცვლილებით სავსებით შესაძლებელი ხდება სინთეზირებული იქნას ნაერთი წინასწარგამიზნული თვისებებით [1].

ბ. ე. აბალონიის [2] მიერ პირველად ნაჩვენები იყო, რომ არსონიუმის მარილებს, გარდა კათიონურ-ანიონური კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნისა, უნარი აქვთ შეიერთონ ორგანული ჰალოგენნაწარმები. სახელდობრ, ისინი იერთებენ ბრომოფორმსა და იოდოფორმს; იძლევიან რა 1:1 შედგენილობის ადუქტებს. მაგრამ ავტორი [2] არაფერს ამბობს სინთეზირებულ ნივთიერებათა აღნაგობაზე, როგორც კოორდინაციულ ნაერთებზე.

ვგარძელებთ რა კვლევას [3] 1,4-ბის [დიალკილ(არილ)არსონო]-1,4-დიჰიდრო-ნაფტალინების ნაწარმებისა, ამჯერად მიზნად დავისახეთ - შეგვესწავლა 1,4-ბის [ტრიალკილ(არილ)არსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფტალინების დიოდოდიდების მოქმედება იოდოფორმთან. ამ შემთხვევაში, დასადგენი იყო წავიდოდა და თუ არა საერთოდ რეაქცია, თუ წავიდოდა, მოსალოდნელი იყო ორი მიმართულება:



ვიცოდით რა [4], რომ რეაქციის (1) მიმართულებით წარმართვის შემთხვევაში თითოეულ არსონიუმზე მოდის ერთი მოლეკულა იოდოფორმი, (2) მიმართულებით რეაქციის წარმართვის მიზნით მორეაგირე ნივთიერებებს ვიღებდით მოლური თანაფარდობით 1:2 (CHCl_3). უფრო მეტიც, წონასწორობა რომ გადაგვეწია მარჯნივ და ამით მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა გაგვეზარდა, იოდოფორმს ვიღებდით ~ 10% -ით მეტს თეორიულთან შედარებით, ხოლო რეაქციას ვატარებდით აბსოლუტური სპირტის გარემოში.



გამორკვა, რომ მორიაგიერ ნივთიერებათა ნაჯერი სპირტხსნარების ერთშერევიდან 2-5 დღის შემდეგ მიხეხილსა ცობიან ერლენშეიერის კარგად მოყოფას იწყებდა მოყვითალო ფერის მსხვილკრისტალური ნივთიერებები, რომელსაც, რეაქციის დასრულების შემდეგ, რაც 12-20 დღე-ღამე გრძელდებოდა, ვფილტრავდით, ვრეცხავდით მცირე რაოდენობა სპირტით და ვაშრობდით P_2O_5 -იან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე.

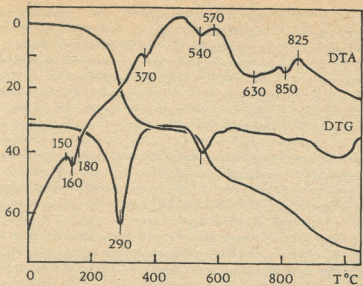
ექსპერიმენტული ნაწილი. 1 გ (0,0014 მოლი) 1,4-ბის [დიპროპილმეთილ-არსონიუმ] - 1,4-დიიდრონაფტალინის დიიოდიდისა და 1,07 გ (0,0027 მოლი) იოდოფორმის ნაჯერ სპირტხსნარების შერევისთანავე წარმოიქმნა მომწვანო-მოყვითალო ფერის ნალექი, რომელიც კრისტალური ფორმის მიღების მიზნით დავაყოვნეთ ერთი დღე-ღამის განმავლობაში. მეორე დღეს ნალექი გაფილტრეთ, კარგად ჩავრეცხეთ გამოხდილი წყლით, შემდეგ ეთილის სპირტით და გამოვავრეთ ფოსფორის პენტოქსიდიან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე. მივიღეთ 1,2 გ (0,008 მოლი) ანუ 61% 1,4-ბის [დიპროპილმეთილ-არსონიუმ] - 1,4-დიპიდრონაფტალინის დიიოდიდის კომპლექსური ნაერთი იოდოფორმთან. ნაპოვნია, %: As 9,21; I 66,54. $C_{26}H_{44}As_2I_8$. გამოთვლილია, %: As 9,85; I 66,75.

ასეთი გზით სინთეზირებულ იქნა სხვა კომპლექსური ნაერთებიც, რომელთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მუდმივა მოტანილია ცხრილში.

სინთეზირებულ ნივთიერებათა ელემენტურმა ანალიზმა დაგვარწმუნა, რომ სინამდვილეში ისინი წარმოადგენენ ბისარსონიუმების დიიოდიდების კომპლექსებს იოდოფორმთან 1:2 შედგენილობით, ე.ი. რეაქცია ფაქტიურად მიმდინარეობს (2) მიმართულებით, ცხადია, თუ სარეაქციოდ აღებული იოდოფორმი ამ მიმართულებით წარმართვისათვის საკმარისია. საკვლევი ნაერთები, რომელთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოტანილია ცხრილში, წარმოადგენენ წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს, არ იხსნებიან სპირტში, ზოლო კარგად იხსნებიან დიმეთილფორამილსა და დიმეთილსულფოქსიდში. მათი შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა, დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკური მეთოდებით. სახელდობრ, იწ სპექტრების მონაცემებით სინთეზირებულ ნაერთებს არსებითად განსხვავებული აღნაგობა აქვთ საწყისი 1,4-ბის [ტრიალკილ(არლი)არსონიუმ] - 1,4-დიპიდრონაფტალინის დიიოდიდებთან შედარებით. მაშასადამე, ისინი სინამდვილეში უნდა წარმოადგენდნენ არაიონურ ნაერთებს. ამ შემთხვევაში აღარ შეიძინევა შთანთქმის ზოლი ~ 20 სმ⁻¹ უბანში, რაც დამახასიათებელია $\geq As-R$ ბმისათვის [R=CH₃ ან C₂H₅] [4].

ამრიგად, საკვლევი ნივთიერებათა იწ სპექტრების შესწავლით ვრწმუნდებით, რომ ბისარსონიუმის დიიოდიდების კოორდინაციულ ნაერთს იოდოფორმთან სრულიად განსხვავებული აღნაგობა უნდა ჰქონდეთ დღემდის ცნობილ არსონიუმის მარილებთან შედარებით. თუ როგორია ეს აღნაგობა, ცხადია, მართო სპექტრალური ანალიზის მონაცემებით ამ პრობლემის ცალსახად გადაწყვეტა შეუძლებელია. ამისათვის, როგორც ჩანს, აუცილებელია მოშველიებულ იქნას აგრეთვე კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, მაგალითად, რენტგენოსტრუქტურული, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსი და სხვა, რომელთა მონაცემების ურთიერთშეჯერების შედეგად შესაძლებელი გახდება საკვლევი ნივთიერებათა რეალური აღნაგობის დადგენა.

თერმოგრავიმეტრული მეთოდით შესწავლილ იქნა სინთეზირებულ ნივთიერებათა თერმოდგრადობა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ თითქმის ყველა სინთე-



სურ. 1. 1,4-ბის[ტრიიპროპილ(არილი)არსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფთალინის იოდოფორმთან მიერთების პროდუქტის თერმოგრამა

ზირებული ნაერთის ქცევა გახურებისას ერთნაირია. ამიტომ მაგალითისათვის მოგვყავს იოდოფორმთან 1,4-ბის [დიფენილმეთილარსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფ-ტალინის დიიოდიდის კომპლექსური ნაერთის თერმული დაშლის შედეგები (სურ.1), რომელიც მიმდინარეობს სამ ეტაპად და მოიცავს 4 ენდოთერმულ ეფექტს.

ცხრილი

$\text{CHI}_3 \cdot \text{I}[\text{R}_2(\text{R}')\text{As} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{As}(\text{R}')\text{R}_2] \cdot \text{CHI}_3$ -ის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა

№	R	R'	დნობის t, °C	მოლური ელგამტა-რობა დიმეთილ-ფორამიდში 25°C-ზე, მომ ⁻¹ ·სმ ² ·მოლი ⁻¹	ნაპოვნია, %		ბრუტო-ფორმულა	გამოთვლილია, %	
					As	I		As	I
1	n-C ₃ H ₇	CH ₃	130-131	25	9,21	66,54	C ₂₆ H ₄₄ As ₂ I ₈	9,85	66,75
2	n-C ₄ H ₉	CH ₃	139-140	19	8,93	64,16	C ₃₀ H ₅₂ As ₂ I ₈	9,50	64,38
3	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	144-145	20	8,87	62,89	C ₃₂ H ₅₆ As ₂ I ₈	9,33	63,26
4	C ₆ H ₅	CH ₃	160-161	32	8,82	60,91	C ₄₀ H ₄₀ As ₂ I ₈	9,04	61,27

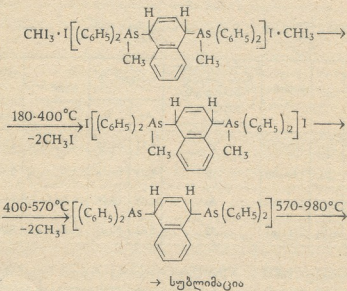
I ენდოეფექტი, მიწვევით 160°C-ზე, როგორც ირკვევა, შეესაბამება ნიმუშის დნობის ტემპერატურას. ასეთი დასკვნის საფუძველს იძლევა ის გარემოება, რომ აღნიშნულ ტემპერატურაზე არ ხდება ნაერთის დაშლა და, შესაბამისად, მასის კლება.



ნიმუშის წონის კლება და, მაშასადამე, თერმოლიზი იწყება 180°C-დან 400-400°C ინტერვალში DTA მრუდზე შეინიშნება ერთი ენდოფექტი, მინიმუმით 370°C-ზე. ამ ტემპერატურულ ინტერვალში ნიმუშის მასის კლება ხდება 47,3%-ით, რაც, როგორც ირკვევა, უნდა შეესაბამებოდეს 2 მოლი იოდოფორმის მოწყვეტას (თეორიული - 47,5%). ნიმუშის შემდგომი გაცხელებისას კი, სახელდობრ, 400°C-დან 570°C-მდე კვლავ ხდება მასის კლება, რასაც DTA მრუდზე 1 ენდოფექტი შეესაბამება მინიმუმით 540°C. პრაქტიკული მასის კლება შეადგენს 17,3%-ს, -ეს კი განპირობებული უნდა იყოს 2 მოლი მეთილიოდიდის მოხლეჩით (As-C ბმის ენერგია ნაკლებია As-C ბმის ენერგიაზე). თეორიულად ორი მოლი იოდანი მეთილის დაკარგვა გამოიწვევდა მასის შემცირებას 17,1%-ით, რაც კარგ თანხვედნაშია პრაქტიკულ მონაცემებთან.

შეტად საინტერესოა ნიმუშის ქიმიური ქცევა ტემპერატურის შემდგომი მომატებისას. სახელდობრ, 570°C-დან შეინიშნება ერთი დიდი ენდოფექტი, მინიმუმით 630°C-ზე, და ორი მცირე - ასეთივე ენდოფექტები. 570-1000°C ტემპერატურულ ინტერვალში მასის კლება ერთ რომელიმე განსაზღვრულ პროცესზე არ ჩერდება, - მიმდინარეობს მასის თანდათანობითი ცვლილება ნაშთის სრულ სუბლიმაციამდე. როგორც ირკვევა, ამ ტემპერატურულ ინტერვალში დაშლის ყველა პროდუქტი გაზობრივია, რაც გამოირიცხული არ უნდა იყოს, თუ გავითვალისწინებთ, რომ მეთილიოდიდის მოცილების შემდეგ უსათუოდ სუბლიმირდებოდა შესაბამისი შესამადი ბისარსინიც დარიშხანთან ერთად, რადგან ამ უკანასკნელს დნობის ტემპერატურა არ გააჩნია [5] და ჩვეულებრივ წნევაზე გაცხელებისას განიცდის სუბლიმაციას.

თუ ზემოთნათქვამს მხედველობაში მივიღებთ, 1,4-ბის [ტრიალკილ(არილ)არსონიუმ]-1,4-დიჰიდრონაფტალინის იოდოფორმთან მიერთების პროდუქტების თერმოლიზი სქემატურად ასე შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ:

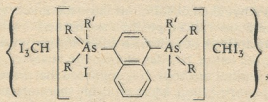


როგორც ჩანს, 570°C-დან ბისარსინი თანდათანობით დაშლასაც განიცდის და სუბლიმაციასაც ისე, რომ ერთ რომელიმე განსაზღვრულ პროცესზე არ ჩერდება.



ფრიად საინტერესო შედეგებს იძლევა საკვლევ ნივთიერებათა მოლეკური ელემენტარობის შესწავლა ციფრული დიფერენციალური მეთოდებით. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ირკვევა μ მერყეობს 19-32 $\text{ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2 \cdot \text{მოლი}^{-1}$ ფარგლებში, რაც დამახასიათებელია არაელექტროლიტების მოლეკური ელემენტარობისათვის [6]. ეს ფაქტი იმაზე მიანიშნებს, რომ სამიონიანი ელექტროლიტი - ბისარსონიუმის დიოდოდი იოდოფორმის მიერთების შემდეგ ხდება არაელექტროლიტი, რაც თეორიული თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა. ასეთივე გარდაქმნას ნიმუშების არაელექტროლიტურ შედგენილობა-აღნაგობას მიანიშნებს აგრეთვე იწ სპექტროსკოპიის მონაცემებიც.

ვინაიდან ოთხნაწევრი არსონიუმის მარილებში დარიშხანი იმყოფება sp^3 -ჰიბრიდიზირებულ მდგომარეობაში, რაც შესაბამისი ნაერთების იონურ აღნაგობას განაპირობებს, უნდა დავასკვნათ, რომ იოდოფორმის მიერთებისას საკოორდინაციო რიცხვი უსათუოდ უნდა გაიზარდოს. მაღალი კოორდინაციული რიცხვი და, სახელდობრ, 5 დარიშხანს გააჩნია sp^3d -მდგომარეობაში. ასეთ მდგომარეობაში იმყოფება As, მაგალითად, ჰალოგენიდში $AsHg_5$ (გარდა ქლორიდისა), რომლებიც ორგანულ გამხსნელებში, მათ შორის, ცხადია, დიფერენტორმაში არაელექტროლიტებს წარმოადგენენ. თუ ზემოთნათქვამს მხედველობაში მივიღებთ, არ არის გამორიცხული დავასკვნათ, რომ სწორედ sp^3d მდგომარეობაში გადადის დარიშხანი იოდოფორმის მიერთებისას. თუ ეს მოსაზრება სინამდვილეს შეესაბამება, 1,4-ბის [ტრიალკილ(არილ)არსონიუმ]-1,4-დი-ჰიდრონაფტალინებთან იოდოფორმის მიერთების პროდუქტების შედგენილობა - აღნაგობა ასე შეგვიძლია წარმოვადგინოთ:



სადაც R - ალკილის ან არილის რადიკალია, ხოლო R' - მეთილის ან ეთილის რადიკალი.

როგორც ვხედავთ, ორი განსხვავებული შედგენილობა - აღნაგობის მოლეკულა უერთდება ერთმანეთს ისე, რომ საწყისი იონურობაც კი დაკარგულია. ის ფაქტი, რომ იოდოფორმი განსხვავებული ქიმიური ბმით არის დაკავშირებული ბისარსონთან, მტკიცდება იმითაც, რომ თერმოლიზის შემთხვევაში, უწინარეს ყოვლისა, ეს უკანასკნელი სცილდება საკვლევ ნიმუშს.

დასასრულ უნდა აღინიშნოს, რომ ნიმუშების ქიმიური აღნაგობის ჩვენეული ინტერპრეტაცია არის პირველი ცდა - პასუხი გაეცეს მათს სრულიად განსხვავებულ ქცევას ელექტროგამტარობის შესწავლისას და - არა საბოლოო, უკვე ცალსახად დადგენილი ქეშმარიტება. ბუნებრივია, საბოლოო პასუხს ამ მეტად საინტერესო პრობლემის გადასაწყვეტად მოგვცემს საკვლევ ნაერთების სკრუპულოზური გამოკვლევა, რაც ჩვენი შემდგომი საქმიანობის ერთ-ერთი ძირითადი ამოცანა იქნება.

КОМПЛЕКСЫ 1,4-БИС[ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)АРСОНИЙ]-1,4-ДИГИДРОНАФТАЛИНОВ С ЙОДОФОРМОМ

Резюме

Исследовано взаимодействие 1,4-бис[триалкил(арил)арсоний]-1,4-дигидронафталинов с йодоформом в растворах этилового спирта. Показано, что при этом образуются аддукты состава 1:2. Синтезированные соединения являются неэлектролитами желтоватого цвета. Проведены элементный анализ и физико-химическое исследование (ИК и дериватографическим методом) их состава и строения. Высказано мнение, что мышьяк в них находится в $sp^3 d$ -гибридизации. Приведены наиболее вероятные схемы термоллиза.

N. ROBAKIDZE, R. GIGAURI, M. KIKALISHVILI

COMPLEXES OF 1,4-BIS[TRIALKYL(ARYL)ARSONIUM]-1,4-DIHYDRONAPHTALENES WITH IODOFORM

Summary

The interaction of 1,4-bis[trialkil(aryl)arsonium]-1,4-dihydronaphtalenes with iodoform in ethyl alcohol solutions has been investigated. It is shown that in this case adducts 1:2 composition are formed. The synthesized compounds are nonelectrolytes of yellowish color. Their composition and structure are investigated using, besides elementary analysis, physicochemical (ИК and derivatographic) methods. It is supposed that arsenic in these compounds is in $sp^3 d$ -hybritization. Most probable thermolysis schemes are given.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFEREENSES

1. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965, т. 4, с. 736.
2. Абалонин Б.Е. Докт. дисс. Казань, 1990, 423 с.
3. Гигаури Р.Д., Робакидзе Н.З., Инджия М.А., Вачнадзе Е.С. ЖОХ, 1997, т. 67, вып.1, с. 77-80.
4. Гигаури Р.Д., Чачава Г.Н., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, 1974, т. 44, вып. 8, с. 1720-1722.
5. Справочник химика (Под ред. Никольского Б.П.). М.: Химия, 1965, с. 1165.
6. Peyronel I., Malavasi W., Pignedoli A. Spectr. acta. (A), 1982, vol. 38, №10, p. 1069-1072.

УДК 541. 49: 546. 273:547. 565. 2, 587.11, 233, 82

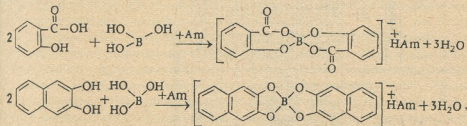
Л. Г. ТУРИАШВИЛИ, Р. И. МАЧХОШВИЛИ, Б. Д. ДЖИОШВИЛИ,
Э. П. ДОКСОПУЛО, Н. А. ПАРУНАШВИЛИ

СИНТЕЗ ДИСАЛИЦИЛБОРАТОВ, БИС(2,3-ДИОКСИНАФТАЛИН)БОРАТОВ И ИХ СМЕШАННЫХ АНАЛОГОВ

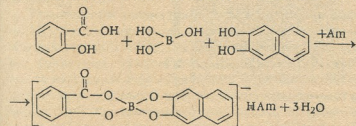
Взаимодействие борной кислоты с гидроксилсодержащими соединениями представляет собой одну из важнейших реакций в химии бора. Она лежит в основе синтеза многочисленных координационных соединений бора, которые находят широкое применение в практике: в медицине [1], в процессах, ускоряющих затвердевание каучука [2], в качестве антикоррозионных добавок в двигателях внутреннего сгорания [3] и т.д.

Ранее нами синтезированы разнолигандные комплексы борной кислоты с некоторыми диоксисоединениями ароматического ряда [4-7]. Наличие тетракоординированного бора в этих соединениях доказано ИК-спектроскопией.

В представленной работе установлено, что при взаимодействии водного раствора борной кислоты с салициловой кислотой или 2,3-дигидрокси-нафталином и органическими аминами или пиридинами при соотношении 1:2:1,



или же при взаимодействии борной кислоты с обоими лигандами одновременно и органическими аминами или пиридинами (1:1:1) с последующей кристаллизацией, были выделены мелкокристаллические



Результаты химического анализа полученных комплексов

№	Состав соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
		Me	Sb	N	S	H ₂ O	Me	Sb	N	S	H ₂ O
1	[Zn(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	11,77	15,05	10,56	15,87	-	12,02	14,92	10,29	15,71	-
2	[Cd(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	18,81	13,49	9,27	14,30	-	19,02	13,74	9,48	14,46	-
3	[Hg(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	29,71	12,07	8,02	12,44	-	29,53	11,95	8,24	12,39	-
4	[Co(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	11,85	15,01	10,11	15,63	-	11,72	14,97	10,33	15,77	-
5	[Mn(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,02	11,98	12,01	12,27	-	7,97	11,77	12,18	12,40	-
6	[Fe(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂ ·3H ₂ O	7,66	11,73	11,37	11,91	2,99	7,88	11,46	11,86	12,07	2,54
7	[Co(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,53	11,53	11,86	12,14	-	8,50	11,70	12,11	12,33	-
8	[Ni(Dipy) ₂](SbS ₄) ₂	8,32	11,84	12,32	12,18	-	8,47	11,71	12,12	12,33	-

соединения с моноэтаноламином, этилендиамином, N-фенилэтилпиперидином, а также пиридином и 2-амино-5-метилпиридином (табл. 1).

Кристаллизация солей, в зависимости от состава, длится от нескольких часов до 4-5 суток. Например, кристаллизация салицил-2,3-диокси-нафталинбората пиридиния начинается только на вторые сутки, тогда как в растворе бис(2,3-диокси-нафталин)бората пиридиния кристаллы появляются уже через 15 мин. Отделение мелкокристаллических осадков от маточного раствора осуществлялось фильтрованием. Затем осадки промывались водой, этанолом, эфиром и сушились на воздухе или в эксикаторе над CaCl_2 .

Воздушно-сухие образцы анализировали на содержание элементов. Бор определяли алкалиметрически в присутствии маннита [8], азот - по методу Дюма [9].

Растворимость определяли при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в этаноле, в термостатированном сосуде. Плотность определяли пикнометрическим методом при 20°C в декане, предварительно насыщенном соответствующими соединениями [10]. Измерены температуры плавления и молярная электропроводность. В водном растворе соединения довольно устойчивы. Препараты диссоциируют как сильные электролиты. Значение молярных электропроводностей разбавленных ($C=0,001$ моль/л) растворов лежат в пределах $140-170 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. эти соединения распадаются как двухионные электролиты. При дальнейшем разбавлении происходит разложение комплексного аниона. Из-за склонности к разложению структуры комплексного аниона при $250-300^\circ\text{C}$ температура плавления синтезированных соединений фиксируется не для всех.

ИК-спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) записывали на спекрокопе UR-20, используя обычный метод растирания образцов с вазелиновым и фторированным маслами.

Результаты ИК-спектральных исследований синтезированных нами комплексных соединений тетракоординированного бора свидетельствуют, что молекулы салициловой кислоты и 2, 3-дигидрокси-нафталина входят во внутреннюю сферу комплекса и координируются с атомом бора, образуя тетраэдрический комплексный анион "спиранового" типа, что подтверждается исчезновением полос поглощения, характерных для OH-фенильных и карбоксильных групп, и появлением новых интенсивных полос поглощения в области $910-990, 520-535 \text{ см}^{-1}$, отнесенных к валентным и деформационным колебаниям тетракоординированного бора $\text{BO}_{(4)}$ [11].

Термический анализ проводили на дериватографе венгерской фирмы MOM в динамическом режиме. Образцы нагревались от комнатной температуры до 1000°C . Скорость нагревания -10 град/мин, эталон-оксид алюминия. Чувствительность ДТГ и ДТА подбиралась в каждом случае индивидуально. Сравнение термоаналитических кривых исследуемых комплексных боратов наглядно показывает различие их термических свойств в зависимости от состава и строения. Для наглядности приводятся термоаналитические кривые и данные ИК-спектров поглощения для некоторых комплексных боратов пиридиния (рис. 1).

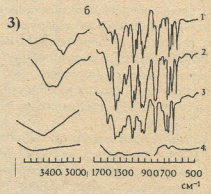
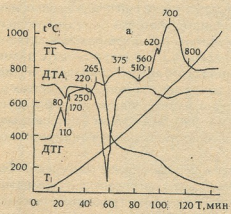
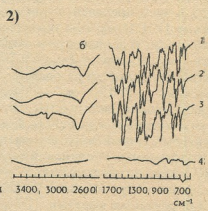
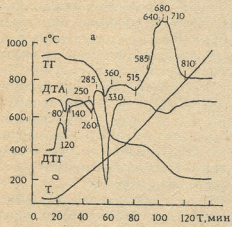
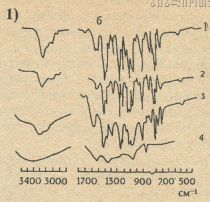
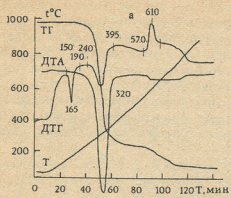


Рис.1. Термоаналитические кривые (а) и ИК-спектры синтезированных соединений и продуктов их нагревания (б). 1) - дисалицилборат пиридиния (1), 165°С (2), 240°С (3), 610°С (4); 2) - бис-2,3-диоксинафталинборат пиридиния (1), 120°С (2), 330°С (3), 680°С (4); 3) - салицил-2,3-диоксинафталинборат пиридиния (1), 110°С(2); 320°С (3),700°С (4)



$[(C_7H_4O_3)_2B]HNC_5H_5$. У дисалицилбората пиридиния при $165^{\circ}C$ наблюдается небольшой эндотермический эффект, не сопровождающийся потерей массы. Запись этого процесса в режиме охлаждения зафиксирован на кривой ДТА при $162^{\circ}C$ экзотермический пик, указывающий на обратимость процесса. То же подтверждают ИК спектроскопические данные продукта превращения после его остывания. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эндотермический эффект при $165^{\circ}C$ обусловлен плавлением образца.

Убыль массы начинается выше $240^{\circ}C$. Разложение, достигающее максимальной скорости при $320^{\circ}C$, сопровождается потерей 73% массы. При дальнейшем повышении температуры в интервале $570-650^{\circ}C$ отмечается экзотермический пик с $t^{\circ}(макс)=610^{\circ}C$ с потерей 16% массы. Разложение заканчивается при $750^{\circ}C$ с незначительными изменениями на кривой ДТА; потеря массы составляет 90%

$[(C_{10}H_6O_2)_2B]HNC_5H_5 \cdot 2H_2O$. Первый эндотермический пик $t^{\circ}(миним.)=120^{\circ}C$ на кривой ДТА бис (2,3-диоксинафталин)бората пиридиния вызван дегидратацией и сопровождается потерей 3,5% массы в интервале $80-140^{\circ}C$. При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное удаление остального количества воды. Убыль массы в сумме составляет 9,1% и соответствует 2 молекулам воды. Разложение начинается при $330^{\circ}C$ и сопровождается потерей 44% массы в температурном интервале $285-360^{\circ}C$. Затем наступает единый процесс термоллиза, на кривой ДТА наблюдается большой пик, вызванный экзотермическим эффектом, с несколькими максимумами при $640, 680$ и $710^{\circ}C$. В конце процесса при $800^{\circ}C$ потери составляют 85,5%.

$[C_{17}H_{10}O_5B]HNC_5H_5 \cdot H_2O$. Убыль массы начинается в температурном интервале $80-130^{\circ}C$, и первый эндотермический пик с $t^{\circ}(миним.)=110^{\circ}C$ на кривой ДТА салицил-2,3-диоксинафталинбората пиридиния вызван дегидратацией и сопровождается потерей 3,5% массы, что соответствует 1 молекуле воды. Безводное соединение устойчиво до $250^{\circ}C$ (II эндозффект $265^{\circ}C$), после чего оно энергично разлагается с поглощением тепла при $320^{\circ}C$ (III эндозффект) и $510^{\circ}C$ (IV эндозффект). Потеря массы составляет 55,0%. В температурном интервале $560-800^{\circ}C$ отмечается экзотермический эффект с максимумами при 620 и $700^{\circ}C$. Потеря массы при $t^{\circ}=800^{\circ}C$ составляет 74,7%

Установлено, что содержащие воду комплексные бораты при нагревании ступенчато обезвоживаются, потеря воды заметна при $100-130^{\circ}C$. В результате реакций термического разложения, протекающих при $400-500^{\circ}C$, образуется продукт, представляющий собой черную спекшуюся массу - углеродный остаток, который постепенно выгорает полностью. Характерно отсутствие отдельной стадии потери пиридина и остатка B_2O_3 после прокаливания.



ლ. ტურიაშვილი, რ. მაჩხოშვილი, ბ. ჯიოშვილი, ე. დოხოპული
 ნ. პარუნაშვილი

**დისალიცილბორატების, ბის(2,3-დიოქსონაფტალინ)ბორატების
 და მათი უპირატესი ანალოგების სინთეზი**

რეზიუმე

მიღებულია ბორის შევას, როგორც სიმეტრული ასევე შერეულ-
 ლიგანდებიანი, სპირანული ტიპის კომპლექსური ნაერთები, რომლებშიც
 კატიონის როლს ასრულებენ ორგანული ფუძეები - ზოგიერთი ამინისა თუ
 პირიდინის სახით.

იწ-სპექტროსკოპული, თერმული და ქიმიური ანალიზების, აგრეთვე
 ელგამტარობის საფუძველზე დადგენილია სინთეზირებული კომპლექსების
 შედგენილობა და სავარაუდო ფორმულები.

L. TURIASHVILI, R. MACHKHOSHVILI, B. JIOSHVILI,
 E. DOXOPULO, N. PARUNASHVILI

**THE SYNTHESIS OF DISALICYLBORATES,
 BIS(2,3-DIOXYNAPHTALIN) BORATES AND THEIR
 ANALOGOUS**

Summary

Coordination compounds of boric acid - with symmetric and mixed
 ligands were synthesized with salicylic acid and 2,3-dihydroxonaphthaline,
 organic bases - amines and piridizenes are figured as cationes.

The composition and structure of the synthesized compounds were es-
 tablished by IR spectroscopy, thermal and chemical analysis and on the basis
 of electroconductivity.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. A. Rosenheim, H. Vermeheren. Chem. Ber., 1924, 57, 1337.
2. I. Muller. Austrian, 1953, 175, 696, Apr. 25.
3. H. Steinberg. Organoboron Chemistry. V. 1. N.Y., 1964, p. 733.
4. Б. Д. Джошвили, Н. И. Пирцхалава, Л. Г. Туриашвили Сообщения АН ГССР, 1988, 129, №3, 549.
5. Б. Д. Джошвили, Н. И. Пирцхалава, Л. Г. Туриашвили XIV Менделеевский съезд по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Ташкент, 1989, 69.
6. Л. Г. Туриашвили, Б. Д. Джошвили Сообщения АН ГССР, 1991, 142, №1, 73.
7. М. А. Которашвили, Б. Д. Джошвили, З. И. Мачаидзе Сообщения АН ГССР, 1991, 142, №2, 317.



8. *М. Г. Васильева, В. М. Лалыкина, Н. А. Махарашвили, А. Л. Соколова, В. М. Сайфер, Н. Г. Цирия.* Анализ бора и его неорганических соединений, М.: Атомиздат, 1965, 179.
9. *Губен-Вейль.* Методы органической химии, т. 2. Гос. научно-технич. изд. химич. лит., 1963, 63,
10. *М. М. Дубинин.* Физико-химические основы сорбционной техники. М-Л.: Госхимтехиздат, 1932, 273.
11. *К. Nakamoto.* J. Spectrochim. Acta, 1965, 21, 379.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.759.3

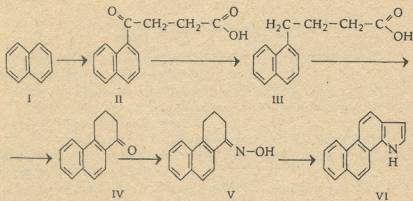
Т. О. РАЗМАДЗЕ, И. Т. ЛЕГАШВИЛИ, А. Н. ШУБИТИДZE,
ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДZE, В. Н. БУЯНОВ, Г. Г. ЧИРАКАДZE

СИНТЕЗ НАФТО [1, 2-g]ИНДОЛА

Индольные производные занимают одно из ведущих мест среди природных и синтетических биологически активных соединений. Достаточно упомянуть используемые современной медициной противоопухолевые и антилейкемийные препараты: элиптицин, викристин, вибластин и др., а также известные биорегуляторы - серотонин, мелатонин, гетероауксин и др. [1]. Среди биологически активных соединений не меньший интерес представляют и производные фенантрена, к которым относятся стероиды, животные и растительные стерины, желчные кислоты, витамины группы D, стероидные гормоны, алкалоиды опия, сердечные гликозиды и др. [2].

В связи с этим, безусловный интерес представляют нафтоиндольные системы, в которых объединены фрагменты индола и фенантрена, мало описанные в литературе.

Синтез целевого продукта (VI) осуществлен путем последовательных превращений нафталина(I), включающих получение и выделение γ -(нафтил-1)- γ -оксомаляной кислоты(II), γ -(нафтил-1)-масляной кислоты(III), 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (IV) и его оксима(V) по следующей схеме:



Кватерциклический нафто[1,2-g]индол синтезирован из невыделяемого из реакционной смеси оксима(V) по реакции его циклизации с ацетиленом в присутствии едкого кали.

Состав и строение всех промежуточных и конечного продуктов изучались и подтверждены различными классическими (элементный и функциональный анализ) и спектрометрическими методами: УФ-(СФ-26), ИК (Specord), ^1H ПМР (Varian XL-400) и масс-спектрометрией (Varian MAT-311 A). Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ (Silufol 256, элюент бензол).

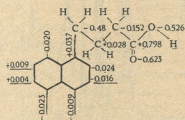


Рис.1. Молекулярная диаграмма γ -(нафтил-1) масляной кислоты

γ -Оксо-(нафтил-1)масляная кислота, 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен и нафто[1,2-g]индол изучены также с использованием ЭВМ полуэмпирическим методом AM1.

Для теоретического обоснования направления реакции циклизации γ -(нафтил-1)масляной кислоты был осуществлен квантово-механический расчет электронных плотностей и порядка связей полуэмпирическим методом MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) [3]. Как видно на молекулярной диаграмме кислоты (III), представленной на рис.1, максимальный отрицательный заряд сосредоточен на C_2 ($q = -0,024$) и, соответственно, максимальный положительный заряд ($q = +0,789$) - на атоме углерода карбоксильной группы. Таким образом, подтверждается направление внутримолекулярной циклизации(III), по механизму S_{E} , в результате которой образуется (IV).

В спектре ^1H ПМР (рис. 2) соединения (VI) четко выделяется сигнал 1-Н протона, что полностью соответствует сигналу вторичной аминогруппы индола и бензиндола [4, 5]. Сигнал пиррольного фрагмента нафтоиндола (VI) сдвинут в область сильного поля, причем протон 2-Н проявляется в виде дублета в областях: 7,51 м. д. (константа спин-спинового взаимодействия $J = 2,50$ Гц) и 6,66 м. д. (константа спин-спинового взаимодействия $J = 1,40$ Гц). В спектре нафто[1,2-g]индола (VI), по сравнению с ранее синтезированным изомером [6] наблюдается более слабое взаимодействие двух сигналов пара-протонов ($J = 1,3$ Гц), что указывает на удаленность NH группы от нафталинового ядра. Сигналы ароматических водородов проявляются в характерной для них области 7-9 м. д. Таким образом, значения химических сдвигов и спин-спинового взаимодействия соответствуют предложенной структуре (VI).

В УФ спектрах наблюдается поглощение при λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 219 (4,440), 226 (4,406), 239 (4,272), 277 (4,520), 280 (4,572).

ИК спектры поглощения кетона(IV), оксима(V) и целевого нафтоиндола(VI) приведены на рис.3. (IV) содержит характеристические полосы поглощения (1640 и 1170 см^{-1}) для группы $\text{C}=\text{O}$ (рис. 3а), (V) содержит широкую интенсивную полосу поглощения при 1680 см^{-1} (рис. 3б), ха-

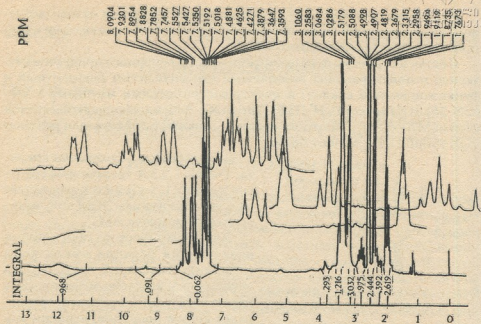


Рис. 2. Спектр H^1 ПМР нафто[1,2-г]индола

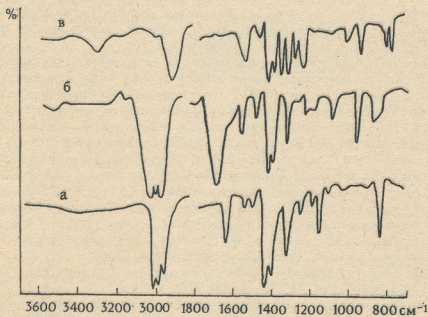



Рис. 3. ИК спектры: а - 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (IV); б - оксима (V); в - нафто[1, 2-г]индола (VI)



актерную для группы =N-OH. Кроме того, спектр содержит полосу поглощения при 960 см^{-1} , характерную для C-N. В ИК спектре (VI) имеется поглощение (рис. 3в) при 3350 см^{-1} , характерное для циклических вторичных аминов.

Для масс-спектров даны значения соотношений m/z , а в скобках относительная интенсивность в % по отношению к максимальному пику: 217 (100), 216 (30), 189 (46), 190 (19).

Таким образом, полученные спектральные характеристики однозначно подтверждают структуру синтезированного нафто[1,2-g]индола.

Экспериментальная часть

(II) γ -Оксо- γ -(нафтил-1)масляная кислота образуется вместе со своим изомером и после фильтрации остается в фильтрате, из которого выделяется в виде осадка при разбавлении его водой. Для очистки (II) осадок растворяют в минимальном количестве бензола, из которого его вытесняют осторожным добавлением *n*-гептана.

Выход (II) 11%. Тпл. = $126-130^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ, %: эксп. C=73,62, H=5,19; расч. C=73,68, H=5,12, O=21,05. ИК спектр, см^{-1} : (C=O) 1690, 1210; (COOH) 1255, 1710, 2765. H^1 ПМР спектр (ДМСО, D_6) мд: 2,66 (3H, m), 7,61-8,69 (8, 9, 10, 11 H, m), 10,53 m. d. (OH).

(III) γ -Оксо- γ -(Нафтил-1)масляная кислота. В 500 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 0,02 М (II), 6,6 г КОН, 3,8 мл (0,07 М) гидразингидрата и 28,5 мл глицерина. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч. Из смеси отгоняют воду и непрореагировавший гидразингидрат (130°C). Осадок в колбе растворяют в воде; полученный раствор подкисляют конц. HCl и отфильтровывают. Полученные кристаллы - светложелтого цвета.

Выход (II) 85%. Тпл. = $118-129^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ, %: эксп. C=73,85, H=5,21; расч. C=73,68, H=5,32, O=21,00. ИК спектр, см^{-1} : 1260, 1720, 2650, 2740 (COOH); H^1 ПМР спектр (ДМСО, D_6), мд: 1,90 (3H, m), 2,20 (4H, m), 2,77 (11 H, m), 3,25-3,35 (3H, m), 7,39 (7H, $J_{6,7}=872\text{ Гц}$), 7,40 (6H, $J_{6,7}=8,2\text{ Гц}$), 7,70 (12H, s), 7,40-7,80 (8, 9, 10, 11 H, m).

(IV) 1-Оксо-1, 2, 3, 4, -тетрагидрофенантрен. В 500 мл колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 4 г (III) и 17 мл абсолютного бензола. Суспензию охлаждают до 0°C и при энергичном перемешивании добавляют небольшими порциями 4 г PCl_5 . Полученную смесь при 10°C нагревают в течение 1 ч, а затем 15 мин при $50-70^{\circ}\text{C}$. Смесь охлаждают до -5°C , быстро добавляют в нее смесь SnCl_4 в абсолютном бензоле и реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 15 мин. Полученную массу переливают в стакан со льдом. К образовавшемуся желтому осадку добавляют HCl и эфир до его полного растворения. Бензольный слой отделяют и сушат над Na_2SO_4 , перегоняют в вакууме и осадок перекристаллизовывают из метилового спирта.

Выход (IV) 15,7%. Элементный анализ, %: эксп. C=87,64, H=4,03; расч. C=87,50, H=4,17, O=8,33. ИК спектр, см^{-1} : 1680, 965 (C=O), H^1 ПМР



სპექტრ (DMSO, D₆), მდ: 1,91(2H, m), 2,20 (1H, m), 2,80 (3H, m), 7,39 (6H, J_{6,7}=8,2 Гц), 7,39-7,85 (9, 10, 11, 12H, m).

(V) Оксим 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 1М (IV) и 87г хлорида гидроксилamina в 150 мл воды или диоксиана. Температура смеси при интенсивном перемешивании и доавлении раствора 67 г соды в 250 мл воды не должна превышать 45^oС. Полученную массу перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. После удаления верхнего слоя маслянистую жидкость дважды промывают водой.

Выход (V) 05 г (53%). Элементный анализ, % : эксп. С=81,5, Н=4,74, N=6,51; расч. С=80,76, Н=4,81, N=6,74, O=7,69. ИК спектр, см⁻¹: 1680, 930 (=N-OH).

(VI) Нафто[1,2-g]индол. 2,7 г (V) и 0,6 г КОН загружают в трехгор- лую колбу, растворяют в 200 мл диметилсульфоксида и нагревают при 50-60^oС. В нагретую смесь при интенсивном перемешивании барботи- руют ацетилен до исчезновения на хроматограмме пятна исходного (V). Затем подачу ацетилена прекращают и смесь нагревают до 130-140^oС. Реакционную массу при этой температуре выдерживают 8 ч, охлаждают и выливают в 500 мл воды. При этом выпадает мелкодисперсный крист- аллический осадок (VI), который фильтруют, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход (VI) 30%. Тпл.=121-125^oС. ИК спектр, см⁻¹: 3415 (N-H); УФ спектр, λ_{max}, нм (lgε): 219 (4,440), 226 (4,406), 239 (4,272), 277 (4,520), 280 (4,572); Н¹ ПМР спектр (DMSO, D₆), мд 12,01 (1H, N-H), 7,51 (1H, 2H, J_{1,2}=2,50, J_{2,3}=2,70), 7,86 (1H, 4H, J_{6,7}=8,60), 8,40 (1H, 5H), 8,643 (1H, 6H, J_{6,7}=8,30), 7,92 (1H, 7H), 7,98(1H, 8H, J_{8,9}=7,30), 7,57(1H, 9H, J_{9,10}=1,40 Гц, J_{9,11}=1,1Гц), 7,66 (1H, m, 10 H), 8,79 (1H, 11H).

Грузинский технический университет

Поступило 27.07.2000

თ. რაზმაძე, ი. ლეგვანი, ა. შუბითიძე, ჯ. კერესელიძე, ბ. ბუიანოვი, ბ. შირაძე

ნაფთო[1,2-გ]ინდოლის სინთეზი

რ ე ზ ი უ მ ე

1-ოქსო-1,2,3,4-ტეტრაჰიდროფენანთრენი (IV) მიღებულია γ-(ნაფ- თილ-1)ერბოლმევისანგან (III) ციკლოპაციით PCl₄, SnCl₄ თანაობისას. ციკლუ- რი კეტონი ჰიდრაზინჰიდრატიან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის ოქსიმს (V), რომლის ციკლოპაციით КОН არემი აცეტილენის ჰარბი რაოდენობისას წარ- მოიქმნება ნაფთო[1,2-გ]ინდოლი (VI).

ნაერთის (VI) შედგენილობა და აღნაგობა შესწავლილია და დადასტურე- ბულია ელემენტური ანალიზის, ქრომატოგრაფიული (სვეტური, თფქ), სპექ- ტროფოტომეტრული (უი, იწ, H ბმრ, მას-სპექტრომეტრული) მეთოდებით.

SYNTHESIS OF NAPHTHO[1,2-g] INDOLE

Summary

The 1-oxo-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene has been synthesized by cyclization of γ -naphthylbutyric acid (III) in the presence of PCl_5 and $SnCl_4$. The reaction of the cyclic ketone with hydrazine hydrate gives corresponding oxime (V) which in the presence of KOH and with the excess of the bubbling acetylene (50-60⁰C, then 130-140⁰C) gives naphtho[1,2-g] indoles (VI).

The structure and composition of (VI) has been studied and confirmed by the method of elemental analysis, chromatographic (TLC, column) and spectrophotometric (UV, IR, H^1 -NMR and mass spectrometry) methods.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Чаганова Н. Т., Буянов В. Н., Еришова Ю. А., Левина И. И., Сафонова Т. С., Суворов Н. Н. Хим.-фарм. Ж., 1991, №2, с. 41-43.
2. Kwang-Ven, Zee-Cheng, Cheng C. C. J. Med. Chem., 1969, v. 12, N1, p. 157-161.
3. Viniham R. C., Dewar M. J. S., J. American. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1302-1305.
4. Hirmath S. P., Hosman R. S. Heterocyclic Chem., 1973, v. 15, p. 277-279.
5. Буянов В.Н., Мирзаметова Р. М., Третьякова Л. Г., Суворов Н. Н. Химия гетероцикл. соед., 1978, №8, с. 1061-1064.
6. Чиракадзе О. Г., Гургенидзе С. Ф., Буянов В. Н., Чиракадзе Г. Г., Суворов Н. Н. Georgian Eng. News, 1997, №2, с. 39-41.

UDC 547.668.811

P. BAIDOSHVILI, K. TALAKHADZE, E. ELIZBARASHVILI,
G. CHIRAKADZE

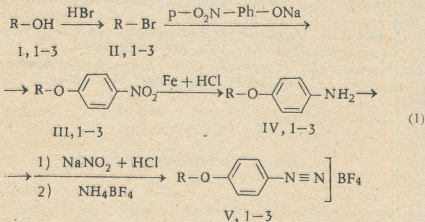
**AZO COUPLING IN NON-AQUA MEDIA.
DIAZO COMPONENTS WITH PHASE TRANSFER CATALYST
PROPERTY**

The coupling reaction of diazo salt with activated aromatic compounds in aqua solutions is one of the most widely studied reactions of organic chemistry. Reports of azo coupling in nonpolar media are rare [1-3].

In previous paper [4] the synthesis of the new azo dyes was described in the presence of phase transfer catalysts (PTC) on the base of low active azo components, which are unable to couple in the classical conditions in aqua or polar media.

The present paper describes an investigation of azo coupling in non-polar media without PTC between azo components with different activity and diazo components, which include the nature of PTC.

To increase the solubility of tetrafluoroborates in chloroform a high lyophilic alkoxy group was attached to aromatic ring of diazonium cation according to the following scheme 1.



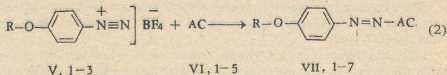
where 1: C₁₃H₂₇-
2: C₁₁H₂₃-
3: C₉H₁₉-

The synthesis of the end products (V.1-3) includes the bromination of alcohols (I.1-3), alkylation of sodium p-nitrophenolate (III.1-3), reduction of the nitro group, diazotization of the obtained amines (IV.1-3) and anion exchange between diazonium chlorides and ammonium tetrafluoroborate.



The obtained diazonium tetrafluoroborates: 4-tridecyloxy-(V.1), 4-undecyloxy-(V.2) and 4-nonyloxybenzene (V.3) diazonium tetrafluoroborates are characterized by good thermal stability and solubility in polar (water, nitrobenzene, DMFA) solvents as well as in solvents of low polarity (chloroform).

The azo coupling reaction was carried out in the aqua, DMFA and chloroform without application of PTC according to scheme 2.



- where AC:
- 1- 2-naphtol
 - 2- 1-aminonaphtalene
 - 3- phenol
 - 4- 1-bromo-2-naphtol
 - 5- 1-bromo-2-ethoxynaphtol
 - 6- chrysene
 - 7- naphto[1,2-g]indole

The azo coupling reaction in the classical conditions (water, DMFA) proceeds with good yields only with active azo components (VI.1-4) (table 1-3).

Table

Condition of Azo Coupling Reaction and Some Physical Properties of the Dyes (VII.1 - 15)

No.	Dyes No. (DC → AC)	Solvent	T, h	Yield, %	$\lambda_{\text{max}}/\epsilon^a$ nm	R_f^b
1	1 (V1→V11)	H ₂ O	2,5	87	470/2928	0,518
2	2 (V2→V11)	H ₂ O	2,5	80	470/14029	0,480
3	3 (V3→V11)	H ₂ O	2,5	80	470/8784	0,455
4	4 (V1→V14)	DMFA	72	-	-	-
5	5 (V1→V16)	DMFA	72	-	-	-
6	6 (V1→V17)	DMFA	72	-	-	-
7	1 (V1→V11)	CHCl ₃	2,5	80	470/2928	0,518
8	7 (V1→V12)	CHCl ₃	2,5	75	440/5600	0,198
9	8 (V1→V13)	CHCl ₃	2,5	65	510/6300	0,837
10	9 (V1→V14)	CHCl ₃	2,5	55	470/7900	0,780
11	10 (V1→V15)	CHCl ₃	2,5	45	480/8010	0,6
12	11 (V1→V16)	CHCl ₃	2,5	35	500/6400	0,744
13	12 (V1→V17)	CHCl ₃	2,5	30	500/3500	0,200
14	13 (V2→V14)	CHCl ₃	2,5	57	470/8120	0,790
15	14 (V2→V16)	CHCl ₃	2,5	35	500/4560	0,780
16	15 (V3→V16)	CHCl ₃	2,5	30	500/3425	0,725

a: solvent-chloroform

b: eluent-hexane: ether=9:1

AC azocomponent

DC Diazo component



All attempts to carry out the azo coupling reaction successfully with low active azo compounds (VI.5-7) failed (table 4-6) because the weak electrophility of the diazonium cation is decreased by solvation effect of the high polar solvent.

Attachment of the long alkoxy group to the diazonium cation increases its solubility in chloroform. Such diazo cation does not undergo solvation in chloroform and preserves its electrophility.

The azo coupling reaction in chloroform media with highly active azo components (VI.1-4) forms dyes with good yield as in the classical conditions (table 7-10).

Of great interest is the azo coupling reaction with low active azo components (VI.5-7). The electrophility of the diazonium cation, transferred into the non-polar organic media is sufficient to run the azo coupling reaction successfully. The resulting azo dyes are formed with yields up to 30-57% (table 11-16).

All the obtained azo dyes are characterized by brightest orange and red colours (sharp absorption band in the visible spectra at 440-500 nm, fig.).

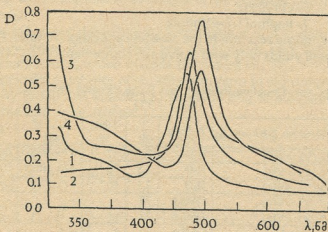


Fig. Electronic spectrum of the dyes: VII.8 (1), VII.9 (2), VII.10 (3), VII.11 (4)

All intermediates and dyes are investigated by spectrometrical (IR, UV, H^1 NMR) methods and elemental analysis. The reaction path-way is monitored by TLC. Dyes were purified by column chromatography on the silica gel L 100/250, eluent hexane: ether=18:1.

The attachment of high lypophylic alkoxy group to the diazonium cation enables one to carry out the azo coupling reaction in the chloroform media and to use such low active azo components to which azo coupling reaction is not going on or proceeds with the lowest yield.

ბ. ბაიდოშვილი, კ. ტალახაძე, ე. ელიზბარაშვილი, ბ. შირაკაძე

**აზოზეთილის რეაქცია უწყლო არეში. ფაზათშორისი
კატალიზატორის თვისების მქონე დიაზოკომპონენტები**

რეზიუმე

სინთეზირებულია დიაზოკომპონენტები, რომელთაც აქვთ ფაზათშორისი კატალიზატორის ბუნება. მათი შეუღლებით სუსტი აქტიურობის აზოკომპონენტებთან ქლოროფორმის არეში მიღებულია ახალი აზოსაღებები.

П. О. БАИДОШВИЛИ, К. ДЖ. ТАЛАХАДЗЕ,
Э. Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

**АЗОСОЧЕТАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ.
ДИАЗОКОМПОНЕНТЫ СО СВОЙСТВАМИ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗАТОРА**

Резюме

В растворах хлороформа получены новые азокрасители из синтезированных, характеризующихся свойствами межфазного катализатора диазокомпонент и слабых азоконпонент, которые не реагируют в реакциях классического азосочетания.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Juri N.P., Bartch R.A. J. Org. Chem.*, 1979, 44, 1, 143-145.
2. *Juri N.P., Bartch R.A. J. Org. Chem.*, 1980, 45, 2028-2031.
3. *Swain C.G., Gogers R.J. J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4, 799-780.
4. *ჭირაკაძე გ.გ., ელიზბარაშვილი ე.ნ., ბაიდოშვილი П.О* ЖорХ, 2000, 36, 11, 1691-1694.



UDC 541, 64:547, 1'128

N. PIRTCKHELIANI, S. MELADZE, E. CHACHUA, O. MUKBANIANI

HYDROSILYLATION REACTION OF METHYLHYDRIDESILOXANE TO ACRYLIC ACID

In literature there is much information about hydrosilylation of acrylic [1]. The reaction of hydride addition of triethylsilane to acrylic acid in the presence of Spier catalyst has been investigated by A.D. Petrov and it was shown that the reaction proceeds in "1-4" position, with the formation of intermediate product. By rearrangement of this product trimethylsilylated ether of propionic acid with 56% yield was received. The same author showed that the hydrosilylation of acrylic methyl ether with triethylsilane proceeds in "1-4" position to form unsaturated silylated methyl ether [1].

The reaction of hydride addition of α,ω -dihydridedimethylsiloxanes with acrylic and methacroleic acid has been investigated in the presence of platinum chlorohydric acid and it was shown that hydrosilylation for the unsaturated C=C bond proceeds according to the Farmer rule with production of corresponding dicarbon acids [2,3].

It was shown [4], that the reaction of hydrosilylation of acrylic and methacroleic acid with 1,4-bis (dimethylsilyl) benzene in the presence of hydroquinone and Spier catalyst or platinum on the carbon proceeds mainly by dehydrocondensation to form corresponding acyloxysilanes. The hydroquinone was used to prevent the reactions of polymerization.

By the authors [5] the reaction of hydrosilylation of methylhydrogensiloxanes to unsaturated vinyl derivatives (alkenes, acrylic acid, acrylic ethers) in the presence of Spier catalyst has been investigated and methylsiloxane oligomers with side carboxyl groups have been obtained.

It is also known, that the reaction of catalytic dehydrocondensation between $\equiv\text{Si-H}$ containing compounds and hydroxyl containing organic compounds proceeds with the isolation of hydrogen [6].

As it is seen from the literary review the reactions of hydride addition of oligomer type organohydrdesiloxane to acrylic and metacroleic acid proceed in a different direction and disagree with each other.

The present paper deals with the synthesis and studies of the properties of comb-type organosiloxanes containing carboxyl groups in the side chain.

To synthesize organosiloxanes and with carboxyl groups in the side chain the reaction of hydride addition of α,ω -bis (trimethylsiloxy) methylhydrdesiloxanes ($n \approx 35$) to acrylic acid with 1:35 and 1:17,5 ratio of initial compounds, in the presence of platinum chlorohydric acid or Pt/C as a catalyst has been investigated.

The reaction of hydrosilylation was investigated without solvent in the presence of catalysts at 70°C. It was shown that besides hydrosilylation the reaction of dehydrocondensation takes place. It was shown that at low stages of hydrogen conversion ~10+20% the reaction proceeds with the formation

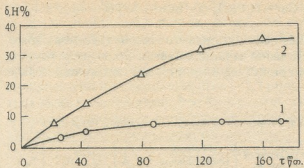
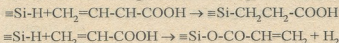


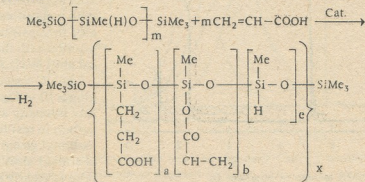
Fig. 1. Hydrogen conversion in the reaction of dehydrocondensation of methylhydridesiloxane with acrylic acid at 60°C. Curve 1 corresponds to catalyst Pt/C, curve 2 - H₂PtCl₆

tion of active ≡Si-H groups in the reaction mixture it was established, that the depth of hydrosilylation is about 50%. The yield of the soluble part of oligomers is about 57%. This indicates that hydrosilylation which proceeding according to the Farmer rule, runs concurrently with the reaction of dehydrocondensation and in the case of platinum chlorohydric acid the hydrogen conversion is about ~30%, Figure 1, (curve 1).

To synthesize well soluble systems in organic solvents the same reaction was studied in the presence of platinum on the carbon (5%) in toluene solution, but it was shown that the reaction of dehydrocondensation proceeds actually with less activity 9-10%, Figure 1 (curve 2), but in this case three dimensional systems are also obtained. Hydrosilylation in this condition proceeds about 54%. So in both cases the reaction proceeds by two concurrent ways, to form various linked oligomers, according to the following scheme:



With an increase of dilution of reaction solution the hydrosilylation and dehydrocondensation reaction rates decrease, but the soluble part of reaction products increases. In general, the reaction proceeds according to the following scheme:



of three dimensional systems. In this case the depth of the hydrosilylation reaction is about 54% in the soluble part of oligomers. To prevent the gelation process, studies were conducted in the medium of dilute solution of absolute toluene.

During the reaction in solution, it was established that at ~35% conversions of hydrogen the gelation processes take place. By the determina-

where; $m \approx 35$; $(a+b+c)x = m$. Cat - H_2PtCl_6 (I - ratio 1:35) (I¹ - ratio 1:17,5) Pt/C (I² - ratio 1:35).

The soluble part of synthesized oligomers are viscous colorless transparent products well soluble in usual organic solvents. Some properties and yields of synthesized random branching oligomers are represented in Table 1.

Table 1
Some Physical - Chemical Properties of Random Branching Oligomers

No Oligomer	Yield, %	Ratio	η_{sp}^*	Conver of H_2 , %	Depth of Hydrosilylation, %	d_1 , Å	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	T_g , °C
I	57	1:35	0,08	30	50	8,85	7,2	-67
II	49	1:17,5	0,06	23	49	-	-	-
II	66	1:0,08	10	54	8,23	-	-70	-
III	13	-	0,07	-	-	8,92	60,8	-23

*In 1% solution of toluene at 25°C.

It must be noted that after a time in the soluble part of oligomers the spontaneous formation of three-dimensional systems catalyzed with the catalyst, present in the reaction system takes place. The soluble part from oligomer I was isolated and product III with ~13% yield was obtained.

For product III ¹H NMR investigation was carried out. As it is seen from Figure 2 one can observe the triplet signal, with the chemical shift $\delta \approx 1,25$ ppm characteristic for hydrogen protons in $\equiv Si-CH_2$ -group. One can also see the triplet signal for hydrogen protons in $-CH_2-O$ -group with the chemical shift $\delta \approx 2,5$ ppm and singlet signals with the chemical shift $\delta \approx 0,1$ and $\delta \approx 0,3$ ppm characteristic for methyl protons in $-SiMe_3$ and $\equiv Si-Me$ groups accordingly. In the spectra one can see insignificant complicated multiplet characteristic for vinyl groups with the chemical shift $\delta \approx 5,80 \div 6,1$ ppm, which indicates that the reaction proceeds partially by dehydrocondensation. There is a

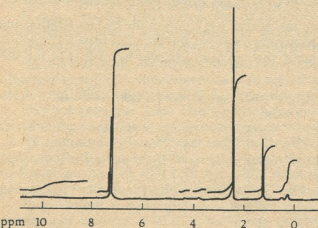
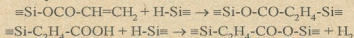


Fig.2. ¹H NMR spectra of oligomer III

low intensity siglet signal with $\delta \approx 4,2$ ppm., characteristic for the unreacted $\equiv Si-H$ bond. One can also see the characteristic signal with insignificant intensity for residuary acid protons with the chemical shift $\delta \approx 10,2$ ppm.

In ¹³C spectra of oligomer III in Figure 3 the low intensity signal for carbon in residuary acid carbonyl group with the chemical shift $\delta \approx 179,3$ ppm is clearly seen; the

signal with the chemical shift $\delta \approx 7,5$ ppm in $\equiv\text{Si-Me}$ group, the signal with the chemical shift $\delta \approx 6,9$ ppm in $-\text{SiMe}_3$, the signal with the chemical shift $\delta \approx 27,5$ ppm characteristic for carbon in methylene group in $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ fragment are also observed. The reaction in the other direction has been studied. This is confirmed by the presence in the spectrum of the low intensity signal with the chemical shift $\delta \approx 171,7$ ppm, characteristic for the carbon atom of the carboxyl group free from proton. The formation of cross-linked or random branching systems may be explained by intermolecular hydrosilylation and dehydrocondensation reactions:



In the IR spectra of oligomers one can see the absorption bands characteristic for $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ and $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ bonds at 1020 and 1080 cm^{-1} . In the IR spectra one can see the absorption bands for unreacted $\equiv\text{Si-H}$ bands and intensive signal for carbonyl etheral groups and signals with low intensity for double bonds at 2165, 1720 and 1640 cm^{-1} accordingly.

It should be denoted, that in IR spectra there are no absorption bands characteristic for associated and nonassociated hydroxyl groups. From this it is evident that the hydroxyl group takes part in dehydrocondensation reaction which proceeds in two concurrent ways, with the intermolecular condensation as stated above, which leads to the formation of three dimensional or cross-linked systems, and with the intramolecular cyclization.

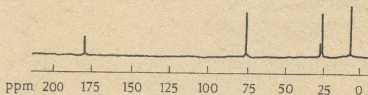


Fig.3. ^{13}C NMR spectra of oligomer III

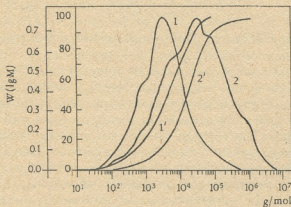


Fig.4. Gel permeation chromatographic curve of oligomers. Curve 1 corresponds to oligomer I and 2 corresponds to oligomer III

But on the another hand, if the reaction proceeds through dehydrocondensation, in this case resonance signals for unsaturated vinyl fragments in the range of 5,0+6,0 ppm in the synthesized oligomers must be observed. But in the spectra in Figure 2 and 3 such resonance signals are insignificant, which shows that the fragment =Si-O-CO-CH=CH_2 might participate in intra- and intermolecular hydride additions.

The wide angle roentgenographic investigation showed, that oligomers were one-phase amorphous systems with $d_1 \approx 8,23-8,85 \text{ \AA}$ interchain distances. After cross-linking processes in product III the interchain distances change slightly. By gel-permeation chromatographic analysis of the soluble part of oligomer I, (Figure 4) it was shown, that the weighted-average molecular masses of oligomers I and III are higher. The wighted average molecular masses for oligomer I are equal to $M_w \approx 7,2 \times 10^3$ and polydispersity is $p \approx 9,4$. For randomly branched oligomer III - $M_w \approx 60,8 \times 10^3$ and polydispersity is equal to $p \approx 35$. The molecular weight distribution of oligomer I is of bimodal nature and oligomer III is of polymodal nature. This indicates that the reactions of hydrosilylation of methylhydridesiloxane with acrylic acid also proceed according to the dehydrocondensation scheme, mainly by intermolecular and intramolecular way with formation of randomly branched as well as cross-linked systems, that is at variance with hitherto reported considerations [1-3,5].

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University
Sukhumi University Branch of TSU

Presented 25.05.2001

Н. А. ПИРЦХЕЛИАНИ, С. М. МЕЛАДЗЕ, Е. И. ЧАЧУА,
О. В. МУКБАНИАНИ

РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Р е з ю м е

Исследованы реакции гидросилилирования α, ω -бис (триметилсилокси)метилгидридсилоксанов с акриловой кислотой при (1:35 или 1:17,5) соотношениях исходных компонентов в присутствии платинохлористоводородной кислоты или платины на углероде. Установлено, что в присутствии указанных катализаторов помимо реакции гидросилилирования протекают конкурирующие реакции дегидроконденсации с образованием разноразмерных олигомеров. На высоких уровнях превращения протекают межмолекулярные и внутримолекулярные реакции гидросилилирования и дегидроконденсации, что приводит к структурированию олигомеров. Синтезированные олигомеры исследованы ИК, ^1H и ^{13}C ПМР спектральными, широкоугловыми рентгенографическими и гель проникающими хроматографическими методами.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები
აკრილის მჟავასთან

რეზიუმე

შესწავლილია α,ω-ბის (ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის მჟავასთან კომპონენტების 1:17.5 თანაფარდობით პლატინაქლორწყალბადმეჯავას ანPt/C კატალიზატორების თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშნული კატალიზატორების თანაობისას ჰიდროსილილირების რეაქციებთან ერთად მიმდინარეობს კონკურირებადი დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები სხვადასხვაგვარიანი ოლიგომერების წარმოქმნით. გარდაქმნის მაღალ სტადიებზე მიმდინარეობს მონოკულაათმორისი და შიგამოლეკულური ჰიდროსილილირებისა და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები, რაც იწვევს ოლიგომერების სტრუქტურირებას. სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია იწ, ¹H და ¹³C ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული, ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული და გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Petrov A.D., Sadikh-Zade S.I., Filatova E.I* Zhurn. Obshch. Khim., 1959, v. 29, №8, 2936-2939.
2. *Andrianov K.A., Abkhazova I.I., Khananashvili L.M., Bagratishvili G.D.* Zhurn. Obshch. Khim., 1973, v.43, №7, pp. 1505-1507.
3. *Andrianov K.A., Abkhazova I.I., Khananashvili L.M., Bagratishvili G.D., Doksopulo T.P., Chagelishvili V.A* Zhurn. Obshch. Khim., 1973, v.41, №1, pp.606-609.
4. *Gverdciteli I.M., Doksopulo T.P., Chikovani E.I* Zhurn. Obshch. Khim., 1975, v.47, №7, pp. 352-355.
5. *Nitzsche S.* Angew. Chem., 1960, v. 72, №3, p.112.
6. *Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V., Inaridze I.A., Porchkhidze G.P., Koberidze Kh.E.* Eur. Polymeric J., 1998, v.34, №3/4, pp. 51-584.



УДК 66092/095

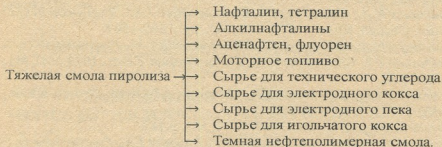
М. К. ГАДЖИЕВ-ШЕНГЕЛИЯ, Р. В. КЕРЕСЕЛИДЗЕ,
Г. Х. АРЕШИДЗЕ, З. С. АМИРИДЗЕ, С. Д. ШЕНГЕЛИЯ

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА ТОВАРНОЙ НЕФТЕСМЕСИ САМГОРИ (ГРУЗИЯ)

В связи с достаточно большими масштабами выработки жидких продуктов пиролиза из углеводородных газов и низкооктановых бензиновых фракций, а также других нефтепродуктов, создаются благоприятные предпосылки для получения нафталина, аценафтена, дифенила, флуорена, фенантрена, антрацена и их производных из высококипящей фракции смолы жидких продуктов пиролиза (температура кипения 200-360°C) для нефтехимического и основного органического синтеза, для получения темной нефтеполимерной смолы и т. д.

Исследования в этой области интенсивно проводятся в республиках СНГ, в США, Японии, Германии, Венгрии и других странах [1].

Направления переработки тяжелой смолы пиролиза приведены ниже [2]:



Большинство из приведенных направлений реализованы в промышленности.

Из тяжелой смолы пиролиза выделяют нафталиновую, алкилнафталиновую, аценафтенную, флуореновую и антрацен-фенантреновую фракции.

Синтезы, осуществляемые на основе полициклических ароматических углеводородов фракций тяжелой смолы пиролиза, представлены в табл. 1.

Полициклические ароматические углеводороды в Грузии не производятся. Исследования по их получению на базе продуктов переработки прямогонной бензиновой фракции грузинских нефтей создают реальную основу для организации в республике перспективных малотоннажных производств отечественных химических реактивов, особо чистых ве-

ществ, полимеров, пластмасс, лекарственных препаратов, пестицидов, красителей, битумов и битумных композиций и других ценных продуктов, способствующих избавлению от импорта указанных дефицитных для Грузии реактивов, материалов и готовых изделий.

Таблица 1

Синтезы на основе тяжелой смолы пиролиза [2]

Сырье	Продукт	Область применения
Нафталиновая фракция (215-235 ⁰ С)	Нафталин	Синтез фталевого ангидрида, тетралина, декалина, пластифицирующих добавок к бетону
Алкилнафталиновая фракция (230-270 ⁰ С)	Гидроочищенная алкилнафталиновая фракция, диметилнафталин	Сырье для производства технического углерода, поглотительного масла и нафталина. Синтез 2,6-дикарбоновой кислоты
Дифенильная фракция (230-250 ⁰ С)	Дифенил	Производство высокотемпературного теплоносителя, негорючего трансформаторного масла, красителей
Аценафтенная фракция (240-280 ⁰ С)	Аценафтен	Синтез аценафтенхинона, нитроаценафтена, аценафтилена, производство красителей, пластмасс, ионообменных смол, компонента авиационного топлива
Флуореновая фракция (280-320 ⁰ С)	Флуорен	Получение лаков, клеев, лекарственных препаратов, пластмасс, заменителей канифоли, компонента авиационного топлива, винилфлуорена
Фенантреновая фракция (320-360 ⁰ С)	Фенантрен	Получение канифоли, пластмасс, каучуков
Антраценовая фракция (320-360 ⁰ С)	Антрацен	Синтез антрахинона, производных антрахинона, красителей
Фракция 280-345 ⁰ С	Алкилдамантаны	Производство термостабильных тугоплавких полимеров, полимерных смол, смазок, противовирусных препаратов, фунгицидов
Фракция 200-450 ⁰ С	Гидроочищенная фракция 200-450 ⁰ С	Производство специальных масел, термостойкого теплоносителя, электроизоляционного масла, пластификаторов, связующих эпоксидных и уретановых смол

В предлагаемой работе исследованы свойства и состав тяжелой смолы, полученной из жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина товарной нефтесмеси нефтесборочного пункта Самгори (Восточная Грузия) в этиленовом режиме (температура - 82⁰С, время контакта 0,5 с, количество водяного пара 70% от исходного сырья) [3], а также характеристика и состав кристаллических продуктов, выделенных из узких фракций тяжелой смолы пиролиза (т. кип. 215-350⁰С). Тяжелая смола (т. кип. >190⁰С) являлась остатком после отгонки пироконденсата-фракции до 190⁰С. Тяжелая смола сперва была разогнана под вакуумом на широкую фракцию т. кип. 190-350⁰С. Выход 21% масс. в расчете на суммарную смолу. Она характеризовалась следующими показателями: плотность 1054 г/см³, йодное число 37,3г I₂/100 г.



Таблица 2

Характеристика фракции (темп. кип. 190-350°C) тяжелой смолы пиролиза

Температура кипения фракции, °С	Выход (% масс.)	Состав	
		Соединение	Выход (% масс.)
215-235	28,4	Нафталин	85,1
		1-метилнафталин	10,0
		2-метилнафталин	4,9
235-250	6,5	Нафталин	35,8
		1-метилнафталин	25,5
		2-метилнафталин	27,8
		Дифенил	5,6
250-285	16,0	Аценафтен	5,3
		Нафталин	4,3
		1-метилнафталин	9,0
		2-метилнафталин	13,2
		Дифенил	15,2
285-300	2,7	Аценафтен	24,4
		Флуорен	16,4
		Др. ароматические угл-ды	54,2
		Др. ароматические угл-ды	20,7
300-350	17,8	Др. ароматические угл-ды	25,1
		Аценафтен	5,2
		Флуорен	2,7
		Фенафрен	12,3
		Антрацен	3,6
Остаток и потери	28,6	-	-

Методом газожидкостной хроматографии в указанных фракциях идентифицированы полициклические ароматические углеводороды (% масс.). Условия ГЖХ: хроматограф Цвет-100, ПИД, колонки 3 м x 3 мм, SE-30, программа 10⁰С/мин.

Из фракции 215-235⁰С перекристаллизацией из этанола выделены нафталин, т. пл. 79⁰С. Содержание нафталина по данным ГЖХ-98 %.

Из фракции 235-250⁰С путем дробной перекристаллизации из этанола выделены чистый нафталин и 2-метилнафталин с т. пл. 33,2⁰С. По данным ГЖХ - 96% основного вещества.

В зависимости от требований рынка, переработка остаточной фракции тяжелой смолы (после выделения нафталина, 1- и 2-метилнафталинов) может быть направлена на производство битума или битумных композиций [4].

Пековая фракция смолы с т. кип. >350⁰С имеет температуру размягчения 120-130⁰С и практически не содержит примесей золы, что весьма ценно, так как позволяет применить ее в качестве сырья для производства углеродистых материалов.

სამგორის სასაქონლო ნავთობნარკვის პირდაპირნახადი
ბენზინის პიროლიზის მძიმე ფისის პოლიციკლური პრომატული
ნახშირწყალბადები

რეზიუმე

შესწავლილია სამგორის ნავთობშემკრები პუნქტის სასაქონლო ნავთობის პირდაპირნახადი ბენზინის პიროლიზის მძიმე ფისის პოლიციკლური პრომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა ვიწრო ფრაქციებში. გამოყოფილია რამდენიმე ინდივიდუალური პოლიციკლური ნახშირწყალბადი სუფთა სახით.

M. GADJIEV-SHENGELIA, R. KERESOLIDZE, G. ARESHIDZE,
A. AMIRIDZE, S. SHENGELIA

**POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS OF HEAVY
RESIN OBTAINED BY PYROLYSIS OF SAMGORI (GEORGIA)
COMMERCIAL OIL-MIXTURE STRAIGHT-RUN PETROL**

Summary

The content of polycyclic aromatic hydrocarbons of heavy resin obtained by pyrolysis of Samgori (Georgia) commercial oil-mixture straight-run petrol is studied in close-cut fractions. Several individual polycyclic aromatic hydrocarbons are isolated.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Беренц А. Д., Валь-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985, стр. 211.
2. Серебряков Б. Р., Масагутов Р. М., Правдин Б. Г. Новые процессы органического синтеза. М.: Химия, 1989, стр. 64-67.
3. Gadjiev-Shengelia M. K., Kereselidze R. M., Areshidze G. Ch., Amiridze Z. S. Georgian Engineering News, 1999, 2, 64-66.
4. Рустамов М. И. Переработка тяжелой смолы пиролиза. Тезисы докладов IV Бакинской международной мамедалиевской нефтехимической конференции, с. 104 (19-22 сентября 2000г.).



П. А. ЯВИЧ, Л. И. ЧУРАДЗЕ, Л. Б. КЕНДЕЛЬМАН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛХИЦИНА В МАЗЯХ

В настоящее время известны две лекарственные формы колхицина – таблетки и ампулированный раствор [1]. Методика количественного определения в них колхицина основана либо на УФ-спектрометрии (иногда в совокупности с тонкослойной хроматографией) [2,3], либо на ВЭЖХ [1].

В связи с разработкой новой лекарственной формы колхицина - мази [4], возникла необходимость создания соответствующей методики анализа. Мазь колхициновая содержит 0,25; 0,5 или 1% действующего вещества и основу (мазь №1). Наряду с этим разработана мазь (№2), содержащая в среднем 0,05% колхицина, а также ряд растительных масел и экстрактов.

В связи с тем, что на первом этапе анализа проводится экстракция колхицина из мази и отделение его от сопутствующих веществ, изучена стабильность алкалоида в ряде растворителей (табл. 1).

Таблица 1

Стабильность 0,5% раствора колхицина в различных растворителях ($t=20^{\circ}\text{C}$)

Растворитель	Разрушено колхицина (%)						
	Время (час)						
	2,0	4,0	6,0	12,0	24,0	48,0	72,0
Хлороформ	0	0	0	2,2	4,0	8,9	12,2
Этанол 95%	0	0	0	2,9	5,1	18,74	30,2
Вода	0	1,2	3,5	8,3	15,3	29,0	30,1
Кислота соляная 15%-ная	0	2,1	4,3	13,1	27,0	79,7	89,0

Судя по полученным данным, наиболее целесообразно на этой стадии применение хлороформа и этанола 95%.

При смешивании мази №1 с вышеуказанными экстрагентами в необходимом соотношении колхицин полностью переходит в растворитель, но в нем же растворяется и некоторая часть основы, что вызывает необходимость в фильтрации смеси.

Изучение УФ-спектральных характеристик веществ, входящих в основу (парфюмерное масло, глицерин, эмульсионный воск, моноглицерид дистиллированный), показало отсутствие поглощения в области спектра 350 нм, характерного для раствора колхицина в хлороформе, что дает возможность прямого определения колхицина после его извлечения из мази №1.

УФ-спектрофотометрия масел и растительных экстрактов, входящих в состав мази №2, показала значительную величину поглощения в вышеуказанной области, что приводило к завышению содержания колхицина.



Поэтому в данном случае возникла необходимость в предварительном отделении колхицина от сопутствующих веществ. Это было достигнуто путем двухкратного ТС-хроматографирования в системе метанол : хлороформ (1:24) [2,3]. Пластика покрыта слоем окиси алюминия 2-ой степени активности. Детектирование пятен колхицина и сопутствующих веществ осуществлялась путем просмотра в УФ-свете.

Следует отметить, что фармакопейная субстанция колхицина содержит примесь диметилколхицина в количестве до 5%. Судя по УФ-спектральной его характеристике, этот алкалоид обладает максимумом поглощения в той же области, как и колхицин. При неправильном режиме хранения мазей возможна деструкция колхицина. В случае мази №1 при температуре выше 30°С в течение 2-х - 5-ти месяцев на хроматограмме хлороформного экстракта из нее, наряду с пятнами колхицина и увеличенного количества диметилколхицина, проявляется пятно на старте и светящаяся полоса над фронтом хроматограммы.

Изучение УФ-спектральных характеристик образовавшихся веществ после элюирования их с хроматограмм хлороформом показало наличие максимумов поглощения также в области 350 нм. Элюирование пятна диметилколхицина (мазь №1 белого цвета) и дальнейшая его количественная оценка выявили, что ошибка определения колхицина не должна превышать +2% (отн.). В пожелтевшей же мази количество диметилколхицина резко увеличивается и может составить до 20% (отн.) от содержания колхицина. Значительная ошибка, в среднем до 20% (отн.) возможна и за счет образовавшихся в пожелтевшей мази веществ, дающих пятно на старте и светящуюся полосу. В случае мази №1 регламентируется отсутствие желтизны, что позволяет избежать ошибки при количественном определении. Мазь №2 окрашена и при стандартизации введение теста на белизну невозможно. Это также предопределяет необходимость предварительного ТС-хроматографирования препарата при проведении анализа.

Элюирование пятен колхицина со слоя сорбента проводилось различными растворителями. При этом подтвердились данные [2] о преимуществе 15%-го раствора соляной кислоты. Для доказательства отсутствия примесей в пятне колхицина был использован метод трехкратного последовательного элюирования пятна хлороформом с очередной пластинки и столько же кратного ТС-хроматографирования упаренного элюата, а также метод добавок.

Градуировочные графики снимались как для раствора колхицина в хлороформе ($\lambda=350\pm 2\text{нм}$), так и в 15%-ном растворе соляной кислоты ($\lambda=375\pm 2\text{нм}$).

Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в пределах 0,16-4,0% мг, при пределе допустимой чувствительности метода на уровне 0,03-0,04 мг/25 мл растворителя.

Методика анализа

Мазь №1. 0,1 (точная навеска - т.н.) помещается в стаканчик и перемешивается с 25 мл хлороформа. Раствор переносится в мерную колбу



емкостью 50 мл. Стаканчик ополаскивается 2-3 раза 5 мл хлороформа, промывной раствор переносится в ту же мерную колбу, и объем доводится до метки хлороформом. Раствор фильтруется через бумажный фильтр. Первые 10 мл фильтрата отбрасываются. Фильтрат спектрофотометрируется при длине волны $\lambda=350$ нм по отношению к хлороформу.

Расчет содержания колхицина в мази производится по формуле:

$$x = \frac{D_x \cdot 0,00082 \cdot 100}{D_0 \cdot a}, \text{ где}$$

D_x – оптическая плотность исследуемого раствора;

D_0 – оптическая плотность стандартного раствора колхицина в хлороформе, 0,0008 г/50 мл;

a – масса навески (г).

Мазь №2. 10 г (т.н.) мази помещается в стаканчик и сушится в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 50-60 мм рт. ст. и 40-45⁰С в течение 2-х часов. К остатку добавляют 50 мл хлороформа, тщательно перемешивают и фильтруют его через бумажный фильтр в 100 мл колбу. Стаканчик ополаскивается еще 3-4 раза 10 мл хлороформа и количественно все содержимое переносится на тот же фильтр, который затем ополаскивается хлороформом. Полученное извлечение упаривается под вакуумом до объема 5-6 мл и количественно переносится в 10 мл-ый пикнометр. Объем доводится до метки хлороформом, которым промывается отгонная колба.

На стеклянную пластинку 8x18 см, покрытую слоем окиси алюминия (2-ой степени активности) наносится 0,2-0,4 мл (точный объем) этого раствора полосой 5-6 см и шириной 0,4-0,6 см.

Рядом с полосой наносится в точку 0,05 мл 0,5%-ного раствора колхицина-стандарта, и пластинка помещается в хроматографическую камеру. Система хлороформ-метанол (24:1); поднятие слоя растворителя на высоту 17 см. Пластинка сушится на воздухе и повторно помещается в камеру. После 2-кратного хроматографирования и сушки на воздухе пластинка просматривается в УФ-свете, отмечается полоса, соответствующая колхицину. Она соскабливается в стаканчик, и колхицин элюируется порциями по 3-4 раза 15%-ным раствором соляной кислоты. Элюат через бумажный фильтр переносится в 25 мл мерную колбу. Объем доводится до метки и спектрофотометрируется при $\lambda=375$ нм.

Расчет содержания колхицина в мази производится по формуле:

$$x = \frac{V_1 D_x \cdot C_{ст.} \cdot 100}{V_2 \cdot D_0 \cdot a}, \text{ где}$$

x – F, %;

V_1 – объем упаренного хлороформного раствора;

V_2 – объем хлороформного раствора, нанесенного на пластинку;

D_0 – оптическая плотность стандартного раствора;

D_x – оптическая плотность испытуемого раствора;

$C_{\text{ст}}$ – количество колхицина (мг) в стандартном растворе;
 a – масса навески (г).

Достоверность и воспроизводимость анализа определялись методом добавок и метрологической обработкой результатов.

Данные, приведенные в таблицах 2 и 3, подтверждают точность анализа.

Т а б л и ц а 2

Проверка точности анализа методом добавок

Содержание колхицина в мази, %	Добавлено колхицина в % к содержанию в мази	Содержание колхицина, %	Содержание колхицина (в %) в результате анализа	Ошибка анализа (отн. %)
Мазь №1				
0,5	10,0	0,55	0,52	-5,5
0,5	20,0	0,6	0,59	-1,7
0,5	50,0	0,75	0,76	+1,4
0,5	100,0	0,1	1,02	+2,0
0,5	200,0	1,5	1,52	+1,4
Мазь №2				
0,05	20,0	0,06	0,055	-8,9
0,05	50,0	0,075	0,07	-6,7
0,05	100,0	0,1	0,965	-4,0
0,05	200	0,15	0,145	-3,4
0,05				

Т а б л и ц а 3

Метрологическая характеристика методик анализа

f	\bar{x}	S^2	S	P	$t_{p,\alpha}$	Δx	ϵ
Мазь №1							
9	0,518	0,001	0,003	95	2,26	0,071	$\pm 1,3$
Мазь №2							
9	0,051	0,00001	0,001	95	2,26	0,02	$\pm 4,43$

Институт фармакохимии им. И.Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 17.09.2000

პ. იაშვილი, ვ. ჩუბინი, ლ. კენდელიანი

კოლხიციინის რადიონობრივი განსაზღვრა მაღაშობით

რეზიუმე

ახალი სამკურნალო ფორმის – კოლხიციინის მაღაშობის დამუშავებასთან დაკავშირებით ფუძემდებოდა (მარტოოდენ) კოლხიციინის არსებობის შემთხვევისათვის დამუშავებულია ქლოროფორმში მაღაშობის ხსნარის პირდაპირი

(უმუშალო) სპექტროფოტომეტრიკის მეთოდი. ფუძეში აგრეთვე მეთოდები ზეთების არსებობის შემთხვევისათვის დამუშავებულია ქრომატო-სპექტროფოტომეტრული მეთოდიცა. მეთოდიკის უტყუარობა დამტკიცებულია სტატისტიკური დამუშავებით და დანამატების მეთოდით.

P. YAVICH, L. CHURADZE, L. KENDELMAN

THE QUANTITATIVE DEFINITION OF COLCHICINE IN OINTMENT

Summary

A method of quantitative definition of Colchicine in the colchicine ointment has been developed.

If the ointment contains Colchicine and the base, the straight spectrophotometry is used for analysis.

If the ointment also contains plant oils, the chromatophotometric method is used.

The accuracy and reliability of the analysis were confirmed by the method of additions and by the statistical treatment of results of measurings.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Фармакопея США, 1997, с. 420.
2. П.А. Явич, П.З. Беридзе, Л.И. Чурадзе Ч.А. Чихладзе. *Фармация*, 1976, №5, с. 41-44.
3. П.А. Явич. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора фарм. наук. М.: МИМИ, 1986 г.*
4. Ungurmtum colchicini 0,25%; 0,5%; 1%. ВФС Грузии. № 409/909.

შპს 547-577.175.22

მ. ციციანი, ნ. წამროძე, თ. სასონიძე, რ. ზეიანი, ა. დოლიძე

**8-დოდეცინ-1-ოლის და 8,10-დოდეკადიინ-1-ოლის სინთეზის
 შესახებ**

აღმოსავლეთის და ვაშლის ნაყოფჭამიები საქართველოში სასოფლო-სამე-
 ურნეო კულტურების ძირითად მავნებლებს მიეკუთვნებიან. მათი გავრცელების
 ახალი კერების აღმოჩენის საუკეთესო საშუალებაა სპეციფიკური სასქესო ფე-
 რომონის გამოყენება, რომელიც ამავე დროს პირდაპირი ბრძოლის ერთ-ერთი
 მეთოდია.

აღმოსავლეთის და ვაშლის ნაყოფჭამიების ფერომონები წარმოადგენენ
 შესაბამისად Z,8-დოდეცინ-1-ოლის აცეტატს და E,E 8,10-დოდეკადიინ-1-ოლს.
 ორივე ნივთიერება შეიცავს ნახშირბადების ატომების ერთნაირ რიცხვს, რაც
 შესაძლებლობას იძლევა შემუშავებული იქნას მათი სინთეზის ისეთი მეთოდი,
 რომელიც უნივერსალური იქნება ორივე ფერომონის მისაღებად.

ცნობილია ამ ფერომონების სინთეზის რამდენიმე მეთოდი, რაც დაფუძნე-
 ბულია სქემაზე C₅ + C₇. ამ ფრაგმენტების შეერთებისას გამოიყენება გრინიარის
 და ვიტიგის რეაქციები [1].

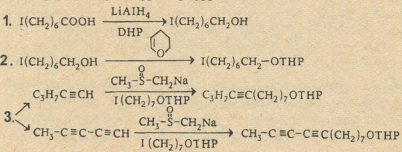
შედარებით მარტივია რუსეთის მცენარეთა დაცვის ქიმიური საშუალებების
 ინსტიტუტის მიერ შემუშავებული ტექნოლოგია, სადაც C₅ და C₇ ფრაგმენტის
 გადაბმა ტარდება თხევად ამიაკში ნატრიუმის ამიდის მეშვეობით [2].

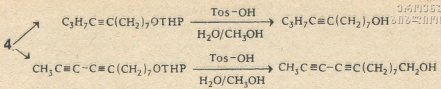
ამ ფრაგმენტების გადაბმის გამარტივების და რეაქციის გამოსავლიანობის
 გაზრდის მიზნით შეირჩა სხვადასხვა პოლარული გამხსნელები.

დადგენილია, რომ როგორც არომატულ ნახშირწყლბადებში, ასევე ანიზოლ-
 ში C₁₂ ჭაჭვის მიღება ხორციელდება დაბალი გამოსავლით (22-25%). იმავე
 გამხსნელებზე 1 5%-მდე ჰექსამეტაპოლის დამატებამ გამოსავალი მხოლოდ 8-
 10%-ით გაზარდა. აღმოჩნდა, რომ C₅ და C₇ ფრაგმენტის გადაბმა მაღალი გამო-
 სავლით (78-82%) შესაძლებელია მხოლოდ დიმეთილსულფოქსიდიში [3,4].

C₅ ფრაგმენტად გამოყენებულ იქნა პენტინ-1 და პენტადიინ-1,3, ხოლო C₇
 ფრაგმენტს წარმოადგენდა 7-იოდპენტანოლ-1-ის ტეტრაპიდროპირანოლის
 ეთერი.

აღნიშნული სინთეზის სქემა შემდეგია:





ცნობილ მეთოდებთან შედარებით ამ სქემაში შეცვლილია, როგორც რეაქციის თანმიმდევრობა, ასევე სინთეზის პირობები; იგი არ მოითხოვს სპეციალურ ლაბორატორიულ დანადგარებს და შედარებით უსაფრთხოა. ამ მეთოდის გამოყენებით სინთეზირებულ იქნა ზემოაღნიშნული ფერომონები, დამუშავებულ იქნა პრეპარატიული ფორმები, რომლებმაც წარმატებით გაიარეს საცდელი გამოცდები რესპუბლიკის სოფლის მეურნეობაში.

მასპერიმენტული ნაწილი

7-იოდ-(2-ტეტრაჰიდროპირანიდიოქსი) ჰეპტანის მიღება:

12,1 გ (0,05 მოლი) იოდჰეპტანოლს, გახსნილს HCl-ით გაჭერებულ 500 მლ. ეთერში, წვეთ-წვეთობით ამატებენ 6,3 გ (0,075 მოლი) 3,4-დიჰიდროპირანს. ხსნარს აყოვნებენ 18 სთ და ანეიტრალებენ NaHCO₃-ის 2%-იანი ხსნარით. შემდეგ ახდენენ წყლის ფენის ექსტრაგირებას (2X250) მლ ეთერით. ეთერ-ხსნარს აშრობენ MgSO₄-ზე. გამხსნელის მოცილების შემდეგ დარჩენილ მასას ხდიან ვაკუუმზე - 115-130°C (5 მმ Hg სვ). გამოსავალი 13,9 გ (90,5%).
თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია: სისტემა ეთერი-ჰექსანი (1:2). გამჟღავნება იოდით.

1-(2-ტეტრაჰიდროპერანიდიოქსი)-8-დოდეცინის მიღება:

20 მლ დიმეთილსულფოქსიდს უმატებენ 0,9 გ (0,03 მოლი) NaH. ნარევეს აცხელებენ 70°C-მდე 20 წუთის განმავლობაში სუსპენზიის სრულ გახსნამდე და ოთახის ტემპერატურაზე 20 წთ-ის განმავლობაში ამატებენ 4 მლ პენტინს. შემდეგ უმატებენ 3,17 გ (0,01 მოლი) I(CH₂)₆COTHP და 20 მლ დიმეთილ-სულფოქსიდის ნარევეს და აგრძელებენ მორევეს ერთი საათის განმავლობაში. სარეაქციო არეს უმატებენ შემჟავებულ წყალს 20 მლ-ის ოდენობით და ახდენენ ექსტრაგირებას ეთერით (2X250). ექსტრაქტს აშრობენ MgSO₄-ზე და აშორებენ გამხსნელს. სამიზნო პროდუქტის გამოსავალი შეადგენს 80% (2,05 გ). n_D²⁰=1,6409; d₄²⁰=0,8089.

8-დოდეცინ-1-ოლის მიღება:

1,(2-ტეტრაჰიდროპირანიდიოქსი)-8-დოდეცინს 2,09 გ ხსნიან მეთანოლ-წყლის (9:1) 50 მლ ნარევიში, უმატებენ 0,3 გ P-ტოლუოლსულფომიჟეას და აცხელებენ 50°C-ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. ნარევის გაცხელების შემდეგ ეთერის ფენას აშრობენ Na₂SO₄-ზე და ახდენენ დარჩენილი ხსნარის ექსტრაგირებას ეთერით. ექსტრაქტს რეცხავენ სოდიანი წყლით, შემდეგ NaCl-ის ხსნარით, აშრობენ MgSO₄-ზე. ეთერს აშორებენ. დარჩენილ მასას ხდიან ვაკუუმზე 103-107°C-ზე (5 მმ Hg სვ). გამოსავალი 1,47 გ (81%). n_D²⁰=1,4609; d₄²⁰=0,8490.

1,(2-ტეტრაჰიდროპირანიდიოქსი) 8,10-დოდეკადინ-1-ოლის მიღება:

40 მლ დიმეთილსულფოქსიდს ამატებენ 1,8 გ (0,06 მოლი) NaH. ნარევეს აცხელებენ 75°C-მდე დაახლოებით 30 წთ-ის განმავლობაში სუსპენზიის სრულ გახსნამდე და უმატებენ 20 წთ-ის განმავლობაში 20-30°C-ზე 3,8 გ (0,06 მოლი)

პენტადიინს, გახსნილს 15 მლ ოქტანში. შემდეგ ოთახის ტემპერატურაზე ატეხეს 6,2 გ (0,02 მოლი) $I(CH_2)_6CO_2HP$ და 40 მლ დიმეთილსულფოქსიდის ნარევის და აგრძელებენ მორევის ერთი საათის განმავლობაში. სარეაქციო არეს უმატებენ 40 მლ შემქვევებულ წყალს და ახდენენ ექსტრაგირებას 80 მლ ეთერით. ექსტრაქტს ამოვებენ $MgSO_4$ -ზე და ამოვებენ გამხსნელს. გამოსავალი 5,9 გ (74%). $n_D^{20}=1,4105$; $d_4^{20}=0,851$.

8-10 დოდეკადიინ-1-ოლის მიღება:

5,9 გ 1,(2 ტეტრაპიდროპირანილოქსი) 8,10-დოდეკადიინ-1-ოლს ხსნიან მეთანოლ-წყლის ნარევი (9:1), ამატებენ 0,45 გ P-ტოლუოლსულფომჟავას და აცხელებენ $50^{\circ}C$ -ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. ნარევის გაცივების შემდეგ ეთერის ფენას ამოვებენ და ახდენენ დარჩენილი ხსნარის ექსტრაგირებას ეთერით. ექსტრაქტს რეცხავენ სოდიანი წყლით, შემდეგ $NaCl$ -ის ხსნარით, ამოვებენ $MgSO_4$ -ზე. ეთერს ამოვებენ, ნარევის ხდიან ვაკუუმში: $60-65^{\circ}C$ (5 მმ Hg სვ.). გამოსავალი 4,7 გ (82%). $n_D^{20}=1,3985$; $d_4^{20}=0,872$.

მიღებული შუალედური პროდუქტებისა და სამიზნო ნაერთების სისუფთავე მოწმდება აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით, მყარი ფაზა-ქრომატონ N-AW-0,2-0,25 15% რეოპლექსით.

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

შემოსულია 19.11.2000

М. В. ЦИЦАГИ, Н. П. ЦЕРОДЗЕ, Т. Г. САМСОНИЯ, Р. В. ЧЕДИА,
А. В. ДОЛИДЗЕ

СИНТЕЗ 8-ДОДЕЦИН-1-ОЛА И 8,10-ДОДЕКАДИИН-1-ОЛА

Резюме

С целью упрощения схемы синтеза 8-додецин-1-ола и 8-10-додекadiин-1-ола на стадии соединения C_5+C_7 фрагментов, а также для увеличения выхода продукта, вместо жидкого аммиака был использован ДМСО, что упростило и сделало более безопасной схему получения феромонов восточной и яблонной плодовой жорки.

М. TSITSAGI, N. TSERODZE, T. SAMSONIA, R. CHEDIA,
A. DOLIDZE

THE SYNTHESIS OF 8-DODECIN-1-OL AND 8,10-DODECADIYN-1-OL

Summary

In order to simplify the scheme synthesis of 8-dodecin-1-ol and 8,10-dodekadiyn-1-ol and increase the yield of products on the step of C_5+C_7 combination, dimethylsulfoxide was used instead of liquid amonia. The reaction sequence was changed and it made the tecnique of synthesis more safe.

1. *Rossi R., Carpita A., Gaudenti M.L* Synthesis, 1981, 5, p. 359-361.
2. Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений с опытным заводом. Разовый технологический регламент 291/ОР на наработку полимератрактантных композиций денацила Пак-3П и аценола Пак-1н. Пак-1к.
3. *Bishop C.E., Morrow J.* Org. chem., 1983, 48, p. 657-660.
4. *Didier Mechelot*, Synthesis, 1983, 2, p. 130-134.

УДК 541.64:(1.128+538.141)

Н. О. КУПАТАДЗЕ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,
 Э. Г. МАРКАРАШВИЛИ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ, Н. И. ЦОМАЯ,
 Д. А. ГИРГВИЛИანი, Г. А. НОГАИДЕЛИ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛВИНИЛТИЕНИЛСИЛАНА С АКРИЛАТОМ КОБАЛЬТА

Тиенильный радикал, связанный с атомом кремния, обуславливает разнообразные свойства кремнийорганических полимеров, в частности, их высокую бензо-и маслостойкость [1]. Кроме того, введение атома кремния в карбоцепь повышает термостойкость этих полимеров.

Кремнийсодержащие карбоцепные полимеры, фрагменты которых содержат тиенильную группу, в литературе не известны. Поэтому целью данной работы является проведение сополимеризации диметилвинилтиенилсилана, содержащего кратную связь с акрилатом кобальта $\text{Co}(\text{O}=\text{C}=\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2)_2$. Полимеры и сополимеры последнего характеризуются биологической и каталитической активностью.

В результате сополимеризации диметилвинилтиенилсилана с акрилатом кобальта получены твердые хрупкие сополимеры. Реакция сополимеризации проводилась в запаянных ампулах при температуре 60-65°C и разных соотношениях реагирующих компонентов. В качестве катализатора применяли пероксид бензоила в количестве 0,1% мас. В табл. 1 приведены данные зависимости продолжительности реакции сополимеризации от количества реагирующих компонентов ξ .

Вычислены константы скорости сополимеризации. Следует отметить, что реакция сополимеризации соответствует уравнению реакции первого порядка, что подтверждается данными, приведенными на рис. 1.

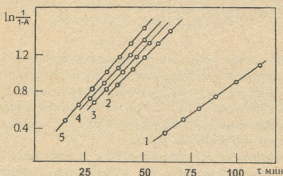
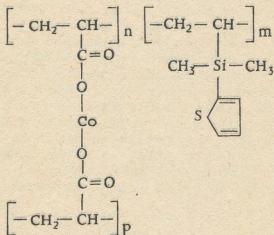


Рис. 1. Зависимость логарифма выхода сополимера от продолжительности реакции сополимеризации

Зависимость продолжительности сополимеризации от количества реагирующих компонентов

Акрилат кобальта, мольная доля	Диметилвинилтиенилсилан (ДМВТС), мас.	Степень превращения, % мас.	Продолжительность сополимеризации, мин
0,25/1	1:1	99,2	56
0,25/3	1:3	98,4	62
0,25/5	1:5	97,2	73
0,25/7	1:7	98,7	70
0,25/10	1:10	97,6	80

Согласно данным ИК спектроскопических исследований, полоса поглощения при 550 см^{-1} характерна для Co-OС связи. Интенсивные полосы при 705 и 1220 см^{-1} , средние - при 1500 , 1520 , 1800 см^{-1} и слабые - при 3035 см^{-1} характерны для Si-C связи. По данным элементного анализа и результатам физико-химических исследований состав сополимера можно представить следующим образом:



Изучение магнитных свойств сополимера показало, что валентность металла не меняется. $\chi_{\text{эф}}$ температурная зависимость показывает, что парамагнитный центр в сополимере имеет октаэдрической формы ($5,02$ и $4,39\text{Б}$ при 20°C и 5°C соответственно). Полученные сополимеры хорошо растворимы в бензоле, ТГФ и толуоле, нерастворимы в эфире, спирте и петролейном эфире.

Гравиметрический анализ сополимеров, содержащих разные молярные количества исходных мономеров, показал, что с возрастанием количества атомов кремния в полимере увеличивается стабильность полимера.

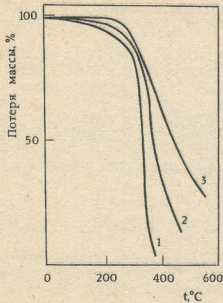


Рис. 2. Термогравиметрические кривые сополимеров

На рис. 2 приведены данные ТГА сополимеров, полученных при разных молярных соотношениях исходных мономеров. При увеличении содержания кремнийсодержащего мономера в полимере терmostойкость сополимера возрастает.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахидшвили


Поступило 25.06.2001

ბ. კუპატაძე, ლ. ხანანაშვილი, ე. მარტარაშვილი, ც. ვარდოსანიძე,
ბ. ცოგია, ლ. გირგვლიანი, ბ. ნოღაიძე

დიმეთილვინილთიენილსილანის თანაპოლიმერიზაციის კობალტის აკრილატთან

რეზიუმე

დიმეთილვინილთიენილსილანის თანაპოლიმერიზაციით კობალტის აკრილატთან $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2$ მიღებულია თანაპოლიმერები, რომლებიც წარმოადგენენ მყარ, ადვილად მსხვრევად პოლიმერებს. ინიციატორად გამოყენებულ იქნა ბენზოლის პეროქსიდი. ჩატარებულია მიღებული თანაპოლიმერების თერმოგრავეტრული ანალიზები და შესწავლილია პოლიმერების მაგნიტური თვისებები.


016005000
016-01100000

N. KUPATADZE, I. KHANANSHVILI, E. MARKARASHVILI,
TS. VARDOSANIDZE, N. TSOMAIA, D. GIRGVLIANI, G. NOGAIDELI

CO-POLYMERIZATION OF DIMETHYLVINYLTHIENYLSILANE WITH COBALT ACRYLATE

Summary

The product co-polymers from polymerization process of dimethylvinylthienylsilane with cobalt acrylate are prepared. The benzoyl peroxide was used as an initiator. The polymerization products are solid, fragile substances. The magnetic and thermogravimetric properties of the reaction products are studied.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Соболевский М.В. , Назакрова Д. В. , Воропаева Г. В. , Кузнецова А. А. , Галашкина М. Л. , Савушкина В. И. , Чернышев Е. А. , Матвеева Г. А.* Авт. свид. №265445, Б. И., 1970, №1009, III.

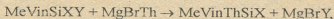
№ 541. 64:547 (1.128+538.141)

ლ. ხანანაშვილი, ე. მარტარაშვილი, ნ. კუპატაძე, ზ. ლომთათიძე,
ც. მარდოსანიძე, დ. ბირბვლიანი, თ. ჩოგოვაძე

**უჯერი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი და
ბაქტერიციდული თვისებების შესწავლა**

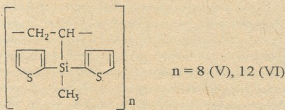
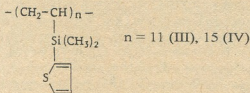
თიენილშემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები ხასიათდება მთელი რიგი ძირფასი თვისებებით. აღნიშნული ნაერთები პოლიმერულ მასალებს ანიჭებს ზეთ და ბენზინმდგრადობას, აგრეთვე მთელ რიგ სხვა სპეციფიკურ თვისებებს. ცნობილია აგრეთვე, რომ თიენილშემცველი სილიციუმორგანულ ნაერთებს აქვთ მაღალი ბაქტერიციდული მოქმედების უნარი.

თიენილის ჯგუფის შემცველი უჯერი მონომერების მიღება ხდებოდა ვინილის ჯგუფის შემცველ ქლორსილიანებში თიენილის ჯგუფის შეყვანით, გრინეარის რეაქციით; ტარდებოდა აბსოლუტური ეთერის არეში შემდეგი რეაქციის საფუძველზე:



სადაც X = Me (I); X = Y = Th (II)

ჩატარებულ იქნა მიღებული I და II მონომერების პოლიმერიზაცია, რის შემდეგაც გამოყოფილ იქნა შემდეგი ოლიგომერები:



სინთეზირებული ნაერთები I და II წარმოადგენენ უფერო, ხოლო III და IV ბლანტ სითხეებს. მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილ იქნა ელემენტური ანალიზით, ინფრაწითელი სპექტროსკოპიითა.

სინთეზირებული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრზე აღინიშნება ძლიერი შთანთქმის ზოლები 705 და 1220 სმ⁻¹, სამუალო 1500, 1520 და 1800 სმ⁻¹ და სუსტი 3035 სმ⁻¹ დამახასიათებელი C-S ბმისათვის (თიენილის ჯგუფში) შთანთქმის ზოლები 1250-1280 სმ⁻¹ და 760-860 სმ⁻¹ დამახასიათებელია Si-H ჯგუფისათვის.

თიენილის ჭვუფის შემცველი უჯერი სილიციუმორგანული ნაერთების ბაქტერიციდული მოქმედების კვლევის შედეგები

№	კულტურა	ნივთიერება											
		I	I	II	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
		ნივთიერების კონცენტრაცია, გ/ლ											
		0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01
1	<i>Xantomonas campestris</i>	3,0	1,5	4,5	3,0	1,5	0,0	1,0	0,0	2,0	0,0	1,5	0,0
2	<i>Pectobacterium aroideae</i>	3,5	2,0	1,5	1,0	1,5	0,5	0,5	0,0	2,0	0,0	1,5	0,0
3	<i>Bacterium tumefaciens</i>	2,0	0,0	2,0	1,0	2,0	0,0	1,5	0,0	2,5	0,0	2,0	0,0
4	<i>Actinomyces lavendulae</i>	2,0	0,0	3,0	0,5	2,0	0,0	0,5	0,0	2,5	0,0	2,0	0,0
5	<i>Act. Griseus</i>	1,0	0,0	2,5	0,0	1,0	0,0	0,5	0,0	1,5	0,0	1,0	0,0
6	<i>Streptomyces spp.</i>	2,0	1,5	3,0	0,0	1,0	0,0	1,5	0,0	1,5	0,0	1,0	0,0

შესწავლილ იქნა თიენილის ჭვუფის შემცველი ნაერთების ბაქტერიციდული თვისებები. ტესტ-ობიექტებად გამოყენებულ იქნა შემდეგი მიკროორგანიზმები *Xantomonas campestris*, *pectobacterium aroideae*, *Bacterium Tumifaciens* (ბალჩიული კულტურებისა და ვაზის დაავადების გამომწვევები) და აქტინომიცეტები: *Streptomycetes spp.*, *Actinomyces lavendulae*, *Actinomyces griseus*. ტესტორგანიზმების კულტივირებას ვახდენდით შემდეგ საკვებ არეებზე *Xantomonas campestris*, *pectobacterium aroideae*, *Bacterium Tumifaciens* - ბურკ-ჰოლტერის არეზე აქტინომიცეტებისათვის შხადდებოდა კრასლინიკოვის სინთეზური არე (1g - KNO₃, 0,5g - K₂HPO₄, 0,5g - MgSO₄, 0,5g - NaCl, 1g - CaCO₃, 20 გ სახამებლის, 20 გ აგარისა და FeSO₄-ის კვალი). ტესტ-კულტურების ზრდის დათრგუნვა ხდებოდა ეგრეთ წოდებული „ჰის“ მეთოდით. კერძოდ, პეტრის ჯამზე თავსდებოდა მომზადებული არე, ითესებოდა ტესტ-კულტურების და აგარში კეთდებოდა გარკვეული ზომის ამონაჭრები („ჰები“), რომელშიც თავსდებოდა საკვლევი ნიმუშების გარკვეული კონცენტრაციის ხსნარები. ტესტ-კულტურების ინკუბაცია ხდებოდა თერმოსტატში 28C ტემპერატურაზე. ინკუბაციის შემდეგ ისაზღვრებოდა „ჰის“ ირგვლივ სტერილობის ზონა. კონტროლად გამოიყენებოდა გამხსნელი. თიენილის ჭვუფის შემცველი უჯერი სილიციუმორგანული ნაერთების ბაქტერიციდული მოქმედების კვლევის შედეგები მოცემულია 1 ცხრილში. როგორც ცხრილიდან ჩანს გამოსაცდელი ნივთიერებებიდან განსაკუთრებული აქტივობით გამოირჩეოდა მეთილვინილითიენილსილანი (II), რომელიც აქტიურად თრგუნავდა *Xantomonas campestris* და *Actinomyces lavendulae*-ს ზრდა-განვითარებას. ნივთიერება დიმეთილვინილითიენილსილანი (I) ამჟღავნებს ბიოლოგიურ თვისებებს, მაგრამ ნაკლები აქტიურობით ვიდრე (II). ცდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ოლიგომერები ხასიათდებიან გაცილებით ნაკლები ბიოციდური თვისებებით, ვიდრე ნივთიერება I და II. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ გამოსაცდელი ნივთიერებები გამოირჩევიან სელექტური ბიოციდური აქტივობით. მაგალითად, ნივთიერება II აქტიურად თრგუნავს ბაქტერიების ზრდა-განვითარებას, მაგრამ აქტინომიცეტების მიმართ შედარებით ნაკლები აქტიურობით ხასიათდება. ნივთიერება I-იც ანალოგიურ თვისებებს ამჟღავნებს, მაგრამ ნაკლები ინტენსივობით.

Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Э. Г. МАРКАРАШВИЛИ,
Н. О. КУПАТАДЗЕ, З. Ш. ЛОМТАТИДЗЕ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ,
Д. А. ГИРГВЛИАНИ, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ



**СИНТЕЗ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА
ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Резюме

Синтезированы тиенилсодержащие кремнийорганические соединения. Исследованы их бактерицидные и актиномицетные свойства. Установлено, что исследуемые соединения селективно ингибируют рост и развитие некоторых бактерий и актиномицетов.

L. KHANANASHVILI, E. MARKARASHVILI, N. KUPATADZE,
Z. LOMTATIDZE, TS. VARDOSANIDZE, D. GIRGVLIANI,
T. CHOGOVDZE

**SYNTHESIS AND BACTERICIDE PROPERTIES OF THYENIL
CONTAINING UNSATURATED SILICON ORGANIC
COMPOUNDS**

Summary

The synthesis of silicon organic compounds with thyenil groups is carried out. The bactericide and actinomycete properties of the compounds are studied. It is found that thyenil containing compounds act as selective growth and development inhibitors for different bacteria.



Реакции в указанных выше условиях протекают неоднозначно: наряду с органоциклохлорсилоксанами (выход 75-88%) в незначительных количествах (~8%) образуются и бициклоксилорсиланы со структурой 3.

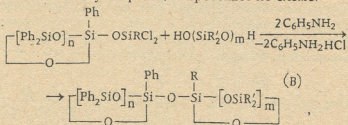
Исследованием продуктов реакции ГЖХ анализом было обнаружено, что они содержат ~2-3% примесей, которые могут быть отнесены только к бис(органосилоксано)оксидам со структурой 2.

Синтезированные продукты были идентифицированы на основе функционального и элементного анализов, определением молекулярной массы, ИК и ЯМР спектрами.

В ИК спектрах синтезированных соединений найдены полосы поглощения для Si-Ph связи при 1000, 1445 см⁻¹, для Si-Me связи - при 1275 см⁻¹ и для Si-Cl связи - при 560 см⁻¹. С увеличением количества хлора у атома кремния интенсивность полосы поглощения при 560 см⁻¹ увеличивается. В ИК спектрах соединений в области асимметричных валентных колебаний Si-O-Si связей наблюдается полоса при 1020 см⁻¹ для циклотрисилоксановых фрагментов и при 1080 см⁻¹ - для циклотетрасилоксановых фрагментов.

В ЯМР ¹H спектрах соединений II и IV наблюдаются синглетные сигналы с химическими сдвигами δ≈0,57 м.д. (3H) и δ≈0,58 м.д. (3H) и мультиплет с химическим сдвигом в области δ≈7,1-7,7 м.д. - для фенольных протонов. Спектр ЯМР ¹H для соединения VI содержит синглетный сигнал для метильных групп в области δ≈0,54 м.д. и мультиплет для фенольных протонов в области δ≈7,0÷7,7 м.д.

Для целенаправленного получения бициклических соединений, не содержащих функциональные группы у атомов кремния (структура 2), нами исследована реакция ГФК дихлорорганосилоксифенилциклоксиланов (структура 1) α,ω-дигидроксидиорганосилоксаном при соотношении исходных компонентов 1:1 в присутствии акцептора-анилина при температуре -10÷-15⁰С в 5%-ном разбавленном растворе абсолютного толуола. В этом случае реакция протекает по схеме:

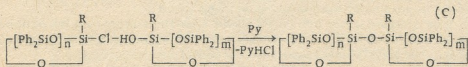


где R=R'=Ph, n=m=2 (IX), R=R'=Me, n=2, m=3 (X).

Выход бициклоксиланов при этом составляет 60%. Состав и строение синтезированных соединений доказаны с помощью функционального и элементного анализов и спектральными данными. В спектре ЯМР ¹H для соединения X содержится синглетный сигнал для метильной группы при δ≈0,11 м.д. (2H) и двух пар энантиотонных метильных групп, отличающихся пространственным расположением по отношению к фенолциклоксилановому фрагменту с δ≈0,12, 0,13 и 0,14 м.д.



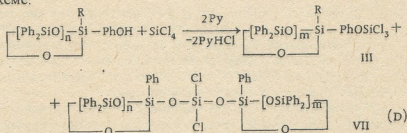
Продукты со структурой 2 с более высокими выходами, полученными и другим путем, а именно реакцией ГФК хлорорганосилоксанов с гидроксирганосилоксанами при соотношении исходных компонентов 1:1 в 50 %-ном растворе абсолютного толуола и в присутствии акцептора HCl-пиридина. В этом случае реакция протекает по схеме:



где R=Ph, n=m=2 (XI), R=Me, n=m=2 (XII)*.

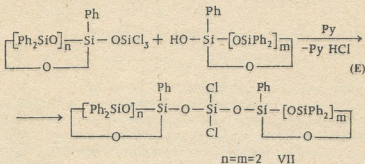
При этом выход бициclosилоксанов достигает 85%.

С целью получения дихлорбициclosилоксанов со структурой 3 была исследована реакция ГФК гидроксисодержащего пентафенилциклотрисилоксана с четыреххлористым кремнием в температурном интервале 0÷5°С и при соотношении исходных компонентов 2:1. Реакция протекает по схеме:




Однако при этом выход соединения VII не превышает ~32%. Для получения соединения VII с более высоким выходом реакция проводилась в две стадии. На первой стадии по реакции А получено соединение III, а затем на второй стадии осуществили реакцию ГФК трихлорсил-оксипентафенилциклотрисилоксана с гидроксипентафенилциклотрисилоксаном в присутствии пиридина и соотношении исходных компонентов 1:1. В этом случае выход соединения VII достигает ~75%.

Реакция на второй стадии протекает по схеме:

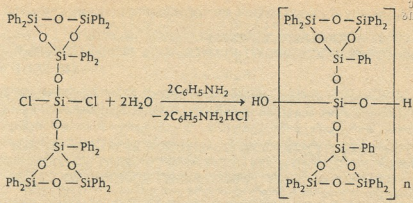


* Соединения XI и XII синтезированы ранее [1]

Данные элементного и функционального анализов и выход синтезированных органоциклоксиланов


 ИОНАЦИОНАЛ
 АКАДЕМИИ НАУК
 СССР

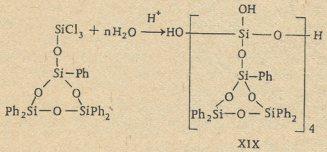
№	Выход, %	T _{кип} , °C (P, мм рт. ст.)	T _{пл} , °C	Элементный состав, % (найдено)				Формула	Элементный состав, % (вычислено)				M	
				C	H	Si	Cl		C	H	Si	Cl	найдено	вычислено
I	77,1	268-270 (0,02)	120-121	60,41	3,85	14,82	9,25	C ₂₆ H ₃₀ O ₄ Cl ₂ Si ₄	60,93	4,23	15,79	10,01	690	709
II	65,0	230-232 (0,03)	95-96	57,92	3,76	16,52	10,15	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ Cl ₂ Si ₄	57,50	4,32	17,31	10,97	626	647
III	67,9	250-252 (0,01)	57-58	53,09	4,81	17,42	14,81	C ₃₀ H ₂₈ O ₄ Cl ₃ Si ₄	53,93	3,75	16,78	15,95	630	6675
IV	78,5	252-254 (0,01)	141-142	61,34	4,85	16,07	7,51	C ₄₃ H ₃₈ O ₄ Cl ₂ Si ₅	61,06	4,50	16,56	8,40	620	845
V	16,9	338-340 (0,02)	190-191	64,32	4,02	15,45	2,14	C ₆₆ H ₅₅ O ₈ ClSi ₇	65,64	4,56	16,25	2,94	1255	1206
VI	22,5	315-317 (0,03)	182-183	63,25	4,02	16,51	2,73	C ₆₁ H ₅₃ O ₈ Si ₇ Cl	63,96	4,63	17,12	3,10	1100	1144
VII	51,8	320-322 (0,01)	57-60	61,69	4,81	17,42	4,81	C ₆₀ H ₅₀ O ₈ Cl ₂ Si ₇	61,22	4,29	16,82	6,09	1120	1165
VIII	6,9	315-317 (0,01)	141-142	65,44	5,22	15,61	1,98	C ₈₅ H ₇₃ O ₁₀ ClSi ₉	66,21	4,74	16,36	2,30	1510	1540
IX	7,8	325-326 (0,02)	135-136	68,05	4,12	16,32	-	C ₆₀ H ₅₀ O ₇ Si ₆	68,57	16,00	4,76	-	1031	1050
X	7,4	295-299 (0,02)	89-90	61,13	5,33	18,54	-	C ₅₀ H ₄₆ O ₇ Si ₆	64,79	18,14	4,97	-	908	926
XIII	52,7	-	105-106	16,84	64,75	5,28	4,52	Si ₄ C ₁₆ H ₁₂ O ₆	16,67	64,29	4,77	5,06	668	672
XIV	43,8	-	93-94	18,70	60,21	4,18	5,03	Si ₄ C ₃₁ H ₃₀ O ₆	18,36	60,98	4,92	5,57	607	610
XV	47,3	-	-	16,62	63,95	4,02	2,32	Si ₈ C ₇₂ H ₆₂ O ₁₁	16,89	63,16	4,67	2,56	1317	1326
XVI	56,1	-	-	19,05	62,53	4,24	1,75	Si ₁₂ C ₉₃ H ₈₆ O ₁₆	18,73	62,21	4,79	1,89	1783	1794
XVII	37,2	-	154-155	18,01	63,20	5,12	2,60	Si ₇ C ₆₀ H ₅₂ O ₁₀	17,37	63,83	4,61	3,01	1119	1128
XVIII	50,8	-	-	18,80	66,02	5,33	1,17	Si ₁₄ C ₁₂₀ H ₁₀₂ O ₁₄	18,61	66,73	4,73	1,57	2146	2158
XIX	72,4	-	49-54	19,45	59,52	4,97	3,72	Si ₁₆ C ₁₂₀ H ₁₀₂ O ₂₅	18,74	60,25	4,27	4,27	2381	2390



$n=1$ (XVII), $n \approx 2$ (XVIII).

В ИК спектрах полученных гидроксисодержащих соединений в области асимметричных валентных колебаний Si-O-Si связей сохраняются полосы поглощения, характерные для Si-O-Si связи в циклотрисилоксановом кольце при 1020 см^{-1} . В ИК спектрах исчезают полосы поглощения Si-Cl связи и появляются полосы поглощения для Si-OH связей в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$.

Проведена также гидролитическая конденсация соединения III в кислой среде, аналогично гидролизу фенилтрихлорсилана, предложенному Броуном [3]. Однако выделить циклические гидроксипроизводные нам не удалось. В результате получен порошкообразный олигомерный продукт линейного строения XIX с $T_{\text{пл}} = 49-54^\circ\text{C}$. Реакция протекает по схеме:



Физико-химические данные, элементный и функциональный анализ, молекулярные массы и выход всех гидроксисодержащих продуктов приведены в таблице.

Таким образом, реакциями гетерофункциональной конденсации гидроксифенилциclosилоксанов с органохлорсиланами нами впервые синтезированы органохлорсилоксифенилциclosилоксаны и бициclosилоксиорганохлорсиланы с заданным расположением функциональных групп у атомов кремния. Получено и охарактеризовано 17 новых соединений.



**ჰიდროქსიფენილციკლოსილოქსანების
ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაცია ქლორსილანებთან**

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩატარებულია ჰიდროქსიფენილციკლოსილოქსანების ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქცია ქლორსილანებთან, აქცეპტორის პირიდინის თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობით. აღმოჩენილ იქნა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ორგანოქლორსილოქსიფენილციკლოსილოქსანების წარმოქმნით, ასევე ბიციკლოსილოქსიქლორსილანების მიღებით.

შესწავლილია ორგანოქლორსილოქსიციკლოსილოქსანების და ბიციკლოსილოქსიდიქლორსილანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციები.

სინთეზირებული ნაერთების აგებულება დამტკიცებულ იქნა ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, მოლეკულური მასის განსაზღვრით, ხოლო სტრუქტურა დადგენილ იქნა ბირთვული მაგნიტური რეზონანსისა და ინფრაწითელი სპექტრების საშუალებით.

I. ESARTIA, O. MUKBANIANI, L. KHANANASHVILI,
G. TSITSISHVILI

**HETEROFUNCTIONAL CONDENSATION OF
HYDROXYPHENYLCYCLOSIOXANES WITH CHLORSILANES**

Summary

The reaction of heterofunctional condensation of hydroxyphenylcyclosiloxanes with chlorsilanes has been carried out in the presence of pyridin in the ratio 1:2. It was found, that the reaction proceeds with formation of organochlorosiloxypenylcyclosiloxanes and bicyclosiloxychlorsilanes.

The reaction of hydrolysis of organochlorosiloxycyclosiloxanes and bicyclosiloxydichlorsilanes has been studied and as a result their corresponding hydroxy derevaties has been obtained.

The synthesized products has been identified by means of the element and functional analysis, by the determination of molecular masses and by IR and NMR spectra data.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *И. Г. Эсартия, О. В. Мукбаниани, Л. М. Хананашивили, Н. Н. Нижа-радзе.* Сообщ. АН Грузии, 1991, т. 142, №3, с.537-539.
2. *С. М. Меладзе.* Канд. дисс. Тбилиси, ТГУ, 1980.
3. *Brown J. F. J. Amer. Soc.* 1965, v. 6, p. 4317-4324.

УДК 541.128:542.941

Т. П. ГЕГЕНАВА, Г. Л. ДЖАПАРИДЗЕ, Э. Ш. КЕНЧАДЗЕ,
Н. Ш. ДЖИДЖЕЙШВИЛИ, М. К. ДГЕБУАДЗЕ, Д. К. КЕРКАДЗЕ**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕСЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИ МЕЗИТИЛА НА НИКЕЛЬХРОМОВОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ В БЕЗГРАДИЕНТНОЙ СИСТЕМЕ**

Неселективное гидрирование окиси мезитила I служит для получения метилизобутилкетона II и метилизобутилкарбинола III, которые широко применяются в промышленной переработке золота, в качестве растворителей пластмасс, нитроцеллюлозы, различных каучуков, натуральных смол и красок.

Для эффективной реализации процесса совместного получения этих дорогостоящих продуктов с последующей ректификацией необходима полная кинетическая модель, которая даст возможность проведения математического моделирования с расчетами режимов работы реактора и нахождения оптимальных условий процесса.

С другой стороны, исследование кинетики и механизма реакции неселективного гидрирования окиси мезитила представляет теоретический интерес для установления общих закономерностей каталитических превращений ненасыщенных кетонов. Кроме того, эта модель может быть использована для выяснения сложных кинетических особенностей превращения угольных продуктов в процессе ожижения [1].


В литературе известны работы по селективному гидрированию окиси мезитила на металлических катализаторах [2-5], однако для неселективного гидрирования отсутствуют надежные, достаточно обоснованные кинетические данные. Возможные искажения, вызванные применением проточного и статического методов, приводят к недостаточной точности полученных в них результатов [6-8].

Целью данной работы было изучение кинетики неселективного гидрирования окиси мезитила на никельхромовом катализаторе в паровой фазе.

Экспериментальная часть

Кинетика реакций неселективного гидрирования окиси мезитила исследовалась проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении с разбавлением исходного вещества смесью гелия с водородом в стеклянной цельнопаянной установке [9].

Смесь гелия с водородом из баллона, пройдя реометр и систему очистки, поступала в термостатированный сатуратор, где насыщалась при определенной температуре парами окиси мезитила.



Далее гелий, водород и пары окиси мезитила поступали в цикл, состоящий из циркуляционного насоса, клапанной коробки с принудительным поднятием клапанов и реакционного сосуда с катализатором. Циркуляционный насос и клапанная коробка находились в воздушном термостате, температура которого постоянно поддерживалась выше температуры, соответствующей упругости насыщенных паров окиси мезитила в данных условиях.

Реакционный сосуд был снабжен змеевиком для предварительного подогрева поступающей смеси до температуры опыта; катализатор помещался на специальной стеклянной сетке.

Выходящие из цикла органические продукты реакции вымораживались попеременно в двух ловушках, охлажденных жидким азотом и соединенных между собой четырехходовым краном.

Анализ конденсата реакций неселективного гидрирования окиси мезитила проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве неподвижной фазы использовали полиэтиленгликоль на целите.

Окись мезитила подвергалась очистке на ректификационной колонке с эффективностью в 30 теоретических тарелок.

Опыты проводили в температурном интервале 70-130°С с варьированием исходных парциальных давлений окиси мезитила P_1^0 в пределах 30-161 мм рт. ст., текущих парциальных давлений I, II, III и водорода 6,8-141,2; 5,1-55,4; 3,2-39,2; 212,3-556,7 мм рт. ст. соответственно. Общая степень превращения их изменялась от 0,12 до 0,92.

В работе был использован промышленный никельхромовый катализатор [8], проработавший в заводских условиях 380 ч (содержание никеля 48%, Cr_2O_3 26%, уд. поверхность 120 м²/г, объем пор 0,3 см³/г, размер частиц 0,12-0,2 мм). Восстановление катализатора проводили непосредственно в реакторе в токе смеси гелия с водородом со скоростью 18 л/ч в течение 24-х часов при температуре 300°С.

Для проверки постоянства активности катализатора периодически проводили опыты в одинаковых условиях, принятых за стандартные.

Результаты исследования и их обсуждение

Из анализа реакционной смеси следовало, что среди жидких продуктов имеются окись мезитила, метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол.

В изученных условиях реакция протекала при больших линейных скоростях циркуляции. Уменьшение линейной скорости циркуляции не влияло на скорость реакции. Это означает, что при больших значениях числа Рейнольдса [10], а по нашим расчетам при линейной скорости циркуляции 1,3 м/с число Рейнольдса достигает 120, скорость процесса не зависит от линейной скорости циркуляции и, следовательно, внешнедиффузионные факторы не оказывают тормозящего влияния.

В табл. 1 приведены результаты опытов по выяснению влияния изменения гранул катализаторов на скорость реакции. Как видно из таблицы, изменение размера частиц катализатора от 0,12-2 до 0,5-1 мм практи-



чески не влияет на скорость реакции. Кроме того, применение критерия Вейса [11] показало, что выполняется неравенство

$$B \ll 1. \quad (1)$$

Результаты, приведенные в табл. 1, и справедливость неравенства (1) дают возможность заключить, что в нашем случае отсутствует влияние внутридиффузионного торможения, и процесс неселективного гидрирования окиси мезитила протекает в кинетической области.

Таблица 1

Влияние изменения размеров гранул катализатора на скорость реакции при 130°C

Размеры гранул, мм	Объемная скорость, ч ⁻¹	Степень превращения, x	Скорость реакции, г $\frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{ч}}$
0,12-0,2	49631	0,64	0,21
0,25-0,5	49882	0,63	0,22
0,5-1	49386	0,66	0,22

Для выяснения зависимости скорости реакции от текущих парциальных давлений окиси мезитила был использован метод монопараметризации [12]. Метод заключается в проведении кинетического эксперимента по определенному плану, составленному на основе расчетов начальных парциальных давлений и степеней превращений, при которых достигаются изменения текущих парциальных давлений одного компонента, но сохраняются одни и те же парциальные давления других компонентов реакции. Зависимости скорости реакции от парциальных давлений окиси мезитила и водорода, представленные на рис. 1, были получены на основе именно таких монопараметрических экспериментов. Как видно, скорость реакции линейно возрастает с увеличением парциального дав-

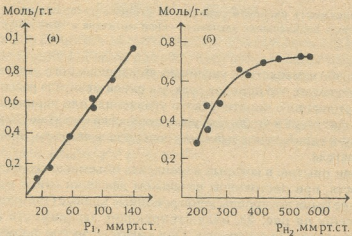


Рис. 1. Монопараметрическая зависимость скорости реакции от парциальных давлений: окиси мезитила (а) и водорода (б).

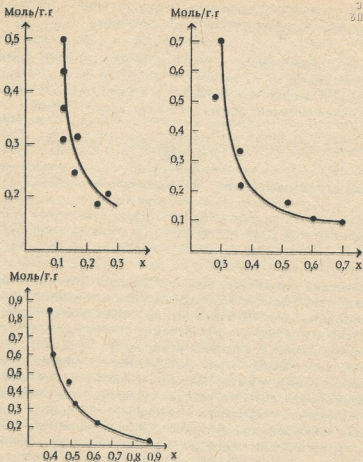


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от степени превращения при разных исходных парциальных давлениях окиси мезитила и температурах

ления I и слабо изменяется с увеличением парциального давления водорода. Это означает, что порядок реакции окиси мезитила равен единице (в случае степенного кинетического уравнения) или парциальное давление I входит лишь в числитель уравнения, если оно имеет более сложную форму, а парциальное давление водорода, возможно, присутствует и в знаменателе.

Из серии опытов, в которых изменялись объемные скорости исходных веществ, при постоянном начальном давлении окиси мезитила и температуре были построены конверсионные кривые (типичные из них представлены на рис. 2), иллюстрирующие зависимость скорости реакции от степени превращения. Они имеют вогнутую форму, что свидетельствует о торможении процесса ее продуктами метилизобутилкетонем и метилизобутилкарбинолом [13].



Расчетным методом было показано, что экспериментальные данные не описываются уравнением степенной формы. Поэтому было проанализировано соответствие результатов общему уравнению [14] вида:

$$r = \frac{k_1 P_I P_{H_2}^m}{(P_{H_2}^n + k_2 P_{II} + k_3 P_{III})^2}$$

где P_I , P_{II} , P_{III} и P_{H_2} - парциальные давления окиси мезитила метилизобутилкетона, метилизобутилкарбинола и водорода соответственно, m , n , k_1 , k_2 и k_3 - постоянные.

Кинетические константы вычислялись с помощью метода Марквардта [15] при варьировании m от 0 до 1, n от 0,5 до 2, k_1 от 0,5 до 1.

Как показал анализ, полученные кинетические данные наилучшим образом описываются при $m = 0,5$, $n = 2$, $k_1 = 0,5$, т. е. кинетическим уравнением:

$$r = \frac{k_1 P_I P_{H_2}^{0,5}}{(P_{H_2}^{0,5} + k_2 P_{II} + k_3 P_{III})^2}$$

Среднее отклонение расчетных данных от опытных составило 14,3%.

Таким образом, получено кинетическое уравнение неселективного гидрирования окиси мезитила в метилизобутилкетон и в метилизобутилкарбинол на никельхромовом катализаторе в паровой фазе.

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

Поступило 12.02.2001

თ. ბებენავა, ბ. ჯაფარიძე, ე. კენჭაძე, ნ. ჯიჯეიშვილი,
მ. ღებუაძე, ჯ. ჭერჭაძე

მეზიტილის ოქსიდის არასელექტური ჰიდრირების კინეტიკის
კვლევა ნიკელქრომიან კატალიზატორზე არაბრალდინებულ
სისტემაში
რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია მეზიტილის ოქსიდის არასელექტური ჰიდრირების კინეტიკა
ნიკელქრომიან კატალიზატორზე ნაკადურ-ცირკულაციური მეთოდით. დადგე-
ნილია პროცესის კინეტიკური განტოლება.

INVESTIGATION OF KINETICS OF NONSELECTIVE
HYDROGENATION OF MESITYL OXIDE ON
NICKEL-CHROMIUM CATALYST IN THE NONGRADIENT
SYSTEM

Summary

Kinetics of nonselective hydrogenation of mesityl oxide has been studied on the nickel-chromium catalyst by the flow-circular method. The kinetic equation of the process has been determined.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFEREENSES

1. Д. Д. Уайтхерст, Т. О. Митчелл, М. Фаркаши. Ожигание угля: М.: Химия, 1986, 256с.
2. Wisniak J., Herskonitz M., Roff D., Smilowitz S. *Indust. and Enging. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1976, v. 15, 3, p. 163.
3. Hashimoto K., Jsuto K., Mijamoto N., Heihimoto N., Goto N., Tada T., Nagata S. *Chem. Engng., Japan*, 1969, v. 2, 1, p. 158.
4. Джапаридзе Г. Л., Кенчадзе Э. Ш., Гегенава Т. П., Некрасов Н. В., Костюковский М. М., Киперман С. Л. *Кинетика и катализ*, 1985, т. 26, вып. 3.
5. Джапаридзе Г. Л., Кенчадзе Э. Ш., Гегенава Т. П., Некрасов Н. В., Костюковский М. М., Киперман С. Л. Сб. препринтов Всесоюзной конференции "Химическая кинетика и катализ", 1985, 52.
6. Фрейдлин Л. Х., Гвинтер Л. Н., Замуреенко В. А., Сухобок Ф. Л., Кустанович И. М. *Ж. орг. химии*, 1973, 9, 3-6.
7. Григорьев А. А., Гусева С. Н., Маркина Н. Г., Пинхасик Э. В., Аврех Г. Л., Авдеев А. С. Сб. XI Менделеевский съезд по общ. и прикладной химии. М.: Наука, 1974.
8. Григорьев А. А., Бергер И. И., Иванова Л. Ю. *Хим. промышленность*, 1971, №9.
9. Киперман С. Л., Николаева Н. В. *Кинетика и катализ*, 1961, т. 2, с. 936.
10. K. P. Chambers, M. Boudart *J. Catalysis*, 1961, 61, 141.
11. Weiss J. B. *Z. Phys. Chem.* 1952, 11, 1.
12. Меламед Ф. А., Гегенава Т. П., Киперман С. Л. *Кинетика и катализ*. 1975, т. 16, №2, с. 512.
13. Башикирова С. Г., Киперман С. Л. *Кинетика и катализ*, 1970, т. 11, №3, с. 631.
14. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964, с. 284
15. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973, с. 655.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ,
М.Г. ЗАУТАШВИЛИ, М. А. ДЗАГАНИЯ

К ОЦЕНКЕ ПРИГОДНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ СЕМЕЙСТВА M41S ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Разделение изомеров различных органических соединений является наиболее сложной задачей аналитической химии. Добиться лучших результатов в этом направлении удастся с помощью методов газовой хроматографии [1].

Путем подбора различных неподвижных жидкостей и адсорбентов, а также регулированием температуры нагрева колонки возможно создать оптимальные условия для разделения смесей соединений, близких по химической природе.

В работах по газовой хроматографии [2] приведены, в основном, примеры по разделению изомеров ксилола на силикагелях, силиказоле и термических сажах. Причем, в большинстве случаев, первым из хроматографической колонки элюируется мета-изомер ксилола. Авторы объясняют это тем, что у мета-ксилола число атомов углерода бензольного кольца, которое способно контактировать с плоскостью (поверхностью) адсорбентов, ограничено одним атомом, в то время как для пара- и орто-изомеров ксилола характерно наличие двух таких атомов. Однако для изомеров других соединений, например крезола, вышеуказанная закономерность не проявляется и для них свойственна следующая последовательность элюирования: орто-мета-пара-крезолы.

Для газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) такая закономерность не всегда проявляется и последовательность элюирования определяется как природой неподвижных фаз, так и природой разделяемых органических соединений [3-6].

Принимая во внимание трудности разделения подобных смесей, решающую способность хроматографических колонок, по-видимому, целесообразно оценивать эффективностью разделения именно таких трехкомпонентных систем.

Целью нашего исследования было определение разделительных свойств нового адсорбента - мезопористого материала семейства M41S, как в исходной, так и в катионмодифицированных форм (Cd, Tl), по четкости разделения трех изомеров следующих соединений: дибромбензола, нитротолуола и нитрофенола.



В работе [4] исследована возможность разделения изомеров ряда галлоидпроизводных бензола на различных стационарных фазах. Авторам практически не удалось разделить тройную смесь изомеров дибромбензола. Хорошее разделение изомеров нитротолуола было получено в работах [5,6].

Мезопористый адсорбент, синтезированный в лаборатории физической химии Института физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили АН Грузии [7], обогащали катионами кадмия и таллия, путем обработки исходной формы, содержащей в некотором количестве катионы натрия, растворами соответствующих солей. Отмытый и высушенный при комнатной температуре образец активировали нагреванием при температуре 200°C в течение 3-х часов в потоке азота.

Исследуемые адсорбенты наносились в виде пудры на твердый носитель - Целит-545 по методике, приведенной в работе [8]. Подготовленные поверхностно-слоистые сорбенты загружались в колонку хроматографа марки ЛХМ 8МД (модель 3) длиной 1 м, диаметром 3 мм. Температура нагрева колонки менялась в диапазоне $150-200^{\circ}\text{C}$. Режим работы - изотермический; детектор - пламенно-ионизационный; скорость потока газа-носителя (азот) - 20 мл/мин. В качестве модельных систем использовались триады изомеров дибромбензола, нитротолуола и нитрофенола.

В табл. 1 приведены параметры удерживания и коэффициенты асимметричности отдельных компонентов на исследованных образцах при различных температурах нагрева хроматографической колонки.

Как следует из табличных данных, время элюирования отдельных триад не зависит от их температур кипения, как это часто бывает в ГЖХ. Так, времена удерживания изомеров нитрофенола выше, чем изомеров нитротолуола, несмотря на то, что первые характеризуются более низкими температурами кипения.

По-видимому, структура и химическая природа изомеров нитрофенола способствует их лучшему взаимодействию с поверхностью адсорбента. Кроме того, замечено, что орто-изомеры в каждой триаде вымываются ранее соответствующих мета- и пара-изомеров, что в большинстве случаев не имеет места в ГЖХ, где соблюдается определенная корреляция между временем элюирования соединений и их температурами кипения. Вероятно, этот факт также связан со своеобразием структуры разделяемых соединений и характером их взаимодействия с поверхностью адсорбента. Для каждой триады имеет место следующая последовательность элюирования изомеров: орто-мета-пара. По-видимому, благодаря своей конфигурации, *p*-изомеры прочнее удерживаются поверхностью адсорбента.

Большое влияние на величину времени удерживания соединений оказывает природа катионов металлов, которыми модифицирован адсорбент. Наблюдается возрастание времени удерживания всех исследованных соединений на образцах в зависимости от природы катионов в следующем порядке: исходная форма (МА) < Cd-МА < Tl-МА, что, по-видимому, связано с комплексообразующей способностью вышеуказанных

Времена удерживания (t_R , сек) и коэффициенты асимметичности (K_a) отдельных компонентов на исходной и модифицированных формах мезопористого адсорбента

Сорбаты	Температура кипения, °C	Температура хроматографической колонки,																	
		150						180						200					
		MA		-MA		Ti-MA		MA		Cd-MA		Ti-MA		MA		Cd-MA		Ti-MA	
		t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a
бензол	80,1	16	0,75	23	0,73	26	0,69	14	0,77	21	0,75	23	0,70	11	0,87	14	0,77	16	0,72
0-дибромбензол	221	22	0,67	32	0,65	49	0,60	19	0,70	29	0,67	32	0,63	14	0,73	19	0,70	22	0,65
м-дибромбензол	219,5	24	0,65	45	0,63	66	0,57	21	0,67	39	0,65	58	0,60	16	0,70	26	0,67	40	0,63
п-дибромбензол	218-219	32	0,63	72	0,60	80	0,55	28	0,65	62	0,68	0,57	21	0,67	40	0,65	49	0,60	
о-нитротолуол	221,7	30	0,67	38	0,63	52	0,60	27	0,65	33	0,61	45	0,59	22	0,67	24	0,65	31	0,62
м-нитротолуол	232,6	40	0,65	64	0,57	71	0,54	35	0,63	54	0,55	62	0,52	24	0,65	35	0,63	43	0,54
п-нитротолуол	238	45	0,62	74	0,55	88	0,53	38	0,60	65	0,53	77	0,50	30	0,63	43	0,57	53	0,52
о-нитрофенол	214,5	33	0,65	46	0,63	67	0,57	30	0,67	40	0,65	59	0,60	26	0,70	28	0,67	41	0,63
м-нитрофенол	194	53	0,60	142	0,57	147	0,53	46	0,63	128	0,60	130	0,55	35	0,65	85	0,63	90	0,57
п-нитрофенол	разл. 279	87	0,57	216	0,55	263	0,50	76	0,60	197	0,57	231	0,53	52	0,63	129	0,60	160	0,55

Коэффициенты разделения (K_p) отдельных пар изомеров производных бензола и критерий равномерности ($\bar{\Delta}$) разделения для трехкомпонентных смесей изомеров производных бензола на исследованных образцах

Сорбаты	Температура хроматографической колонки, 0°С																	
	150						180						200					
	MA		Cd-MA		TI-MA		MA		Cd-MA		TI-MA		MA		Cd-MA		TI-MA	
	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$	K_p	$\bar{\Delta}$
дибромбензолы о м п	0,0	2,24	1,5	0,32	1,75	0,44	0,0	0,37	2,0	0,40	2,11	0,56	0,0	0,12	1,6	0,16	1,7	0,36
	2,33		2,44		2,75		3,0		3,5		4,2		2,12		2,3		2,7	
нитротолуолы о м п	0,0	0,37	1,00	0,43	1,2	0,46	2,3	0,45	2,7	0,47	3,0	0,58	0,0	0,14	1,7	0,32	2,3	0,56
	1,07		1,24		1,34		1,24		1,6		2,0		1,01		1,4		1,75	
нитрофенолы о м п	1,14	0,10	3,75	0,14	4,0	0,32	2,5	0,26	4,8	0,36	5,2	0,52	1,33	0,23	2,27	0,30	3,12	0,46
	1,12		2,24		2,7		1,33		2,4		3,2		1,16		1,75		2,25	
дибромбензол о о о	1,24	0,13	1,4	0,28	1,6	0,31	1,34	0,26	1,5	0,42	1,75	0,52	1,27	0,21	1,3	0,33	1,5	0,49
	0,0		1,75		2,0		1,17		2,0		2,2		1,14		1,6		1,7	
дибромбензол м м м	1,34	0,25	1,6	0,29	1,75	0,33	1,5	0,35	1,75	0,45	2,0	0,55	1,44	0,32	1,55	0,39	1,6	0,50
	2,11		3,0		3,2		2,25		3,14		3,24		2,12		2,75		3,0	
дибромбензол п п п	1,3	0,12	1,5	0,21	2,12	0,32	1,4	0,18	2,0	0,23	2,24	0,34	1,27	0,14	1,5	0,16	2,0	0,28
	1,2		2,75		3,34		1,25		3,0		3,82		1,19		2,66		3,14	

катионов [9]. Так, на адсорбенте, обогащенном катионами TI, величина удерживания всех изомеров возрастают в 2-2,5 раза по сравнению с исходной формой.

Косвенным подтверждением этого, т.е. усиления взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент, является увеличение асимметричности пиков исследованных соединений на хроматограмме также в указанной последовательности: MA < Cd-MA < TI-MA. С увеличением температуры нагрева хроматографической колонки, как и следовало ожидать, симметричность кривых разделения в некоторой степени улучшается. Для всех изомеров каждой триады, асимметричность пиков на хроматограмме возрастает в следующем порядке: $\alpha < m < p$.

В табл. 2 приведены как результаты разделения отдельных бинарных смесей, рассчитанные из отношения времени удерживания соединений с большим удерживаемым объемом к меньшему, так и критерии равномерности разделения (Δ) [10] каждой триады. В этой таблице приведены также данные по разделению тройных смесей соответственно орто-, мета- и пара-изомеров всех исследованных соединений. Коэффициенты разделения отдельных бинарных смесей в значительной степени увеличены на образцах модифицированных катионами Cd и TI и превосходят коэффициенты разделения этих соединений, полученных при использовании метода ГЖХ [4-6]. Так, в триаде нитрофенола, коэффициенты разделения бинарных смесей увеличены в 3-4 раза по сравнению с

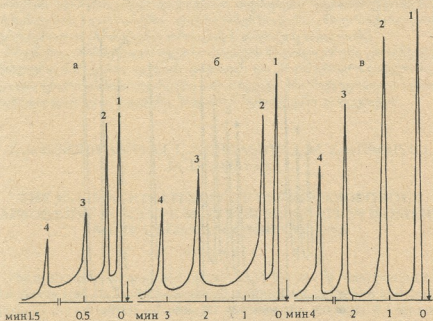


Рис.1. Хроматограммы разделения тройных смесей изомеров нитрофенола на исследованных образцах мезопористого адсорбента ($T_{\text{хл.}} - 180^{\circ}\text{C}$): а - MA ; б - Cd-MA; в - TI-MA; 1 - бензол; 2 - о-нитрофенол; 3 - м-нитрофенол; 4 - п-нитрофенол



результатами, полученными при разделении этих же бинарных смесей методом ГЖХ [4-6]. Кроме того, модификация адсорбентов катионами Cd и, особенно, Tl способствует разделению некоторых бинарных смесей, разделение которых неосуществимо на исходной форме мезопористого адсорбента. Отмеченная закономерность повторяется и в случае разделения тройных смесей. Величина критерия равномерности разделения (Δ) в некоторых случаях возрастает почти вдвое, по сравнению с данными, полученными на исходной форме.

Определенное влияние на характер разделения оказывает температура нагрева хроматографической колонки. Наиболее четкое разделение вышеуказанных смесей наблюдается при температуре нагрева хроматографической колонки -180°C . При низких температурах нагрева колонки получаются более размытые кривые разделения, что отрицательно влияет на процесс разделения; более высокие температуры нагрева колонки приводят к уменьшению времени удерживания, к сближению пиков на хроматограммах и, следовательно, к ухудшению разделения.

На рис. 1 приведены хроматограммы разделения тройных смесей изомеров нитрофенола при температуре нагрева хроматографической колонки 180°C . Из этих хроматограмм видно, что модификация адсорбентов катионами Cd и Tl способствует улучшению характера разделения вышеуказанных смесей.

Четкость разделения о-изомеров дибромбензола, нитротолуола и нитрофенола, а также мета- и пара-изомеров этих соединений наиболее ярко

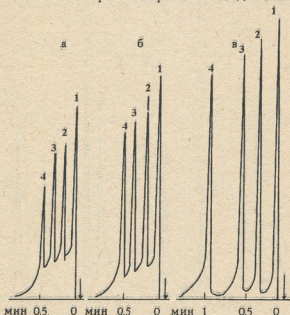


Рис. 2 Хроматограммы разделения орто-изомеров органических соединений на исследованных образцах мезопористого адсорбента ($T_{\text{кд}} -180^{\circ}\text{C}$): а - МА; б - Cd-МА; в - Tl-МА; 1 - бензол; 2 - о-дибромбензол; 3 - о-нитротолуол; 4 - о-нитрофенол

highly competitive with gas-liquid chromatography in resolution and in some cases even surpasses it.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнения воздуха, воды и почвы, Санкт-Петербург; Теза, 1999, с.623.
2. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газ-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967, 256.
3. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985, с.240.
4. *Герштейн Н.А., Березовский Г.А., Якобсон Г.Г.* Известия Сибирского отделения АН СССР (серия хим. наук), 1964, вып. 1, с.111-116.
5. *Albertine E. Habboush, R.O.C.* Norman J. of Chromatography, 1962, v.7, 4, 438-446.
6. *Иванюк Е.Г., Колиевская Ю.А.* Заводская лаборатория, 1977, 2. с. 157-158.
7. *Tsitishvili G., Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Chipashvili D.* Proc. Acad. Sci. Georgia, 1999, v.25. 1-2, 101-103.
8. *Bombaugh K.* Nature (London), 1963, 187, p.1102.
9. *Березкин В.Г.* Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980, с. 256.
10. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, с. 246.

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, О. В. ОРЛОВА, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

Предлагаемая статья является продолжением и развитием новых направлений наших теоретических и прикладных исследований в области колоночной хроматографии [1-14].

В аспекте концепции гегемонии константы устойчивости комплексов (K_y) хроматографируемых веществ [1] разработаны физико-химические основы и развита феноменологическая теория, выведены уравнения для теоретического описания и расчета основных физико-химических параметров удерживания, эффективности колонок и изотерм сорбции в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах [2-3], разработаны физико-химические основы и развита феноменологическая теория комплексообразовательной хроматографии ионов металлов на сорбентах с жестко закрепленными на матрице комплексообразующими функциональными группами, включающие механизмы сорбции и десорбции [4,5], вопросы равновесия, кинетики, динамики и селективности сорбции [6,7]. Выведены пакеты альтернативных уравнений [8], описывающих новые функциональные связи основных физико-химических параметров комплексообразовательной хроматографии на указанных выше сорбентах с K_y путем использования введенных нами обобщенных функций $\theta_k = [K_d = f(K_y)]$ и $\theta_v = [V = f(K_y)]$ (где K_d – коэффициент распределения хроматографируемого вещества, а V – скорость перемещения зоны сорбции этого вещества в слое сорбента в колонке).

На основе выдвинутой концепции гегемонии коэффициента распределения хроматографируемого вещества - K_d [9], который является физико-химической константой термодинамического равновесия, выведены пакеты альтернативных уравнений, описывающих функциональные связи с K_d физико-химических параметров удерживания, хроматографических пиков, эффективности колонок и разделения для всех видов равновесной линейной колоночной хроматографии [9,10], а также уравнения изотерм сорбции на комплексообразующих сорбентах [11].

Предложен и осуществлен новый комплексный подход [12-14] к модифицированию известных к настоящему времени физико-химических критериев и параметров колоночной хроматографии путем использования эффективных и приведенных хроматографических параметров (числа эффективных теоретических тарелок - N_{ef} [15]; приведенной высоты, эквивалентной теоретической тарелке - h ; приведенной длины



хроматографической колонки $-l_c$ [16]) для их изображения и математического описания в аспекте концепции гегемонии K_d хроматографируемого вещества [9] с применением выведенных ранее уравнений [2, 8-10], описывающих функциональные связи указанных выше критериев и параметров с K_d и между собой.

В аспекте указанного выше комплексного подхода выведены пакеты альтернативных уравнений для теоретического описания, расчетов и оптимизации модифицированных физико-химических критериев [12], а также параметров удерживания [13] и хроматографических пиков [14] в колоночной хроматографии.

В данной статье приводятся пакеты новых альтернативных уравнений, выведенных нами в свете указанного выше комплексного подхода для теоретического описания, расчетов и оптимизации параметров эффективности хроматографических колонок.

При выводе этих уравнений нами в качестве базисных уравнений использовались принятые в современной теории и практике описываемые в общем виде закономерности и параметры равновесной линейной колоночной хроматографии (см. [9], ссылки [4-14]), а в качестве вспомогательных – выведенные нами ранее уравнения, приведенные в [2, 8-10, 14].

В новых уравнениях модифицированные параметры эффективности хроматографических колонок записаны принятыми в литературе обозначениями, но с добавлением нижнего индекса “м”.

Все остальные параметры в базисных и новых уравнениях записаны принятыми в колоночной хроматографии условными обозначениями (см. [9], ссылки [4-14]).

В соответствующие базисные уравнения вводились:

- указанные выше эффективные и приведенные параметры (N_{ef} , h , l_c) [15, 16];
- обобщенные функции вида $\Psi(\text{Par}) = [\text{Par} = f(K_d)]$ (где $\text{Par} = N_{ef}$, h , l_c или другие параметры), описывающие установленные нами ранее функциональные связи N_{ef} , h , l_c и других параметров с K_d ;
- фазовое отношение – Y (соотношение объемов неподвижной – V_s и подвижной – V_m фаз в данной хроматографической колонке).

Каждый из модифицированных параметров эффективности хроматографических колонок описан двумя выведенными нами альтернативными уравнениями.

Перед общими порядковыми номерами приведенных ниже уравнений добавлены цифры: для базисных – 1, для общих видов модифицированных нами базисных – 2, для новых альтернативных уравнений для теоретического описания и расчета модифицированных параметров эффективности хроматографических колонок – 3.

В приведенных ниже уравнениях (кроме обозначений, расшифрованных в тексте статьи):

- K_d - коэффициент распределения хроматографируемого вещества;
- K_{d1} , K_{d2} , K_{do} - соответственно K_d веществ первого, второго и последнего пиков ($K_{do} > K_{d2} > K_{d1}$);

ΔK_d - разность K_d пары разделяемых веществ;

t_m - "мёртвое" время запаздывания;

t'_R - приведенное время удерживания;

u - линейная скорость прохождения подвижной фазы через колонку;

W_p, W_v - ширина пика на хроматограмме у его основания в единицах времени или объема;

σ_p, σ_L - стандартные отклонения ширины хроматографического пика в единицах времени или длины;

L - высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке;

H - высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);

N - число теоретических тарелок;

R_s - критерий разделения;

d_p - средний размер насадки колонки.

1. Коэффициент емкости колонки - k'

$$k' = [L(1+K_d Y) - t_m u] / t_m u \quad (1.1)$$

$$k'_M = [\Psi(I_c)(1+K_d Y) - t_m u] / t_m u \quad (2.2)$$

$$k'_M = 64(V_m + K_{d2} V_s)^2 [(1+K_d Y) - t_m u] h d_p / (W_{v(1)} + W_{v(2)})^2 t_m u \quad (3.3)$$

$$k'_M = L^2 (1+K_d Y)^2 h d_p [(1+K_d Y) - t_m u] / \sigma_1^2 u^3 t_m \quad (3.4)$$

2. Селективность колонки - α

$$\alpha = [L(1+K_{d2} Y) - t_m u] / [L(1+K_{d1} Y) - t_m u] \quad (1.5)$$

$$\alpha = t'_{R2} / t'_{R1} \quad (1.6)$$

$$\alpha_M = [\Psi(I_c)(1+K_{d2} Y) - t_m u] / [\Psi(I_c)(1+K_{d1} Y) - t_m u] \quad (2.7)$$

$$\alpha_M = t'_{R(M)2} / t'_{R(M)1} \quad (2.8)$$

$$\alpha_M = [(1+K_{d2} Y) - t_m u] / [(1+K_{d1} Y) - t_m u] \quad (3.9)$$

$$\alpha_M = K_{d2} (V_m + K_{d2} V_s)^2 / K_{d1} (V_m + K_{d1} V_s)^2 \quad (3.10)$$

3. Коэффициент селективности колонки - K_c

$$K_c = 9,434 V_s (K_{d2} - K_{d1}) / \sqrt{N} (W_{v1} + W_{v2}) \quad (1.11)$$

$$K_{c(M)} = 9,434 V_s (K_{d2} - K_{d1}) / \sqrt{\Psi(N_{ef})} (W_{v1} + W_{v2}) \quad (2.12)$$

$$K_{c(M)} = 2,358 V_s \Delta K_d W_r / K_d Y t_m (W_{v1} + W_{v2}) \quad (3.13)$$

$$K_{c(M)} = 2,358 V_s \Delta K_d u W_r / K_d Y L (W_{v1} + W_{v2}) \quad (3.14)$$

4. Пиковая ёмкость колонки - n_p

$$n_p = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4R_s} \ln(1+K_{doo} Y) \quad (1.15)$$

$$n_{p(M)} = 1 + \frac{\sqrt{\Psi(N_{ef})}}{4\Psi(R_{s(M)})} \ln(1+K_{doo} Y) \quad (2.16)$$

$$n_{p(M)} = 1 + \frac{(K_{d\omega} + 1/Y)}{\Delta K_d} \ln(1 + K_{d\omega} Y)$$

$$n_{p(M)} = 1 + \frac{L(K_{d\omega} + 1/Y)}{\Delta K_d t_m u} \ln(1 + K_{d\omega} Y) \quad (3.18)$$

5. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) – Н

$$H = \sigma_1 u / (1 + K_d Y) \sqrt{N} \quad (1.19)$$

$$H_M = \Psi(\sigma_{l(m)}) u / (1 + K_d Y) \sqrt{\Psi(N_{ef})} \quad (2.20)$$

$$H_M = 4Lh(1 + K_d Y) / K_d Y t_m u \quad (3.21)$$

$$H_M = (V_m + K_d V_s) \sqrt{h} W_1^2 u^2 / 2(1 + K_d Y) K_d Y L \sqrt{L} W_v \quad (3.22)$$

6. Число теоретических тарелок – N

$$N = [\sigma_L^2 (1 + K_d Y) / H u W_1]^2 \quad (1.23)$$

$$N_M = [\Psi(\sigma_{L(m)})^2 (1 + K_d Y) / \Psi(h) u \Psi(W_{l(M)})]^2 \quad (2.24)$$

$$N_M = [W_1^2 L^2 (1 + K_d Y)^2 h d_p / 32 \sigma_1^4 u^2 \sqrt{L} \sqrt{h}]^2 \quad (3.25)$$

$$N_M = [8(V_m + K_d V_s)^2 h W_1 d_p u / W_v^2 (W_{11} + W_{12})^2 \sqrt{L} \sqrt{h}]^2 \quad (3.26)$$

7. Высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке – L

$$L = \sigma_L^4 \sigma_1 (1 + K_d Y) / u (H W_1)^2 \sqrt{N} \quad (1.27)$$

$$L_M = \Psi(\sigma_L)^4 \Psi(\sigma_1) (1 + K_d Y) / u \Psi(h)^2 \Psi(W_1)^2 \sqrt{\Psi(N_{ef})} \quad (2.28)$$

$$L_M = 4(1 + K_d Y)^2 \sigma_1^4 \sqrt{LH} L^2 d_p^2 W_1 / K_d Y t_m (W_{11} + W_{12})^2 \sigma_L^2 \quad (3.29)$$

$$L_M = (1 + K_d Y)^2 \sqrt{LH} L^2 d_p^2 W_1 / 64 K_d Y t_m \quad (3.30)$$

8. Коэффициент удерживания – R

$$R = t_m u / L(1 + K_d Y) \quad (1.31)$$

$$R_M = t_m u / \Psi(l_c) (1 + K_d Y) \quad (2.32)$$

$$R_M = t_m u^3 \sigma_1^2 / (1 + K_d Y)^3 h d_p L^2 \quad (3.33)$$

$$R_M = t_m u^3 (W_{11} + W_{12})^2 / 64 (1 + K_d Y)^3 L^2 h d_p \quad (3.34)$$

9. Продолжительность (длительность) анализа – t_A

$$t_A = (L + \sqrt{LH})(1 + K_{d\omega} Y) / u \quad (1.35)$$

$$t_{A(M)} = \{[\Psi(l_c) + 2\sqrt{\Psi(l_c)} \sqrt{\Psi(h)}] (1 + K_{d\omega} Y)\} / u \quad (2.36)$$

$$t_{A(M)} = [L(1 + K_{d\omega} Y) / u] \{[L(1 + K_{d\omega} Y)^2 h d_p / \sigma_1^2 u^2] + 2\sqrt{\frac{h}{L}}\} \quad (3.37)$$

$$t_{A(M)} = \left[\frac{4(V_m + K_{do} V_s)(1 + K_{do} Y)}{u(W_{v1} + W_{v2})} \right] \left[\frac{16(V_m + K_{do} V_s)hd_p}{(W_{v1} + W_{v2})} + \frac{\sqrt{hu}(W_{t1} + W_{t2})}{\sqrt{L}(1 + K_{do} Y)} \right] \quad (3.38)$$

Проведенные нами теоретические разработки в области равновесной линейной колоночной хроматографии, основные результаты которых изложены в данной статье и в [1-14], в совокупности свидетельствуют о плодотворности, эффективности и целесообразности дальнейшего развития предложенных и осуществленных нами концептуальных и комплексных подходов к теоретическим вопросам этого вида хроматографии.

Впервые выведены многочисленные пакеты альтернативных уравнений нового поколения, позволяющих в едином концептуальном аспекте осуществлять теоретическое описание, расчеты, оптимизацию и модифицирование физико-химических критериев, параметров, а также моделирование процессов и математическую обработку хроматограмм в равновесной линейной колоночной хроматографии.

Ряд модифицированных нами физико-химических критериев и параметров: k'_M, R_M (см. данную статью), $(N/t_R)_M$ [12], $t_{R(M)}, t'_{R(M)}, t_{N(M)}, V_{R(M)}, V'_{R(M)}, V_{g(M)}$ [13], а также рассчитанные при прочих равных условиях по соответствующим уравнениям величины K_d хроматографируемых веществ, представляют собой новые идентифицирующие параметры для данного вида хроматографии.

Выведенные нами уравнения могут также рассматриваться как базисный материал для создания соответствующих компьютерных банков и программ.

Все изложенное выше свидетельствует о целесообразности и перспективности распространения предложенных и осуществленных нами концептуальных и комплексного подходов к теоретическим и прикладным вопросам равновесной линейной колоночной хроматографии и на другие виды современной хроматографии.

ფ. ბროუზჰაკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუზჰაკი, ი. ბროუზჰაკი

**პროგნოზირებადი სვეტების ეფექტურობის
მოდელირებადი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები**

რეზიუმე

განაწილების კოეფიციენტის გვეგომონის წამოყენებული კონცეფციის ასპექტში გამოყვანილია ალტერნატიული განტოლებათა პაკეტი, რომლებიც ასახავენ ქრომატოგრაფიული სვეტების ეფექტურობის ავტორების მიერ მოდიფიცირებული ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების თეორიული აღწერის, გაანგარიშების და ოპტიმიზაციისადმი ახალ საერთო მიდგომას.

ეს განტოლებები წარმოადგენენ აგრეთვე სათანადო კომპიუტერული პროგრამების შედგენის საფუძვლებს.

MODIFIED PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS EFFICACY OF CHROMATOGRAPHIC COLUMNS

Summary

On the basis of the proposed conception of distribution coefficient hegemony the packages of alternative equations have been deduced, which reflects a new general approach to theoretical description, computation and optimization of physico-chemical parameters of chromatographic columns efficacy, modified by the authors.

These equations also form the basis for preparation of appropriate computer programs.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
2. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, № 3-4, с.246-251.
3. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1994/95, т. 20, 21, № 1-4, с.92-96.
4. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т. 22, № 1-4, с.80-88.
5. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т. 22, № 1-4, с.89-96.
6. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, № 1-4, с.99-104.
7. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, № 1-4, с.105-110.
8. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, № 1-4, с.93-98.
9. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.227-232.
10. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.233-236.
11. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, №3-4, с.116-120.
12. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, №3-4, с.121-128.
13. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №1-2, с.112-115.
14. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №3-4, с.272-279.
15. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть I. (Пер. с англ. под ред. д.х.н., проф. Ларионова О.Г.) М.: Мир, 1991.
16. Meyer V.R. Practical High-Performance Liquid Chromatography (Second Edition). John Wiley and Sons, 1994.



УДК 669.046.71'74'1'782'891'787:541.123

Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, Д. И. БАГДАВАДЗЕ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ,
З. Н. ЦИКАРИДЗЕ, Р. С. РАЗМАДЗЕ

**ТЕРМОДИНАМИКА КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
Al₂O₃-FeO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-FeO-CaO**

С целью изучения возможности и определения оптимальных условий получения алюминиевых сплавов в настоящей работе проведен термодинамический анализ карботермического восстановления оксидных систем Al₂O₃-FeO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-FeO-CaO при 1800-2600 К с шагом 50 К с учетом взаимодействия компонентов в инертной среде аргона, с применением метода, алгоритма и программы расчетов на ЭВМ, описанных в [1]. Полный термодинамический анализ указанных систем в литературе отсутствует.

Система Al₂O₃-FeO-CaO-C

Были рассмотрены следующие составы шихт:

1. Al₂O₃ - 80 масс.%; FeO - 10 масс.%; CaO - 10 масс. %.
2. Al₂O₃ - 60 масс.%; FeO - 20 масс.%; CaO - 20 масс. %.
3. Al₂O₃ - 40 масс.%; FeO - 40 масс.%; CaO - 20 масс. %.
4. Al₂O₃ - 40 масс.%; FeO - 20 масс.%; CaO - 40 масс. %.

В числе возможных конденсированных компонентов учитывали: Al, Fe, Ca, C, FeAl, FeAl₂, CaAl₂, CaAl₄, Al₄C₃, Fe₃C, CaC₂, Al₂OC, Al₄O₄C, Al₂O₃, Al₃O₄, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CaO, CaCO₃, FeAl₂O₄, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉, Ca₃Al₂O₆, Ca₂Fe₂O₅; газообразных: Ar, O, O₂, O₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O₂, AlC, AlC₂, Al₂C₂, Al₂O₃, Fe, FeO, FeO₂, Ca, Ca₂, CaO.

Считали, что жидкий металлический раствор образуется при взаимном смешении и растворении алюминия, железа, кальция, алюминидов железа и кальция, карбида железа; шлаковый - подобным же образом из оксидов алюминия, железа и кальция, алюминатов железа и кальция, феррита кальция.

Основные результаты полного термодинамического анализа представлены в виде диаграмм.

На рис. 1 показано изменение количества шлака, металлического раствора и конденсированного углерода системы Al-Fe-Ca-O-C для шихты 1 в пределах температур 1800-2600 К. Для этой шихты, начиная с ~2100 К, происходит значительное уменьшение количества шлака, и при ~2275 К он полностью исчезает. Металлический раствор ниже 1800 К выделяется в малом количестве, с ~2100 К резко увеличивается и при ~2300 К достигает 92 масс.%; ниже 1800 К выделение металлического



раствора обусловлено восстановлением железа, а при более высоких температурах - восстановлением алюминия и кальция. Конденсированный углерод во всем температурном интервале находится в свободном виде, и до ~2150 К его количество не изменяется; начиная с этой температуры до ~2300 К заметно уменьшается, а в дальнейшем незначительно меняется. Аналогичная закономерность наблюдается и для шихты 2-4 с той разницей, что для шихты 4 конденсированный углерод в пределах 1800-2075 К находится в виде свободного С; в интервале ~2075-2225 К - С и CaC₂, а в интервале ~2225-2350 К - CaC₂. Выше 2350 К он полностью исчезает.

На рис. 2 дано изменение состава металлического раствора системы Al-Fe-Ca-O-C для шихты 1.

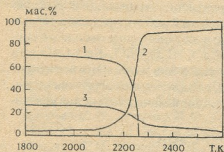


Рис. 1. Система Al-Fe-Ca-O-C. Соотношение конденсированных фаз 1-3 (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод) для шихты 1

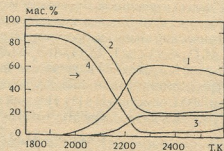


Рис. 2. Система Al-Fe-Ca-O-C. Состав металлического раствора: 1-4 - [Al], [Fe], [Ca], [C] для шихты 1

Металлические алюминий, железо и кальций в растворе для шихты 1 появляются соответственно с ~1900, <1800, ~2100 К; шихты 2 - ~2000, <1800, ~2050 К; шихты 3 - ~2050, <1800, ~2100 К; шихты 4 - ~2000, <1800, ~2050 К. Для всех шихт концентрации алюминия и кальция в растворе достигают максимума соответственно при ~2300 К (61 и 18 масс. %), ~2250 К (46 и 25 масс. %), ~2300 К (39 и 19 масс. %), ~2350 К (40 и 26 масс. %). Выше этих температур их количество в растворе уменьшается.

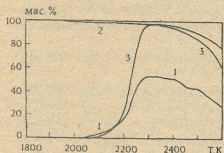


Рис. 3. Система Al-Fe-Ca-O-C. Извлечение (η) Al (1), Fe (2), Ca (3) в металлический раствор для шихты 1

Это явление следует объяснить частичным испарением указанных элементов; одновременно в растворе концентрация железа повышается. Содержание углерода в растворе с повышением концентрации алюминия и кальция уменьшается, а при высоких температурах, в связи с испарением этих элементов и ростом концентрации железа, его количество увеличивается.

Максимальное извлечение (η) алюминия и кальция отмечено (рис. 3)

чается соответственно: для шихты 1 - 54 масс.% (2300 К), 98 масс.% (2300 К); шихты 2 - 82 масс.% (2300 К), 93 масс.% (2250 К); шихты 3 - 86 масс.% (2250 К), 83 масс.% (2300 К); шихты 4 - 87 масс.% (2350 К), 42 масс.% (2350 К). Максимальное извлечение железа (100 масс.%) для всех шихт достигается ниже 1800 К.

Система $Al_2O_3-SiO_2-MnO-CaO-C$

Были рассмотрены следующие составы шихт:

1. Al_2O_3 - 80 масс.%; SiO_2 - 10 масс.%; MnO - 5 масс.%; CaO - 5 масс.%;
2. Al_2O_3 - 70 масс.%; SiO_2 - 10 масс.%; MnO - 10 масс.%; CaO - 10 масс.%;
3. Al_2O_3 - 60 масс.%; SiO_2 - 20 масс.%; MnO - 10 масс.%; CaO - 10 масс.%;
4. Al_2O_3 - 40 масс.%; SiO_2 - 20 масс.%; MnO - 20 масс.%; CaO - 20 масс.%;

В числе возможных конденсированных компонентов учитывали: Al , Si , Mn , Ca , C , Al_2Si , $MnAl_6$, Mn_4Al_{11} , $MnAl_4$, $CaAl_2$, $CaAl_4$, $MnSi$, Mn_5Si_3 , Mn_3Si , $MnSi_2$, $CaSi$, $CaSi_2$, Ca_2Si , Al_2C_3 , SiC , Mn_3C , Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 , CaC_2 , Mn_3AlC , Al_2OC , Al_4O_4C , Al_2O_3 , $AlO \cdot Al_2O_3$, SiO_2 , MnO , CaO , $MnAl_2O_4$, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , Al_2SiO_5 , $Al_6Si_2O_{13}$, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, $Mn_2Al_4Si_5O_{18}$, $MnAl_2Si_2O_8$, $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $Ca_3Si_2O_7$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $CaAl_{12}O_{19}$, $Ca_3Al_2O_6$, $CaCO_3$; газообразных: Ar , O , O_2 , O_3 , C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO , CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Al , Al_2 , AlO , AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 , AlC , AlC_2 , Al_2C_2 , Al_2O_3 , Si , Si_2 , Si_3 , SiO , SiO_2 , SiC , SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_3C , Mn , MnO , Ca , Ca_2 , CaO .

Считали, что жидкий металлический раствор образуется при взаимном смешении и растворении Al , Si , Mn , Ca , алюминидов и силицидов марганца и кальция, карбидов марганца; шлаковый - подобным же образом из оксидов Al , Si , Mn , Ca , алюминатов марганца и кальция, силикатов алюминия, марганца и кальция.

На рис. 4 показано соотношение конденсированных фаз (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод) системы $Al-Si-Mn-Ca-O-C$ для шихты 1 в пределах температур 1800 - 2600 К. Для этой шихты, начиная с ~ 2100 К, происходит резкое уменьшение количества шлака и при ~ 2275 К он полностью исчезает. Металлический раствор выделяется с ~ 2100 К и при ~ 2300 К достигает 90 масс.%. Конденсированный углерод в температурных интервалах 1800 - 1925 К находится в виде SiC и C , 1925 - 2600 К - C . Количество конденсированного углерода до 2100 К

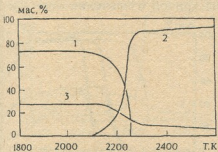


Рис. 4. Система $Al-Si-Mn-Ca-O-C$. Соотношение конденсированных фаз 1-3 (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод) для шихты 1



не изменяется, а с ~ 2100 до ~ 2300 К его количество значительно, а выше этой температуры до 2600 К незначительно уменьшается. Аналогичная закономерность наблюдается и для шихт 2-4.

На рис. 5 дано изменение состава металлического раствора системы Al-Si-Mn-Ca-O-C для шихты 1. Алюминий, кремний и марганец в растворе появляются при ~ 2100 К, а кальций - при ~ 2200 К; для шихты 2 - кремний и марганец - ~ 1900 К, алюминий - ~ 2000 К и кальций - ~ 2100 К; для шихты 3 - кремний и марганец - ~ 1925 К, алюминий - ~ 2000 К и кальций - ~ 2100 К; шихты 4 кремний и марганец появляются ниже 1800 К, а алюминий и кальций - ~ 2050 К. С повышением температуры, после появления алюминия и кальция в растворе, их концентрации резко увеличивается и достигает максимума соответственно: шихта 1 - ~ 2250 К (70 масс.%) и ~ 2250 К (10 масс.%) ; шихта 2 - ~ 2350 К (65 масс.%) и ~ 2250 К (18 масс.%) ; шихта 3 - ~ 2250 К (55 масс.%) и 2250 К (15 масс.%) ; шихта 4 - ~ 2450 К (41 масс.%) и ~ 2250 К (26 масс.%) . Для всех шихт максимальная концентрация кремния в растворе достигается при ~ 2150 К (30 масс.%) , а марганца соответственно: < 1800 К, ~ 1950 К (75 масс.%) , ~ 1950 К (75 масс.%) , < 1800 К. Резкое снижение количества марганца в растворе до ~ 2350 К обусловлено повышением концентраций алюминия и кальция и его частичным испарением, а выше этой температуры - только испарением. Плавное увеличение количества кремния до максимальной концентрации связано с испарением марганца, алюминия и кальция. Концентрация углерода в растворе, начиная с ~ 2000 К, резко падает до 2200 - 2250 К и при более высоких температурах достигает менее 1 масс.%

Максимальное извлечение (η) (рис. 6) алюминия, кремния, марганца и кальция отмечается соответственно: для шихты 1 - 53 масс.% (~ 2300 К), 94 масс.% (~ 2250 К), 55 масс.% (~ 2200 К), 96,5 масс.% (~ 2300 К); для шихты 2 - 66 масс.% (~ 2250 К), 93,5 масс.% (~ 2200 К), 57 масс.% (~ 2150 К), 96 масс.% (~ 2250 К); для шихты 3 - 75 масс.% (~ 2250 К), 91 масс.% (~ 2250 К), 60 масс.% (~ 2200 К), 94 масс.% (~ 2250 К); для шихты 4 - 87 масс.% (~ 2250 К), 92 масс.% (~ 2250 К), 75 масс.% (~ 2000 К), 86 масс.% (~ 2250 К). Для шихты 3 на кривой извлечения марганца в

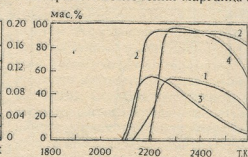
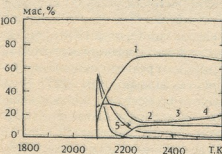


Рис. 5. Система Al-Si-Mn-Ca-O-C. Состав металлического раствора: 1-5 - [Al], [Si], [Mn], [Ca], [C] для шихты 1

Рис. 6. Система Al-Si-Mn-Ca-O-C. Извлечение (η) Al (1), Si (2), Mn (3), Ca (4) в металлический раствор для шихты 1



зависимости от температуры отмечается два максимума. Первый максимум (36 масс.%) соответствует температуре ~2050 К. Выше этой температуры извлечение марганца уменьшается за счет его испарения в условиях отсутствия в растворе заметного количества алюминия, который понижает активность марганца в расплаве. Дальнейшее увеличение извлечения марганца (60 масс.% при ~2200 К) обусловлено повышением концентрации алюминия в растворе. При более высоких температурах (>2200 К) уменьшение извлечения алюминия, марганца и кальция связано с их частичным испарением.

Система Al_2O_3 - SiO_2 - FeO - CaO -C

Были рассмотрены следующие составы шихт:

1. Al_2O_3 - 80 масс.%; SiO_2 - 10 масс.%; FeO - 5 масс.%; CaO - 5 масс.%;
2. Al_2O_3 - 70 масс.%; SiO_2 - 10 масс.%; FeO - 10 масс.%; CaO - 10 масс.%;
3. Al_2O_3 - 60 масс.%; SiO_2 - 20 масс.%; FeO - 10 масс.%; CaO - 10 масс.%;
4. Al_2O_3 - 40 масс.%; SiO_2 - 20 масс.%; FeO - 20 масс.%; CaO - 20 масс.%;

В числе возможных конденсированных компонентов учитывали: Al, Si, Fe, Ca, C, Al_2Si , $CaAl_2$, $CaAl_4$, $CaSi$, $CaSi_2$, Ca_2Si , Al_4C_3 , SiC, CaC_2 , Al_2OC , Al_4O_4C , Al_2O_3 , $AlO \cdot Al_2O_3$, SiO_2 , CaO , Al_2SiO_5 , $Al_6Si_2O_{13}$, $FeSi$, $FeSi_2$, Fe_2Si_5 , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $Ca_3Si_2O_7$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $CaAl_{12}O_{19}$, $Ca_3Al_2O_6$, $CaCO_3$, $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_3C , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeAl_2O_4$, $Ca_2Fe_2O_5$; газообразных: Ar, O, O_2 , O_3 , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Al, Al_2 , AlO, AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 , AlC, AlC_2 , Al_2C_2 , Al_2O_3 , Si, Si_2 , Si_3 , SiO, SiO_2 , SiC, SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_3C , Fe, FeO, FeO_2 , Ca, Ca_2 , CaO.

Считали, что жидкий мегаллический раствор образуется при взаимном смешении и растворении алюминия, кремния, железа, кальция, алюминидов кремния, железа, кальция, силицидов железа, кальция, карбида железа; шлаковый - подобным же образом из оксидов алюминия, кремния, железа, кальция, силикатов алюминия и кальция, алюминатов железа и кальция и феррита кальция.

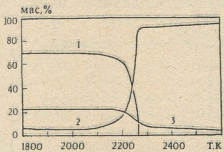


Рис. 7. Система Al-Si-Fe-Ca-O-C. Соотношение конденсированных фаз 1-3 (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод) для шихты 1

На рис. 7 показано соотношение конденсированных фаз (расплав шлака, металлический раствор и конденсированный углерод) системы Al-Si-Fe-Ca-O-C для шихты 1 в пределах температур 1800-2600 К. Начиная с ~2100 К, происходит резкое уменьшение количества шлака, и при ~2275 К он полностью исчезает. Выделение мегаллического раствора в малом количестве наблюда-



ется ниже 1800 и до ~2100 К незначительно увеличивается; выше этой температуры оно резко повышается и при ~2300 К достигает 90 масс.%. Выделение металлического раствора ниже 1800 К обусловлено восстановлением железа и кремния, а с ~2100 К значительное повышение его количества - восстановлением алюминия и кальция.

Конденсированный углерод в температурных интервалах 1800-2175 К и 2175-2600 К соответственно находится в виде SiC и C и свободного C. Изменение кривых для шихт 2 - 4 носит аналогичный характер с той разницей, что для шихты 4 конденсированный углерод в температурном интервале 1800-2600 К находится в виде свободного C.

На рис. 8 показано изменение состава металлического раствора для шихты 1 в температурном интервале 1800 - 2600 К. Металлический алюминий, кремний, железо и кальций появляются в растворе соответственно с ~1950 К, <1800 К, <1800 К и ~2200 К; для шихт 2, 3, 4 - ~2000 К, <1800 К, <1800 К и ~2100 К. Для всех шихт концентрации алюминия и кальция в металлическом растворе достигают максимума при ~2250 К и соответственно равна 65 и 10, 55 и 16, 50 и 14, 34 и 22 масс.%. Для шихт 1-4 в температурном интервале 1800 - 2000 К наблюдается уменьшение концентрации железа и увеличение количества кремния, что обусловлено восстановлением кремния, а с 2000 до ~2250 К - резкое понижение концентрации железа в металлическом растворе с повышением количества алюминия и кальция; выше температуры ~2250 К увеличение концентрации кремния и железа связано с испарением алюминия и кальция. Для всех шихт концентрация углерода в металлическом растворе резко падает до ~2200 К и для шихт 1 и 3 достигает ~1 масс.%, а для шихт 2 и 4 - ~5 - 9 масс.%. Это различие обусловлено соотношением кремния и железа в начальной шихте; чем больше эта величина, тем меньше концентрация углерода в металлическом растворе.

На рис. 9 дано извлечение (η) алюминия, кремния, железа и кальция в металлический раствор в пределах температур 1800 - 2600 К для шихты 1.

Максимальное извлечение алюминия и кальция отмечается соответственно для шихты 1 - ~2300 К (97 и 51 масс.%) ; шихты 2 - ~2300 К (96 и 64 масс.%) ; шихты 3 - ~2250 К (95 и 74 масс.%) ; шихты 4 - ~2250 К (89

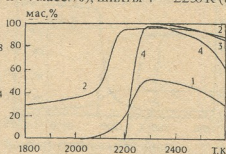
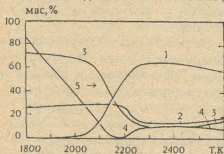


Рис. 8. Система Al-Si-Fe-Ca-O-C. Состав металлического раствора: 1-5 [Al], [Si], [Fe], [Ca], [C] для шихты 1

Рис. 9. Система Al-Si-Mn-Ca-O-C. Извлечение (η) Al (1), Si (2), Fe (3), Ca (4) в металлический раствор для шихты 1



и 64 масс. %); шихты 3 - ~2250 К (95 и 74 масс. %); шихты 4 - ~2250 К (89 и 86 масс. %). Извлечение железа для всех шихт достигает максимума (100 масс. %) ниже 1800 К. Максимальное извлечение кремния отмечается соответственно для шихты 1 - ~2250 К (95 масс. %); шихты 2 - ~2200 К (96 масс. %); шихты 3 - ~2250 К (93 масс. %); шихты 4 - ~2200 К (95 масс. %).

Институт металлургии им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 13.01.2000

ბ. გველესიანი, ჯ. ბაბღაშვილი, ი. ბარათაშვილი, ზ. წისკარიძე,
რ. რაზმაძე

Al₂O₃-FeO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-FeO-CaO
ოქსიდური სისტემების კარბოთერმული აღდგენის
თერმოდინამიკა

რ ე ზ ი უ მ ე

ეგმ-ის გამოყენებით შესრულებულია Al₂O₃-FeO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-MnO-CaO, Al₂O₃-SiO₂-FeO-CaO სისტემების სრული თერმოდინამიკური ანალიზი, რომლის მონაცემები ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

ანგარიში შესრულებულია შემდეგი კაზმებისათვის:

Al-Fe-Ca-O-C სისტემა

1. Al₂O₃ - 80 მას.%; FeO - 10 მას.%; CaO - 10 მას. %.
2. Al₂O₃ - 60 მას.%; FeO - 20 მას.%; CaO - 20 მას. %.
3. Al₂O₃ - 40 მას.%; FeO - 40 მას.%; CaO - 20 მას. %.
4. Al₂O₃ - 40 მას.%; FeO - 20 მას.%; CaO - 40 მას. %.

Al-Si-Mn-Ca-O-C სისტემა

1. Al₂O₃ - 80 მას.%; SiO₂ - 10 მას.%; MnO - 5 მას.%; CaO - 5 მას. %.
2. Al₂O₃ - 70 მას.%; SiO₂ - 10 მას.%; MnO - 10 მას.%; CaO - 10 მას. %.
3. Al₂O₃ - 60 მას.%; SiO₂ - 20 მას.%; MnO - 10 მას.%; CaO - 10 მას. %.
4. Al₂O₃ - 40 მას.%; SiO₂ - 20 მას.%; MnO - 20 მას.%; CaO - 20 მას. %.

Al-Si-Fe-Ca-O-C სისტემა

1. Al₂O₃ - 80 მას.%; SiO₂ - 10 მას.%; FeO - 5 მას.%; CaO - 5 მას. %.
2. Al₂O₃ - 70 მას.%; SiO₂ - 10 მას.%; FeO - 10 მას.%; CaO - 10 მას. %.
3. Al₂O₃ - 60 მას.%; SiO₂ - 20 მას.%; FeO - 10 მას.%; CaO - 10 მას. %.
4. Al₂O₃ - 40 მას.%; SiO₂ - 20 მას.%; FeO - 20 მას.%; CaO - 20 მას. %.

ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით. ყველა შედეგნილობისათვის განსაზღვრულია კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაღობი, ლითონური ხსნარი, კონდენსირებული ნაწირობადი) ფარდობა, ლითონური ხსნარის შედგენილობა, ალუმინის, რკინის, მანგანუმის, სილიციუმის, კალციუმის გამოსავალი 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში.

THERMODYNAMICS OF CARBOTHERMAL RECOVER OF Al_2O_3 -FeO-CaO, Al_2O_3 -SiO₂-MnO-CaO, Al_2O_3 -SiO₂-FeO-CaO OXYDE SYSTEMS

Summary

A complete thermodynamics analysis of Al-Fe-Ca-O-C system has been performed for 4 different compositions:

1. Al_2O_3 - 80 mass.%; FeO - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
2. Al_2O_3 - 60 mass.%; FeO - 20 mass.%; CaO - 20 mass.%;
3. Al_2O_3 - 40 mass.%; FeO - 40 mass.%; CaO - 20 mass.%;
4. Al_2O_3 - 40 mass.%; FeO - 20 mass.%; CaO - 40 mass.%;

of Al-Si-Mn-Ca-O-C system for 4 different compositions:

1. Al_2O_3 - 80 mass.%; SiO₂ - 10 mass.%; MnO - 5 mass.%; CaO - 5 mass.%;
2. Al_2O_3 - 70 mass.%; SiO₂ - 10 mass.%; MnO - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
3. Al_2O_3 - 60 mass.%; SiO₂ - 20 mass.%; MnO - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
4. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO₂ - 20 mass.%; MnO - 20 mass.%; CaO - 20 mass.%;

of Al-Si-Fe-Ca-O-C system for 4 different compositions:

1. Al_2O_3 - 80 mass.%; SiO₂ - 10 mass.%; FeO - 5 mass.%; CaO - 5 mass.%;
2. Al_2O_3 - 70 mass.%; SiO₂ - 10 mass.%; FeO - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
3. Al_2O_3 - 60 mass.%; SiO₂ - 20 mass.%; FeO - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
4. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO₂ - 20 mass.%; FeO - 20 mass.%; CaO - 20 mass.%;

the data about which are absent in the literature.

The main results are presented in the form of diagrams. For every composition tTe ratio of condensed phases (slag, metallic solution, condensed carbon), the composition of metallic solution, the aluminium, manganese, iron and calcium extractions in the temperature range 1800-2600 K are established.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 263 с.



შპს 669.046.71'782'1'891'787'784:541.123

ჟ. ბაღვაშვილი, ბ. ბეჟინიანი, ი. ბარათაშვილი, ზ. წიკარიძე,
მ. ჯვანტიყაშვილი

Al-Si-Fe-O-C და Al-Si-Ca-O-C სისტემების თერმოდინამიკური ანალიზი

შესრულებული იქნა $Al_2O_3-SiO_2-FeO-C$ სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ეგმ-ის გამოყენებით, რომლის მონაცემები ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

ანგარიში შესრულებულია შემდეგი კაზმებისათვის:

1. $Al_2O_3 - 80$ მას.%; $SiO_2 - 15$ მას.%; $FeO - 5$ მას.%;
2. $Al_2O_3 - 80$ მას.%; $SiO_2 - 10$ მას.%; $FeO - 10$ მას.%;
3. $Al_2O_3 - 60$ მას.%; $SiO_2 - 20$ მას.%; $FeO - 20$ მას.%;
4. $Al_2O_3 - 40$ მას.%; $SiO_2 - 40$ მას.%; $FeO - 20$ მას.%;
5. $Al_2O_3 - 40$ მას.%; $SiO_2 - 20$ მას.%; $FeO - 40$ მას.%;

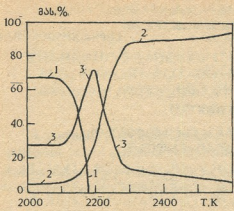
თერმოდინამიკური ანალიზი, რომელიც განსაზღვრავს ამ შედგენილობების წონასწორული მდგომარეობის მოდელირებას (სრული თერმოდინამიკური ანალიზი), შესრულებულია [1] სამუშაოში აღწერილი მეთოდის, ალგორითმის და საანგარიშო პროგრამების ეგმ-ზე გამოყენებით; ანგარიში ჩატარებულია საერთო ატმოსფერულ წნევაზე 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში 50 K-ის ბიჯით ეგმ-ის ტიპის მანქანებზე.

შესაძლებელ კონდენსირებულ კომპონენტებად გათვალისწინებულია: Al, Si, Fe, C, FeAl, FeAl₂, Al₂Si, FeSi, FeSi₂, Fe₂Si₅, Fe₃Si, Fe₅Si₃, Al₄C₃, SiC, Fe₃C, Al₂OC, Al₄O₄C, Al₂O₃, AlO·Al₂O₃, SiO₂, FeO, Fe₂SiO₄, Al₂SiO₅, Al₆Si₂O₁₃, FeAl₂O₄; აირად კომპონენტებად: Ar, O, O₂, O₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₃, AlC, AlC₂, Al₂C₃, Al₂O₃, Si, Si₂, Si₃, SiO, SiO₂, SiC, SiC₂, Si₂C, Si₂C₂, Si₃C, Fe, FeO, FeO₂.

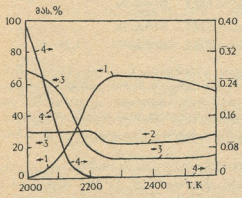
მივიჩნევთ, რომ თხევადი ლითონური ხსნარი წარმოიქმნება ლითონური Al, Si, Fe, ალუმინის და რკინის სილიციდების, რკინის ალუმინიდების და კარბიდის ურთიერთშერევით და ხსნადობით, ხოლო წიფური - მსგავსად ლითონურისა ალუმინის, სილიციუმის, რკინის ოქსიდებისა, ალუმინის და რკინის სილიკატების და რკინის ალუმინატისაგან.

სრული თერმოდინამიკური ანალიზის ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით.

სურ. 1-ზე წარმოდგენილია პირველი შედგენილობის კაზმის კონდენსირებული ფაზების (წიფის ნადნობი, ლითონური ხსნარი და კონდენსირებული ნახშირბადი) ფარდობა 2000-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ხუთივე კაზმისათვის ~2100 K-ზე იწყება წიფის რაოდენობის მკვეთრი შემცირება და 2200K-ზე იგი მთლიანად ქრება. ლითონური ხსნარის გამოყოფას ადგილი აქვს 1800 K-ის ქვემოთ, რომელიც მკვეთრად იწყებს ზრდას ~2100 K-დან. ლითონ-



სურ. 1. პირველი კაზმის კონდენსირებელი ფაზების (წილის ნაღობი - 1, ლითონური ხსნარი - 2, კონდენსირებული ნაწირობა - 3) ფარდობა



სურ. 2. პირველი კაზმის ლითონური ხსნარის შედგენილობა: 1 - 4 - [Al], [Si], [Fe], [C]

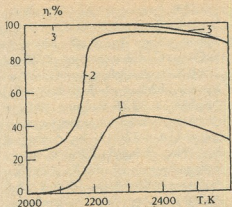
უმნიშვნელოდ იზრდება ალუმინის აორთქლების გამო. რკინის კონცენტრაცია ხსნარში მკვეთრად ეცემა ~2200 K-მდე და შემდგომ უმნიშვნელოდ იცვლება. ალუმინი ხსნარში გამოჩნდება ~2000 K-ზე, რომლის რაოდენობა მკვეთრად იზრდება ~2300 K-მდე და შემდგომ მცირედ იცვლება ხსნარიდან მისი აორთქლების გამო. ნაწირობადის კონცენტრაცია მკვეთრად ეცემა 2200 K-მდე, ხოლო შემდგომ უმნიშვნელოდ იცვლება.

დანარჩენი კაზმებისათვის ლითონური ხსნარი იგივე ხასიათს ატარებს; განსხვავება მხოლოდ მათ კონცენტრაციებშია; რაც მეტია რკინის კონცენტრაცია, მით მეტად იზრდება ხსნარში ნაწირობადის რაოდენობა, ხოლო რაც მეტია სილიციუმის საწყისი რაოდენობა მით ნაკლებია ნაწირობადის კონცენტრაცია.

სურ. 3-ზე ნაჩვენებია პირველი კაზმისათვის ალუმინის, სილიციუმის და რკინის გამოსავალი (η) 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ალუმინის, სილიციუმის და რკინის მაქსიმალური გამოსავალი შესაბამისად აღინიშნება პირ-

ველი ხსნარის ადრეული გამოსავალი და მისი რაოდენობა დამოკიდებულია საწყის კაზმში FeO-ს რაოდენობაზე, რაც შეეხება კონდენსირებულ ნაწირობადს, იგი პირველი კაზმისათვის ~2125 K-მდე იმყოფება SiC და C-ს, ~2125-2325 K-მდე Al_4O_4C და C-ს, ხოლო 2325 K-ის ზემოთ თავისუფალი C-ს სახით; მეორე კაზმისათვის ~2125 K-მდე SiC და C, 2125-2275 K-ის ფარგლებში Al_4O_4C და C-ს, ხოლო 2275 K-ის ზემოთ C-ს სახით; მესამე კაზმისათვის ~2075 K-მდე SiC და C-ს, ~2075-დან 2125 K-მდე SiC-ს, ~2125-დან 2175 K-მდე C-ს, 2175-დან 2225 K-მდე Al_4O_4C და C-ს, ხოლო 2225 K-ის ზემოთ თავისუფალი C-ის სახით. მეოთხე კაზმისათვის 2375 K-მდე SiC-სა და C-ს, ხოლო 2375 K-ის ზემოთ C-ს სახით. მეხუთე კაზმისათვის მთელ ტემპერატურულ შუალედში იმყოფება თავისუფალი C-ს სახით.

სურ. 2-ზე ნაჩვენებია პირველი კაზმის ლითონური ხსნარის შედგენილობის ცვლილება 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ლითონური სილიციუმი და რკინა ამ კაზმის ხსნარში არსებობს 1800 K-ზე გაცილებით დაბლა. როგორც დიაგრამიდან ჩანს, 2200 K-მდე სილიციუმის კონცენტრაცია არ იცვლება; შემდგომ მცირედ ეცემა და 2300 K-დან



სურ. 3. Al (1), Si (2), Fe (3) გამოსავალი ლითონურ ხსნარში პირველი კაზმისათვის ბით, რომლის მონაცემები ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

ველი კაზმისათვის 46 მას.% (2300 K), 95 მას.% (2300 K), 100 მას.% (1800 K-ის ქვემოთ); მეორე კაზმისათვის 41 მას.% (2300 K), 97 მას.% (2300 K), 100 მას.% (1800 K-ის ქვემოთ); მესამე კაზმისათვის 57% მას.% (2250 K), 96 მას.% (2250 K), 100 მას.% (1800 K-ის ქვემოთ); მეოთხე კაზმისათვის 74 მას.% (2300 K), 91 მას.% (2400 K), 100 მას.% (1800 K-ის ქვემოთ); მეხუთე კაზმისათვის 64 მას.% (2200 K), 98 მას.% (2050 K), 100 მას.% (1800 K-ის ქვემოთ).

შესრულებული იქნა $Al_2O_3-SiO_2-CaO-C$ სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ეგმ-ის გამოყენებით.

ანგარიში შესრულებულია შემდეგი კაზმებისათვის:

1. $Al_2O_3 - 80$ მას.%; $SiO_2 - 10$ მას.%; $CaO - 10$ მას.%;
2. $Al_2O_3 - 60$ მას.%; $SiO_2 - 20$ მას.%; $CaO - 20$ მას.%;
3. $Al_2O_3 - 40$ მას.%; $SiO_2 - 40$ მას.%; $CaO - 20$ მას.%;
4. $Al_2O_3 - 40$ მას.%; $SiO_2 - 20$ მას.%; $CaO - 40$ მას.%;

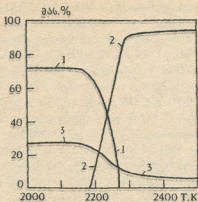
ანგარიში ჩატარებულია საერთო ატმოსფერულ წნევაზე 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში 50 K-ის ბიჯით პეგმ-ის ტიპის მანქანებზე.

შესაძლებელ კონდენსირებულ კომპონენტებად გათვალისწინებულია: Al, Si, Ca, C, Al_2Si , $CaAl_2$, $CaAl_4$, $CaSi$, $CaSi_2$, Ca_2Si , Al_4C_3 , SiC , CaC_2 , Al_2OC , Al_4O_4C , Al_2O_3 , $AlO \cdot Al_2O_3$, SiO_2 , CaO , Al_2SiO_5 , $Al_6Si_2O_{13}$, $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $Ca_3Si_2O_7$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $CaAl_{12}O_{19}$, $Ca_3Al_2O_6$, $CaCO_3$; იორად კომპონენტებად: Ar, O, O_2 , O_3 , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Al, Al_2 , AlO, AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 , AlC, AlC_2 , Al_2C_2 , Al_2O_3 , Si, Si_2 , Si_3 , SiO , SiO_2 , SiC, SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_3C , Ca, Ca_2 , CaO.

მივიჩნიეთ, რომ თხევადი ლითონური ხსნარი წარმოიქმნება ლითონური Al, Si, Ca, ალუმინის და კალციუმის სილიციდების, კალციუმის ალუმინიდების ურთიერთშერევით და ხსნადობით, ხოლო წიღური - მსგავსად ლითონურისა ალუმინის, სილიციუმის, კალციუმის ოქსიდებისა, ალუმინის და კალციუმის სილიციდებისა და კალციუმის ალუმინატისაგან.

სრული თერმოდინამიკური ანალიზის ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით.

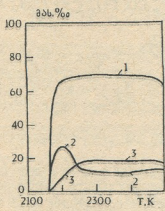
სურ. 4-ზე წარმოდგენილია პირველი შედეგნილობის კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაღობი, ლითონური ხსნარი და კონდენსირებული ნაწილობადი) ფარდობა 1900-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ამ კაზმისათვის ~2150 K-ზე იწყება წილის რაოდენობის მკვეთრი შემცირება და ~2300 K-მდე მთლიანად ქრება. ~2150-2200 K ტემპერატურულ შუალედში ადგილი აქვს ლითონური ხსნარის გამოყოფას, რომელიც მკვეთრად იზრდება 2300 K-მდე და შემდგომ



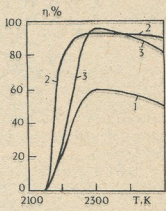
სურ. 4. პირველი კაზმის კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაწილები - 1, ლითონური ხსნარი - 2, კონდენსირებული ნაწიბრბადი - 3) ფარლობა

უმნიშვნელოდ იცვლება. კონდენსირებული ნაწიბრბადი 2000-2225 K-მდე ტემპერატურულ შუალედში იმყოფება SiC-ს და C-ს სახით, ხოლო ~2225-დან 2500 K-მდე თავისუფალი C-ს სახით. მეორე კაზმისათვის წიდა მთლიანად ქრება ~2225 K-მდე, ხოლო ლითონური ხსნარის გამოყოფას ადგილი აქვს ~2200 K-ზე, რომელიც მკვეთრად იზრდება 2250 K-მდე და შემდგომ უცვლელი რჩება. კონდენსირებული ნაწიბრბადი 1900-2225 K ტემპერატურულ შუალედში იმყოფება SiC-ს და C-ს სახით, ხოლო 2225 K-დან 2600 K-მდე თავისუფალი C-ს სახით. მესამე და მეოთხე კაზმებისათვის წიდა ქრება 2275 K-ზე, ხოლო ლითონური ხსნარის გამოყოფას ადგილი აქვს შესაბამისად ~2225 და 2175 K-ზე. კონდენსირებული ნაწიბრბადი მესამე კაზმისათვის 1900-2225 K ტემპერატურულ შუალედში იმყოფება SiC-ს და C-ს, ხოლო 2225 K-დან 2600 K-მდე SiC-ს სახით. მეოთხე კაზმისათვის 2000-2125 K ტემპერატურულ შუალედში კონდენსირებული ნაწიბრბადი იმყოფება SiC-ს და C-ს, 2125-დან 2225 K-მდე SiC, CaC₂ და C-ს, ხოლო 2225-2600 K ტემპერატურულ შუალედში CaC₂-ის სახით.

სურ. 5-ზე ნაჩვენებია ლითონური ხსნარის შედგენილობის ცვლილება 2100-2600 K ტემპერატურულ შუალედში პირველი კაზმისათვის. ამ კაზმისათვის ლითონური ალუმინი, სილიციუმი და კალციუმი შეიმჩნევა 2150-2175 K ტემპერატურულ შუალედში. ალუმინის რაოდენობა მკვეთრად იზრდება და 2250 K-ზე აღწევს მაქსიმუმს. სილიციუმი ასევე იზრდება 2200 K-მდე და შემდგომ ეცემა ~2300 K-მდე. კალციუმი იზრდება 2250 K-მდე და შემდგომ უმნიშვნელოდ იცვ-



სურ. 5. პირველი კაზმის ლითონური ხსნარის შედგენილობა: 1-3 - [Al], [Si], [Ca]



სურ. 6. Al (1), Si (2), Ca (3) გამოსავალი ლითონურ ხსნარში პირველი კაზმისათვის

ლება. 2450 K-დან ლითონურ ხსნარში ადგილი აქვს ალუმინისა და კალციუმის შემცირებას, რაც გამოწვეულია მათი აორთქლებით. მეორე კაზმისათვის ლითონურ ხსნარში სამივე ელემენტი გამოჩნდება ~2200 K-ზე; მაღალ ტემპერატურებზე ადგილი აქვს იგივე მოვლენას, რასაც პირველი კაზმისათვის. მესამე კაზმისათვის სამივე ელემენტის გამოჩენას ადგილი აქვს ~2225 K-დან და მათ მკვეთრ ზრდას 2250 K-მდე. ტემპერატურის შემდგომი ზრდით ადგილი აქვს იგივე მოვლენებს, როგორც სხვა კაზმებში. ასევე მკვეთრად ჩნდება ალუმინი, სილიციუმი და კალციუმი მეოთხე კაზმში ~2200 K-მდე და უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ხსნარში მათი ცვლილება სხვა კაზმების ანალოგიურია.

სურ. 6-ზე ნაჩვენებია ალუმინის, სილიციუმის და კალციუმის გამოსავალი (η) 2100-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ალუმინის, სილიციუმის და კალციუმის მაქსიმალური გამოსავალი აღინიშნება შესაბამისად პირველი კაზმისათვის 60, 93, 96 მას.% (2300 K); მეორე კაზმისათვის 83, 89, 92 მას.% (2250 K); მესამე კაზმისათვის 82, 68, 86 მას.% (2300 K); მეოთხე კაზმისათვის 89, 90, 70 მას.% (2300 K).

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ფ. თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.11.2000

Д. И. БАГДАВАДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ,
З. Н. ЦИКАРИДЗЕ, М. В. ДЖЛАНТИАШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ Al-Si-Fe-O-C И Al-Si-Ca-O-C

Резюме

Проведен полный термодинамический анализ системы Al-Si-Fe-O-C с применением ЭВМ для шихт пяти составов:

1. Al_2O_3 – 80 мас.%; SiO_2 – 15 мас.%; FeO – 5 мас.%;
2. Al_2O_3 – 80 мас.%; SiO_2 – 10 мас.%; FeO – 10 мас.%;
3. Al_2O_3 – 60 мас.%; SiO_2 – 20 мас.%; FeO – 20 мас.%;
4. Al_2O_3 – 40 мас.%; SiO_2 – 40 мас.%; FeO – 20 мас.%;
5. Al_2O_3 – 40 мас.%; SiO_2 – 20 мас.%; FeO – 40 мас.%;

и системы Al-Si-Ca-O-C для шихт четырех составов:

1. Al_2O_3 – 80 мас.%; SiO_2 – 10 мас.%; CaO – 10 мас.%;
2. Al_2O_3 – 60 мас.%; SiO_2 – 20 мас.%; CaO – 20 мас.%;
3. Al_2O_3 – 40 мас.%; SiO_2 – 40 мас.%; CaO – 20 мас.%;
4. Al_2O_3 – 40 мас.%; SiO_2 – 20 мас.%; CaO – 40 мас.%;

сведения о которых в литературе отсутствуют.

Основные результаты представлены в виде диаграмм. Для всех составов определены соотношение конденсированных фаз (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод), состав металлического раствора, извлечение алюминия, кремния, железа и кальция в температурном интервале 1800-2600 K.



**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE Al-Si-Fe-O-C
AND Al-Si-Ca-O-C SYSTEMS**

Summary

A complete computer-aided thermodynamic analysis of Al-Si-Fe-O-C system has been performed for 5 different compounds:

1. Al_2O_3 - 80 mass.%; SiO_2 - 15 mass.%; FeO - 5 mass.%;
2. Al_2O_3 - 80 mass.%; SiO_2 - 10 mass.%; FeO - 10 mass.%;
3. Al_2O_3 - 60 mass.%; SiO_2 - 20 mass.%; FeO - 20 mass.%;
4. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO_2 - 40 mass.%; FeO - 20 mass.%;
5. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO_2 - 20 mass.%; FeO - 40 mass.%;

and of Al-Si-Ca-O-C system for 4 different compounds:

1. Al_2O_3 - 80 mass.%; SiO_2 - 10 mass.%; CaO - 10 mass.%;
2. Al_2O_3 - 60 mass.%; SiO_2 - 20 mass.%; CaO - 20 mass.%;
3. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO_2 - 40 mass.%; CaO - 20 mass.%;
4. Al_2O_3 - 40 mass.%; SiO_2 - 20 mass.%; CaO - 40 mass.%;

the data about which are absent in the literature.

The main results are presented in the form of diagrams. For every composition the ratio of condensed phases (slag melt, metallic solution, condensed carbon), the composition of metallic solution, the aluminum, silicon, iron and calcium extractions in the temperature range 1800-2600 K are established.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусев Б. Г., Моисеев Г. К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 263 с.



УДК 541. 41

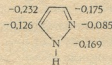
Т. ДЖ. КИКАЛИШВИЛИ, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДZE

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

Пиразол, как один из представителей пятичленных азотсодержащих гетероциклов, выполняет важную роль в синтезе биологически активных соединений. Данные о физико-химических свойствах пиразола приводятся в отдельных публикациях [1-6], однако сведения об их систематическом изучении в литературе не встречаются.

С целью систематического количественного описания влияния физико-химических свойств на реакционную способность производных пиразола был проведен корреляционный анализ величин их зарядов на атомах (q_i), потенциалов ионизации (I) и дипольных моментов (μ), рассчитанных квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [7].

На основании результатов расчетов построена молекулярная диаграмма незамещенного и корреляционные кривые 3-, 4-, и 5- производных пиразола.



Распределение заряда находится в качественном согласии с расчетами по методу Хюккеля [8] и химическими данными по электрофильному замещению в 4-ом положении [9]. Основность пиразола значительно ниже ($pK_a=2,5$), чем у имидазола ($pK_a=6,9$), и это объясняется низким значением заряда на атоме азота "пиридинового" типа - N_2 ($q_2^N=-0,085$), ответственного за основность (неподеленная пара электронов этого атома не принимает участия в π -системе молекулы).

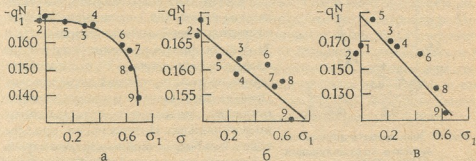


Рис. 1. Зависимость заряда на атоме "пиррольного" азота - q_1^N от индукционной константы Тафта - σ_1 для 3- (а), 4- (б) и 5-замещенного (в) пиразола

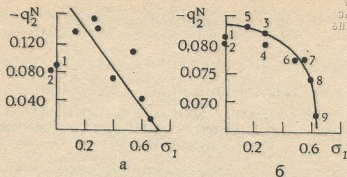


Рис. 2. Зависимость заряда на атоме "пиридинового" азота $-q_2^N$ от индукционной константы Тафта $-\sigma_1$ для 3- (а) и 5- замещенного (б) пиразола

На рис. 1-4 приведены корреляционные диаграммы зависимости электронных характеристик (q , μ и I) от индукционных констант заместителей по Тафту $-\sigma_1$ [10]. На графиках заместители пронумерованы следующим образом: 1 - H; 2 - CH_3 ; 3 - OCH_3 ; 4 - OH; 5 - NH_2 ; 6 - Cl; 7 - F; 8 - CN и 9 - NO_2 . Из рис. 1а видно, что зависимость заряда на атоме азота "пиррольного" типа $-q_1^N$ от σ_1 для 3-замещенного пиразола является кривой второго порядка. Электронодонорные заместители величину заряда уменьшают незначительно, а электроноакцепторные - резко. Для 4- и 5- производных аналогичные зависимости имеют линейный характер (рис. 1 б, в) с приблизительным коэффициентом корреляции $-r = 0.91$, рассчитанным по методу Джаффе [11].

Зависимость величины заряда атома "пиридинового" азота q_2^N от σ_1 для 3-производного является также линейной (рис. 2, а) ($r=0.90$). Для 4-производного корреляция не наблюдается, а для 5-производного имеем аналогичную зависимости $q_1^N - \sigma_1$, т. е. второго порядка. Найденные зависимости влияния различных по электронному характеру заместителей на величину заряда атомов азота могут являться количественной мерой описания их реакционной способности.

Зависимость величины дипольного момента $-\mu$ от σ_1 для 3-производного имеет отчетливо параболический характер (рис. 3). Аналогичная корреляция была найдена нами для имидазола [12], что подтверждает известное положение о том, что зависимость дипольного момента от электронного строения молекулы является кривой второго порядка. Интересно, что при переходе к 4- и 5-производным форма параболы заметно ухудшается, что, по-видимому, связано с более сложной функциональной зависимостью.

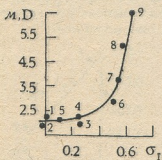


Рис. 3. Зависимость дипольного момента $-\mu$ от индукционной константы Тафта $-\sigma_1$ для 3-замещенного пиразола

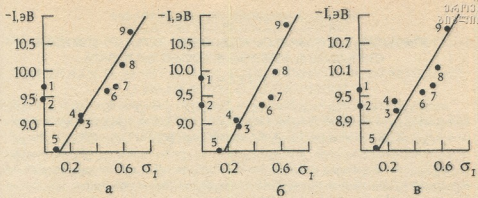


Рис. 4. Зависимость потенциала ионизации $-I$ от индукционной константы Тафта $-\sigma_1$ для 3- (а), 4- (б) и 5- замещенного (в) пиразола

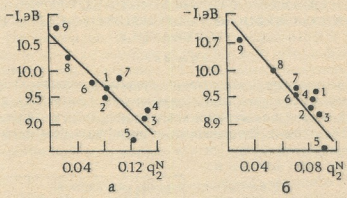


Рис. 5. Зависимость потенциала ионизации $-I$ от заряда на атоме "пиридинового" азота $-q_2^N$ для 3- (а) и 5- замещенного (б) пиразола

Кривые зависимости потенциала ионизации $-I$ от σ_1 для всех производных имеют совершенно одинаковую линейную форму (рис.4), что указывает на инвариантность этой величины по отношению к месту замещения в пиразоловом кольце. Для более однозначного представления об изменении величины потенциала ионизации был построен график его зависимости от заряда атома "пиридинового" азота, ответственного за основность молекулы пиразола (рис. 5). Величина I уменьшается с увеличением q_2^N электронодонорными заместителями, так как в этом случае неподделенная пара электронов становится более подвижной, и для их отрыва расходуется меньшая энергия, чем в случае электроноакцепторных заместителей, для которых наблюдается обратный эффект.

პირაზოლის ნაწარმების ზომიერთი ფიზიკო-ქიმიური
თვისებების კვანტურ-ქიმიური შესწავლა

რეზიუმე

თანამედროვე ნახევრადემპირული კვანტურ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებით გათვლილი იქნა პირაზოლის ნაწარმების ატომებზე მუხტების, დიპოლური მომენტების და იონიზაციის პოტენციალის სიდიდეები. ჩატარებულ იქნა გათვლილი მახასიათებლების კორელაციური ანალიზი ჩამნაცვლებლის ტაფტის ინდუქციური მუდმივას გამოყენებით. ნაჩვენებია იქნა აღნიშნული ნაერთების რეაქციის უნარიანობის რაოდენობითი აღწერის შესაძლებლობა.

T. KIKALISHVILI, J. KERESLIDZE

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF SOME
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DERIVATIVES
OF PYRAZOLE

Summary

By modern semiempirical quantum-chemical method the charges on the atoms, dipole moments and ionization potentials of derivatives of pyrazoles were calculated and the correlation analysis using Taft's constants of the substitute was carried out. The possibility of quantitative description of reactivity of pyrazoles was shown.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Katritzky A.R., Weeds S.M. Adv. Heterocycl. Chem., 1966, 7, 250.
2. Schofield K., Grimmett M.R., Keene B.R.T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
3. Fusco R. In The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings, ed. R.H. Wiley Interscience, New York, 1967.
4. Grimmett T.L., Gymer G.E. Adv. Heterocycl. Chem., 1970, 12, 104.
5. Gilchrist T.L., Gimer G.E. Adv. Heterocycl. Chem., 1974, 16, 33.
6. Matuszak C.A., Matuszak A.J. J. Chem. Educ., 1975, 53, 280.
7. Dewar M.I.S., Zoebish E.G., Healy E.F., Stewart J.S. J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.
8. Ивановский В.И. Химия гетероциклических соединений, М.: Высшая школа, 1978, 559 с.
9. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений, М.: Мир, 1975, 398 с.
10. Taft R.W. J. Amer. Chem. Soc., 1963, 709, 3146.
11. Jaffe H.H. Chem. Revs., 1953, 53, 191.
12. Кикалишвили Т. Дж., Кереселидзе Дж. А. Georgian Engineering News, 2000, 1, 119.

O. GOGOLIN, G. MSHVELIDZE, E. TSITSISHVILI, R. DJANELIDZE,
 O. BAKRADZE, C. KLINGSHIRN

ELECTRON-HOLE EXCHANGE INTERACTION IN AgI QUANTUM DOTS EMBEDDED IN A GLASS MATRIX

The impact of the fine structure of the exciton ground state in zero-dimensional structures – semiconductor QDs has attracted much attention in recent years. The main body of experimental works in this field refers to self-assembled QDs of III-V semiconductor compounds, as well as to the QDs of II-VI compounds embedded in a glass matrixes. In this paper we report the investigation of the exciton fine structure due to the electron-hole exchange interaction in AgI QDs embedded in the aluminoborosilicate host network structure. For the first time this problem was considered in Ref. [1].

In order to select an ensemble of the QDs with narrow distribution of radii, selective photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) measurements have been performed by tuning of the excitation (detection) energy in the tail of the absorption peak, ranging from 2.958 to 3.035 eV. As a source of the excitation the monochromatized light of high-pressure Xenon lamp was used. The measurements of selective PL and PLE spectra have been performed for six samples with the QD's radii ranging from 1.7 to

2.8 nm. The main results for all samples were similar. Fig. 1 shows a set of PL and PLE spectra for the sample with the average radius $\bar{R} = 2$ nm. The strong and narrow lines in the spectra are the residual parts of the excitation light. Two satellite peaks are well resolved, denoted as A_F (PL spectra) and A_T (PLE spectra). Additionally, two peaks, denoted as LO and 2LO, and separated from peak A_F by 16 meV and 32 meV, respectively, can be seen. Taking into account the value of the LO-phonon energy in bulk AgI of $\hbar\omega_{LO} \approx 15.4$ meV [2], we attribute these two lines to LO-phonon replicas. In Fig. 1 one can also see that the energy position of zero-phonon luminescence line A_F is redshifted with respect to the excitation energy. The dependence of

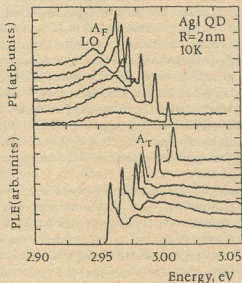


Fig. 1. Photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation spectra (PLE) of AgI QDs with average radius $\bar{R} = 2$ nm.

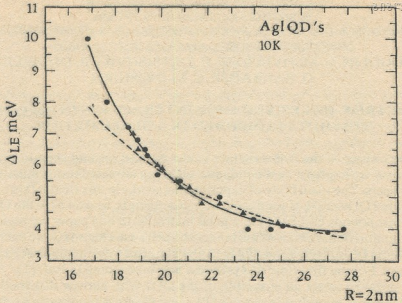


Fig.2. Experimentally obtained energy separation Δ_{LE} between A_F and A_T states versus the QDs radius R : solid circles – PL and solid triangles – PLE data. The calculated curve for the exchange energy Δ_{st}^D is shown as a dotted line. The solid line fits the experimental data and serves as a guide to the eye.

this shift Δ_{LE} on the radius of excited QDs is shown in Fig.2. In this figure one can see that the shift Δ_{LE} increases when the size of QDs decreases. Indeed, when the radius R is changed from approximately 2.8 to 1.7 nm, the energy Δ_{LE} increases more than a factor two. In order to obtain the information about the origine of the redshift of zero-phonon luminescence peak, the degree of linear polarization (DLP) for the PL spectrum with pump at 3.033 eV have been measured. The obtained result is depicted in Fig.3. It is clearly seen, that the line A_F and its phonon replicas have a preferential polarization perpendicular to the polarization of the excitation. The negative DLP means that the A_F state is not directly excited by the pump light, but it is created through the virtual interaction with higher excitonic states of different polarization features and subsequent relaxation.

Similar peculiarities of PL, PLE and DLP spectra have been observed in CdSe QDs in the strong confinement regime [3], [4], [5]. In these papers the observed redshift of the luminescence line A_F was attributed to the recombination of the optically forbidden low energy excitation (so called "dark" exciton) through a phonon-assisted virtual transition to the upper dipole-allowed exciton state. Such interpretation is based on the fact that in crystals with the wurtzite-type structure (like CdSe or AgI) there are two groups of the excitonic levels: the lower-lying A-exciton and upper B-exciton which are well separated in energy by a few tens of meV (25 meV in CdSe and 39 meV in

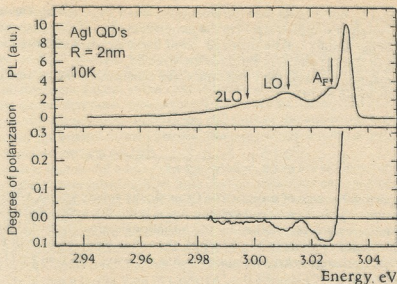


Fig.3. Degree of the linear polarization of the luminescence (sample with $\bar{R}=1.7$ nm) with pump at 3.033 eV.

AgI [2]). The ground state of the A-exciton is split into two states, A_F and A_T , by the short-range (SR) exchange interaction, so-called "singlet-triplet" splitting. The energetically lowest state A_F is dipole-forbidden, while the higher state A_T is optically allowed in two polarizations perpendicular to the hexagonal c-axes. The B-excitation is optically active for all three polarizations. Strong enhancement of the redshift Δ_{LE} of the luminescence line A_F was observed in small CdSe QDs [3], [4], [5]. The observed size dependence of this shift is found to be close to the theoretically predicted one for the SR exchange interaction $1/\bar{R}^3$ [6] (in the limit of strong confinement). This fact is, usually, regarded as an important reason to identify the energy Δ_{LE} in QDs with the singlet-triplet splitting Δ_{st}^D .

AgI bulk crystals have also the wurtzite-type lattice structure. It is reasonable, therefore, to suppose that the main features of the PL and PLE, as well as DLP spectra have the similar nature as for the case above of CdSe QDs. In other words, we suppose that the luminescence measured in samples containing AgI QDs originates from the lowest triplet state A_F when a singlet state A_T is excited. Note, however, that the AgI QDs in our samples are not very small ($\bar{R} \sim a_B + 1.6$ nm - 2.37 nm [2], where a_B is the excitonic Bohr radius in AgI) and refer rather to the intermediate confinement than to the strong one, in contrast to the case above for the CdSe QDs. An attempt to describe the dependence of the exchange energy Δ_{st}^D on the size of the QDs under the intermediate confinement condition have been made in [1] where the results from Ref. [7] were used. A large discrepancy with the experimental data was obtained. The possible reason for this disagreement is related to the fact that the results from Ref. [7] are valid when the size of QDs is larger than the hole



Bohr radius a_h , but smaller than the electron radius a_e , $a_e > \bar{R} > a_h$. However, our experimental situation refers to the larger sizes, $R \approx a_e$. One can assume that the better results can be deduced from the donor-like exciton model, proposed in Ref [8] which is valid for the sizes $3a_e > R > a_e$.

In the donor-like exciton model the wave function for the ground exciton state is given by [8]

$$\Psi(r_e) = \frac{\sqrt{v_0}}{\pi} \left(\frac{\pi}{R}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\alpha R \left(\frac{\alpha^2 R^2}{\pi^2} + 1\right)}}{\sqrt{1 - e^{-2\alpha R}}} \sin(\pi r_e/R) e^{-\alpha r_e} \quad (1)$$

where r_e is the distance of the electron from the the sphere center, where the hole is situated, v_0 is the unit cell volume, and α is the size dependent parameter. The parameter α is obtained by the variational calculations [8] and its size dependence is given in Fig.2 in Ref. [8] and is repeated here in Fig.4. For the SR exchange energy calculated with the wave function Eq.(1) one obtains:

$$\Delta_{st}^D = \tilde{\Delta} \left(\frac{\pi a_e}{R}\right)^2 \frac{\alpha R \left(\frac{\alpha^2 R^2}{\pi^2} + 1\right)}{1 - e^{-2\alpha R}}, \quad (2)$$

where $\tilde{\Delta}$ is the exchange energy in bulk crystal. From Eq.(2) follows that in the intermediate confinement regime the singlet-triplet splitting depends weaker on the QDs radius than for the strong one. Indeed, one can see in Fig.4 that in the region of the QDs radii $3a_e > R > a_e$ the variational parameter αa_e changes only slightly from $\alpha a_e \approx 0.55$ to $\alpha a_e \approx 0.7$. According to Eq. (2), the

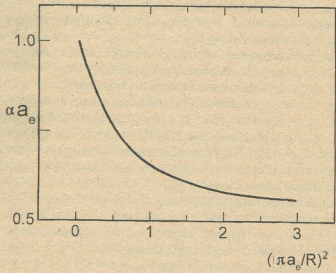


Fig.4. The variational parameter α as a function of the size of the QDs from Ref. [8].

size dependence of the singlet-triplet splitting in this case follows approximately the low $1/\bar{R}^2$. The energy Δ_{st}^D , given by expression (2), as a function of the QDs radius \bar{R} is shown in Fig.2 by dotted line. The fit parameter $\bar{\Delta}$ is chosen to be 3.75 meV. One can see that the experimental data shown in Fig.2 by triangles and circles are in reasonable agreements with the theoretical calculations, except as the case of the smallest \bar{R} . The dependence $1/\bar{R}^2$ clearly shows that the luminescence line can not be interpreted as a phonon replica of the excitation. In this case the shift of the emission line is determined by the energy of the acoustic phonons, which exhibit a typical $1/\bar{R}$ - size dependence (see e.g.[9]).

Notice, that to the best of our knowledge, there are no data reported on the singlet-triplet splitting Δ_{st}^b in bulk AgI crystals. One can assume, that the exciton exchange energy in AgI have to be relatively large. Indeed, it is known, that the exciton exchange energy Δ_{st} is approximately $(a/a_B)^3$ times smaller than in the corresponding atoms [10], where a is the lattice constant. The exciton radius in CdSe ($a_B=5.6\text{nm}$ [2]) is approximately three times larger than in AgI. Therefore, one can expect that the exchange energy in AgI bulk crystals is much larger than in CdSe ($\Delta_{st}^b = 0.13\text{meV}$ [2]) and reaches a few meV. In addition, the reported value of the longitudinal-transversal splitting $\Delta_{LT} = 8\text{meV}$ [2] points to the importance of the exchange interaction in bulk AgI. As noted above, the best agreement between the experimental data and the theory Eq. (2) we achieve for the following bulk value $\bar{\Delta} = 3.75\text{meV}$.

The obtained value $\bar{\Delta} = 3.75\text{meV}$ can be identified with the singlet-triplet splitting Δ_{st}^b in AgI crystals or it overestimates Δ_{st}^b , $\bar{\Delta} \geq \Delta_{st}^b$, at least. The point is that at present a role of the long-range exchange interaction in zero-dimensional structures is not completely clear. As noted above, in bulk crystals the exchange interaction leads to the splitting between the singlet and triplet states Δ_{st}^b (see e.g. [11]). To describe the Wannier excitons with the Bohr radius $a_B \gg a$, the effective-mass approximation (EMA) is usually used (see e.g. [10]). In zero-order approximation the Schrödinger equation for the exciton envelope function contains direct and SR exchange terms, which

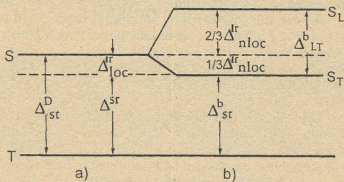


Fig.5. Schematical picture for the splitting of the A- exciton due to the exchange interaction: a) in the QDs (following to Ref.[12], b) in bulk crystals. For the notations see the text.

both have the character of a contact interaction. Direct Coulomb interaction leads to the binding of the scattering particles, while the SR exchange interaction is responsible for the singlet-triplet splitting Δ^{sr} , see Fig. 5. In the third-order approximation a long-range (LR) exchange interaction appears. The LR exchange interaction, in contrast to the SR one, has not only a contact part, but also a nonlocal part, i.e. the corresponding exchange energy is $\Delta^{lr} = \Delta_{loc}^{lr} + \Delta_{nloc}^{lr}$. A contact part of the LR component leads to the additional singlet-triplet splitting Δ_{loc}^{lr} , as is shown in Fig. 5. The nonlocal part of the LR component Δ_{nloc}^{lr} is responsible to the splitting Δ_{LT}^b of the singlet states into the longitudinal state S_L and the transversal one S_T . Due to this splitting the state S_T is lower in energy by $-\Delta_{nloc}^{lr}/3$, while the state S_L is above in energy $+2\Delta_{nloc}^{lr}/3$ (see Fig. 5 b). The calculations show that for bulk crystals the exchange energy due to the local and nonlocal parts of the LR component are related as follows: $\Delta_{loc}^{lr} = \Delta_{nloc}^{lr}/3$ (see e.g. [10]). As a result, the energy of the singlet-triplet splitting in bulk materials is $\Delta_{st}^b = \Delta^{sr} + \Delta_{loc}^{lr} - \Delta_{nloc}^{lr}/3 = \Delta^{sr}$, i.e. it is reduced to the SR exchange energy. On the other hand, the longitudinal-transversal splitting is $\Delta_{LT}^b = \Delta_{nloc}^{lr}$, i.e. it is due to the nonlocal component of the LR exchange interaction.

Consider now the case of the QDs. In Ref. [6] is shown that the SR exchange increases rapidly with decreasing of the QD's size. The longitudinal-transversal splitting in the spherical QDs is found to be zero, $\Delta_{nloc}^D = 0$, in contrast to the case of bulk crystals [9], [6]. The local LR contribution is not taken into account. Such approach can be relevant for the Frenkel excitons but not for the Wannier ones [12]. For the latter case a local part of the LR exchange interaction Δ_{loc}^D in QDs is nonzero and is proportional to the bulk value Δ_{LT}^b , as is shown in Ref. [12]. The same result was obtained in Ref. [13] by the numerical calculations of the exchange interaction in small QDs. The calculations are performed using the many-body approach based on the atomistic pseudopotential wave functions. Thus, in bulk crystals the singlet-triplet splitting of the ground exciton state Δ_{st}^b coincides with the SR exchange energy, $\Delta_{st}^b = \Delta^{sr}$ as is shown in Fig. 5 b. In the case of QDs this splitting is still determined by the bulk value Δ_{st}^b , following Ref. [9]. According to Ref. [12], however, the singlet-triplet splitting is determined by the value $(\Delta_{st}^b + \Delta_{LT}^b/3)$, see Fig. 5 a. Since Δ_{LT}^b is usually larger than Δ_{st}^b there is a considerable difference between these two results above.

In summary, the experimental results presented here for the splitting between the forbidden and allowed states of the A-exciton in AgI QDs give us no possibility to choose one of the two considerations above, in Ref. [9] or in Ref. [12]. The reason is that the value of the excitonic singlet-triplet splitting Δ_{st}^b in bulk AgI is unknown, as noted above. On the other hand, the obtained value for the fit parameter $\tilde{\Delta} = 3.75 \text{ meV}$ is large than $\Delta_{LT}^b/3 \approx 2.7 \text{ meV}$. Thus, our experimental results can be interpreted in both models, resulting in different magnitudes for the singlet-triplet splitting Δ_{st}^b . If we identify the energy $\tilde{\Delta}$ in expression (2) with Δ_{st}^b , as in Ref. [9], we obtain, that $\Delta_{st}^b \approx 3.75 \text{ meV}$. If, however, we identify the energy $\tilde{\Delta}$ with the sum $(\Delta_{st}^b + \Delta_{LT}^b/3)$, as in Ref. [12], we obtain that $\Delta_{st}^b \approx 1.05 \text{ meV}$. Note, that both values, $\Delta_{st}^b \approx$



3.75meV, as well as $\Delta_{st}^b \approx 1.05meV$, are relatively large, as expected above. To solve this problem further experimental and theoretical investigations are desirable.

Acknowledgements. This work has been supported by the VW Stiftung and Georgian Academy of Science (grant 2.35). We are grateful to E. Ivchenko for a fruitful discussion.

Institute for Cybernetics, Georgian Academy of Science
 Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe

Received 07.07.2001

ო. გობოლინი, ბ. შუველიძე, ე. ციციშვილი, რ. ჯანელიძე,
 ო. ბაქრაძე, კ. კლინგსხირი

**მინისებურ მატრიცაში მოთავსებული AgI კვანტური
 წერტილების ელექტრონ-ხვრელის ურთიერთმოქმედება**

რეზიუმე

სამუშაოში მოყვანილია AgI კვანტური წერტილების თვისებების გამოკვლევის შედეგები სელექტიური ფოტოლუმინესცენციის მეთოდით. ამ წერტილების ოპტიკური სპექტრები გამოხატავენ სტრუქტურას, რომელიც არის განპირობებული ქვედა ექსიტონური მდგომარეობის გახლეჩით. ეს გახლეჩვა არის დაკავშირებული გაცვლითი ელექტრონ-ხვრელის ურთიერთქმედებასთან. ნაჩვენებია, რომ კვანტური წერტილების ზომების შემცირებასთან ეს ურთი-
 ურთქმედება მნიშვნელოვნად იზრდება.

О. ГОГОЛИН, Г. МШВЕЛИДЗЕ, Е. ЦИЦИШВИЛИ, Р. ДЖАНЕЛИДЗЕ,
 О. БАКРАДЗЕ, К. КЛИНГСХИРН

**ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
 В AgI КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ, ПОМЕЩЕННЫХ В
 СТЕКЛЯННУЮ МАТРИЦУ**

Резюме

В данной работе сообщается об исследовании свойств AgI квантовых точек методом селективной фотолюминесценции и фотолюминесценции возбуждения. Оптические спектры квантовых точек обнаруживают тонкую структуру, обусловленную расщеплением нижнего экситонного состояния обменным взаимодействием. Наблюдалось значительное увеличение обменной энергии с уменьшением размеров квантовых точек.

1. *G. Mshvelidze, O. Gogolin, E. Tsitsishvili, Ch.Märkle, J.S. Chadha, A. Hepting, F. Gindele, W. Petri, W. Send, D. Gerthsen, U. Woggon, C. Klingshirn.* Phys. stat. sol.(b), 1998, 207, 396.
2. *Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17 b, Springer-Verlag Berlin, 1982.*
3. *M.Nirmal, D.J. Noris, M.Kuno, M.G. Bawendi, Al.L. Efros, M. Rosen.* Phys. Rev. Lett., 1995, 75,3728.
4. *M. Chamorro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, A. Ekimov.* Phys. Rev. B., 1996, 53, 1336.
5. *U. Woggon, F. Gindele, O.Wind, C. Klingshirn.* Phys. Rev.B, 1996, 54, 1506.
6. *T. Takagahara.* Phys. Rev.B, 1993, 47, 4569.
7. *L. Banyia, S.W. Koch.* Semiconductor Quantum Dots; Atomic, Molecular and Atomic Physics, Vol.2 World Scientific Publ. Co., Singapore, 1993, 1998, 207, 369.
8. *A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Omushchenko, S.K. Shumilov.* Sol. State Comm., 1989, 69, 565.
9. *T. Takagahara.* Phys. Rev. Lett. 1993, 71, 3577.
10. *G.L. Bir, G.E. Pikus.* Symmetry and Strain – Induced Effects in Semiconductors, Keter, Jerusalem, 1974.
11. *L.V. Landau, E.M. Lifshiz.* Quantum mechanic, 2nd ed. Oxford Press 1965.
12. *S.V. Goupalov, E.L. Ivchenko.* Journ. of Crystals Growth, 1998, 184 185, 393.
13. *A. Franceschetti, L.W. Wang, H.Fu, A. Zunger.* Phys. Rev.B 58, R13 367, 1998.



T. CHEISHVILI, A. SARUKHANISHVILI

STUDY OF THE PROCESSES PRECEDING GLASS FORMATION IN $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-MnO-H}_3\text{BO}_3$ AND $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-MnO-SiO}_2$ SYSTEMS

Peculiar manifestations of multimanganese glasses due to various factors have been the objective of much research [1-5]. The glasses exhibiting distinctive properties depending on the qualitative composition of glass mixtures have been obtained. It is assumed that there is a direct relation between the $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio established in the glass and the properties of the resulting glass-like materials. The above ratio depends on the synthesis conditions (temperature, medium) and the qualitative glass mixture composition.

Two glass systems, namely $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-MnO-H}_3\text{BO}_3$ (SiO_2), interesting from the viewpoint of a possibility of obtaining materials with predictable surface and bulk properties [6-8], have been taken as the object of the investigation. The processes prior to glass formation were studied by the complex physico-chemical analysis involving thermal, roentgen phase and crystalloptical methods. The synthesis conditions and the medium were maintained the same over the thermal treatment temperature range. Due to similarity of basic processes proceeding in the systems, the results of investigations of glass mixtures with the following oxide ratio (mol.%): $10\text{Li}_2\text{O-40MnO-50B}_2\text{O}_3$ (LiMnB) and $10\text{Li}_2\text{O-40MnO-50SiO}_2$ (LiMnSi) are considered below. For glass mixtures the chemically pure materials $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Mn, H}_3\text{BO}_3, \text{SiO}_2$ were used.

The glass mixture LiMnB containing MnCO_3 was discussed in [2,3]. It

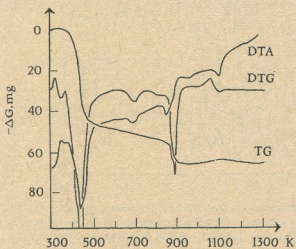


Fig. 1. LiMnB glass mixture diffractogram (see the text for composition)

was shown that at low temperature the manganese component of the mixture exhibits some inertness to Li and B components. Interaction between them becomes detectable after complete decomposition of MnCO_3 . The comparison of these data with the results of the present work (Fig.1,2) shows the essential difference between mixtures with qualitatively different compositions.

The complex thermal analysis reveals the first differences even at tempera-

tures of moisture removal (343–383K) and modification of the boron-containing component (383–503K). In the temperature range 318–343K the DTA curve shows clearly an exothermal effect (Fig. 1), while on the DTG and TG curves a weight increase reflex is observed. It is quite reasonable to relate these effects to partial oxidation of MnO, which is confirmed by thermodynamic calculations. However, the diffractograms (Fig. 2) and microscopy do not allow one to establish the degree of manganese oxidation. The diffractograms reveal indistinct d_{hkl} lines that only very roughly can be assigned to oxygen compounds of manganese ions (Mn_2 in the diffractograms).

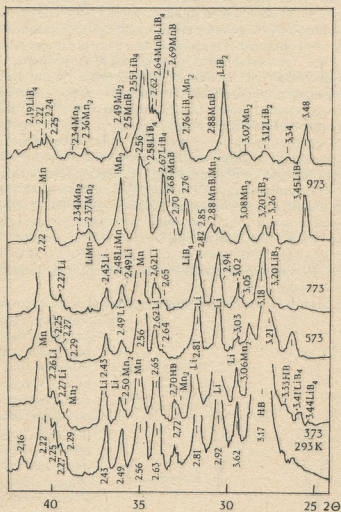


Fig. 2. LiMnB glass mixture diffractograms (see the text for composition): Li-Li₂CO₃; Mn-MnO; Mn₂-oxygen compounds of manganese; Si-SiO₂; B-braunite (MnMn₆SiO₁₂); LiMn-LiMn₂O₄, LiMnO₃; HB-H₃BO₃(HBO₂); LiB₄-Li₂B₄O₇; LiB₂-Li₂B₂O₄; LiBH-water-containing lithium borates; MnB-MnB₂O₄; MnSi-MnSiO₃

Over the 383-673K temperature range basic processes (formation of 3.4 thermoeffects) related to thermal transformation of boron oxide [9] should take place. However the DTA records one strong (443K) and one weak (463K) endothermic effect with a maximum in the 573K region. These effects are related to the main decrease in the sample weight (Fig. 1), which is undoubtedly, connected with removal of the main bulk of water from the boron-containing mixture. The absence of a clear manifestation of multistep decomposition of boron oxide must be a result of the interaction of Li_2O_3 and H_3BO_3 (HBO_2). This is also evidenced by the diffractograms (Fig. 2, 373 and 573 K), where reduction in Li_2CO_3 , H_3BO_3 (HBO_3) and water lithium borate reflex intensities is observed. It is impossible to determine particular compositions of these borates by the roentgen phase analysis, which suggests that their mixed series may exit.

The TG curve changes monotonously over the temperature range 473-673K, which indicates a progressive loss of water and isolation of CO_2 due to decomposition of water borates and interaction of H_3BO_3 (HBO_2) with Li_2CO_3 in the presence of the liquid phase. Over the temperature range 673-843K the weight loss rate increases (Fig. 1) and three endothermic effects (703, 753 and 818K) correspond to this region. According to the diffractograms nothing special happens over this temperature range (Fig. 2, 573 and 673K). But taking into account the data given in the literature [10], one can assume that $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ degrades and being heated up to 723K starts to change into the crystalline phase $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$. In the presence of decahydrate lithium borate it can turn into $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ and $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ at the same temperatures.

Basic processes in the mixture proceed over the temperature range 879-953K, when the system is freed from H_2O and CO_2 , which is demonstrated by the DTG, DTA and TG curves. And the diffractograms show the entire absence of Li_2CO_3 and formation of three borates ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, MnB_2O_4) as well as appearance of a nonstoichiometric compound LiMn_2O_4

(Fig. 2). The above-mentioned borates and manganese are revealed microscopically.

At 1093K and 1193K the endothermic effects should correspond to congruent melting of lithium metaborate which, according to [9, 11], takes place at 1123K, as well as to manganese metaborate (nearly at 1200K, according to [12]). Above this temperature the oxygen compounds of manganese identified as Mn_3O_4

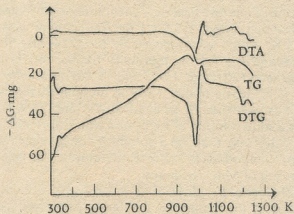


Fig. 3. LiMnSi glass mixture diffractogram (see the text for composition)

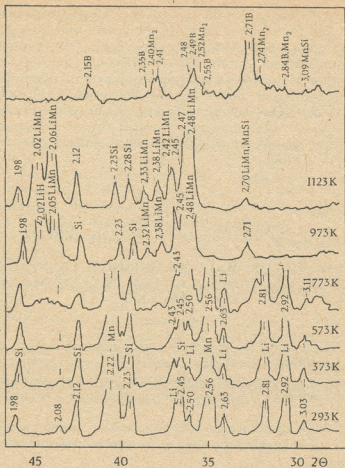


Fig.5. Fragments of LiMnSi glass mixture diffractograms (see Fig.2. for notation)

However, formation of braunite-type compounds ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ or $(\text{Mn}, \text{Si})_2\text{O}_3$) is observed, but the manganese component of the mixture is also left in the highest oxidation degrees. These processes are recorded by the DTA, DTG and TG curves (Fig.3). The endothermic effect with the 1003 K maximum is associated with full interaction of the lithium and manganese components and with Li_2CO_3 melting. Consequent heating results in oxidation of the remaining manganese oxide with formation of braunite- and manganese manganite-type compounds (endothermic effect with the 1043K maximum). As is known [13], braunite as assigned to manganese oxides with $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_3$ composition, where up to 40% of Mn^{4+} can be substituted by Si^{4+} ions.

Further temperature increase may lead to weight losses at the expense of oxygen removal, which corresponds to endothermic effects over the 1103-1273K range. In this case, referring to [14], it would be quite correct to assume that at the first stage bustamite decomposition into Mn_2MnO_4 and



MnSiO₃ takes place, while at the second stage – partial decomposition of hausmanite with formation of MnO. In the generalized from the reaction will be: $MnMn_6SiO_{12} \rightarrow Mn_2MnO_4 + MnSiO_3 + 3MnO + O_2$. This may cause the doublet of weight losses over the 1203-1273K range (Fig.3, TG-curve).

In conclusion, it should be mentioned that the results of the results of the investigation of processes prior to glass formation in the Li₂CO₃-MnO-H₃BO₃ and Li₂CO₃-MnO-SiO₂ systems on the example of two compositions emphasize the necessity of gaining deeper insight into the phenomena in each particular case to explain correctly the peculiar manifestations of multimanganese glass properties.

Georgian Technical University

Received 10.10.2001

Т. Ш. ЧЕИШВИЛИ, А.В. САРУХАНИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ СТЕКЛЮОБРАЗОВАНИЮ В СИСТЕМАХ Li₂CO₃-MnO-H₃BO₃ И Li₂CO₃-MnO-SiO₂

Резюме

Рассмотрены процессы в шихтах трехкомпонентных стекол. Показано, что процессы в борсодержащих стеклах протекают многоступенчато почти во всем исследуемом интервале температур (до 1200 К), а в стеклах с двуокисью кремния – в основном смещены в область температур 750 К и выше.

Установлена и представлена последовательность протекания процессов в смесях и фазовый состав продуктов термообработки шихт изученных стекол.

თ. ჩეიშვილი, ა. სარუხანიშვილი

მიწის წარმოქმნის წინაპროდუქტული პროცესების შესწავლა Li₂CO₃-MnO-H₃BO₃ და Li₂CO₃-MnO-SiO₂ სისტემებში

რეზიუმე

განიხილება სამკომპონენტური მინების კაზმებში მიმდინარე პროცესები. ნაჩვენებია, რომ პროცესები ბორმემცველ მინებში წარიმართება მრავალსაფეხურიანად მთელ შესწავლილ ტემპერატურულ ინტერვალში (1200 K-მდე), ხოლო სილიკატურში – ძირითადად ისინი გადანაცვლებული 750 K-და უფრო მაღალ ტემპერატურულ უბანში.

დადგენილი და წარმოდგენილია თერმულად დამუშავებულ კაზმებში მიმდინარე პროცესების თანმიმდევრობა და წარმოქმნილი პროდუქტების თაბური შედგენილობა.

1. *Чешивили Т.Ш., Кочияшвили Е.Т., Кемхадзе Е.Т.* Керамика, 2001, 1(5), с.24-27.
2. *Сарухანიшвили А.В.* Многомарганцовые боратные и силикатные стекла. Тб., ТГУ, 1989. 160 с.
3. *Сарухანიшвили А.В.* Физика и химия стекла. 1982, т. 10, №2, с. 189-192.
4. *Сарухანიшвили А.В., Чешивили Т.Ш.* Изв. АН Грузии, 1980, т. 6, №3, с. 257-260.
5. *Петровский Г.Г., Сарухანიшвили А.В., Чешивили Т.Ш.* Физика и химия стекла, 1984, т. 10, №2, с. 189-192.
6. *K. Kutateladze, A. Sarukhanishvili, T. Cheishvili, N. Gambashidze.* Abst. 9th Intern. Cong. on Glass, Prague, 1977, pp.279-288.
7. *Файнберг Е.А., Пановкина В.М.* Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1967, т. 3, №11, с. 21-23.
8. *P. McMillan.* J. Adv. Glass Techn., 1962, 2, 4, p. 333.
9. *Безбородов М.А.* Синтез и строение силикатных стекол. Минск 1968, с. 93-101.
10. *B. Sasty, F.Hummel.* J. Amer. ceram. Soc., 1958, 41, 7, p. 193.
11. *Топоров Н.А., Барзаковский В.П. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Недра. 1962, 822 с.
12. *Krogh-Mol.* J. Acta cryst., 1962, 15, p. 190.
13. Минералогическая энциклопедия. П/р К. Фрея. Л.: Недра, 1985, 394 с.
14. *Лазаренко Е.* Курс минералогии. М.: Выс. шк., 1963. 271 с.

I. MALINOWSKA

THE INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON SURFACE INTERACTIONS. REVERSED PHASE TLC

1. Introduction

Electrochromatography is one of the newest chromatographic techniques. By this technique a chromatogram is developed in the presence of the strong electric field. The voltage gradient of this field is over 1 kV/cm [1-3], so the strong electric field influences the components of the chromatographic system. In the electric field for many mobile phases (whose zeta potential is not zero) the electroosmotic flow is generated [4-6]. The phenomenon is very important, especially in chromatography with a very small particle diameter of the support [7-8]. In this system migration of the mobile phase is slow (in planar mode) or for column chromatography a high-pressure is needed for the mobile phase to migrate across the column. The electroosmotic flow permits to reduce or completely replace pressure driven by the electroosmotic flow [9-10]. The electric field exerts influence not only on mobile phase migration. In the previous paper it has been shown that on the chromatographic plate, which was placed in the strong electric field for 20 min, after turning off the electric field the chromatographic parameters (R_f) are different from those obtained on the plate developed in the absence of the electric field [1]. It means that the electric field influenced the sorbent surface. The solid surface can be characterized by a lot of parameters and values. One of the important values characterizing the solid surface is the surface free energy [12-13]. The values play a significant role in a lot of phenomena occurring on the solid surface i.e. adsorption, wetting [12-15]. Processes on the solid-liquid interface play a great role in the chromatographic process. It is significant to study the effect of an external field on the behaviour of the chromatographic system. The problem of experimental determination and theoretical calculations of the solid surface free energy is still open. Many researchers often try to find new methods [16-19].

One of the newest approaches to the surface free energy problem is the van Oss' method [19-25]. According to the theory, the surface free energy of a solid can be expressed by a sum of two factors - nonpolar or polar:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1)$$

nonpolar component γ^{LW} which results from London, Keesom and Debye forces (so called Lifshits - van der Waals forces) and polar interaction γ^{AB} which results from complementary basic-acid interactions. In the presented paper only the nonpolar component has been discussed.

Dipole-dipole, and dipole-inducing dipole interaction is not significant, their part in the nonpolar interaction is not great (no more than 2%), so the nonpolar interaction is the result of only dispersion London interaction.

To determine the nonpolar interaction a method based on the classical Washburn equation [26-27] is used

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad (2)$$

Where x is the penetration distance [cm] in a time t [sec]. η is the viscosity of the penetration liquid [cP], R is the effective radius of a porous layer, ΔG is the change of a free energy during the penetration process. The function $t = f(x^2)$ has a linear form, it means that ΔG value is independent from the migration distance (R and η are constant for a given penetration system).

If a liquid completely wets solid surface, on the solid surface there exists a liquid film (so called duplex film). ΔG accompanying the penetration process (in this case ΔG_p) is equal to surface tension γ_L . The liquid duplex film can be formed on the solid state surface during contact of the liquid vapour with the surface. In this cases ΔG is equal to ΔG_p (precontacted plates).

Hydrocarbons are melting on the solid surface because their contact angle is 0 and $\gamma_L^{LW} = \gamma_L$ because hydrocarbons interacts with the surface only by van der Waals forces. For the same nonpolar liquid, on the dry (bare) surface, the change in the surface free energy accompanying the penetration process (ΔG_b) is equal to work of spreading. The work is equal to the difference between the work of n-alkane adhesion to the sorbent surface and the work on n-alkane cohesion.

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_b \Rightarrow \Delta G_b = \frac{2\eta x^2}{Rt} \quad (3)$$

Via penetration of the liquid to the bare surface, ΔG_b value can be obtained. The R -value can be calculated from eq. 2.

$$\Delta G_b = W_a - W_c = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\gamma_L \Rightarrow \gamma_s^{LW} = \left(\frac{\Delta G_b + 2\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L}} \right)^2 \quad (4)$$

The aim of the paper is to investigate how the electric field influences the change in the surface free energy and its nonpolar Lifshitz-van der Waals component and how the changes influences the chromatographic data.

2. Experimental

The change in the Lifshitz-van der Waals nonpolar component and its influence on the chromatographic data has been investigated for two stationary phases very popular in reversed phase chromatography - silanized silica gel and Rp-18. The both investigated stationary phases are produced by MERCK in the form of a thin layer on glass plates for thin-layer chromatography. All experiments were conducted in commercial sandwich chambers. For the thin-layer wicking method plates 10x2.5 cm were used.

To determine ΔG_p the plates were saturated with the solvent vapour for 2 h before experiments. The penetration distance measurements were carried out without electric field and in the presence of the electric field with lines were perpendicular to the adsorbent layer and to the migration direction of

the penetrating solvent (so called vertical electric field). The thin layer experiments were carried out in the same chambers and in the same conditions. All experiments were repeated four times. Temperature of the experiments was 20°C. n-hexane and n-heptane were used as a mobile phase. Some aromatic hydrocarbons (Table 1) were chromatographed. R_F values were obtained by densitometer (DESAGA) measurement.

Table 1

Chromatographed substance used in the presented chromatographic investigations

Number of substance	Substance
1	fluoranthene
2	phenanthrene
3	chrysene
4	1-benzopyrene
5	anthracene
6	diphenyl
7	9-methylanthracene
8	pyrene

3. Results and discussion

In order to investigate the change in the Lifshitz-van der Waals in the nonpolar component in the strong electrostatic field a penetration time for two nonpolar solvents as n-hexane and -heptane on bare (dry) and precontacted with solvent vapour plates (sat) were measured.

The experiments were carried out with and without electric field simultaneously. A voltage gradient was 12kV/cm.

A. Silanized silica gel

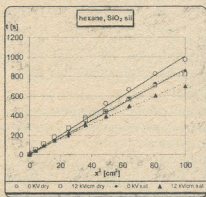


Fig. 1. Dependence of hexane penetration times on the square distance in the absence and presence of the electric field on silanized silica gel layers

In such a strong electric field the influence of the electric field on the penetration velocity is observed. On bare and precontacted plates the migration time in the electric field was shorter with electric field than without it (Fig. 1). The relationship $f(t) = x^2$ has a linear form, very useful to calculate free energy components. For n-hexane an interesting phenomena is observed. At the beginning of the penetration distance on bare and precontacted plates the penetration times without electrostatic field were shorter than with electrostatic field (about 5 cm of distance). Before the distance penetration time stays longer without

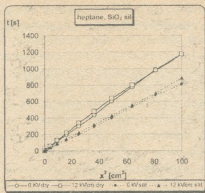


Fig. 2. Dependence of heptane penetration times on the square distance in the absence and presence of the electric field on silanized silica gel layers

electric field. The situation is different for a next in n-alkane homologue series - heptane. The phenomena can be explained by the fact, that hexane evaporated from silanized surface of silica gel quicker than heptane (hydrocarbons with longer at CH₂ group chain and odd hydrocarbons). In the case of heptane the influence of the electric field on the migration velocity of mobile phase is not so great than for hexane. Migration time for heptane is longer in the electric field than in the absence of it (Fig. 2).

The measurements of penetration time of n-alkanes on the precontacted layer permit to determine the so called

effective radius of the collection of capillaries in the porous layer R (Table 2). The presence of the electric field increases the effective radius R for hexane (+17.4%) but for heptane perpendicular electric field reduced (-6.2%) R. The average radius R obtained from two hydrocarbons increased in the electric field.

Table 2

Effective radius R [cm] for hexane and heptane without electric field and with electric field on silanized SiO₂ layers

solvent	R - 0 kV	R - 12 kV/cm
hexane	3.79×10^{-3}	4.45×10^{-3}
heptane	5.00×10^{-3}	4.69×10^{-3}
average*	4.40×10^{-3}	4.57×10^{-3}

* average value from hexane and heptane.

The next value, which can be determined on the basis of penetration time measurements on solvent vapour saturated surface is a change in the free energy value ΔG_b (Table 3).

Table 3

ΔG_b value with the electric field and without it for hexane and heptane on silanized silica gel [mJ/m²]

solvent	ΔG_b - 0 kV	ΔG_b - 12 kV/cm
hexane	14.8	15.83
heptane	13.88	14.58
average	14.34	15.21

For the both tested solvents strong perpendicular electric field increased the ΔG_b values. In the case of hexane ΔG_b value increases about +7%, for

heptane it was greater (+7.42%). On the basis latter calculated values (R_f and ΔG_b) Lifshitz - van der Waals apolar component can be calculated on the basis of Table 4.

Table 4

Lifshitz - van der Waals apolar component of surface free energy [mJ/m^2]

solvent	$\gamma_s^{\text{LW}} - 0 \text{ kV}$	$\gamma_s^{\text{LW}} - 12 \text{ kV/cm}$
hexane	35,85	37,71
heptane	35,76	36,70
average	35,80	37,20

Similar to the free surface energy in the electrostatic field case an increase in γ_s^{LW} is observed/ For hexane the influence is greater (+5.2%) than for heptane (+2.6%). It may be interesting to investigate how the change in the ΔG_b and γ_s^{LW} values affected the chromatographic data. In order to investigate the phenomena, a chromatographic system in which Lifshitz- van der Waals interactions are most important were tested. The same situation exists in the systems with the inactive mobile phase (hexane or heptane) and inactive chromatographed substances (polycyclic aromatic hydrocarbons). However hexane or heptane are not used as a typical mobile phase in reserved phase chromatography, so the systems were useful to determine the influence of the change in the nonpolar component of the surface free energy on chromatographic parameters. For the both tested mobile phases (hexane and heptane) R_f values were lower in the electric field than without it (Fig.3). The changes of the values were greater for hexane than for heptane. A smaller migration way means that the chromatographed substance is more retardant on the surface. Hence, Lifshitz- van der Waals apolar component is greater (similar to the G_b value in electric field), it means that the substance strongly interacted with the surface in the electric field.

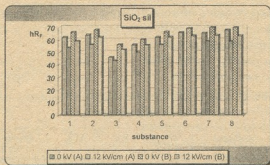


Fig. 3. hR_f values for hexane (A) and heptane (B) in thin layer chromatography (0 kV) and in the perpendicular electric field (12 kV/cm) on silanized silica gel layers

Stationary phase RP-18

Similar to the silanized silica gel on RP-18 layers, some differences between penetration time by hexane and heptane on dry and saturated layers were observed. In the vertical electric field the migration time of the investigated aliphatic hydrocarbons was observed for hexane (Fig. 4). For heptane differences were not so great (Fig. 5). For both tested solvent perpendicular electric fields effective radius (R) decreased - (Table 5) for hexane - 15,32% and for heptane 2.08%. Average value of R decreases at 8.45%.

ΔG_b and γ_s^{LW} values in the perpendicular electric field were reduced (Table 5 and 6). Similar to the case of R, the influence of the electric field on hexane was stronger than for heptane.

Table 5

Effective radius R for hexane and heptane without electric field and with electric field on RP-18 layer

solvent	R - 0 kV	R - 12 kV/cm
hexane	2.65×10^{-3}	2.244×10^{-3}
heptane	3.022×10^{-3}	2.959×10^{-3}
average	2.84×10^{-3}	2.60×10^{-3}

Table 6

ΔG_b values in electric field and without it for hexane and heptane on RP-18 stationary phase

solvent	ΔG_b - 0 kV	ΔG_b - 12 kV/cm
hexane	15.97	14.26
heptane	18.17	17.82
average	17.07	16.04

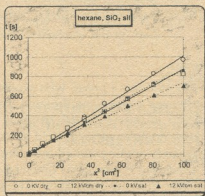


Fig. 4. Dependence of hexane penetration times on the square distance in the absence and presence of the electric field on RP-18 layers

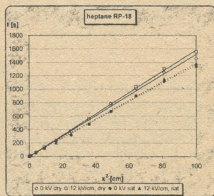


Fig. 5. Dependence of heptane penetration times on the square distance in the absence and presence of the electric field on RP-18 layers

Lifshitz - van der Waals apolar component of surface free energy [mJ/m²] on RP-18 layers

solvent	$\gamma_s^{LW} - 0 \text{ kV}$	$\gamma_s^{LW} - 12 \text{ kV/cm}$
hexane	37.91	35.50
heptane	41.68	41.17
average	39.80	38.34

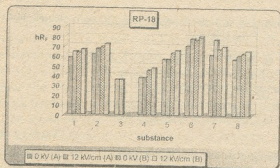


Fig. 6. hR_F values for hexane (A) and heptane (B) in thin layer chromatography (0 kV) and in the perpendicular electric field (12 kV/cm) on RP-18 layers

As for silanised SiO₂ layers similar chromatographic experiments were carried out. On RP-18 layers the perpendicular electric field increases the migration distance of chromatographed substances (higher R_F values in the electric field than without it) - Fig. 6. Both ΔG_b and γ_s^{LW} values in the perpendicular electric field were reduced on RP-18 layer - it means that the most important interaction in the discussed systems were reduced and interactions between the chromatographed substance and the surface are not so strong and the substance migrated more quickly in the presence of the electric field than in the absence of it.

4. Conclusions

The electric field exerts influence on the stationary phase with nonpolar surface (reversed stationary phase). The influence depends on the kind of RP stationary phase (different is on silanised SiO₂ different on RP-18 phase).

A change of ΔG_b and γ_s^{LW} values in perpendicular electric field affected the chromatographic behaviour of nonpolar chromatographed substances. An increase in the ΔG_b and γ_s^{LW} values increases interactions between the chromatographed substances and the surface and the substance migrated slower than in the absence of the electric field. With a decrease in ΔG_b and γ_s^{LW} - the substance migrated faster (higher R_F values, lower R_M (or k) values) (Table 8).



Change in the ΔG_b , ΔG_b and R_F values

(^(v)) - values obtained in the electric field at voltage gradient 12.0 kV/cm)

Stationary phase	Change in ΔG_b values	Change in γ_s^{LW} values	Change in R_F values
Silanozed SiO ₂	$\Delta G_b < \Delta G_b^{(v)}$	$\gamma_s^{LW} < \gamma_s^{LW(v)}$	$R_F < R_F^{(v)}$
RP-18	$\Delta G_b > \Delta G_b^{(v)}$	$\gamma_s^{LW} > \gamma_s^{LW(v)}$	$R_F > R_F^{(v)}$

M. Curie-Sklodowska University,
Lublin, Poland

Presented 13.03.2001

ი. მალინოვსკა

ელექტრული ველის გავლენის შესწავლა ზედაპირულ ურთიერთქმედებებზე შებენიერ-ფაზური თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის სისტემაში

რეზიუმე

შესწავლილია ელექტრული ველის გავლენა აბოლარული ნაერთების ელუირების ხასიათზე სილანიზირებული სილიკაგელის და სილიკაგელზე მიკრობული ალკილსილილის ჯგუფის სტაციონარულ ფაზებზე.

დადგენილია, რომ პერპენდიკულარულად მიმართული ელექტრული ველის ზემოქმედების დროს აბოლარული ნაერთების ქრომატოგრაფირებისას ადგილი აქვს შედუქვადობის პროცესის ზედაპირული თავისუფალი და ე.წ. ლიფშიც-ვან-დერ-ვაალსის ენერგიების ცვლილებას.

ამ მახასიათებლების ზრდა ხელს უწყობს ქრომატოგრაფირებადი ნივთიერების და უძრავი ფაზის ზედაპირის ურთიერთქმედების გაძლიერებას. ეს თავის მხრივ ამცირებს ელუირებული ნაერთების მიგრაციის სიჩქარეს ელექტრული ველის ზემოქმედების გარეშე ქრომატოგრაფირებასთან შედარებით.

И. МАЛИНОВСКА

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резюме

Изучено влияние электрического поля на характер элюирования аполярных соединений на стационарных фазах с силианизированным силикагелем и с привитой алкилсилильной группой. Найдено, что имеет место изменение поверхностной свободной энергии процесса проникновения и так называемой энергии Лифшица-Ван-дер Ваальса, хроматографируе-



мых аполярных соединений под воздействием перпендикулярного напряженного электрического поля.

Возрастание этих величин способствует усилению взаимодействия между хроматографируемым веществом и поверхностью неподвижной фазой. Это в свою очередь уменьшает скорость миграции элюированных соединений по сравнению с вариантом хроматографирования без использования взаимодействия электрического поля.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFEREENSES

1. *J.H. Knox, J.H. Grant. Chromatographia*, 32, 1991, 317-328.
2. *M. Pukl, M. Prosek, R.E. Kaiser. Chromatographia*, 38, 1994, 83-87.
3. *D. Nurok, M.C. Frost, C.L. Protchard, D.M. Chemoweth. JPC*, 11, 1998, 244-246.
4. *T. Tsida. Anal. Chem.*, 60, 1998, 1667-1680.
5. *E. Bayer. GIT Special - Chromatography International*, 96, p. 22-23.
6. *J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs. J. of Chromatogr.*, 218, 1981, 208-216.
7. *N.N. Smith, M.B. Evans. Chromatographia*, 38, 1994, 649-657.
8. *J.J. Kirkland, R.M. McCormick. Chromatographia*, 24, 1987, 58-76.
9. *T. Tsuda. LC-GC*, 5, 1992, p. 26-35.
10. *J.H. Knox. GIT Special - Chromatography International*, 96, p. 39-41.
11. *I. Malinowska. JPC*, 12, 1999, 408-415.
12. *L.H. Lee. J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 1992, 1269-1274.
13. *R.P. Schneider. J. Adhesion Sci. Technol.*, 11, 1993, 65-71.
14. *L.H. Lee. Langmiur*, 9, 1993, 1898-
15. *L.H. Lee. Langmiur*, 10, 1994, 3364-
16. *X. Qin, N.V. Chang. J. Adhesion Sci. Technol.*, 9, 1995, 823-
17. *A.W. Neuman, P. Sell. Z. Phys., Chem. Leipzig*, 187, 1964, 227.
18. *J. Koloubek. Langmiur*, 8, 1992, 744.
19. *C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury. J. Colloid Interface Sci.*, 111, 1986, 378-
20. *C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good. Sep. Sci. Technol.*, 22, 6, 1987, 1515-
21. *C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good. Sep. Sci. Technol.*, 22, 1, 1987, 1-
22. *C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury. Langmiur*, 4, 1998, 884-
23. *R.J. Good, C.J. van Oss. In Modern Approach to wettability: Theory and Applications*, M.E. Schrader, G. Loeb (Eds), Plenum Press, New York, 1, 1991.
24. *R.J. Good, M.K. Chaudhury. In Fundamentals of Adhesion*, L.H. Lee (Ed), Plenum Press, New York, 153, 1991.
25. *C.J. van Oss. Colloids Surf. A*, 78, 1993, 1-9.
26. *L. Holysz, E. Chibowski. Langmiur*, 8, 1992, 710-716.
27. *E. Chibowski, L. Holysz. J. Adhesion Sci. Technol.*, 11, 1997, 1289-1301.
28. *I. Malinowska. JPC*, 13, 2000, 4-8.

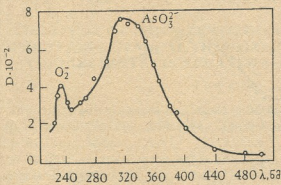
№ 541. 15. 661. 2

მ. მამარლაშვილი, ი. ბახტაძე, ნ. რაზმაძე, რ. თუშურაშვილი

**ოქსო- და თიოარსენიტების წყალხსნარებში რადიაციულ-
 ძიშიური გარდაქმნის შუალედური პროდუქტების შესწავლა
 ჰაერის არეში**

შესწავლილია იმპულსური რადიოლიზის მეთოდით $As_2O_3-NaOH-H_2O$ და $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემებში ელექტრონული იმპულსის მოქმედებისას წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტები ჰაერის არეში.

გასხივება ხდებოდა ელექტრონულ ამაჩქარებელ $Y-12$ -ზე (ელექტრონების ენერგია 4,5 მევ, იმპულსის ხანგრძლიობა 2,5 მკწმ), მოკლე სიციცხლის ხანგრძლიობის მქონე ნაწილაკების შთანთქმის სპექტრების რეგისტრაცია მიმდინარეობდა სწრაფმოქმედ სპექტროფომეტრზე [1].

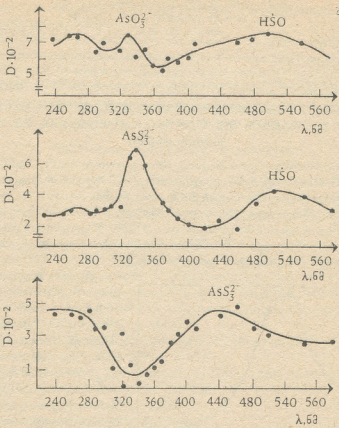


ნახ. 1. $As_2O_3-NaOH-H_2O$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ჰაერის არე) იმპულსის მოქმედებიდან 15 მკწმ-ის შემდეგ

კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ ჰაერის არეში ოქსო-არსენიტ-იონების შემცველ ხსნარებში შეიმჩნევა ორი შთანთქმის ზოლის წარმოქმნა; სწრაფად გაქრობადი ზოლი $\lambda_{max} = 235 \pm 10$ ნმ მიეკუთვნება იონ-რადიკალ O_2^- [2], ხოლო მეორე უფრო დიდი სიციცხლის ხანგრძლიობის მქონე ნაწილაკი, $\lambda_{max} = 335 \pm 10$ ნმ მიეკუთვნება [3] სამვალენტიანი დარიშხანის დაქანგვის პროდუქტს, რომელიც არსებობს AsO_3^{2-} (ან AsO_2) ფორმით (ნახ. 1).

სისტემაში $As_2S_3-NaOH-H_2O$, სადაც ოქსოარსენიტ-იონებთან ერთად არის თიოარსენიტ-იონები იგივე პირობებში AsO_3^{2-} შთანთქმის ზოლის გარდა შეიმჩნევა ორი ახალი შთანთქმის ზოლი: 1) $\lambda_{max} = 500 \pm 10$ ნმ და 2) $\lambda_{max} = 430 \pm 10$ ნმ. წარმოქმნილი ნაწილაკების შესახებ ლიტერატურაში ცნობები არ არის (ნახ. 2 a, b, c). პირველი შთანთქმის ზოლი ($\lambda_{max} = 500 \pm 10$ ნმ) შედარებით მაღალი სიციცხლის ხანგრძლიობის (150 მკწმ) სავარაუდოდ მიეკუთვნება რადიკალ HSO_3 . მეორე შთანთქმის ზოლი ($\lambda_{max} = 430 \pm 10$ ნმ) შედარებით მოკლე სიციცხლის ხანგრძლიობის (15 მკწმ) სავარაუდოდ მიეკუთვნება (AsS_2^{2-}) სამვალენტიანი დარიშხანის დაქანგვის შუალედური პროდუქტს გოგირთან ერთად, რასაც ადასტურებს აზოტის ქვექანგვის პირობებში (ყველა ნაწილაკი არსებობს დამქანგველის სახით) ჩატარებული კვლევა.

ამრიგად, ოქსო და თიოარსენიტების შემცველ წყალხსნარებში ელექტრონული იმპულსის მოქმედებისას ჰაერის არეში იმპულსური რადიოლიზის მეთოდით



ნახ. 2. $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (პიერის არე). a - იმპულსის მოქმედებიდან 15 მკწმ-ის; b - იმპულსის მოქმედებიდან 150 მკწმ-ის შემდეგ; c - a და b სპექტრების მასშტაბური გამოკლება

დით იდენტიფიცირებულია შემდეგი შუალედური პროდუქტები: O_2^- , AsO_3^{2-} , HSO_3^- , AsS_3^{2-} .

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სხ. არაორგანული ქიმიისა და
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 05.11.2000

ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ОКСО – И ТИОАРСЕНИТОВ В ВОЗДУШНОЙ
СРЕДЕ

Резюме

Исследован микросекундный импульсный радиолиз водных растворов, содержащих тио-и оксоарсенит – ионы в воздушной среде. Идентифицированы промежуточные продукты O_2^- , AsO_3^{2-} , HSO_3^- , AsS_3^{2-} , дальнейшее превращение которых приводит к образованию в исследуемых системах стабильных продуктов радиолиза – S^0 , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} .

M. MAMARDASHVILI, I. BAKHTADZE, N. RAZMADZE,
R. THUSHRASHVILI

THE STUDY OF THE INTERMEDIATE PRODUCTS OF THE
RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATION OF OXO – AND
THIOARSENITES IN AERATED AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The microsecond pulse radiolysis of aerated aqueous solutions of thio – and oxoarsenite ions has been investigated. The following intermediate products are identified: O_2^- , AsO_3^{2-} , HSO_3^- , AsS_3^{2-} . Their further transformation leads to the formation of the stable products of the radiolysis in the systems under investigation – S^0 , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} .

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Н. П. Саркис. Основы радиационно-химического аппаратостроения. М.: Автоиздат, 1967, 497 с.
2. А. К. Пикаев. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986, 102.
3. G. E. Adams et al. Trans Faraday Soc., 1965, 61, 1417-1424.

Э. С. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. И. БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ,
С. В. ГОТОШИЯ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА ИОНОВ Cr(III) С
С-ФИКОЦИАНИНОМ МЕТОДОМ ТУШЕНИЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

Как известно, Cr(VI) является потенциально канцерогенным элементом для людей и животных [1], а Cr(III), наоборот, создает малорастворимый октаэдрический комплекс и представляет малый риск для организма [2]. В работе [3] было показано, что Cr(III) в водных растворах взаимодействует с фосфодиэстерными мостиками ДНК, а о сродстве этих ионов с протеинами мало известно.

В данной работе изучено влияние ионов Cr(III) на С-фикоцианин(С-ФЦ), выделенный из сине-зеленой водоросли *Spirulina platensis* с использованием лазерной флуоресценции.

В работе были использованы С-ФЦ, полученный по методу авторов [4], и соль Cr(CH₃COO)₃ марки х.ч. Чистота препаратов С-ФЦ была оценена электрофоретическим и спектральными методами. Полученный препарат С-ФЦ обладает следующими характеристиками: $A_{620}/A_{280} \geq 4$. Для спектрофотометрического определения концентрации С-ФЦ значение молярной экстинкции принималось равным $279000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda = 615 \text{ nm}$. Исходные концентрации металла были определены весовым методом. Исходные растворы Cr(III) готовились разбавлением точных навесок Cr(CH₃COO)₃ в бидистил-

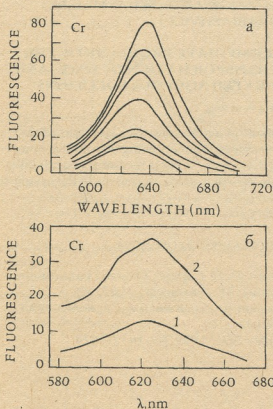


Рис. 1. а - спектры флуоресценции С-ФЦ, измеренные при разных концентрациях Cr(III) (сверху вниз: 0,1+69 μM). б - спектр флуоресценции Cr(III) с С-ФЦ (C_{Cr}=69 μM) при усилении 3,5 (1) и 8,5 (2)

лированной воде. Флуоресцентные измерения были проведены на флуориметре [5]. Длина волны возбуждения $\lambda = 488$ нм и длина волны мониторинга $\lambda = 635$ нм.

Набор спектров флуоресценции С-ФЦ, измеренных при восьми разных концентрациях металла ($0,1 \div 69 \mu\text{M}$), при возбуждении $\lambda = 488$ нм, приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, с повышением концентрации хрома происходит тушение флуоресценции, не достигая насыщения (рис. 1б). Об этом свидетельствует включение на рис. 1б, где показана интенсивность флуоресценции в исходном (усиление 3,5) (1), когда интенсивность как-будто насыщена, и в усиленном режиме (2) (усиление 8,5). Остальные спектральные характеристики одни и те же. Ясно, что в

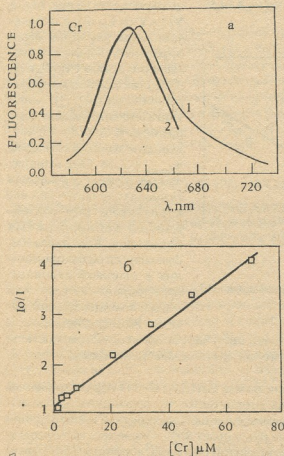


Рис. 2. а - нормированные спектры флуоресценции С-ФЦ в отсутствие (1) и в присутствии (2) Cr(III) ($C_{\text{Cr}} = 69 \mu\text{M}$). Длина волны возбуждения $\lambda = 488$ нм, длина волны мониторинга $\lambda = 635$ нм; б - зависимость Штерна - Фольмера

усиленном режиме флуоресценция имеет достаточное значение интенсивности. Последнее указывает на то, что только часть флуорофоров связывает ионы хрома. При добавлении хрома спектр флуоресценции сдвинут в коротковолновую сторону по отношению к спектру С-ФЦ. Об этом свидетельствует рис. 2а, где показаны нормированные спектры флуоресценции С-ФЦ без хрома (1) и с хромом (2) ($C = 69 \mu\text{M}$). Количественный анализ относительной эффективности тушения был проведен с помощью уравнения Штерна-Фольмера. Зависимость I_0/I от $[\text{Cr}]$, где I_0 и I - интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии хрома, $[\text{Cr}]$ - концентрация тушителя (рис. 2б). Константа Штерна-Фольмера была определена этим соотношением и оказалась равной $K = 4,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Данные титрации по флуоресценции были проанализированы построением изотерм связывания (рис. 3а), с помощью которой была определена константа свя-

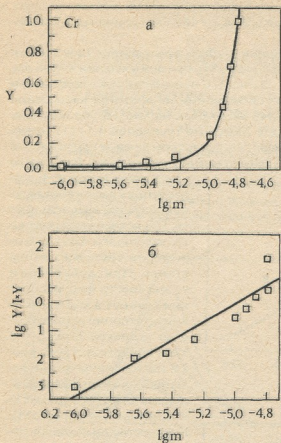


Рис. 3. а - изотерма связывания ионов хрома (III) с С-ФЦ; б - график Хилла

звания. Зависимость Y от Lgm , где m – число свободных ионов (моль/л), $Y = \gamma/p$, где γ – число связанных ионов на моль белка и p – число мест связывания при насыщении (в нашем случае $n=66$). Подобные графики характерны для кооперативных процессов. Дополнительной информацией обладает на рис.3б ($Lg Y/1 - Y$ от $Lg m$), с использованием которого была определена константа связывания ионов $Cr(III)$ с С-ФЦ, а также степень кооперативности ($n_{Хилла}$). Константа связывания оказалась равной $K = 9,8 \times 10^4 M^{-1}$, степень кооперативности $n_{Хилла} = 3,24$. Она меньше, чем число мест связывания (в нашем случае $n = 66$), что характерно для неполностью кооперативных процессов. Как известно, связывание редко происходит с высокой степенью кооперативности во всей области концентрации металла. Кооперативность минимальна в условиях, когда почти все участки заняты, или когда мало участков (в нашем случае ни того, ни другого, как было указано выше, не наблюдалось).

Таким образом, связывание ионов $Cr(III)$ с С-ФЦ характеризуется невысокой константой средства. Видно также, что насыщение достигается медленно и даже в точке, соответствующей наибольшей концентрации металла, степень насыщения не превышает 80%. Очевидно, что связывание, характеризуемое малой константой средства, должно иметь малую тенденцию к насыщению и, поэтому, менее очевидно зависит от концентрации особых участков, что на самом деле и наблюдается. Стоит также отметить, что исходя из кинетических соображений комплекс может быть лабильным или инертным, и это обусловлено в основном электронной структурой центрального иона металла. Повышение скорости реакции между ионом металла и лигандами зависит от того, насколько молекулы воды включаются или покидают координационную сферу

центрального иона металла. В этом отношении Cr(III) имеет экстремально низкую скорость обмена молекулами воды и является инертным. Это еще одна причина столь невысокого сродства ионов хрома(III) с С-ФЦ.

Институт физики им. Э. Л. Андроникашвили АН Грузии,
Институт неорганической химии и электрохимии
им. Р. И. Агладзе АН Грузии

Поступило 5.02.2001

ე. გელაგუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, ს. გოთოშია

Cr(III)-ის C-ფიკოციანინთან მონათესაოების განსაზღვრა ფიკოციანინის ფლუორესცენციის ჩაქრობით

რეზიუმე

ფლუორესცენციული სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილია Cr(III)-ის C-ფიკოციანინთან ურთიერთქმედება. ნაჩვენებია, რომ Cr(III) აქრობს C-ფიკოციანინის ფლუორესცენციის ინტენსივობას. შტერნ-ვოლმერის კონსტანტა განსაზღვრულია ჩაქრობის სწორხაზოვანი მრუდიდან. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ Cr(III)-ის C-ფიკოციანინთან ურთიერთქმედებით ხდება ფლუორესცენციული სპექტრის გაგანიერება და ცისფერი წანაცვლება. ფლუორესცენციული მონაცემების სკეტიარდისეული ანალიზით განსაზღვრულია შეკავშირების კონსტანტა და იგი ტოლია $K = 9,8 \times 10^4$ მოლი⁻¹.

E. GELAGUTASHVILI, A. BELOKOBYSKY, S. GOTOSHIA

DETERMINATION OF BINDING AFFINITIES OF CR(III) TO C-PHYCOCYANIN BY QUENCHING OF THE FLUORESCENCE OF C-PHYCOCYANIN

Summary

Fluorescence spectroscopy provides insight into the nature and binding of Cr(III) interactions with C-phycoyanin. Fluorescence measurements demonstrate C-phycoyanin quenching of Cr(III) emission intensities. The Stern-Volmer quenching constant was obtained from the linear quenching plot. Broadening and blue shifts in the fluorescence spectra were observed when Cr(III) binds to C-PC. Scatchard plots based on the fluorescence spectral data gave the binding constant $9,8 \times 10^4 M^{-1}$.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Langard S. Am. J. Ind. Med., 1990, 17, 189.
2. Coughlofer J., Bianchi V. In Metals and Their Compounds in the Environment, Merian, E., ed. (VCH, Weinheim, Germany), 1991, pp. 853 - 878.
3. Alba D.Q., Ferreira, Avi Bino, Dan Gibson. J. Bioinorg. Chem., 1998, 37, 6560.
4. Teatle F.W.J., Dale R.E. Biochem J., 1970, 116, 161.
5. Gotoshia S. Bulletin Georgian Academy of Sciences, 1999, 159, 241.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665 66:547 912

И. А. ЭДИЛАШВИЛИ, Н. Т. ХЕЦУРИАНИ, Э. В. ГВЕНЦАДЗЕ,
А. Ш. КАНДЕЛАКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Установлено, что в виде малодобитных нефтей на территории Грузии имеются отличающиеся по химической природе нефти почти всех известных типов [1]. Переработка высококачественных нефтей до последнего периода осуществлялась на Батумском нефтеперерабатывающем заводе без учета их природы и специфических свойств, в смеси с привозными сернистыми нефтями других регионов бывшего Советского Союза и зарубежных стран.

В 1998 году Грузинско-Американской нефтеперерабатывающей компанией (GAOR) был построен нефтеперерабатывающий завод (с. Сартчала) производительностью 100000 тонн сырья в год, что обеспечило независимую переработку нефтей Грузии.

Направление переработки и подбор технологической схемы, как известно, зависят от состава и технологических характеристик перерабатываемых нефтей. Имеющиеся в литературе данные относительно грузинских нефтей в основном получены в результате исследования нефтей отдельных месторождений и охватывают почти пятидесятилетний период. За последнее десятилетие в нефтедобывающей промышленности Грузии произошли значительные изменения [2]; восстанавливаются старые и вводятся в эксплуатацию новые скважины; с целью повышения нефтеотдачи впервые в республике осуществляется горизонтальное бурение скважин (месторождение Ниноцминда) и др., постепенно повышается количество добываемой нефти. Все это не могло не повлиять на физико-химические характеристики добываемых нефтей. Учитывая интересы компании GAOR, кроме химических характеристик, исследованы товарные свойства нефтей месторождений восточной Грузии (Мирзаани, Норио, Сацхениси, Самгори, южный купол Самгори, Тарибана, Телети, западный Рустави), перерабатываемых в виде смеси на нефтеперерабатывающем заводе компании.

Пробы нефтей взяты на промыслах из сырьевых резервуаров. Сбор, смешивание, обезвоживание, обессоливание и стабилизация вышеуказанных нефтей осуществлялись на головной комплексной установке по подготовке нефти (с. Сартчала). Пробы смеси нефтей отбирались из резервуаров указанной установки.

Физико-химические характеристики грузинских нефтей

Месторождение	Плотность 20°C, кг/м ³	Кинематич. Вязкость при 20°C, сСт	Температура, °C		Содержание, %				Кислот- ное число	Выход фракций, %		Добыто в 1999 г. (тыс. тонн)
			вспышки в закр. тигле	засты- вания	пара- финов	смола	асфаль- тенов	серы		до 200°C	до 350°C	
Самгори	8382	4,60	-22	+3	6,8	7,0	0,95	0,18	0,03	33,40	66,8	76,5
Юж. купол	8350	3,80	-10	-14	4,7	5,9	1,25	0,28	0,23	30,0	65,7	2,9
Зап. Рустави	8254	1,07	-4	+26	2,5	1,80	0,75	0,10	0,20	33,3	63,2	2,80
Телети	8730	10,20	-12	+4,5	0,55	5,70	1,80	0,30	0,30	27,0	54,9	1,90
Норио	8993	8,70	-15	-18	0,80	8,55	1,20	0,32	1,60	17,5	53,0	0,80
Сацхениси	8375	6,90	-82	-16	0,50	6,85	0,17	0,20	0,47	51,5	82,1	-
Мирзаани	8758	11,0	-10	-11	2,90	10,63	4,15	0,35	0,67	20,8	45,2	4,70
Ниноцминда	8308	6,50	+3	+6,5	5,00	7,10	1,85	0,30	0,06	32,0	68,2	-
Тарибана	8670	9,10	+7	+7,5	8,30	8,65	5,12	0,25	0,30	15,0	46,3	0,60
Смесь нефтей	8292	4,65	+35	+40	6,7	6,75	1,13	0,15	0,27	29,0	71,0	-

Исследования проведены согласно унифицированной программе исследования нефтей, принятой в 1985 г. в г. Грозном.

Физико-химические характеристики нефтей приведены в таблице.

Определение потенциального содержания фракций и остатка проводилось на установке АРН-2. Полученные данные приведены на рисунке в виде ИТК нефтей.

Характеристики товарных нефтепродуктов, вырабатываемых на заводе, определялись соответствующими стандартными методами [3].

Исследованиями установлено, что изучение нефти по содержанию светлых дистиллатов условно можно разделить на две группы: в первую входят нефти месторождений Самгори, южного купола Самгори, западного Рустави, Сацхениси и Ниноцминда, содержащие фракции, выкипающие до $350^{\circ}\text{C} > 55\%$ (табл.); ко второй относятся сравнительно тяжелые нефти месторождений: Тарибана, Мирзаани, Норио и Телети, содержащие указанные фракции в количестве $< 55\%$. Все грузинские нефти малосернисты (содержание серы $< 0,5\%$ и содержат асфальтено-смолистые соединения в низких концентрациях. По содержанию парафинов изученные нефти можно причислить к высокопарафиновым - Самгори (6,8%), Тарибани (8,3%), Ниноцминда (5%), парафиновым: Телети, Норио, Сацхениси, содержащим парафины в пределах 1,51-5%, и малопарафиновым ($< 1,5\%$) - Телети, Норио, Сацхениси.

Смешанная нефть, перерабатываемая на заводе GAOR, характеризуется высокими технологическими показателями содержания: бензиновых фракций $\sim 29\%$, дизельных фракций $\sim 42\%$ низкого содержания серы (0,15%), асфальтеновых (1,15%) и смолистых (6,7%) соединений.

С учетом указанного, а также технологических возможностей завода, с 1998 года начато производство следующих нефтепродуктов: фракция прямогонного бензина - нафта, дизельное топливо, периодически-авиационный керосин для бытовых целей и топочный мазут.

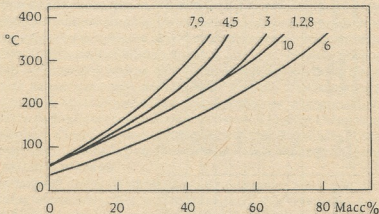


Рис. Кривые разгонки нефтей (ИТК): 1 - Самгори; 2 - южный купол; 3 - западный Рустави; 4 - Телети; 5 - Норио; 6 - Сацхениси; 7 - Мирзаани; 8 - Ниноцминда; 9 - Тарибана; 10 - смесь нефтей



В результате исследования физико-химических характеристик фракций прямогонного бензина (н. к. 200⁰С) установлено, что из него с высокими выходами можно получить бензины - растворители: БР-1 для резиновой промышленности, "Уайт-спирит" для лакокрасочной промышленности, а также бензин, для промышленно-технических целей и др. [4]. Малое содержание серы и высокое содержание парафиновых углеводородов делает его благоприятным сырьем для каталитического риформинга.

Вырабатываемое на заводе дизельное топливо отвечает требованиям ГОСТ 305-82 марки "Л". По ряду показателей (содержание меркаптановой серы (0,008 %), общее содержание серы (0,013 %), цетановое число (47-50 ед.) и др.) соответствует европейским стандартам. Высокая температура застывания нефтепродукта (-10⁰С) при необходимости может быть понижена до -20⁰С путем применения депресатора ТОЛАД-3019.

Вырабатываемый периодически керосиновый дистиллят (120-315⁰С) используется в бытовых целях.

Завод в основном вырабатывает мазут марки М-100 и М-40, который вполне отвечает требованиям ГОСТ 10585-75.

В связи с резкими ограничениями, установленными на экологические характеристики бензинов (концентрация бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов), на нефтеперерабатывающем заводе разработана оригинальная технология, и к концу 2000 г. начато производство автомобильного бензина марки "Нормал-80", отвечающего по качественным показателям требованиям нового национального стандарта. Технология предусматривает предварительную ректификацию жидких продуктов пиролиза типа Е с целью понижения концентрации бензола до 5-10%, смешивание полученной фракции (20-30% об.) с нефтью (70-80% об.) и перегонку полученной смеси. Производимый по указанной технологии бензин по физико-химическим показателям вполне отвечает требованиям стандарта Грузии სსტ 41:2000 [5].

Институт физической и органической химии
им. А. Г. Меликишвили АН Грузии,

Грузинско-Американская нефтеперерабатывающая
компания GAOR

Поступило 05.05.2001

ი. ელიშვილი, ნ. ხეჭრიანი, ე. ბენცაძე, ა. კანდელაკი

**საპარტოვლოს ნავთობების და მათი გადამუშავების
პროდუქტების შესწავლა**

რეზიუმე

შესწავლილია მირზაანის, ნორიოს, საცხენისის, სამგორის, სამგორის სამხრეთი თალის, ტარიბანას, თელეთის, დასავლეთი რუსთავის, ნინოწმინდას ნავთობების და მათი ნარევის ფიზიკურ-ქიმიური და აგრეთვე მიღებული ნავთობპროდუქტების სასაქონლო მახასიათებლები. დადგენილია, რომ



აღნიშნული ნავთობები წარმოადგენენ დაბალგოგირდიან ნავთობებს ფისრეზან-ასფალტენური ნაერთების მცირე შემცველობით. შესწავლილი ნავთობების ნარევის გადამუშავებით მიიღება სტანდარტების მოთხოვნების შესაბამისი ნავთობპროდუქტები - ბენზინის დისტილატი, დიზელის საწვავი, საავიაციო ნავთი და მზუთი.

I. EDILASHVILI, N. KHETSURIANI, E. GVENTSADZE,
A. KANDELAKI

STUDY OF GEORGIAN OILS AND OIL PRODUCTS

Summary

Physico-chemical properties of oils and oil blends obtained from Mirzaani, Norio, Satskhenisi, Samgori, Samgori south dome, Taribana, Teleti, western Rustavi, Ninotsminda and as well the specification of produced oil products have been studied. According to the studies Georgian oils are characterized as low sulphur oils with low gum-asphalt compounds.

After processing the abovementioned oils and oils blends the following product split has been achieved: Gasoline Distillate, Diesel, Jet Fuel and Fuel Oil. All these products correspond to standards requirements.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Л.Д. Меликадзе*. Библиография. Тбилиси: Мецნიერება, 1982, 85.
2. *ე. ვახანია, დ. პაპავა*. მაცოცხლებელი შადრევანი. თბილისი: სამშობლო, 1996, 150.
3. *გ. ასათიანი, ე. გვენცაძე*. საქართველოს ნავთობი და გაზი, 2000, №2, გვ. 240.
4. *Н.Т. Хецуриани, И.Л. Эдилашвили, Г.Ш. Хитири*. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, №3-4, 223.
5. *ე. გვენცაძე, ნ. ხეცურიანი, ი. ედილაშვილი*. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმ. სერია, 2001, ტ. 27, №3-4, 358-365.

УДК 669.14.018.2

Д. Д. ЧИПАШВИЛИ, В. А. ПИРЦХАЛАЙШВИЛИ,
Т. А. ПУРЦХВანიДЗЕ

ОПТИМАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАВИТАЦИОННО-ИЗНОСОСТОЙКИХ НЕМАГНИТНЫХ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНЫХ РЕШЕТОК

Немагнитная сталь Гадфильда 120Г13, которую принято считать стабильной, применяется для изготовления деталей машин, работающих в условиях динамического износа. Состав стали Гадфильда прост: её структура целиком и полностью зависит от содержания марганца и углерода. Однако она обладает рядом недостатков как физико-химических, так и технологических. В ряде случаев из-за низкого сопротивления расклевываемости стали Гадфильда не обеспечивается достаточная эксплуатационная стойкость железнодорожных крестовин, деталей дробильно-размольного оборудования и т. д. Целью исследований было создание, пусть более дорогой, но коррозионностойких сталей, предназначенных для длительной работы в условиях кавитации гидро-абразивного и динамического износов [1-5]. В этой связи несомненный интерес представляют метастабильные хромоманганцевые стали, такие как 40 X10 Г10 [2], 30X14Г8 [3] и другие. При их разработке оценивалась динамика распада метастабильного аустенита. Следовательно, степень метастабильности может быть, в некотором смысле, мерой работоспособности стали в условиях кавитации и износа.

В настоящей работе поиск перспективного состава осуществлялся в концентрационном пространстве, включающем как условностабильные, так и метастабильные стали. Сталь 70X12Г8 (x_1), температура мартенситной точки которой ниже -90°C , принадлежит к условностабильной. Сталь 40X10Г10 (x_2), являясь своеобразным эталоном кавитационной стойкости, метастабильна и структура ее в литом состоянии представляет собой аустенит, 15% α' -фазы и небольшое количество ϵ -фазы, а температура мартенситной точки примерно равна -30°C ; после закалки с 1100°C структура ее полностью аустенитная и лишь в отдельных зернах наблюдаются двойники и ϵ -фаза. Мартенситное превращение здесь развивается весьма вяло: при охлаждении до -196°C мартенсита образуется не более 5-10%. Однако при пластической деформации распад аустенита происходит очень интенсивно. В свою очередь, сталь 30X14Г8 (x_3) содержит 15-30% δ -феррита и принадлежит к аустенито-ферритному классу, но аустенитная составляющая в ней метастабильна.

Для выбора наиболее оптимального состава был использован весьма эффективный метод математического планирования эксперимента, в ос-



нове которого лежит расположение экспериментальных точек по так называемым симплексным решеткам [6,7].

Исследуемые сплавы выплавлялись без применения защитной атмосферы в магнетитовых тиглях индукционной печи. Масса каждой плавки составляет 6-7 кг. Разливка металла производилась в литейных формах. Испытания на износ и кавитацию осуществляли стандартными методами. Износ исследовался на машине СМЦ-2 с 10%-ным проскальзыванием при нагрузке 70 кг и продолжительностью 10⁶ циклов. В контакте с диском из исследуемой стали находился диск из стали ШХ15, обработанный на твердость 60 HRC.

В данном конкретном случае план-матрица был составлен следующим образом: в вершинах симплексного треугольника (x_1, x_2, x_3) размещались известные из литературы износостойкие хромомарганцевые стали, обладающие различной структурой и температурой мартенсидного превращения, а остальные экспериментальные точки находились в строгом соответствии с ними (табл. 1)

Таблица 1

План-матрица составов экспериментальных сплавов в кодовом и натуральном масштабах

№ сплава	Код аргумента	Состав сплава					
		Доля единицы			Масс. %		
		x_1	x_2	x_3	C	Cr	Mn
1	x_1	1			0,7	12	8
2	x_2		1		0,4	10	10
3	x_3			1	0,3	14	8
4	x_{12}	1/2	1/2		0,55	11	9
5	x_{13}	1/2		1/2	0,5	13	8
6	x_{23}		1/2	1/2	0,35	12	9
7	x_{123}	1/3	1/3	1/3	0,47	12	8,7
8	x_{1123}	1/2	1/4	1/4	0,53	12	8,5
9	x_{1223}	1/4	1/2	1/4	0,45	11,5	9
10	x_{1233}	1/4	1/4	1/2	0,43	12,5	8,5
11	x_{1113}	3/4		1/4	0,6	12,5	8
12	x_{1333}	1/4		3/4	0,4	13,5	8

Число экспериментов для многокомпонентных систем зависит от степени приближения, в частности для неполного кубического приближения оно равно 7. Помимо основных 7 составов, выплавлялись 5 контрольных составов, по свойствам которых осуществлялась проверка адекватности математической модели. По результатам исследования основных составов строилась математическая модель в виде полинома неполной третьей степени:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3,$$

где β_i - постоянные коэффициенты; x_i - псевдокомпоненты системы, которые соответствуют вершинам концентрационного треугольника в долях единицы.

Для моделей неполной третьей степени коэффициенты полинома были получены из соотношений:

$$\beta_1 = y_1 \text{ и т. д.}$$

$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 \text{ и т. д.}$$

$$\beta_{123} = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3) \text{ и т. д.}$$

Проверка адекватности осуществлялась с помощью t-критерия (критерий Стьюдента) в каждой контрольной точке по формуле:

$$t_{\alpha;l,f}^{\text{эксп}} = \frac{\Delta \sqrt{n}}{\sigma_{\bar{y}} \sqrt{1+\xi}},$$

где $\sigma_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon_i^2}{N(n-1)}}$ - стандартное отклонение;

$N=12$ - число всех опытов;

$n=3$ - число дублирующих опытов;

$l=5$ - число контрольных точек;

$k=7$ - число коэффициентов полинома;

$\alpha=0,05$ - уровень значимости;

$f=N(n-1)$ - число степеней свободы;

ξ - коэффициент, взятый из контурных карт и зависящий от состава сплава;

$\Delta y = |\bar{y} - \tilde{y}|$ - для каждой контрольной точки абсолютное отклонение расчетных свойств от экспериментальных;

\bar{y} - экспериментальные свойства;

y - расчетные свойства;

$\sigma_{\bar{y}} = 0,036$ - стандартное отклонение для износа;

$\sigma_{\bar{y}} = 0,193$ - стандартное отклонение для кавитации;

$t_{\alpha;l,f}^{\text{таб.}} = 2,8$ - табличное значение критерия Стьюдента;

$t_{\alpha;k,f}^{\text{таб.}} = 3,2$ - табличное значение критерия Стьюдента.

Экспериментальное значение t-критерия должно быть меньше табличного, тогда гипотеза об адекватности не отвергается. В противном случае возникает необходимость перехода к модели более высокой степени. Для установления ошибки предсказанного по данному уравнению значения свойств рассчитывались доверительные интервалы по формуле:

$$\pm \Delta = t_{\alpha;l,f}^{\text{таб.}} \frac{\sigma_{\bar{y}}}{\sqrt{n}} \xi^{1/2}$$

На основе полученных моделей, после проверки их на адекватность строятся диаграммы "состав - свойство", отражающие зависимость изучаемого признака от содержания компонентов.

Средние величины износа и кавитационных потерь основных и контрольных составов, абсолютное отклонение этих величин во всех реали-

зованных опытах позволили рассчитать дисперсию, стандартное отклонение значения коэффициентов полинома, составить уравнения поверхности отклика для износа и кавитации и по ним определить значения свойств в каждой контрольной точке (табл. 2), а затем осуществить проверку адекватности модели с помощью t-критерия и оценить доверительный интервал $\pm\Delta$ (табл. 3). Уравнение поверхности отклика для износа имеет следующий вид:

$$\tilde{y} = 1,2775x_1 + 1,4039x_2 + 1,5117x_3 + 0,162x_1x_2 - 0,8264x_1x_3 + 0,088x_2x_3 - 8,6037x_1x_2x_3.$$

В свою очередь, уравнение поверхности отклика для кавитации имеет вид:

$$\tilde{y} = 7,2x_1 + 3,8x_2 + 5,2x_3 - 0,4x_1x_2 - 13,6x_1x_3 - 39x_1x_2x_3.$$

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения свойств в закаленном состоянии, а также значения коэффициентов полинома для получения приближения неполной третьей степени поверхности отклика при износе и кавитации

№ сплава	Код		Экспериментальные средние значения, \bar{y}		Значения коэффициента полинома, β_i		Расчетные значения, \tilde{y}	
	y_i	β_i	износ	кавит.	износ	кавит.	износ	кавит.
1	y_1	β_1	1,2775	7,2	1,2775	7,2		
2	y_2	β_2	1,4039	3,8	1,4039	3,8		
3	y_3	β_3	1,5117	5,2	1,5117	5,2		
4	y_{12}	β_{12}	1,3812	5,4	0,1620	-0,4		
5	y_{13}	β_{13}	1,1880	2,8	-0,8264	-13,6		
6	y_{23}	β_{23}	1,4798	4,5	0,088	0		
7	y_{123}	β_{123}	1,0150	2,4	-8,6037	-39		
8	y_{1123}		0,9821	2,4			1,0212	2,8
9	y_{1223}		1,0350	3,1			1,1100	2,9
10	y_{1233}		1,1508	2,6			1,0752	2,3
11	y_{1113}		1,1188	3,8			1,1881	4,2
12	y_{1333}		1,3320	3,6			1,2982	3,2

Полученные уравнения дают возможность очертить область наиболее перспективных составов немагнитных хромомарганцевых метастабильных износо- и кавитационностойких сталей (рис. 1 и 2).

Сопоставляя полученные диаграммы, можно сделать вывод, что области износостойких и кавитационностойких сплавов перекрываются, и оптимальными следует считать составы сталей, содержащие: 0,45-0,6% С; 7,5-9% Mn и 11,5-12,5% Cr. Однако для кавитационностойких сталей максимальная концентрация углерода не должна превышать 0,55%.

Механические свойства установленного оптимального состава стали 50X12Г8 существенно превосходят таковые сталей 40X10Г10 и 30X14Г8 (табл. 4).

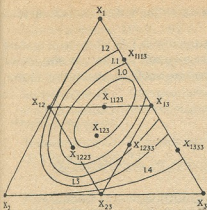


Рис. 1. Изолинии износа в граммах за 10^6 циклов

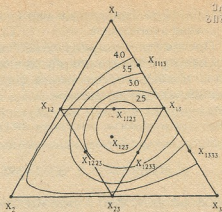


Рис. 2. Изолинии кавитации в миллиграммах за 3 часа испытаний

Таблица 3

Проверка адекватности модели неполной третьей степени по данным опытов в контрольных точках

№ сплава	8	9	10	11	12
ξ	0,8	1,1	1,1	1,0	1,0
Износ					
\bar{y}	0,9821	1,0350	1,1508	1,1188	1,3320
\bar{y}	1,0212	1,1100	1,0752	1,1881	1,2982
$ \Delta y = \bar{y} - \bar{y} $	0,0391	0,0750	0,0756	0,0693	0,0338
$t_{\alpha, f}$	1,4	2,49	2,5	2,4	1,15
$\pm \Delta$	$\pm 0,06$	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,067$	$\pm 0,067$
Кавитация					
\bar{y}	2,4	3,1	2,6	3,8	3,6
\bar{y}	2,8	2,9	2,3	4,2	3,2
$ \Delta y = \bar{y} - \bar{y} $	0,4	0,2	0,3	0,4	0,4
$t_{\alpha, f}$	2,63	1,21	1,82	2,52	2,52
$\pm \Delta$	$\pm 0,32$	$\pm 0,38$	$\pm 0,38$	$\pm 0,36$	$\pm 0,36$

Таблица 4

Механические свойства в закаленном состоянии известных и разработанной сталей

Марка стали	σ_B , МПа	σ_{02} , МПа	δ , %	ψ , %	КСИ, МДж/м ²
30X14Г8	98	330	28	22	0,8
40X10Г10	540	250	10	10	0,8
50X12Г8	800	430	30	30	1,2

Структура стали 50X12Г8 в пределах указанных концентраций в закаленном состоянии представляют собой аустенит и небольшое коли-

чество ε-фазы. Температура мартенсивного превращения этой стали рас-
положена в интервале $-60 \div -70^{\circ}\text{C}$.

Превосходство стали 50X12Г8 над сталью 40X10Г10 в сопротивле-
нии износу и кавитации обусловлено динамикой прямых и обратных
метастабильных превращений, формирующих особый механизм проти-
водействия этим процессам.

Институт металлургии им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии

Поступило 22.10.1999

დ. გიკაშვილი, ვ. ფირცხალაიშვილი, თ. ფურცხვანიძე

**მეტასტაბილური კავიტაციური და ცვეთადობი უმაგნიტო
ქრომმანგანიუმის ფოლადების ოპტიმალური შედგენილობის
განსაზღვრა სიმპლექსური ბისონების მეთოდით**

რ ე ზ ი უ მ ე

ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმარების მეთოდით დადგენილია ცვე-
თისა და კავიტაციის პირობებში მდგრადი მეტასტაბილური ქრომმანგანიუმის
უმაგნიტო ფოლადის ოპტიმალური შედგენილობა, რომელიც ეთანადება მარკას
- 50X12Г8. განსაზღვრულია ნახშირბადის, ქრომისა და მანგანუმის კონცენტ-
რაციის საზღვრები ამ ტიპის ფოლადში და ნაჩვენებია მისი უპირატესობა
40X10Г10 და 30X14Г8 ფოლადებთან შედარებით.

D.CHIPASHVILI, V.PIRTSKHALAISHVILI, T.PURTSKHAVANIDZE

**ESTABLISHMENT OF AN OPTIMUM COMPOSITION
OF METASTABLE CAVITATION AND WEAR RESISTANT
NON-MAGNETIC CHROMIUM-MANGANESE STEELS BY THE
METHOD OF SIMPLEX GRIDS**

S u m m a r y

The effective method of mathematical planning of experiment has al-
lowed one to reveal an optimum composition of metastable and non-mag-
netic chromium-manganese steel with high wear and cavitation resistance.

The limits of concentration of carbon, chromium and manganese are es-
tablished in 50X12Г8 based steels and the superiority of the mentioned steel
over 40X10Г10 and 30X14Г8 type steels is shown.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Богачев И.Н., Минц Р.И. Повышение кавитационно-эрозионной стойкости деталей машин, М.: Машиностроение, 1964, 187 с.
2. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы, М.: Металлургия, 1972, 189 с.

3. *Картышов А.В.* Гребные винты из хромомарганцевой стали. Судостроение, 1969, 182 с.
4. *Малинов Л.С.* Автореф. докт. дисс. Екатеринбург, 1992, 35 с.
5. *Филлипов М.А., Литвинов В.С., Немировский Ю.Р.* Стали с метастабильным аустенитом. М.: Металлургия, 1988, 257 с.
6. *Зедгинидзе И.Г.* Математическое планирование эксперимента для исследования и оптимизации свойств смесей. Тбилиси: Мецниереба. 1971, 151 с.
7. *Вознесенский В.Л.* Первичная обработка экспериментальных данных. Л.: Наука, 1969, 85 с.

**მეცნიერების ისტორიიდან**

შპა 549 67(09)

ბ. მოჩიჯვნილი, რ. ცისკარიშვილი, ა. ღოლიძე

მცენარეული წარმოშობის პესტიციდების შესახებ

მიწათმოქმედების განვითარება წარმოუდგენელია მცენარეთა დაცვის ეფექტური საშუალებების გარეშე, რაც ფაქტობრივად უზრუნველყოფს მაღალ მოსავლიანობას; თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ პესტიციდების ფართო გამოყენება დაკავშირებულია მთელ რიგ ნეგატიურ პრობლემებთან გარემოს დაცვის დარგში. ამასთან დაკავშირებით გაიზარდა ინტერესი ბუნებრივი წარმოშობის პესტიციდების მიმართ.

აღსანიშნავია, რომ მცენარეთა დაცვის ბუნებრივი საშუალებების გამოყენებას ხანგრძლივი ისტორია გააჩნია. დღემდე მოღწეულია ძველი ხანის მეცნიერთა სხვადასხვა მოსაზრებები: პლინიუსი, რომელიც მოღვაწეობდა პირველ ასწლეულში, ვარაუდობდა, რომ კიპაროსის დაქუცმაცებულ ფოთლებთან ერთად არეულ მარცვლოვნების თესვებში ვერ აღწევენ მავნე მწერების მატლები, ხოლო ქიანქველების ეფექტური გამანადგურებელია მცენარე გელიოტროპი (*Heliotropium*); თუ დაითესება ერთად მცენარეები *Vicia sativa*, *Brassica napus*, მუხლუხობის თავდასხმა თავიდან იქნება აცილებული; მცენარე *Sempervivum tectorum*-ს წვენში დამბალი კომპოსტოს თესლის დათესვის შემთხვევაში ის გადარჩება ნებისმიერი მავნე მწერის ზემოქმედებისაგან; მწერებისაგან გამოწვეული დაავადების - სიყვითლის თავიდან ასაცილებლად საჭიროა ხორბლის და ყვავილოვანი კომპოსტოს ანწლით შეებრტყვა, ხოლო მწერების საწინააღმდეგოდ უპირატესობა ენიჭება ჯუჯა ანწლს, რადგან მას მძაფრი ცული სუნი აქვს, რაც აფრთხობს მავნებლებს. ქიების გასანადგურებლად კი სასურველია ბალი მოირწყას დამბალი ბერძნული კაკლის ნაყენი წყლით.

1830 წელს გამოქვეყნდა ასეთი მინიშნებები: კიტრის და ნესვის თესვებთან ერთად თუ დაითესება გოგრა, მაშინ მწერები იკვებებიან მხოლოდ გოგრის თესვებით. ლოკოკინები, ქიები, მწერების მატლები და სხვა პარაზიტები შეიძლება განიდევნოს ნიორის პრეპარატებით, ისინი უნდა განაწილდეს მათი ადგილ-სამყოფელის ახლოს. ამავე წელს რაფინესი წერდა: ღვიის ფოთლები და მერქანი შეიცავს ფისს, რომელსაც „სანდარაკი“ ეწოდა, რის შედეგადაც ღვიის მერქანს ვეღარ აზიანებდნენ მწერები.

ბუნებაში არსებობს ჯიშები ან ნათესაური სახეობები, რომლებსაც ახასიათებთ, მნიშვნელოვანი მდგრადობა გარკვეული მავნებლების მიმართ. მათი გამოყენება შესაძლებელია სელექციურ პროგრამებში, რათა გარკვეულ ჯიშებს მიენიჭოთ სასურველი თვისებები და მდგრადობა. მდგრადი ჯიშების გამოყენება იწვევს მოსავლიანობის რაოდენობისა და ხარისხის ზრდას. ამასთან, მათ გამოხდება მავნებლების პოპულაციების შემცირება მგრადობიარე კულტურების მქობელ ნათესებში. მწერები, რომლებიც იკვებებიან მდგრადი ჯიშებით, ნაკ-



ლებად სიცოცხლისუნარიანები არიან და მალე იღუპებიან, ან მათ ჭამენ სხვა მწერები, რაც თავის მხრივ, უზრუნველყოფს საუკეთესო ბიოლოგიურ კონტროლს.

ბოტანიკური პესტიციდები. ხანგრძლივი განვითარების შედეგად მცენარეებმა გამოიმუშავეს საკმაოდ რთული დამცავი სისტემები, რომლებიც დაფუძნებულია გარკვეული, რთული შემადგენლობის ქიმიური პროდუქტების გამოყოფაზე. მცენარეები შეიძლება განვიხილოთ როგორც ბუნებრივი „ქიმიური ქარხნები“, რომლებიც აწარმოებენ ბოტანიკურ პესტიციდების პრაქტიკულად განუსაზღვრელ ასორტიმენტს. ბევრი საკმაოდ ცნობილი პესტიციდები, ისეთები როგორცაა ნიკოტინი, პირეტრინი და როტენონი, მიღებულ იქნა მცენარეებიდან. ბოტანიკური პესტიციდებისადმი ინტერესის განახლება განპირობებულია სამი ძირითადი ფაქტორით:

1. მცენარეების ადგილობრივ სახეობებზე დაფუძნებული მარტივი პრეპარატების გამოყენება, რაც ხელსაყრელია ეკონომიკური თვალსაზრისით, მათი შედარებითი სიიაფის გამო, განსაკუთრებით განვითარებადი ქვეყნებისათვის;
2. ახალი ბოტანიკური პესტიციდების ისეთი წყაროების ძიება, როდესაც მათი გამოყოფა სარეაქციური რაოდენობის შესატყვისი იქნება;
3. აქტიური კომპონენტების ქიმიური სტრუქტურების დადგენა.

ნიკოტინი და სხვა ალკალოიდები. წარსულში ნიკოტინი იდენტიფიცირებული იყო, როგორც თამბაქოს ძირითადი ტოქსიკური კომპონენტი, ხოლო დაფქვილ თამბაქოს გამოყენება ევროპაში 1690 წლიდან დაიწყო. ნიკოტინი სწრაფად მოქმედი კონტაქტური ინსექტიციდია, რომელიც სხვადასხვა რაოდენობით შედის მცენარეთა 18 სახეობაში. იგი აღმოჩენილია ზოგიერთ არანათესაურ სახეობებშიც. მიუხედავად იმისა, რომ მწერების მიმართ ნიკოტინი ძლიერი ტოქსიკურობით ხასიათდება, მან ვერ ჰპოვა ისეთი ფართო გამოყენება, როგორც მოგვიანებით აღმოჩენილმა სინთეზურმა ინსექტიციდებმა. ნიკოტინის წარმოება საკმაოდ ძვირი ჯდება. შესაძლებელია მისი სინთეზური ანალოგების მიღება (მოცემული აქტივობით). ალკალოიდები (ნიკოტინი და ანაბაზინი) აღმოჩენილია მრავალ მცენარეში, რომლებიც აგრეთვე გამოიყენებიან ინსექტიციდების სახით.

პირეტრუმი. პირეტრუმი, რომელიც მიიღება *cryzanthemum cinerariae polium* (compositae-ს ოჯახი) ყვავილებიდან, ეფექტური ბუნებრივი ინსექტიციდის შესანიშნავი მაგალითია მწერების წინააღმდეგ საბრძოლველად. იგი, ჯერ კიდევ უძველეს დროში გამოიყენებოდა შუა აღმოსავლეთში. პირეტრუმი XIX ს. იქნა შემოტანილი აშშ-ში, იაპონიაში, აღმოსავლეთ აფრიკასა და სამხრეთ ამერიკაში. პირეტრუმის ექსტრაქტი შეიცავს ექვს ინსექტიციდურ კომპონენტს. ყველაზე ეფექტურია პირეტრინი 1. პირეტრინი მოქმედებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემაზე. პირეტრინებს, ჩვეულებრივ, იყენებენ ზეთოვან ან წყალხსნარების სახით, შესხურების გზით, რომლებიც შეიცავენ 0,03-0,1% და 5-10 ჯერადი სინერგისტების რაოდენობას. პრეპარატებს, რომლებიც შეიცავენ პირეტრინებს, გაჩნიათ გამოყენების ძირითადი მხარე: ა) ინსექტიციდების ბუჩების, კოლოების, ქიანჭველების და სხვ. წინააღმდეგ საბრძოლველად; ბ) წისქვილებსა და საწყობებში მარცვლის შესასხურებელი დამცავი საშუალება; გ) ბოსტნეულისა და ხილის კულტურების მავნებლებთან საწინააღმდეგო საბრძოლო საშუალება; დ) ტყის ნარგავების მავნებლების საწინააღმდეგო საშუალება.



პირეტრინები არ მოქმედებს ფუტკრებზე, ჩიტებზე, თევზებზე, დიდუხარცეებზე, აგრეთვე ადამიანებზეც. ხანდახან პირეტრინების ფხენილი იწვევს ალერგიულ რეაქციას, რომელიც ქრება ალერგენის მოცილებისთანავე. აღსანიშნავია, რომ პირეტრინებისადმი მაღალი სიმტკიცე არ გააჩნიათ ტარაკანებს, ბუზებს, ტილებს და ტკიპებს. ამავე დროს, აღნიშნულ სახეობებს ახასიათებთ მაღალი მდგრადობა ქლორ და ფოსფორ-ორგანული ნაერთების და კარბამატების ინსექტიციდების კლასის მიმართ. პირეტრინების სიძვირე და მცირე მდგრადობა ზღუდავს მათ გამოყენებას სოფლის მეურნეობაში, თუმცა შესაძლებელია პირეტრინების პრეპარატების მცირე რაოდენობით დიდი ფართობების მაღალეფექტურად, ეკონომიურად და სწრაფად დამუშავება. ქიმიური აღნაგობისა და სტრუქტურის, აგრეთვე პირეტრინების კომპონენტების აქტივობის ურთიერთშერწყმის გამოკვლევის საფუძველზე, შესაძლებელი გახდა კომერციული თვალსაზრისით ხელსაყრელი მთელი რიგი ნაერთების მიღება, რომელთა სტრუქტურა პირეტრინების სტრუქტურის მსგავსია. მათ ეწოდებათ პირეტროიდები ან სინთეზური პირეტროიდები. ისინი ხასიათდებიან დამაკმაყოფილებელი სტაბილურობით, მაღალი ინსექტიციდური აქტივობით და ძუძუმწოვართა მიმართ მცირე ტოქსიკურობით. მიუხედავად იმისა, რომ პირეტროიდების წარმოება საკმაოდ ძვირია, მათი მაღალი ინსექტიციდური აქტივობა მცირე დოზებით გამოყენების საშუალებას იძლევა, რაც ჩვეულებრივ, პესტიციდებთან შედარებით, უპირატესობას ანიჭებს.

როტენონები და როტენოიდები. ბოტანიკური პესტიციდების სხვა კლასს წარმოადგენენ როტენონები და როტენოიდები. მრავალი ასწლეულის განმავლობაში ტროპიკული ქვეყნების პირველყოფილი ტომები იყენებდნენ მცენარეულ მასალას, რომლებსაც შეიცავდნენ პარკოსანთა გარკვეული სახეობები — „ტობა“ და „ტუბა“ (perrissp) თევზის შხამის სახით და ისრის შხამიანი წვეტების დასამზადებლად. 1848 წ. ტ. ოქსლმა ტუბის ფესვები გამოიყენა მუხლუხოების და ფოთოლქამია მუხლუხოების წინააღმდეგ საბრძოლველად. აღმოჩნდა, რომ ჩინელებს ტუბის ფესვების ინსექტიციდების სახით გამოყენების ხანგრძლივი ტრადიცია გააჩნიათ. აქტიურ კომპონენტს, რომელიც გამოიყოფა *Derrischinensis* ტაივანში უწოდებენ „როტენ“-ს. ვინაიდან ქიმიურ ბუნების მიხედვით იგი წარმოადგენს კეტონს, მას ეწოდება როტენონი. მოგვიანებით გამოყოფილ იქნა აგრეთვე როტენოიდების მსგავსი სტუქტურების მქონე 10 ნაერთი. კომერციული მნიშვნელობის სახეობებს წარმოადგენენ: *D. elliptica* *D. malacensis*, რომლებშიც როტენონების შემცველობა საშუალოდ 4-5%-ია, აგრეთვე *Lonchocarpus utilis* და *L. urucu* გამშრალ ფესვებში საშუალოდ 8-10%-ია. როტენოიდების მნიშვნელოვანი წყაროა *Tephrosia* სპ-ის ზოგიერთი სახეობები.

როტენონი ძუძუმწოვრების მიმართ ამეღავნებს მცირე ტოქსიკურობას, მაგრამ მკვეთრად აქტიურია ზოგიერთი მწერების მიმართ. როტენონის ფხენილები და აეროზოლები გამოიყენება სასოფლო-სამეურნეო კულტურების დამცავ საშუალებად. კრისტალური როტენონი იხმარება პეკლების საწინააღმდეგოდ. როტენონი პროლონგირებული მოქმედების ნაერთია. მავნებლები წმირად მხოლოდ რამდენიმე დღის შემდეგ ილუპებიან, ხოლო ტოქსიკური კომპონენტები ჰაერში შვის სხივების ზემოქმედებით სწრაფად იშლებიან. როტენონი რთული სტრუქტურისა და სიძვირის გამო არაკონკურენტუნარიანია თანამედროვე სინთეზურ ინსექტიციდებთან შედარებით. შესაძლოა, მისი ქიმიური სტრუქტურის

და მოქმედების მექანიზმის შემდგომმა შესწავლამ უფრო მარტივი და იაფი ფუნქციონირების შემუშავების პერსპექტივა შექმნას.

აღსანიშნავია, რომ გარკვეული მცენარეები, რომლებსაც არ ახასიათებთ მკვეთრი ტოქსიკურობა, მანებლების მოქმედებასა და ფიზიოლოგიაზე მოდიფიცირებულ ზემოქმედებას ახდენენ. გარკვეულ სიტუაციებში მანებლებზე, სწორედ ასეთი სახის ზეგავლენა არის აუცილებელი, რადგან ამ შემთხვევაში მანებლების ბუნებრივი მტრების მოწამლული საკვებით კვების, ან მათი შიშხილით სიკვდილის შესაძლებლობა მინიმუმამდე დადის. ამ ტიპის მცენარეა ინდური აზადირახტი.

აზადირახტის მწარე კომპონენტები. ჯერ კიდევ მრავალი ასწლეულის წინ ინდოელი გლეხები მწერების წინააღმდეგ იყენებდნენ ბუნებრივ რეპელენტებს, რომლებიც არსებობდნენ ინდური ხის – აზადირახტის ფესვებსა და ფოთლებში. პირველი საერთაშორისო კონფერენცია, რომელიც მიეძღვნა აღნიშნული მცენარის შესწავლის საკითხს, ჩატარდა 1980 წელს გერმანიის ფედერაციულ რესპუბლიკაში. მიუხედავად იმისა, რომ ეს ხე არ გვხვდება ევროპის ქვეყნებში, თვითონ ფაქტი საერთაშორისო კონფერენციის ამ საკითხზე ჩატარებისა, მიუთითებს მის უდიდეს მნიშვნელობაზე ბუნებრივი ინსექტიციდების გამოშუშავების საქმეში. ინგლისში, გერმანიაში, ინდოეთში, ისრაელში, ფილიპინებსა და აშშ-ში ჩატარდა კვლევები აზადირახტის ნაყოფიდან გამოყოფილი ცხიმის შესწავლის მიზნით. ამ პროდუქტს ახასიათებს ანტიფინდინგის თვისება. იგი წარმოადგენს მწერების რეპელენტებს და ხელს უშლის მათ ზრდას. ერთ-ერთი ამერიკული ფირმა აწარმოებს ინსექტიციდებს (ფხვნილი და აეროზოლი) აზადირახტის საფუძველზე. აზადირახტის აქტიური, ანუ მწარე კომპონენტები არიან ლიმონოიდები ტეტრაორიციკლიდების ჯგუფიდან, სტერეოქიმიური სტრუქტურები. ეს ნაერთები ძირითადად არსებობენ *meliccae Rutaceae* ოჯახის მცენარეებში.

აზადირახტინის – აზადირახტის და სპარსული მულის შედარებით კარგად შესწავლილი კომპონენტის მოქმედების შედეგად მწერები ნელა იზრდებიან და გაცილებით ცოტა კვერცხს დებენ. ხე აზადირახტი ინტენსიურად ნაყოფიერი ათი წლის ასაკში ხდება. ერთი ხე იძლევა 30-50 კგ ხილს წელიწადში. 30 კგ ნაყოფიდან მიიღება 6 კგ ცხიმი და 24 კგ კობტონი. აზადირახტის 25%-იანი ცხიმის ემულსიის მცირე მოცულობით გამოყენების შემთხვევაში, ბრინჯის ნათესები მთლიანად დაცულია ქრიჭინობელას ზემოქმედებისაგან. აზადირახტი შედარებით არატოქსიკურია ადამიანისა და სხვა ხერხემლიანების მიმართ. მისი ცხიმი გამოიყენება საპნისა და ფხვნილების, აგრეთვე ზოგიერთი კბილის პასტის წარმოებაში, როგორც სამკურნალო ბალახეულის დამატებითი საკვები მცენარეებისა და ცხოველებისათვის. ფუტკრები აგროვებენ ნექტარს აზადირახტის ყვავილებიდან და წმირად სახლდებიან კიდევ ამ ხეზე. ინსექტიციდების კომერციული წარმოებისათვის აზადირახტის საფუძველზე აუცილებელია უფრო სრულყოფილი პრეპარატების შექმნა. შვის სხივების ზემოქმედებით ცხიმი, რომლითაც დამუშავებულია მცენარე, ერთი კვირის განმავლობაში იშლება. ამავდროს ნიადაგში შეტანილი აზადირახტინი თავის თვისებებს თევზმეტ ხანს ავლენს. აზადირახტინის სინთეზი ძვირადღირებული პროცესია, რომელიც რთულ აპარატურას საჭიროებს.

ბუნებრივი პესტიციდების გამოყენება უმნიშვნელოვანეს ადგილს იკავებს მცენარეთა დაცვის საქმეში, რადგან ისინი ნაკლებ ზიანს აყენებენ გარემოს, ხოლო



ამჟამად გამოყენებულ პესტიციდთა უმრავლესობა სინთეზურ ნაერთს წარმოადგენს და გაცილებით მეტი ნეგატიური გავლენა აქვთ გარემოზე.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის ვ. შელეიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 19.11.2000

К.Н. КОЧИАШВИЛИ, Р.П. ЦИСКАРИШВИЛИ, А.В. ДОЛИДЗЕ

ПЕСТИЦИДЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ

Резюме

Крупномасштабное применение пестицидов широкого спектра действия, обладающих определенными недостатками, делает актуальным вопрос о разработке эффективных биоразрушаемых пестицидов более селективного действия. Возобновился интерес и к пестицидам растительного происхождения.

Селективность пестицидов растительного происхождения - ценное средство для интегрированных систем борьбы с вредителями. Можно считать их и исходными соединениями для разработки следующего поколения пестицидов. Свойственная им неустойчивость - положительное, с точки зрения экологии, качество.

Малая устойчивость пестицидов растительного происхождения может быть увеличена использованием соответствующих препаратов, в которых активное вещество предохраняется от слишком быстрого разрушения под действием различных факторов.

В будущем при производстве пестицидов необходимо рассматривать возможность получения примесей нескольких активных компонентов и синергистов, аналогичных тем, которые существуют в реальных растениях. Хотя эта задача весьма сложна, ее решение может внести значительный вклад в борьбу с устойчивостью вредителей к синтетическим пестицидам.

K. KOCHASHVILI, R. TSISKARISHVILI, A. DOLIDZE

PESTICIDES OF VEGETATION ORIGIN AND THEIR POSSIBILITIES

Summary

Large scale application of pesticides of broad-spectrum action having definite deficiencies makes urgent the subject of elaborating the effective biodestructive pesticides of more selective action. In this connection the interest to the pesticides of vegetation origin has been renewed.

Selectivity of pesticides of vegetation origin makes them more valuable means for application in the integrated systems of fighting against blights.



They may be considered to be initial compounds for elaboration of the next generation of insecticides.

Instability that is characteristic of these compounds is a positive quality from the point view of ecology.

The low resistance of pesticides of vegetation origin can be increased by means of application of corresponding preparations, in which the active substance is protected from very fast destruction under the influence of various factors.

In future production of pesticides it is necessary to examine the possibility of obtaining the mixtures of some active components and synergists that are similar to those existing in real plants.

Though this problem is very complicated, its solution can make a significant contribution to fighting against resistance of blights to synthetic pesticides.

ՆՈՒՅԵՆՆԵՐԸ – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Саксена Р.К.* В кн. Химия и обеспечение человечества. М.: Мир, 1986, 616 с.
2. *Райс Э.* Природные средства защиты растений от вредителей. М.: Мир, 1986, 184 с.
3. *Прокофьев О.Н.* Защита растений: настоящее и будущее. Новосибирск: Наука, 1983, 160 с.
4. *Жунгвету Г.И., Жунгвету И.И.* Химическая экология высших растений. Кишинев, Штиинца, 1991, 200 с.

შპს 631.8:54(09)

მ. კამრასელიძე, მ. სამსონია, ღ. ტულუში, რ. ჩაბუნავა

ბიზნის საკითხები "იადაბარ დაუღზი"

ძველქართულ სამედიცინო თხზულებებში საკმაოდ დიდი ადგილი ეთმობა ქიმიის საკითხებს კოსმეტიკურ-პარაფიუმერული თუ ფარმაცეპიული ქიმიის რეცეპტების სახით. გამონაკლისს არც ქართლის მეფის (1569-1578) დავით XI-ის "იადაგარ დაუღი" წარმოადგენს, მხოლოდ ჩვეულებრივ კოსმეტიკა-პარაფიუმერიაში გამოყენებულ წესებს აქ სამკურნალო დანიშნულება აქვთ მინიჭებული.

ერთერთ თვალსაჩინო მაგალითად ამ მხრივ შეიძლება დასახელდეს წყლის აბაზანებისადმი მიძღვნილი რეცეპტები, რომლებიც საკმაოდ სწორად გვხვდება თხზულებაში [1, გვ. 398, 400]. თვითოეული მათგანი სამკურნალო მიზნებით არის რეკომენდირებული, მაგრამ ეს არ გამორიცხავს მათ გამოყენებას კოსმეტიკურ-პარაფიუმერული დანიშნულებითაც. ყურადღებას იქცევს ის გარემოება, რომ თხზულებაში ბუნებრივ სააბაზანო წყლებთან ერთად ხელოვნურად დამზადებული წყლებიც არის გამოყენებული, რაც სხვათა შორის თანამედროვე პრაქტიკაშიც არის მიღებული [2, გვ. 151-152]. ბუნებრივი წყლებიდან მოხსენიებულია ზღვის წყალი და ეგრეთ წოდებული "ქანის წყალი" ზოგადად, ხოლო კონკრეტულად, როგორც ერთ-ერთი მისი სახეობა "გოგირდის ქანის წყალი". რაც შეეხება ხელოვნურ წყლებს, მათ რიცხვს განეკუთვნება "შაბის წყალი", "გოგირდის წყალი" და "მარილწყალი" [1, გვ. 111, 398, 400]. ერთ-ერთი მათგანის, კერძოდ "გოგირდის წყლის" დამზადების წესი, ასეთი მოკლე სახით არის მოყვანილი: "გოგირდის წყალი ამას ქვიან: მოიტანე გოგირდი, წყალშიგა ჩაყარე და მოადღე" [1, გვ. 450].

ქიმიის ისტორიის თვალსაზრისით სააბაზანო ხელოვნებაში წყლის დამზადებას უდაოდ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება, ვინაიდან აქ ქიმიის ბუნების შემცველ ერთგვარი შემოქმედის როლში გამოდის. ყურადღებას იქცევს აგრეთვე ავტორის მოსაზრება თერმული წყლების წარმოშობის შესახებ. ამ მოსაზრების მიხედვით მიწისქვეშა წყალი თავიდანვე ("თაობითგან") ცივ წყაროს წარმოადგენს, რომელიც "ან გოგირდის ქანს გამოივლის ან რასმე მხურვალესა ქანსა გამოივლის" (ან "ზოგი გოგირდისა მადანს გამოივლის ან ზოგი ნავთის მადანსა გამოივლის") და მხოლოდ ამის შემდეგ "გათბების" [1, გვ. 111, 509]. "მხურვალე ქანი" აქ კონკრეტულად აალებულ გოგირდის თუ ნავთის "მადანს" ("ქანს"), ხოლო ზოგადად მიწისქვეშა ცეცხლს გულისხმობს. აღსანიშნავია, რომ მიწისქვეშა ცხელი წყლების არსებობას წიაღისეულის აალების ხარჯზე, იმდროინდელ ევროპაშიც კი აღიარებდნენ XVII-XVIII საუკუნეებამდე [3, გვ. 583].

აბაზანების გარდა ქანის მოვლა, სხვა საშუალებებითაც არის გათვალისწინებული. მათ შორის აღსანიშნავია მთელი რიგი რეცეპტები, რომლებიც ქანის მიქეჭებისა და მუწუკებისაგან გასაწმენდად იხმარება. მექეჭის მოსაცილებლად რეკომენდირებულია ძმარში ახელილი მარილის და შ აბის ნარევი ან ძმარსა და ვარდისწყალში ახელილი გუნდის, ყვითელი კოქის, ნიშადურისა და ქანგაროს



ნარევი [1, გვ. 512]. მუწყუკის მოსარჩენად იხმარება საფუართან არეულეჩხუკუკი ნახშირი, რომელიც ქერქშემოცლილი ტირიფის დაწვის შედეგად მიიღება [1, გვ. 530]. ნახშირი, როგორც საუკეთესო აღსარბენტი, ჩირქიანი სითხის შთანთქმასა და იარის ერთგვარ გასუფთავებას უზრუნველყოფს.

მუნისა და ქეცის სამკურნალო საშუალებად დასახელებულია ცხვრის დუშის ქონში მოხედილი აყიროს (გოგრის) თესლისა და გოგირდის ნარევი, რომელიც მკირეოდენი ცელილებით თანამედროვე პრაქტიკაში გამოიყენება გოგირდის საცხის სახელწოდებით. ასევე შეიძლება ითქვას ისეთ პრეპარატებზე, როგორიცაა კვერცხის ცილასთან არეული სულემა ("სულეიმანი"), მომწამლავი, მაგრამ ამავე დროს ძალზე ძლიერი ანტიესპტიკური საშუალება, ტყვიის აცეტატის ხსნარი, რომელიც ტყვიის ქანგზე ("მურდასანგზე") ძმრის ზემოქმედების შედეგად მიიღება და ა.შ.

თმის საფარველს (თმას, უღვამს, წარბს, წვერს) ნებისმიერ პაციენტს "იადაგარ დაუდის" თანახმად ლადანა (სურნელოვანი საკმელი) "მწოვედ გაუშავეს", ხოლო ლაქვარდი "გაუგრძელებს და გაუხშირებს" [1, გვ. 211]. ძალზე საინტერესოდ არის დახასიათებელი თმის მოსაყვლეი საშუალება - ტუხტის წვენიც, რომლის დანიშნულებაც არის "თმის ძირი გამოუწმოდოს და ბალანი დაამაგროს და გაცვიენასა მოარჩინოს" [1, გვ. 522].

სუნამოს ფუნქციები აქვს დაკისრებული ვარდისწყალს, რომლითაც ტანსაცმელი და ქვეშაგები უნდა გაიჟინთოს სურნელების მისანიჭებლად [1, გვ. 139, 531]. ოთახებისათვის იგივე მიზანს ემსახურება საკმელის, სანდალის, ალოეს და ქაფურის ნარევის "დაკმევა" [1, გვ. 530].

ჩვეულებრივ "დაკმევას" ანუ "კმევას" წვის ისეთ ოპერაციებთან აიგივებენ, რომლის შედეგაც სურნელოვანი კვამლი ანუ "კარგი სული" გამოიყოფა. მაგრამ "იადაგარ დაუდში" "კმევა" უფრო ზოგადი მნიშვნელობით არის გამოყენებული, ვინაიდან, აქ ისეთი ნარევი "კმევაც" არის მოხსენიებული, რომლებიც ძირითადად გოგირდის, აფრიპიგმენტს და სხვა ავი სულების გამოყოფ ნაერთებს შეიცავენ [1, გვ. 352, 440]. ამასთან ერთად, როგორც ხშირად გამოყენებული გამოთქმიდან "ნაკვერცხალზედა დააკმე" ჩანს, დაუდხანს "კმევა" არასრულ წვად აქვს გააზრებული. აქედან გამომდინარე უდაოდ გამართებული იქნებოდა "კმევის" როგორც "არასრული წვის" თანამედროვე ტერმინოლოგიაში დამკვიდრება. რუსულ ენაში მაგალითად ამგვარი გაგებით "კმევას" "курение" შესაბამება, თუმცა რუსულ-ქართულ ტექნიკურ ლექსიკონში ეს უკანასკნელი რატომღაც "გამოხდად" (ალბათ ტერმინების "смолокурение" და "винокурение"-ს გავრცელების წინებით, ან გაბოლებად (ე.ი. "მოწევად") არის თარგმნილი).

"იადაგარ დაუდში" მოყვანილია ძველთაგანვე ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული პარფიუმერული ნაწარმის - სურნელოვანი ანუ ანტიკური ზეთების დამზადების წესები, რომლებიც მკენარეულ ცხიმზეთებში მაცერაციით (სითბოში დაყენებით) ყვავილის შემცველი ეთერზეთების გახსნას ითვალისწინებენ. აქ კონკრეტულად 3 მკენარის ყვავილი (ვარდი, ია და ლილიფარა ანუ ჩინური ია) არის წარმოდგენილი, თუმცა აღნიშნული წესები ყველა ყვავილზე შეიძლება გავრცელდეს.

პირველი წესის თანახმად, ახლადდაკრეფილი ყვავილის მასა ნუშის ზეთში ამოჰყლეტვის შემდეგ დახურულ მინის ჭურჭელში 20 დღით "მზეზე იდგმება". 20 დღის შემდეგ ეთერზეთებით გაჭერებული ნუშის ზეთი იფილტრება და დანიშნულებისამებრ გამოიყენება [1, გვ. 590]. ეთერზეთების საუკეთესო გამხსნელის



ნუშის ზეთის გამოყენება და მაცერაციის პროცესის ოპტიმალურ თბურ რეჟიმში წარმართვა ("შხეზე გადგმით"), თავისთავად უზრუნველყოფს ეთერზეთის მაღალი პროცენტული შემცველობის სურნელოვანი ზეთის მიღებას.

მეორე წესი ნუშის ზეთის ნაცვლად ნუშის ნახევრად დანაყილი თესლის გამოყენებას ითვლისწინებს. ამ თესლის და ყვავილების ერთად ამოჭყლეტილი მასა დაბურულ ქურჭელში 40 დღით "შხეზე იდგმება", რის შემდეგ მასა საბოლოოდ ინაყება წყლის მცირე რაოდენობის შეფრქვევით და იწუნება სურნელოვანი ზეთის გამოსადენად [1, გვ. 590]. ამ შემთხვევაში, საქმე უნდა გვქონდეს ანფლერაჟის მსგავს წესთან, როდესაც ყვავილიდან აირად ფაზაში გადასულ ეთერზეთს შთანთქავს ნუშის ზეთის ფენა, რომლითაც ნახევრად დანაყილი თესლის ზედაპირი უნდა იყოს დაფარული. ბოლო სტადიაზე თესლისა და ყვავილის ერთობლივი დანაყვა წყლის შეფრქვევით, კიდევ უფრო გაზრდის ზეთში ეთერზეთის რაოდენობას.

საინტერესო ცნობებია მოყვანილი თჩულებამი სიროფების, ანუ შარბათების დამზადებასთან დაკავშირებით, რომლებიც შეიძლება სურნელოვან ზეთების მიღების წესებზე გავრცელდეს. ნაშრომში აღწერილი ხერხი ითვალისწინებს მცენარეული ნედლეულიდან მიღებულ ექსტრაქტზე თაფლის ან შაქრის წყლის დამატებას.

"იადგარ დაუდში" ნაჩვენებია, რომ ადგილი აქვს მცენარეების სხვადასხვა ნაწილში მოქმედი ნივთიერებების არაერთნაირ გადანაწილებას. ძირითადად ისინი ლოკალიზდებიან მცენარის ნაყოფში, ფოთოლში, ყვავილში ან ფესვში. მაღალხარისხოვანი ნედლეულის მაქსიმალური რაოდენობით მიღებისათვის თხულების თანახმად გადამწვევტი მნიშვნელობა ენიჭება მოსავლის აღების სწორ თარიღებს. ზამთარში, ე. ი. როდესაც მცენარის მიწისზედა ნაწილი ჭკნობას განიცდის, ყველაზე მეტად რაოდენობით მოქმედ ნივთიერებებს ფესვი შეიცავს. გაზაფხულზე, მცენარის მწვანე საფარველით შემოსვის პირობებში უკვე "ახალი ფოთოლია" დასაკრეფი. რაც შეეხება წელიწადის სხვა დროებს, ზაფხულში ყვავილი, ხოლო შემოდგომაზე ნაყოფი წარმოადგენს მცენარეში მოქმედი ნივთიერებების მაქსიმალური შემცველობის ნაწილს [1, გვ. 593].

მცენარეული მასალიდან მოქმედი ნივთიერების შემცველი წვენი ნედლი ნიმუშებიდან გამოწნეხვით მიიღება, ხოლო გამომშრალი ნიმუშებისათვის გათვალისწინებულია მათი წინასწარი "დაქექვა" და წყალში გამოხარშვით ამ ნივთიერებების ექსტრაქცია. ექსტრაპირებულ წვეს ან ნახარშს შემდეგ ადუღებენ ჭაფის მოხდით. ზუსტად ასეთივე ოპერაციას ატარებენ თაფლშემცველ ან შაქრის შემცველ წყალზე. ამ ორი სითხის გარკვეული პროპორციებით ურთიერთშერევის შემდეგ ნარევეს კვლავ ადუღებენ "მოქქელეზამდე", და მიღებულ შარბათს დანიშნულებისამებრ იყენებენ [1, გვ. 594].

შარბათისადმი მიძღვნილი ქვეთავები სხვა მხრივაც იქცევენ ყურადღებას: მათში ნათლად არის გამოკვეთილი ქიმიური პროცესების ავტორისეული აღქმა, რასაც იმდროინდელ თხულებებში იშვიათად თუ შეგვხვდებით. ამკარად ჩანს, რომ დაუდხანს ზოგადად საკმაოდ კარგად აქვს გააზრებული თვითოეული პროცესის არსი და ის გარკვეულ კომენტარებსაც აკეთებს ზოგიერთი საკითხის ნათელსაყოფად. გამოხარშავის პროცესში დუღების ხანგრძლივობის კრიტერიუმად დაუდხანი მოქმედი ნივთიერებების ექსტრაგირების ხარისხს მიიჩნევს: "მანამდისი ადუღონ, რომე იმა თესლებისა და ბალახებისა ძალი და ხასიათი ყველა ამა წყალმან გამოიღოს" ან "ასრე შიგ გამოხარშონ, რომე რაცა ამა წამლებისა



ძალი და ხასიათი იყოს, ყველა ამა ბადაგშიგა გამოვიდეს" [1, გვ. 593, 610].
 კონკრეტულად კი თუ როდის "გამოიღებს" მდულარე წყალი თესლ-ბალახებს
 "ძალსა და ხასიათს" ამას თვითონ მოქმედი ნივთიერება უჩვენებს ორგანოლეპ-
 ტიკური ანალიზის საფუძველზე: "ნელად მანამდისი უნდა აღუღონ რომე, რისაცა
 შარბათსა შეიქმოდეთ, მისმან სულმან ამოდენა დაიწყოს და მოსქედდეს... და
 შაქარი იყოს თუ თაფლი, იმა წამლის გემო შეეცხოზოდეს" [1, გვ. 594]. ხსნარის
 შესქელება, რომელიც ასევე შეიძლება პროცესის დასრულების მაჩვენებლად
 იყოს გამოყენებული, ამ შემთხვევაში სუნსა და გემოს კონკურენციას ვერ უწევს.
 სამაგიეროდ ის გადამწყვეტ მნიშვნელობას იძენს სეზონის თუ გარკვეული პი-
 რობების მიხედვით შარბათების დამზადებისას. ზამთარში შარბათი შეიძლება
 შედარებით უფრო თხელი კონსისტენციის დამზადდეს, ხოლო ზაფხულში ან
 მზავერობაში გამოყენებისას ის უფრო "მოსქო უნდა შეიქმნას". შესქელება ანუ
 შაქრის უფრო მაღალი კონცენტრაციის შემცველი შარბათის დამზადება სიცხის
 ან რყევის პირობებში დაუძნანის მიხედვით საჭიროა "ამისთვის რომე არ დამ-
 ეადდეს ეს შარბათი" [1, გვ. 594].

"იდაგარ დაუდში" წარმოდგენილი ქიმიური რეცეპტების მრავალფეროვ-
 ნება და მათი გააზრების საკმაოდ მაღალი დონე სამუალებას იძლევა გარკვეული
 წარმოდგენა შევიქმნათ საქართველოში იმ დროინდელ ქიმიურ ცოდნაზე, რომ-
 ლიც სხვა წყაროებიდან საერთოდ არ არის ცნობილი.

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი შემოსულია 06.04.2001

K. P. KERESLIDZE, SH. SAMSONIA, D. S. TUGUSHI,
 P. V. CHAGUNAVA

ВОПРОСЫ ХИМИИ В "ИАДАГАР ДАУДИ"

Резюме

Показано, что в известной грузинской медицинской книге XVI века "Иадагар Дауди" значительное место уделяется вопросам химии в аспекте косметическо-парфюмерных и фармацевтических рецептов. В данной работе рассмотрены наиболее значимые из них.

Многообразие химических рецептов, представленных в "Иадагар Дауди", и довольно высокий уровень их осмысления дают возможность иметь определенное представление о развитии химии в Грузии XVI века. Сочинение интересно и тем, что представленные в нем сведения химического характера не содержатся в других письменных источниках.

K. KERESLIDZE, SH. SAMSONIA, D. TUGUSHI, R. CHAGUNAVA

THE CHEMICAL ISSUES OF "IADAGAR DAUDI"

Summary

The study of the famous XVI century Georgian Book "Iadagar Daudi" shows, that the chemical issues of cosmetic, perfume and pharmacy are presented quite widely. The most important preparation methods are considered.



It is shown that the variety of chemical prescriptions and their high professional level presented in "Iadagar Daudi" allows us to make the conclusion that the development of chemistry in Georgia was fairly high. This fact was not known from other sources.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. იადაგარ დაუდი. მედიცინა ძველ საქართველოში. XVI საუკუნე. თბ.: საქბიომედიკაში, 1938, გვ. 742.
2. С. Сикорская, Е. Бельченко. Косметика без секретов. М.: Дом рус. косм., 1991.
3. Г. Агрикола. О горном деле и металлургии. М.: АН СССР, 1962, 304 с.

№ 631. 8:54 (09)

ბ. კერესელიძე, შ. სამსონია, ღ. ტულუში, რ. ჩაბუნავა

ქიმიური დეპილაციის გამოყენება ძველქართულ კოსმეტიკურ პრაქტიკაში

კოსმეტიკურ პრაქტიკაში ერთ-ერთ მნიშვნელოვან საკითხს წარმოადგენს ქარბოჰიდრატების მოცილება. თანამედროვე კოსმეტიკაში ამ მიზნით ფართო გავრცელება ჰპოვეს, ძირითადად, თიოგლიკოლის მკვებება [1, გვ. 172].

ტუტე არის შესაქმნელად გამოიყენება ნატრიუმის, კალიუმის ჰიდროქსიდები.

მეორე ტიპის ქიმიური დეპილაციურებს წარმოადგენენ სულფიდური ნაერთები. ყველაზე მნიშვნელოვანი მათ შორის არის ნატრიუმის და სტრონციუმის სულფიდები: Na_2S და SrS .

ქართულ პარფიუმერულ-კოსმეტიკურ პრაქტიკაში, როგორც ირკვევა, ძველი დროიდანვე იყენებდნენ თმის მოცილების ქიმიურ წესს. ყველაზე ადრეული ცნობა ამ წესის შესახებ დაცულია XI ს. ცნობილ ქართულ სამედიცინო თხზულებაში "უსწორო კარაბადინი". მასში შესაბამისი რეცეპტი შემდეგი სახით არის წარმოდგენილი: "წამალი რომე თმა დააყვნოს. აიღე წყალმიუმხუდარი კირი და ზირნიხი სწორი და თუ ზირნიხი უფრო ცოტა ქნა და კირი უფრო, არა გავა რა, და საბრი და ცერეცო ერთის წონა წყლითა ჩადე და ერწამ დადვი და მერმე შემოსდე. მერმე მოხანე . თუ ხორცის დაწვისაგან გქმინოდეს, პირველად ვარდის ზეთი შესცხვ და მერე ის წამალი. მასუკანით ცივის წყლით დაიბანოს. თუ ხორცი დასწვას, აიღე ვარდი, ვარდის წყლითა და ძმრითა გაურივე და შესცხვ, უშველის" [2, გვ. 371].

ხელნაწერსა და გამოცემაში შეცდომით წარმოდგენილი რეცეპტის სათაურის სიტყვა "დააყვნოს" ჩვენ შევასწორეთ სიტყვათი "დააყვნოს // დააყუნოს". ამგვარი შესწორების მართებულობა თვით ტექსტის შინაარსიდან გამომდინარეობს: აქ ამჟღავნად იგულისხმება თმის მოცილება, გაპარსვა ანუ ძველი ქართული ტერმინოლოგიით "დაყვნა" [3, გვ. 127-128]. აზრობრივად სრულიად განსხვავებული და არა თითქოსდა თმის ვარცხნილობასთან დაკავშირებული ოპერაცია ანუ "თმის დაყენება".

თმის "დაყვნისათვის" მოყვანილ რეცეპტში ძირითად მოქმედ კომპონენტებს უწყლო ანუ "წყალმიუმხუდარი" კირი და აურიპიგმენტი ანუ ზირნიხი წარმოადგენს. ორგანული წარმომავლობის საბრსა ცერეცოს ამ შემთხვევაში, როგორც ეტყობა, დამზარე, სიღბოს უზრუნველსაყოფელი დანიშნულება აქვთ. აურიპიგმენტი, როგორც სულფიდი, თითქოს კერატოლიტურად ზემოქმედებს თმაზე, ხოლო კირი (უფრო ზუსტად – მისგან წარმოქმნილი კალციუმის ჰიდროქსიდი) pH-ის ზრდით კიდევ უფრო აძლიერებს ამ ზემოქმედებას. ასეთი კომპონენტების ნარევი ქიმიური ტექნიკის ისტორიაში ცნობილი იყო როგორც თმის თუ ბეწვის გამცენი ერთ-ერთი ეფექტური საშუალება [4, გვ. 82, 143-144; 5, გვ. 1034]. ასე რომ, ქართული წყაროს მონაცემი პრაქტიკული

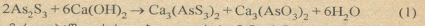


გამოყენების თვალსაზრისით ექვს არ იწვევს. დასადგენია მხოლოდ ნაწარმი ჰემმარიტი ქიმიური შედგენილობა, ვინაიდან ლიტერატურაში ეს ნაწარმი ბოლომდე არ არის დაზუსტებული.

ქიმიური ტექნიკის ისტორიის ცნობილი მკვლევარი გ. ფესტერი ერთ შემთხვევაში ამ დეპილატორს აურიპიგმენტის და კირის ნარევის სახელწოდებით მოიხსენიებს [4, გვ. 82], ხოლო მეორე შემთხვევაში ამ კომპონენტების ურთიერთქმედების პროდუქტს – კალციუმის თიოდარნიზანოვანი მკაევის მარილს ანუ რუსმას უწოდებს [4, გვ. 143-144]. ჰ. რემის მონაცემებით, ნეიტრალურ არემი უხსნადი აურიპიგმენტი ადვილად იხსნება ტუტე არემი არსენიტებისა და თიოარსენიტების წარმოქმნით [6, გვ. 710, 791].

აღნიშნული ნაერთების გარდა, არ არის გამორიცხული სხვა ანიონების შემცველი ნაერთების (დითიოქსიარსენიტების და თიოტრიოქსიარსენიტების) წარმოქმნა.

აქედან გამომდინარე, აურიპიგმენტისა და კალციუმის ჰიდროქსიდის ურთიერთქმედება შეიძლება შემდეგი სახის რეაქციით წარმოვადგინოთ:



ასე რომ, რეაქტში დასახელებული აურიპიგმენტის ნაცვლად ხსნარში ჰემმარიტ დეპილატორს კალციუმის თიოარსენიტთან ერთად კალციუმის ოქსოარსენიტიც წარმოადგენს. ცხადია, ამ ნაერთების ეფექტურობაზე კალციუმის ჰიდროქსიდის ის ნაწილიც იმოქმედებს, რომელიც მოცემული რეაქციის სტექიომეტრიაზე ჭარბად არის წარმოდგენილი საწყის კომპონენტად.

აღსანიშნავია, რომ რეაქტის მეორე ნაწილში ის მოსალოდნელი გართულებებიც არის გათვალისწინებული, რომელსაც მოცემული დეპილატორის გამოყენებისას შეიძლება ჰქონდეს ადგილი. ვინაიდან კანის ზედაპირული შრე, ისევე როგორც თმა, რქოვან ნივთიერებას ანუ კერატინს წარმოადგენს, ამიტომაც ცხადია, რომ აღნიშნული დეპილატორის გამოყენებისას ეს უკანასკნელი თმის გარდა აქტიურ ზემოქმედებას კანზედაც ახდენს ჭარბ კალციუმის ჰიდროქსიდთან ერთად (სხვათა შორის, დეპილატორის ეს თვისება მეორე ჭართულ სამედიცინო ტრაქტატში "იდიგარ დაუდი" გამოყენებულია კანის დაავადებათა სამკურნალოდ, მხოლოდ ამ შემთხვევაში 100 წილ ჩაუმჭრალ კირს 15 წილი აურიპიგმენტი ემატება [7, გვ. 516]). ამიტომაც კანის გაღიზიანების ან "დაწვის" თავიდან ასაცილებლად რეაქტით გათვალისწინებულია კანის წინასწარ ვარდის ზეთით დამუშავება და დეპილატორის გამოყენების შემდეგ მისი ცივი წყლით მობანვა. წინასწარ წასმული ვარდის ზეთი ერთგვარ იზოლირებას უკეთებს კანს დეპილატორისაგან. იმ შემთხვევაში, თუ კანი მაინც "დაიწვება", რეაქტი ითვალისწინებს დაზიანებული ადგილის ვარდის, ვარდისწყლისა და ძმრის ნარევით დამუშავებას. ვარდისწყალი ერთ-ერთ უებარ საშუალებას წარმოადგენდა დამწვარი კანის მოსაშუშებლად. მასთან ერთად ნარევი წარმოდგენილი ძმარი, როგორც მკაევის (ძმარმკაევის) შემცველი სითხე, უდაოდ კალციუმის ჰიდროქსიდის იმ ნარჩენების ნეიტრალიზაციისთვის გამოიყენებოდა, რომელიც წყლით გადარეცხვამ ვერ მოაცილა. რაც შეეხება ვარდს, ძველ სამედიცინო პრაქტიკაში მრავალმხრივი სამკურნალო თვისებები მიენიჭებოდა, ხოლო ფურცლები ალბათ რბილი ჩერის ფუნქციებს ასრულებდა [8, გვ. 86].

აღსანიშნავია რომ, ვარდისწყლისა და ძმრის ნარევი, ოღონდ ვარდის ფურცლების გარეშე, როგორც კირით კანის დამწვრობის მოსაშუშებელი საშუალება მოხსენიებულია "წიგნი სააქიმოიმიც" (1205 წ.). ამ ნარევის დანიშნულება კანთან



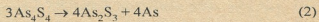
მიმართებაში, წიგნის თანახმად, ის არის, რომ კანისაგან "კირისა სიმხურცალო გამოზიდოს და არა ავნოს" [9, გვ. 31].

უფრო მოგვიანებით ქართული წერილობითი წყაროებიდან აღნიშნული დეპილატორი მოხსენებულია სულხან-საბა ორბელიანის ლექსიკონში, საიდანაც ირკვევა, რომ მას ქართულად "ნურა" და სპარსულად "ტარო" ეწოდებოდა. ლექსიკოგრაფის განმარტებით "ნურა ბალანთ გასაცევენავი წამალია" [10, გვ. 598].

ნურას, ცხადია, ძირითადად აბანოში იყენებდნენ. სულხან-საბას უმცროსი თანამედროვე დავით გურამიშვილი თავის პოემაში "დავითიანი" საგანგებოდ მიუთითებს ნურის აბანოში გამოყენებაზე: "ერთმან იხუმრა" "ვიბანებ თიფლის აბანოს ნურითა" [11, გვ. 393]. უკვე ამ სტრიქონებიდან ჩანს თუ რამდენად მიღებული ყოფილა ქართულ პრაქტიკაში ნურა, რომელიც მხატვრულ ნაწარმოებშიც კი იქნა მოხსენიებული.

ზირნიხისა და კირის ურთიერთქმედება აღწერილია ვახტანგ VI-ის ერთ-ერთ რეცეპტში, რომელიც ე.წ. "ზირნიხის ზეთის" დამზადებას ეძღვნება.

აურიპიგმენტის გარდა, ამ რეცეპტის თანახმად, "წითელი ზირნიხის" ე.ი. რეალგარის (As_2S_4) გამოყენებაც შეიძლება. საქმე ის არის, რომ ტუტე გარემოში ეს უკანასკნელი განიცდის თვითჟანგვა – თვითაღდგენას თანახმად ტოლოზისა [6]:



ასეთნაირად მიღებული აურიპიგმენტი კი ადვილად გარდაიქმნება კალციუმის არსენიტად და ტრიითიოარსენიტად [(1) რეაქცია], ამიტომ (2) წონასწორობამ უნდა გადაიწიოს მარცხნიდან მარჯვნივ თანახმად ლე-შატელიეს პრინციპისა.

რეცეპტის თანახმად, აურიპიგმენტისა და კირის შემცველ წყალხსნარს აღუღებენ რამდენიმე საათის განმავლობაში, ნაღულს ფილტრავენ და განაგრძობენ ფილტრატის დუღებას მანამდე, სანამ ამოორთქელის შედეგად ხსნარი არ მიიღებს ბლანტ კონსისტენციას. სწორედ ამის გამო მიღებულ პროდუქტს ვახტანგი "ზეთს", კერძოდ კი "ზირნიხის ზეთს" უწოდებს [12, გვ. 87]. აქ ვახტანგს არ მოყავს პროდუქტის სასაქონლო ანუ საბაზრო სახელწოდება (ე. ი. "ნურა"), ვინაიდან ყველა არაორგანული "ზეთი" (ე.ი. ზეთისმაგვარი კონსისტენციის ხსნარი) და მათ შორის "ზირნიხის ზეთიც" წიგნში, როგორც წესი, ერთ-ერთი საწყისი კომპონენტის "ზეთის" სახელწოდებით მოიხსენება [13, გვ. 62-65].

დ. ჩუბინიშვილის ქართულ – რუსულ ლექსიკონში უკვე დეტალურად არის მოყვანილი "ნურის" იმ სახით დამზადების წესი, რა სახითაც ის თმის გასაცევენად გამოიყენებოდა აბანოებში. ლექსიკოგრაფის ცნობით, "ნურა" არის ბალანთ გამაცეველი წამალი ... ნურა გაკეთდება ასრე: მოიღე ერთი ბოთლი ნაღული წყალი, ჩაასხი ქოთანში, ჩააყარე წმინდად დანაყილი და გამტკიცული კირი, შემოდგი ცეცხლზედ. მის უკან ჩააყარე 5 ლოტი წმინდად დანაყილი ზირნიხი. მერე ორი კვერცხის ცილა და გული გათქვიფე და ჩაასხი, მოურიე. მოურიევე სანამ მწვანეს ფერს არ მიიღებდეს. ეს ნაზავი შშრალს ტანზე აბანოში წაისვი და ბალანს გაჰყრის" [14, გვ. 988]. ამ შემთხვევაშიც, ისევე როგორც ვახტანგის "ქიმიამი", ხსნარის დუღება არის გათვალისწინებული. როგორც ეტყობა, აქაც ამოორთქელის შედეგად ზეთისმაგვარი კონსისტენციის სითხე თუ პასტა მიიღება, რომელიც მომხმარებელმა უნდა "წაისვას" (და არა დაისხას, როგორც ეს ჩვეუ-



ლებრივი სითხისათვის არის გათვალისწინებული). კვერცხის ცილა და გულური როგორც ჩანს, ამ შემთხვევაში ნურის საცხი თვისებების გასაუმჯობესებლად უნდა იყოს გამოყენებული.

ნურა "ტაროს" სახელწოდებით ბოლო დრომდეც კი გამოიყენებოდა (60 – იანი წლების დასაწყისამდე) თბილისის აბანოებში. მხოლოდ პასტის ნაცვლად ის ფხვნილის სახით იყიდებოდა (როგორც ეტუობა, ეს ფხვნილი დ. ჩუბინიშვილის მიერ აღწერილი პასტის ბოლომდე ამოაორთქვლით მიიღებოდა).

ამრიგად, ირკვევა, რომ ქართველები ძველად კარგად იყენენ დაუფლებულნი კანიდან ქარბთმიანობის მოცილების ხელოვნებას და მას პარფიუმერულ – კოსმეტიკურ პრაქტიკაში ფართოდ იყენებდნენ.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 05.05.2001

**К. Р. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Ш. А. САМСОНИЯ, Д. С. ТУГУШИ,
Р. В. ЧАГУНАВА**

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕПИЛЯЦИИ В
ДРЕВНЕГРУЗИНСКОЙ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ**

Резюме

В статье рассматривается химический способ удаления волосяного покрова, который приводится в древнегрузинском медицинском сочинении "Несравненный Карабадин" (XI в). Показано, что основные компоненты для приготовления депилятора – аурипигмент и негашеная известь при перемешивании в водной среде образуют арсениды и тиаарсениды кальция.

Эти соединения, обладающие высокой кератолитической активностью и широко применяющиеся в древней косметической практике, как выясняется из данных грузинского источника, также широко применялись и в местной практике.

K. KERESSELIDZE, SH. SAMSONIA, D. TUGUSHI, R. CHAGUNAVA

**THE USAGE OF THE CHEMICAL DEPIILATION
IN THE ANCIENT GEORGIAN COSMETICS**

Summary

The chemical method of removing hair presented in the ancient Georgian medical book of the XI century "Incomparable Carabadin" is studied.

It is shown that the main ingredients of the epilator-auripigment and quick lime mixed with water form calcium arsenites and trioarsenites.

These chemicals of high ceratin activity were widely used in the ancient cosmetics and according to the above-mentioned medical book had wide application in ancient Georgia.

1. *X. Виламо*. Косметическая химия, М.: Мир, 1990, 286 с.
2. *ქანანელი*. უსწორო კარაბადინი. თბ.: საქმედგამი, 1940, 540 გვ.
3. *შხ. ანდრონიკაშვილი*. ნარკვევები ირანულ-ქართული ენობრივი ურთიერთობიდან. თბ.: თსუ 1966, 634 გვ.
4. *Г. Фестер*. История химической техники. Харьков: Гос. науч.-техн. изд. Украины, 1938, 304 с.
5. *Р. Вагнер*. Химическая технология. СПб. Издание В. Гольдстеина. 1892, 1106 с.
6. *Г. Реми*. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: ИЛ, 1963, 920с.
7. იადიგარ დაუდი "მედიცინა ძველ საქართველოში". XVI ს. თბ.: საქბიომედგამი, 1938, 742 გვ.
8. *С. Сикорская, Е. Бельченко*. Косметика без секретов, М.: Дом Русской косметики, 1991, 238 с.
9. *ბოჭაყოფილი*. წიგნი სააქიმიო. ტფ.: სახელმწიფო გამომცემლობა, 1936, 380 გვ.
10. *სულხან-საბა ორბელიანი*, ლექსიკონი ქართული, ტ. 1. თბ.: საბჭოთა საქართველო, 1966, 632 გვ.
11. ქართული მწერლობა, თბ.: ნაკადული, 1989, 747 გვ.
12. *ვახტანგ VI*. წიგნი ზეთების შეზავებისა და ქიმიისა ქმნის. თბ.: თსუ, 1981, 268 გვ.
13. *Р. Чагунава*. Вахтанг Багратиони и его труд по химии. Тб.: Мецниереба, 1984, 198 с.
14. *დ. ჭუბინაშვილი*. ქართულ-რუსული ლექსიკონი. თბ.: საბჭოთა საქართველო, 1984, 1779 გვ.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.816+547.556.9

Б. Г. ГИКАШВИЛИ, Э. З. САДАГАШВИЛИ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

АЗОПРОИЗВОДНОЕ НАФТОПИРАНА

Настоящее сообщение посвящено синтезу 9-(2'-гидроксиафтилазо-1')-2Н-нафто[1,2-б]пирана (IVd), получено конденсацией 4-нитро-2-гидроксиафталана (Ib) аналогично (IVa) и аллилового спирта (II) [1], с последующим восстановлением нитросоединения (IVb), диазотированием амина (IVc) и сочетанием диазосоли с 2-нафтолом по схеме:

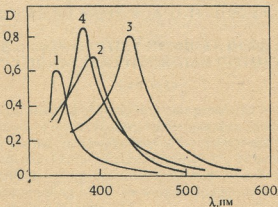
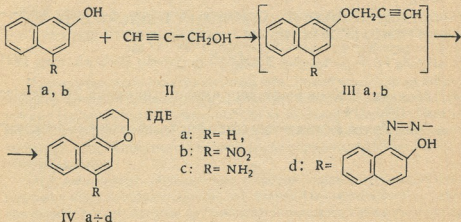


Рис. Электронные спектры поглощения: 1 - (IVa); 2 - (IVb); 3 - (IVd); 4 - (IVc)



За ходом реакций следили методом ТСХ (Silufol UV 254). Структуру и состав (IVd) изучали элементным анализом и методами электронной (СФ-26) и ИК спектроскопии (UR-10).

Конденсация (Ia, b) и одновременная циклизация (IIIa, b) протекают при комнатной температуре и перемешивании в течение 3 (Ia) – 5 (Ib) ч до исчезновения на хроматограмме пятен исходных соединений (Ia, b и II) [1]. 4-нитро-2-гидроксинафталин (Ib) получен по модернизированной методике [2]. Восстановление нитросоединения (IVb) осуществляли порошком Fe в среде HCl до амина (IVc), диазотирование которого и последующее сочетание с 2 – гидроксинафталином проводили по методу Грисса. На рисунке представлены электронные спектры поглощения соединений (IVa-d). Полученное азосоединение характеризуется четким максимумом при $\lambda=430$ нм и характеризуется интенсивным зеленым свечением при его облучении УФ светом.

Грузинский технический университет

Поступило 19.05.2001

ბ. გიკაშვილი, ე. სადაგაშვილი, გ. შირაკაძე

ნავთობპირანის აზოწარმოებული

რეზიუმე

თანამიმდევრული გარდაქმნებით სინთეზირებულია 9-(2'-ჰიდროქსინაფთილ-აზო-1')პირანი 4-ნიტრონაფთალინის და ალილის სპირტის ურთიერთქმედებით. მიღებულ ნაერთს აბასიათებს ფლუორესცენცია (ყვითელი → მწვანე).

B. GIKASHVILI, E. SADAGASHVILI, G. CHIRAKADZE

AZO DERIVATE OF NAPHTOPYRANE

S u m m a r y

By consecutive synthesis 9-(2'-hydroxynaphthylazo-1')-2H-naphtol[1,2-b]pyran (IVd) has been synthesized from 4-nitronaphtalene (Ib) and allyl alcohol. The compound is characterized by yellow to green fluorescence.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Gemart B., Po M., Bergoni M. US Pat. N 5 006 818, 1990.
2. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГНТИ хим. лит., 1963, с. 321.

№ 547-577.175.22

მ. ციციანი, რ. შიღია, ნ. წეროძე, ა. ლოლიძე

ყურძნის ჭიის ფერომონის სინთეზის სქემის გაუმჯობესება

სასოფლო-სამეურნეო კულტურების ინტეგრირებული დაცვის სისტემაში განვითარებულ ქვეყნებში უფრო მეტად გამოიყენება ფერომონული მონიტორინგი. ფერომონების მომქმედი ნივთიერების მცირე დოზა და ეკოლოგიური სისუფთავე განაპირობებს მათ გამოყენებას მავნებლების პოპულაციის კონტროლის ეფექტურ საშუალებად, ასევე ზოგ შემთხვევაში საბრძოლველად.

ყურძნას ჭია (*Lobesia botrana shiff*) საქართველოში ერთ-ერთი უმთავრესი მავნებელია. მისი სასქესო ფერომონი იდენტიფიცირებული იქნა რეოლოფის მიერ (1973), როგორც (7E, 9Z)-7,9-დადეკადიენ-1-ილ-აცეტატი. მოლეკულაში არსებული ორმაგი ბმები და მათი სტერეოკონფიგურაცია განსაზღვრავს მისი სინთეზის სტრატეგიას. ამ მხრივ ცნობილია სამი ძირითადი მიმართულება:

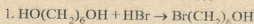
1. ვიტიგის რეაქცია (და მისი ფოსფონარული ვარიანტი ჰორნერ-ემონის რეაქცია) [1-3].
2. ვინილჰალოგენიდების რეაქცია ალკენილ და ალკინილ მეტალებთან, სამმაგი ბმის შემდგომი აღდგენით [4-5].
3. სხედასხვა გადაჯგუფებები ბლოკ-სინტონების საჭირო კონფიგურაციის მისაღებად და ნაწმირბადული ჯაჭვის შემდგომი ჰომოლოგობაციით.

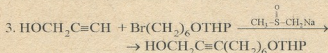
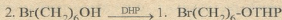
პრაქტიკაში ყურძნის ჭიის ფერომონის ტექნიკური მიღების საფუძვლად გამოიყენება ვინილჰალოგენიდების რეაქცია ალკენილ ან ალკინილ მეტალებთან, რომელიც მიმდინარეობს ნატრიუმის ან ლითიუმის ამიდიტო თხევად ამიაკში. ამ რეაქციის გამოსავალი ნშირად დაბალია, რადგანაც მონოზანაცვლებული ალკინის ჯაჭვის ან მაალკილირებელი აგენტის ჯაჭვის დაგრძელებით მცირდება მათი ხსნადობა თხევად ამიაკში. გარდა ამისა, დეჰალოგენირების და ამინოლიზის თანამდე რეაქციებიც ამცირებენ სამიზნო პროდუქტების გამოსავალს. გამოსავლის გაზრდის მიზნით მიზანშეწონილია პოლარული გამხსნელების გამოყენება თხევადი ამიაკის ნაცვლად.

აღრე ჩვენს მიერ ვაშლისა და აღმოსავლეთის ნაყოფქამიას ფერომონების სინთეზის სქემის შემუშავებისას შესწავლილ იქნა C₅ და C₇ ფრაგმენტების გადაბმის შესაძლებლობა სხედასხვა პოლარულ გამხსნელებში. დადგინდა იქნა, რომ დიმეთილსულფოქსიდის არეში ფერომონის სინთეზის აღნიშნული სტადია მაღალი გამოსავლით მიმდინარეობს.

ამჟამად სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა დიმეთილსულფოქსიდის როგორც პოლარული გამხსნელის გამოყენება ყურძნის ჭიის სასქესო ფერომონის (7E, 9Z)-7,9-დადეკადიენ-1-ილ-აცეტატის სინთეზის C₃+C₆ სტადიაზე (C₆+C₃+C₃) სტრატეგიით.

აღნიშნული სინთეზის სქემა შემდეგია:





ექსპერიმენტალური ნაწილის ძირითადი სტადია წარმოდგენილია ქვემოთ: 80 მლ დიმეთილსულფოქსიდს აზოტის არეში ამატებენ 3,6 გ (0,12 მოლი) NaH-ს. აცხელებენ 75°C-მდე დაახლოებით 30 წთ-ის განმავლობაში სუს-განზიის სრულ გახსნამდე და უმატებენ 20 წთ-ის განმავლობაში 20-30°C-ზე 6,6 გ (0,12 მოლი) პროპარგილის სპირტს. შემდეგ ოთახის ტემპერატურაზე უმატებენ 6-ბრომ-(2-ტეტრაპირანოპირანილოქსი)-ჰექსანს 5,08 გ (0,04 მოლი) და 80 მლ დიმეთილსულფოქსიდის ნარევის და მორევის აგრძელებენ ერთი საათის განმავლობაში. სარეაქციო არეს უმატებენ 80 მლ შემკვებულ წყალს და ახდენენ ეთერით ექსტრაგირებას (100x2).

ექსტრაქტს აშრობენ MgSO_4 -ით. მიღებული 1-(2-ტეტრაპირანილოქსი)-ნონინ-7-ოლ-9-ს ხდიან 145-150°C/1 მმ. გამოსავალი 21,4 გ (75%). $n_D^{20} = 1,4855$, ინფრა-წითელი სპექტრი cm^{-1} : 2234, 3100-3600.

ამდენად თხევადი ამიაკის სანაცვლოდ გამხსნელად დიმეთილსულფოქსიდის გამოყენება შესაძლებლობას იძლევა მაღალი გამოსავლის შენარჩუნებით გააღვიდეს სინთეზის ჩატარების პირობები და სქემაც გაცილებით უნივერსალური გახდეს.

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

შემოსულია 19.11.2000

М. В. ЦИЦАГИ, Р. В. ЧЕДИА, Н. П. ЦЕРОДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА ФЕРОМОНА ГРОЗДЕВОЙ ЛИСТОВЕРТКИ

Резюме

С целью упрощения схемы синтеза (7E, 9Z)-7,9-додекадиен-1-ил ацетата на стадии $\text{C}_3 + \text{C}_6$, вместо жидкого аммиака был использован ДМСО, тем самым схема синтеза стала более безопасной, а также универсальной для получения и других моно- и диеновых фрагментов феромонов.

M. TSITSAGI, R. CHEDIA, N. TSERODZE, A. DOLIDZE

SIMPLIFYING OF THE SCHEME OF SYNTHESIS OF LOBEZIA BOTRANA

Summary

In order to simplify the scheme synthesis of (7E, 9Z)-7,9-dodecadiene-1-yl acetate on the step of $\text{C}_3 + \text{C}_6$ combination, dimethylsulfoxide was used



instead of liquid ammonia. It made the technique of synthesis more safe and the scheme more universal for receiving the other mono- and dienyl pheromones.

ලිපිපටුම - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Rossi R., Carpita A., Gaudenzi M.L. Synthesis, 1981, 5, p. 359-361.
2. Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений с опытным заводом. Разовый технологический регламент №291/ОР на наработку полимератрактантных композиций денацила Пак-3П и аценола Пак-1н. Пак-1к., 1986 г.
3. Bishop C.E., Morrow I. Org. chem., 1983, v. 48, p. 657-660.
4. Pidier Mechelot. Synthesis, 1983, 2, p. 130-134.

