

CHEMICAL SERIES



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

784-ბ / 2
1993

43

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1993N 3-4

თბილისი - თბილისი
ТБИЛИСИ - ТБИЛИСИ
Tbilisi - Tbilisi

ტომ
TOM
VOL.

19

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის მაცნე)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქ ი მ ი ი ს ს ე რ ი ა
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 19 № 3, 4
Том

ჟურნალი დაარსებულია 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1993

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ავალიანი, ი.ბარათაშვილი, ფ.ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ.გველესიანი, ვ.ერისთავი, შ.სიდამონიძე, ე.ქემერტილძე, გ.ცაგარეიშვილი, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი, ლ.ხანანაშვილი, კ.ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ.ჭავჭავაძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ.შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андроникашвили (редактор), Т.Р. Агладзе, А.Ш. Авалиани, И.Б. Бараташвили, Ф.И. Броучек (ученый секретарь), Г.Г. Гвелесиани, К.Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л.Н. Джапаридзе, Э.П. Кемертелидзе, Ш.И. Сидамонидзе, Л.М. Хананашвили, Г.В. Цицишвили, Г.В. Цинцадзе (зам. редактора), Г.В. Цагарейшвили, В.Д. Эристави.

Ответственный секретарь В.В.Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, A.Avaliani, I.Baratashvili, F.Brouchek (Scientific Secretary), G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associate Editor), L.Japaridze, E.Kemertelidze, Sh.Sidamonidze, L.Khananashvili, G.Tsitsishvili, G.Tsitsadze (Associate Editor), G.Tsagareishvili, V.Eristavi

Executive Secretary V.Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

Сдано в набор 03.09.1994. Подписано в печать 03.09.1996.

формат 70x100¹/₁₆. Бумага № 1. Печать офсетная.

Макет приготовлен на компьютере.

12 усл.-печ. л.

Тираж 150 экз.

Заказ №

შინაარსი

არაორბანული და ანალიზური ძიება

მ.აკობია, ვ.ბრეგაძე, ლ.გოლუმინსკაია, გ.ცინცაძე. კარბორანების გალიუმ- და ინდიუმორგანული წარმოებულები.	176
ნ.ბასარგინი, ო.მანგლაძე, ი.როზოვსკი, დ.ჩიჩუა. სინთეზი, კვლევა და გამოყენება ახალი პოლიმერული ხელატიური სორბენტების ცირკონიუმის გამოყოფისათვის (კონცენტრირებისათვის).	183

ორბანული ძიება

რ.ქაცარავა, დ.ხარაძე, თ.ჭარტველიშვილი, თ.ომიაძე, ნ.არაბული, ვ.ბერიძე. ჰეტეროგენური პოლიმერების სინთეზი დიამინების მარილების ურთიერთქმედებით აქტივირებულ ეთერებთან.	191
ნ.ლევიაშვილი, ლ.ასათიანი, შ.კვერაშვილი, თ.გულიაშვილი, ნ. გრძელიძე. პერფორირებული (მეთ) აკრილატებისა და დიმეთილვინილეთილილ-კარბინოლის ბაზაზე თანაპოლიმერების სინთეზი და თვისებების კვლევა.	193
დ.მურაიაშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ვ.კობილოვი, ნ.ცომაია, შ.შკოლნიკი. სილიციუმშემცველი ეპოქსიდების ურთიერთმოქმედება მჟავებსა და ამინებთან და ოლიგომერები მათ საფუძველზე.	210
ო.მუკბანიანი, ი.ესართია, ლ.ხანანაშვილი. ორგოსილოქსანური თანაპოლიმერები გვერდითა ჯაჭვში პენტაფენილციკლოტრისილოქსანური ფრაგმენტებით.	216
ნ. ლევიაშვილი, გ. რუბინშტეინი, ლ. ასათიანი, ნ. ცომაია, ნ. ანდლუაძე, ს. კანდელაკი. ზოგიერთი ელემენტორგანული მონომერის ბაზაზე პოლიმერული გრადიენტული არეების რეფრაქტომეტრული ანალიზი.	224
ე. ელიზბარაშვილი, ფ. აფხაზავა, გ. ჭირაქაძე. სილიციუმშემცველი არილდიაზონიუმის მარილების აღნაგობის გავლენა აზოშეუღლებების რეაქციებსა და აზოსაიდებრების თვისებებზე.	226
ე. ელიზბარაშვილი, გ. თანდილაშვილი, რ. თუმურაშვილი, გ. ჭირაქაძე. სინთეზური საიდებრების ოზონოლიზი და გამოყენება ოზონის დოზიმეტრიაში.	235
ნ. ჩაქუა, გ. ჭირაქაძე. სილიციუმშემცველი აზოსაიდების - დიმეთილ (3'-ინდოლილაზოფენილ-4-ოქსი) სილანისა და მისი C-ანალოგების სინთეზი და თვისებების შედარება.	241
რ. გახოცაძე, ზ. შორჩილაძე, ნ. სიღამონიძე, ს. ნიკოლაიშვილი, რ. ვარდაიშვილი. 9-β, D-რიბოფურანოზიდ-ჰიპოქსანტინ-8- ¹³ C-ის სინთეზი.	245

შიზიკაური ძიება

ფ.ბროუნევი, ი. ბროუნევი, ო. ორლოვა. სვეტების შეკვების და ეფექტურობის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომატოგრაფიაში.	250
თ. ანდრონიკაშვილი, დ.ო. თხანა ზუნგი. თხევადი კრისტალების გამოყენება კაპილარულ გაზურ ქრომატოგრაფიაში ადამანტანის წარმოებულების ნარეგების დასაყოფად.	256
თ.ანდრონიკაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი, ნ.ფირცხალავა, გ.კაროვი, ვ.ვალიჩვი. ალუმინოფოსფატური მოლეკულური საცრების გამოყენება ზედააღობის ქლორწარმოებულების ზოგიერთი იზომერული ნაერთების ქრომატოგრაფიული დაყოფა.	

12930
2008

სამეცნიერო
პარალელური
მეცნიერებათა
სამსახური

ო.მდიენიშვილი, ლ.ურდილა, მ.ვირიშვილი, ე.პერმიაკოვი. რკინის ფორმების კრისტალოქიმიური კვლევა ბენტონიტურ თიხებში. 266

ვ.ჩივაძე. ციტრონელაის ჰიდრირება წყალბადის წნევის ქვეშ. 268

მ. ზაუტაშვილი, ქ. აბაშიძე, ლ. ეპრიკაშვილი. ნახშირწყალბადოვანი გაზების ქრომატოგრაფიული დაცოფა ქოქოსის ნახშირზე 275

კ.თოხაძე, ნ.მახარაძე, მ.ქუთაძე, გ.ღლონტი, შ.სიღამონიძე. ნახშირწყალბადების თერმოდესორბცია $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7-x}$ ტიპის მეტალოქსიდურ კერამიკაზე. . . 277

ჭ.ანგელი, გ.თაფიშვილი. ტექნოლოგიური ფაქტორების ზეგავლენა დენგამტარი სილიკონოგანული რეზინების ზოგიერთ თვისებებზე. 284

ქ. გუბელაძე, ა. კუზმინსკი. პლასტიფიკატორის განაწილება დამაბუნ- დეფორმირებულ ელასტომერებში. 286

კ.ამირხანაშვილი. სარბციული მახასიათებლების შესწავლა ქრომატოგრაფიული პროცესების დროს

1. აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდის განსაზღვრა ქრომატოგრაფიული მონაცემებით. 293
2. აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდის კომპიუტერული გათვლა. 297
3. ქრომატოგრაფიულ სვეტში ელუირებადი კომპონენტების აღსორბირებული ნარჩენების რაოდენობრივი განსაზღვრა. 302
4. ასიმეტრიის კოეფიციენტის პიკის სიმაღლისაგან დამოკიდებულების ფუნქცია, როგორც იდენტიფიკაციის ახალი პარამეტრი ქრომატოგრაფიაში. 307

ტექნოლოგია

ლ.ბალათურია, ვ.გაფრინდაშვილი. ქალკობრიტისა და ოქსიდური მინგანუმის კონცენტრატების ერთობლივი ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავება. . . 312

მიკლე წერილები

ლ.გამყრელიძე, თ.კორძაბია, ლ.ეპრიკაშვილი, თ.ანდრონიკაშვილი, ნ.კორძაბია. კლინობტილოლითით დიმეთილფორმამიდის გაუწყლოებაზე ტემპერატურული ფაქტორის გავლენა. 316

ჭ. კერესელიძე. ფენილჰიდრაზონებში ჰიდრაზონ-ენჰიდრაზინული ტაუტომერიის სპექტრომეტრული შესწავლა. 319

მ.გაჭიფი, მ.ბლუაშვილი, რ.კერესელიძე. 3-ჰიდრაქსი(პროპილითო)ლკანების დეჰიდრატაცია ჰეტეროგენული კატალიზატორების თანაობისას. 322

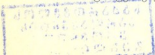
მ. გვერდსითელი, გ. გამზიანი, ი. გვერდსითელი. მონოჰალოგენმეთანების ალგებრული დახასიათება. 324

დ.ლაგაზიძე, მ.კოპალეიშვილი. საქართველოში მოზარდი ასკილის თესლის ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და ცხიმოვან მჟავათა შედგენილობა. 327

ლ.გვაზავა, თ.ფხეიძე. კაროტინოიდები იუკა დიდებულის ფოთლებიდან. 329

მ.ბურთიაშვილი. სათბურის ფრთათეთრას წინააღმდეგ ზოგიერთი ახალი პრეპარატის ტოქსიკურობისა და სანჰიგიენური მანქანებლების დადგენა და გრუნტის პირობებში. 330

ლ.გვაზავა, მ.ალანია, ვ.კიკელაძე, ე.ქემერტელიძე. Euphorbia stricta-ს ტრიტერპენული გლიკოზიდი. 335



СО Д Е Р Ж А Н И Е

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М.М.Акобия., В.И.Брегадзе., А.М.Голубинская Г.В.Цинцадзе. Галлий- и индийорганические производные карборанов.	169
Н.Н.Басаргин, О.В.Манджгаладзе, Ю.Г.Розовский, Д.Г.Чичуа. Синтез, исследование и применение новых полимерных хелатных сорбентов для выделения (концентрирования) циркония.	177

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р.Д.Кацарава, Д.П.Харадзе, Т.М.Картвелишвили, Т.Н.Омиадзе, Н.М.Арабули, В.Дж.Беридзе. Синтез гетероцепных полимеров взаимодействием солей диаминов с активированными дизифирами.	185
Н.Г. Лекишвили, А.П. Асатиани, М.Г. Кежерашвили, Т.Т. Гулашвили, Ч.Б. Грдзелидзе. Синтез и исследование свойств сополимеров на основе перфторалкил-(мет)акрилатов и диметилвинилэтилкарбинола.	199
Д.У.Мурачашвили, А.М.Хананашвили, В.М.Копылов, Н.И.Цома, М.И.Школьник. Взаимодействие кремнийсодержащих эпоксидов с кислотами, аминами и олигомеры на их основе. ...	201
О.В.Мукбаниани, И.Г.Эсартя, А.М.Хананашвили. Органосилоксановые сополимеры с пентафенилциклотри-силоксановыми фрагментами в боковой цепи.	212
Н.Г.Лекишвили, Г.М.Рубинштени, А.П.Асатиани, Н.Р.Цома, Н.А.Андгуладзе, С.А.Кацделаки. Рефрактометрический анализ полимерных градиентных сред на основе некоторых элементорганических мономеров.	224
Э.Н.Элизбарашвили, П.Н.Апхазава, Г.Г.Чиракадзе. Влияние строения кремнийсодержащих аридиазониевых солей на реакцию азосочетания и свойства азокрасителей.	230
Э.Н. Элизбарашвили, Г.А. Тандилашвили, Р.Г. Тушурашвили, Г.Г. Чиракадзе. Озонолиз синтетических красителей и его применение для дозиметрии озона.	232
Н.Д. Чачуа, Г.Г. Чиракадзе. Синтез и сравнительные свойства кремнийсодержащего азокрасителя - диметила (3'-индолилазо)фенил-4-окси)силана и его С-аналога.	241
Р.А. Гахокидзе, З.Г. Морчиладзе, Н.Н. Сидамонидзе, С.А. Николаишвили, Р.О. Вардиашвили. Синтез 9-β, D-рибофуранозил-гипоксантина-8- ¹³ C.	243

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф.И. Броучек, И.Ф. Броучек, О.В. Орлова. Основные физико-химические параметры удерживания и эффективности колонок в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии.	246
Т. Г. Андроникашвили, Дао Тхань Хунг. Применение жидких кристаллов в капиллярной газовой хроматографии для разделения смесей производных адамантана.	252
Т.Г.Андроникашвили, А.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхалава, Г.Киров, В.Валчев. Хроматографическое разделение изомерных соединений некоторых хлорпроизводных бензола с использованием аломофосфатных молекулярных сит.	258

О.М. Мдивнишвили, А.Я. Уридия, М.В. Эйриш, Е.Н. Пермяков. Кристаллохимическое исследование форм железа в бентонитовых глинах.	263
В.Г. Чивадзе. Гидрирование цитронеллы под давлением водорода.	271
М.Г. Зауташвили, К.В. Абашидзе, А.Г. Эприкашвили. Хроматографическое разделение углеводородных газов на кокосовом угле.	273
К.Г. Тохадзе, Н.Г. Махарадзе, М.З. Чурадзе, Г.О. Глопти, Ш.И. Сидамонидзе. Термодесорбция углеводородов с поверхности керамики типа Y-Va ₂ -Cu ₃ -O _{7x}	279
Дж.Н. Анели, Г.М. Топчишвили. Влияние технологических факторов на некоторые свойства кремнийорганических электропроводящих резин.	281
К. Губеладзе, А. Кузьминский. Распределение пластификатора в напряженно-деформированном эластомере.	289
К.Д. Амирханашвили. Определение сорбционных показателей в хроматографических процессах	
1. Методика определения точки плотного монослоя (ТПМ) из хроматографических данных.	291
2. Компьютерное определение точки плотного монослоя.	294
3. Определение степени загрязнения колонки с помощью термодинамических расчетов.	299
4. Функция зависимости коэффициента асимметрии от высоты пика, как новый идентифицирующий параметр в хроматографии.	303

ТЕХНОЛОГИЯ

А.В. Багатурия, В.Н. Гаприндашвили. Совместная гидрометал- лургическая переработка халькопиритного и оксидного марганцевого концентратов.	308
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А.А. Гамкрелидзе, Т.Н. Кордзахия, А.Г. Эприкашвили, Т.Г. Андроникашвили, Н.М. Кордзахия. Влияние температурного фактора на обезвоживание диметилформамида клинофтилолитом.	314
Дж. А. Кереселидзе. Спектрометрическое изучение гидразон- енгидразинной таутомерии в фенилгидразонах.	317
М.К. Гаджиев, М.В. Блуашвили, Р.В. Кереселидзе. Дегидратация 3- гидрокси(пропилтио)алканов в присутствии гетерогенных катализаторов.	320
М.И. Гвердцители, Г.А. Гамзиани, И.М. Гвердцители. Алгебраическая характеристика моногалогенметанов.	325
Д.С. Лагазидзе, М.В. Копалейшвили. Физико-химические свойства и жирнокислотный состав масла семян шиповника, произрастающего в Грузии.	326
А.Н. Гвазава, Т.А. Пхеидзе. Каротиноиды листьев Юкки славной.	328
М.Н. Буртикашвили. Установление показателей токсичности и сангигиеническая оценка некоторых новых препаратов против оранжевой белокрылки в условиях открытого грунта.	332
А.Н. Гвазава, М.Д. Ллания, В.С. Киколадзе, Э.П. Кемертелидзе. Тритерпеновый гликозид из <i>Euphorbia stricta</i> L.	334

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

M.Akobia, V.Bregadze, L.Golubinskaya, G.Tsintsadze. Gallium- and Organoindium Derivatives of Carboranes.	176
N.Basargin, O.Manjgaladze, Yu.Rosovsky, D.Chichua. The Synthesis, Investigation and Application of New Chelate Sorbents for Extracting (Concentrating) Zirconium.	183

ORGANIC CHEMISTRY

R.Katsarava, D.Kharadze, T.Kartvelishvili, T.Omiadze, N.Arabuli, V.Beridze. The Synthesis of Heterochain Polymers by Interactions of Salts of Diamines with Active Diesters.	191
N.G.Lekishvili, L.P.Asatiani, M.G.Kejerashvili T.T.Guliashvili, N.B.Grdzelidze. The Synthesis and Study of Copolymers on the Base of Perfluoro Alkyl(Meth)Acrylates and Dimethylvinylethinylearbynole.	200
D.Murachashvili, L.Khananashvili, V.Kopilov, N.Tsomaya, M.Shkolnik. The Reaction of Silicon Contain Epoxydes with Acids, Amines and Oligomers on their Base.	210
O.Mukbaniani, I.Esartia, L.Khananashvili. Organosiloxane Copolymers with Pentaphenylcyclotrisiloxane Fragments in the Side Chain.	217
N. Lekishvili, G. Rubinstein, L. Asatiani, N. Tzomaya, N. Andguladze, S. Kandelaki. Refractometris Analysis of Polymer Gradient Optical Media on the Base of Some Elementorganical Monomers. .	218
E.Elizbarashvili, P.Apkhazava, G.Chirakadze. The Influence of the Structure of Silicium Containing Aryldiazo Salts on the Azocoupling Reactions and the Properties of Azodyes.	230
E.Elisbarashvili, G.Tandilashvili, R.Tushurashvili, G.Chirakadze. Ozonolysis of Synthetic Dyes and its Application in Ozone Dozimetry.	236
N. Chachua, G. Chirakadze. Synthesis and Comperative Properties of Silica Containing Azo Dye-Dimethyl (3'-indolylazophenyl-4-oxy) silane and its C- Analog.	237
R. Gakhokidze, Z. Morchiladze, N. Sidamonidze, S. Nikolaishvili, R. Vardiashvili. The Synthesis of 9- β , D-ribofuranosyl-hipoksantine-8- ¹³ C.	245

PHYSICAL CHEMISTRY

F. Broucek, I. Broucek, O. Orlova. Basic Physical - Chemical Parameters of Holding and Columns' Effectiveness in Complexformation - Sorption Chromatography.	250
T. Andronikashvili, Dao Thanh Hung. Using Liquid Crystals in Gas Capillary Chromatography for Separation or Adamantan Derivativs Mixtures.	257
T.Andronikashvili, L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, G.Kirov, V.Valtchev. Chromatographic Separation of Isomeric Compounds of Some Chlorium Derivatives of Benzene by Aluminophosphate Molecular Sieves.	261

O. Mdivnishvili, L. Uridiya, M. Airish, E. Permyakov. Crystallochemical Investigation of Iron Forms in Bentonite Clays. 266

V.Chivadze. Hydration of Citronellal under Pressure of Hydrogen. 271

M. Zautashvili, K. Abashidze, L. Eprikashvili. Chromatographic Division of Hydrocarbon Gases on Coconat Coal. 276

K. Tokhadze, N. Makharadze, M.Churadze, G. Glonti, Sh. Sidamonidze. Thermodesorption of Hydrocarbons From the Surface of Y-Ba₂-Cu₃-O_{7-x} Type Ceramics. 280

J.Aneli, G.Topchishvili. The Influence of Technological Factors on the Properties of Conductive Rubbers. 285

K. Gubeladze, A. Kuzminskiy. Distribution of Plasticizer in Intense-Destorted Elastomer. 289

K.Amirkhanashvili. Study of Sorption Characteristics in Chromatographic Processes

1. Determination of the Limiting Value of Adsorption Monolayer by Means of Chromatographic Data. 293
2. Computer calculation of the limiting value of adsorption monolayer. 297
3. Quantitive determination of adsorbed remainders of eluing components in chromatographic column. 302
4. Function of Dependance of Asymmetry Coefficient Peak on Height as a New Parameter of Identification in Chromatography. 307

TECHNOLOGY

L. Bagaturia, V. Gaprindashvili. Combined Hydrometallurgical Treatment of Hallkopirite and Manganese Oxide Concentrates. 313

SHORT COMMUNICATIONS

L.Gamkrelidze, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, T.Andronikashvili, N.Kordzakhia. The Effect of Temperature on Dehydration of Dimethylformamide by Clinoptilolite. 316

G. Kereselidze. The Spectrometrical Study of Hydrazon-Enhydrazine Tautomerism in Phenylhydrazones. 319

M.Gajiev, M.Bluashvili, R.Kereselidze. Dehydration of 3-hydroxy-(propylthio)alkanes in the Presence of Heterogenous Catalysts. 323

M. Gverdtsiteli, G. Gamziani, I. Gverdtsiteli. Algebraic Characterization of Monohalogenmethanes. 325

D. Lagazidze, M. Kopaleishvili. Physico-Chemical Properties and Fat Acid Contens in the Oil From Seeds of Sweetbrier Growing in Georgia. 327

L.Gvazava, T.Pkheidse. The Carotenoids from the Leaves of Yucca Gloriosa

M.Burtikashvili. Determination of Toxicity Values and Sanhygienic Appraisal of Some New Preparates Against House Whitefly in Open Ground. 333

L.Gvazava, M.Alania, V.Kikoladze, E.Kemertelidze. Triterpene Clicoside from Euphorbia stricta L. 335

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91: 547.1 127 : 547. 1 13

М.М.АКОБИЯ, В.И.БРЕГДЗЕ, А.М.ГОЛУБИНСКАЯ, Г.В.ЦИНЦАДЗЕ

ГАЛЛИЙ- И ИНДИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
КАРБОРАНОВ

Одним из наиболее интересных разделов химии элементоорганических соединений, получивших значительное развитие в последние годы, является химия карборанов - новых полиэдрических молекул, каркасы которых построены из атомов бора и углерода [1,2]. Наиболее важными из них как в теоретическом, так и в практическом плане являются карбораны - $12, C_2H_2B_{10}H_{10}$ (Рис 1.). Теоретический интерес к химии таких молекул заключается в том, что в них десять атомов бора и два атома углерода образуют за счет многоцентровых связей устойчивый икосаэдрический каркас, в котором атомы бора и углерода находятся в необычном шестикоординационном состоянии. Возможность замещения атомов водорода, связанных с атомами углерода и бора, позволила синтезировать различные типы неорганических, органических, металлоорганических и высокомолекулярных соединений, обладающих в ряде случаев специфическими физическими и химическими свойствами.

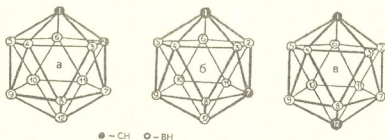


Рис. 1. Карбораны: а - орто, б - мета и в - пара

Ранее было показано, что введение карборанильной группы в металлоорганические соединения существенно увеличивает термическую и химическую стабильность указанных соединений. Так, соединения со связью $C_{\text{карб.}}-M_{\text{неперех.}}$ устойчивы до $200-350^\circ$ в зависимости от типа металла. Связь $C_{\text{карб.}}-Hg$ устойчива к действию таких электрофильных реагентов, как HCl , $HgCl_2$ и галогены [3].

Карборанильная группа стабилизирует связь "бор-непереходный металл", обычно неустойчивую в химии борорганических соединений. Изучение реакционной способности борметаллированных карборанов показало, что соединения с σ -связью B-M способны вступать в реакции, типичные для металлоорганических соединений, где роль связи C-M выполняет связь B-M [4-9].

Влияние карборанильной группы на свойства производных переходных металлов изучено на примере практически всех металлов, кроме галлия и индия. Это объясняется, в первую очередь, трудностями работы с производными галлия и индия, которые, как правило, окисляются и гидратируются на воздухе, а порой и самовозгораются.

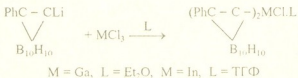
В то же время, изучение карборанильных производных галлия и индия имеет принципиальное значение.

В теоретическом плане интерес к ним заключается в том, что металлоорганические производные галлия и индия (а также алюминия) являются электронодефицитными в силу своего положения в Периодической системе элементов [10]. Карбораны также представляют собой электронодефицитную систему. При этом карборанильная группа, связанная с заместителем через атом углерода (С-карборанильная), является сильным акцептором, а карборанильная группа, связанная через атом бора, наиболее удаленный от атомов углерода в орто- и метакарборанах (В-карборанильная), - сильным донором [1, 2].

В практическом плане интерес к такого рода соединениям вызван известным применением производных галлия, индия и бора для получения полупроводниковых материалов [11] и возможным использованием в качестве противоопухолевых препаратов [12].

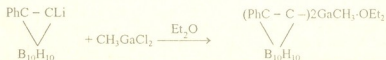
С целью получения С-карборанильных производных галлия и индия, в первую очередь, мы остановились на реакции С-литийкарборанов с галогенидами металлов.

Взаимодействие литиевых производных карборанов с трихлоридами галлия или индия в среде эфира или ТГФ приводит к получению только дизамещенных продуктов даже при избытке металлирующего агента:



Реакция трихлоридов галлия и индия с литийкарборанами протекает без побочных процессов и осуществляется путем постепенного смешения реагентов при комнатной температуре, а затем - при кипячении реакционной смеси. При этом соединение галлия было выделено в виде эфирата, а соединение индия - в виде комплексов с ТГФ.

Для соединений галлия и индия удается провести карборанирование связи металл-галоген в алкилметаллгалогенидах. Так, при действии (2-фенил-0-карборан-1-ил)лития на метилгаллийдихлорид в эфирногексановой смеси получается эфират бис(2-фенил-0-карборан-1-ил)метилгаллия:



Мы также получили свободные от растворителя карборанильные производные галлия и индия. Для этого в реакцию вводились растворы



литийкарборанов в гексане или бензоле и суспензия метилметаллгаллия в гексане или его раствор в бензоле. При этом в зависимости от соотношения реагентов происходит замещение одного или двух атомов хлора.



В случае метилкарбораниллития были проведены реакции с дихлоридом метилгаллия и монохлоридами диметилгаллия и индия:



M = Ga, n = 1,2; M = In, n = 2

Таблица 1

C-карборанильные производные галлия и индия

Соединение	Т. пл., °C	Найдено (вычислено), %				
		C	H	B	Cl	M
(0-CH ₃ CB ₁₀ H ₁₀ C) ₂ GaCH ₃	174-177	20,85 20,67 (21,06)	7,06 7,29 (7,27)			
0-CH ₃ CB ₁₀ H ₁₀ CGa(CH ₃) ₂	199-201	23,19 23,30 (23,37)	7,40 7,27 (7,40)			27,65 27,90 (27,16)
0-CH ₃ CB ₁₀ H ₁₀ ClIn(CH ₃) ₂	182-185	19,08 19,55 (19,88)	5,96 5,80 (6,29)			
(0-C ₆ H ₅ CB ₁₀ H ₁₀ C) ₂ GaCl·O(C ₂ H ₅) ₂	158-159	38,2 (38,8)	6,5 (6,5)	35,1 (35,0)	4,6 (5,7)	
(0-C ₆ H ₅ CB ₁₀ H ₁₀ C) ₂ GaCH ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	140 (разл.)	41,2 (42,2)	6,7 (7,2)			10,5 (11,6)
0-C ₆ H ₅ CB ₁₀ H ₁₀ CGa(CH ₃)Cl	130-132	32,8 (31,8)	6,3 (5,3)			19,9 (20,5)
(0-C ₆ H ₅ CB ₁₀ H ₁₀ C) ₂ InCl·C ₄ H ₈ O	215 (разл.)	37,3 (36,3)	5,9 (5,8)		5,6 (5,4)	

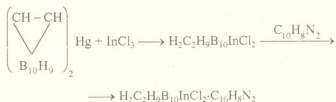
Свободные от растворителя соединения, как и следовало ожидать, легче окисляются и гидролизуются на воздухе, чем эфиры, которые характеризуются довольно высокой устойчивостью. Так температура разложения эфира бис(2-фенил-0-карборанил)метилгаллия составляет 140°, а комплекса с ТГФ бис(2-фенил-0-карборанил)индийхлорида - 215°. Даже для органических соединений электронодефицитного галлия, которые способны давать эфиры, устойчивые до 100°, такая

повышенная стабильность является необычной, что может быть объяснено влиянием такого электроноакцепторного заместителя, как карборанильная группа. В этом отношении С-карборанильные производные аналогичны пентафторфенильным производным галлия. В то же время, С-галлий(индий)карбораны, даже содержащие связь М-СН₃ (М=Ga, In), не проявляют такой повышенной склонности к окислению, как триметилгаллий(индий) или их эфиры. В этом отношении они ближе к арильным производным галлия(индия). Некоторые основные константы С-карборанильных производных галлия и индия приведены в табл. 1.

Мы предприняли также попытку получения В-карборанильных производных металлов III группы, исходя из В-карборанильных производных ртути.

Синтез через литиевые производные, которые мы использовали для получения С-производных, для В-производных невозможен ввиду того, что В-литий- или магнийпроизводные карборанов или трудно доступны или не существуют вообще.

Синтез В-карборанильного производного индия мы осуществили при взаимодействии треххлористого индия с бис(карборан-9-ил)ртутью при кипячении в смеси ТГФ-диоксан. При действии на образующийся (карборан-9-ил)индийдихлорид α, α'-дипиридила получается соответствующий комплекс:



Строение соединения установлено на основе элементного анализа и масс-спектра.

Как В-, так и С-производные галлия и индия при отсутствии координационных взаимодействий с атомом металла за счет взаимодействия с молекулами, имеющими донорный атом, хотя и медленно окисляются или гидролизуются на воздухе, но достаточно стабильны по сравнению с алкильными аналогами или трихлоридами металлов.

Экспериментальная часть*

Все операции проводились в атмосфере аргона с использованием абсолютных растворителей, перегнанных над LiAlH₄ перед использованием.

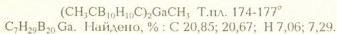
Спектры ПМР записаны на приборе "Bruker Wp-200-S", масс-спектры - на масс-спектрометре "MS-30".

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 930318654)

Бис (2-метил-0-карборан-1-ил)метилгаллий



3,1 г (0,02 М) метилгаллийдихлорида (синтезирован по [13] из треххлористого галлия и триметилхлорсилана), растворенного в абсолютном бензоле, прибавляли по каплям при комнатной температуре к 0,04М бензольному раствору метил-0-карбораниллития, полученного из 0,04 М В и Li и 6,4 г (0,04М) метил-0-карборана и введенного в реакцию без выделения. Смесь кипятили в течение 4-х часов, осадок соли лития отфильтровывали, и бензол из фильтрата удаляли в вакууме. К полученной стеклообразной массе добавляли абсолютный пентан, и после длительного затираания в атмосфере аргона выделяли кристаллы, которые затем очищали растворением в бензоле и высаживанием вещества абсолютным пентаном. Соединение отфильтровывали и высушивали в вакууме.



Вычислено, \% : C 21,06; H 7,27.

В масс-спектре идентифицированы пики, соответствующие массам следующих ионов: $(\text{CH}_3\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})$ (156), $(\text{CH}_3\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CGaCH}_3)$ (242), $((\text{CH}_3\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2\text{Ga})$ (384).

В спектре ПМР в растворе C_6D_6 наблюдаются два синглета с $\delta = 0,04$ м.д. (протоны метильной группы при атоме галлия, 3H) и $\delta = 1,35$ м.д. (протоны метильных групп, связанных с карбораном, 6H) с соотношением интенсивностей 1:2.

(2-метил-0-карборан-1-ил) метилгаллий

Соединение получено аналогично бис(2-метил-0-карборан-1-ил)метилгаллию из 2,7 г (0,02 М) диметилгаллийхлорида и 0,02 М метил-0-карбораниллития в бензоле. $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ синтезирован из эфира триметилгаллия и треххлористого галлия.

$(\text{CH}_3)_2\text{GaCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_3$. Т.пл. 199-201°. $\text{C}_5\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{Ga}$. Найдено, \% : C 23,19; 23,30; H 7,40; 7,27; Ga 27,65; 27,90. Вычислено, \% : C 23,37; H 7,40; Ga 27,16.

В масс-спектре идентифицированы пики слабой интенсивности, соответствующие массам следующих ионов: $[(\text{Ga}(\text{CH}_3)_2)$ (99), $(\text{CH}_3\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CGaCH}_3)$ (242).

В спектре ПМР в растворе C_6D_6 наблюдаются два синглета с $\delta = -0,18$ м.д. (протоны метильных групп, связанных с галлием, 6H) и $\delta = 1,44$ м.д. (протоны метильной группы при карборане, 3H) с соотношением интенсивностей 2:1.

(2-метил-0-карборан-1-ил) диметилиндий

Соединение получено аналогично бис(2-метил-0-карборан-1-ил)метилгаллию из 3,59 г (0,02 М) диметилиндийхлорида и 0,02 М метил-0-карбораниллития в бензоле. $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$ получен из эфира триметилиндия и треххлористого индия.

$(\text{CH}_3)_2\text{InCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_3$. Т.пл. 182-185°. $\text{C}_5\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{In}$. Найдено, \% : C 19,08; 19,55; H 5,96; 5,80. Вычислено, \% : C 19,88; H 6,29.

В спектре ПМР в растворе C_6D_6 идентифицируются два синглета с $\delta = -0,13$ м.д. (протоны метильных групп при атоме индия, 6H) и синглет с



$\delta=1,59$ м.д. (протоны метильной группы при карборане, соотношением интенсивностей 2:1.

Эфират бис(2-фенил-0-карборан-1-ил)галлийхлорида

К эфирному раствору 2,4 г (0,014 М) треххлористого галлия в атмосфере аргона добавляли по каплям при комнатной температуре эфирно-бензольный раствор 2-фенил-0-карборан-1-иллития, полученного из 9,9 г (0,045 М) 1-фенил-0-карборана в абсолютном эфире и 0,045 моля бутиллития в бензоле. При этом образовывался обильный белый осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. Затем эфир отгоняли, добавляли бензол, и реакционную смесь кипятили еще 4 ч. Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали; образовавшееся масло затвердевало при обработке в смеси эфир/гексан. Осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. $(C_6H_5CB_{10}H_{10}C)_2GaCl \cdot O(C_2H_5)_2O$. Т.пл. 158-159°.

Найдено, %: С 38,2; Н 6,5; В 35,1; Cl 4,6.

Вычислено, %: С 38,8; Н 6,5; В 35,0; Cl 5,7.

Эфират бис(2-фенил-0-карборан-1-ил)метилгаллия

К эфирно-гексановому раствору 2-фенил-0-карборан-1-иллития, полученного из 7,7 г (0,035 М) 1-фенил-0-карборана в 30 мл абсолютного гексана и 0,035 моля бутиллития в гексане, медленно добавляли при перемешивании по каплям в атмосфере аргона 2,5 г (0,016 М) эфирного раствора метилгаллийдихлорида, полученного из эфирата триметилгаллия и безводного треххлористого галлия. К концу прибавления наблюдали обильное выделение белого осадка. Смесь нагревали еще в течение 16 ч при 60-70°. Затем осадок отфильтровывали и дважды кипятили с абсолютным эфиром (по 100 мл). Объединенный эфирный раствор упаривали, остаток растворяли в абсолютном бензоле, отфильтровывали, фильтрат упаривали до начала выпадения кристаллов. К полученной смеси добавляли абсолютный гексан, осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. $(C_6H_5CB_{10}H_{10}C)_2GaCH_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Т.пл. 140° (разл.). Найдено, %: С 41,2; Н 6,7; Ga 10,5. Вычислено, %: С 42,2; Н 7,2; Ga 11,6.

В масс-спектре соединения имеется пик при (523), соответствующий молекулярной массе (без эфира), и пики, отвечающие фрагментам $(C_6H_5CB_{10}H_{10}C)_2Ga$ (510), $(C_6H_5CB_{10}H_{10}C)GaCH_3$ (304), $1/2M^+$ (260) и $(C_6H_5CB_{10}H_{10}C)$ (220).

Спектр ЯМР ^{11}B в фенилкарборанильной группе соответствует обычному спектру С-замещенного карборана. В спектре ПМР сигнал при $\delta = -1,74$ м.д. (в C_4D_8O) соответствует протонам метильной группы, связанной с атомом галлия.

Метил(2-фенил-0-карборан-1-ил)галлийхлорида

К 100 мл гексанового раствора 2-фенил-0-карборан-1-иллития, полученного из 4,4 г (0,02М) 1-фенил-0-карборана и 0,02 моля гексанового раствора бутиллития, добавляли суспензию 3,2 г (0,02М) метилгаллийдихлорида в сухом гексане в атмосфере аргона при перемешивании. Смесь перемешивали при температуре кипения



гексана 3 дня. Горячий раствор отфильтровывали, твердый осадок перекристаллизовывали из смеси бензол-гексан (1:1). Все операции выполняли в атмосфере аргона. $C_6H_5CB_{10}H_{10}CGa(CH_3)Cl$. Т.пл. 130-132°. Найдено, %: С 32,8; Н 6,3; Ga 19,9. Вычислено, %: С 31,8; Н 5,3; Ga 20,5.

При действии влаги воздуха вещество легко гидролизует. После обработки водой получался нерастворимый в горячем бензоле остаток, содержащий галлий и не содержащий хлор.

Комплекс бис(2-фенил-0-карборан-1-ил)индийхлорида с тетрагидрофураном

К раствору 2,2 г (0,01 М) треххлористого индия в 40 мл ТГФ в атмосфере аргона добавляли по каплям при комнатной температуре раствор 2-фенил-0-карборан-1-илития, полученного из 4,4 г (0,02М) 1-фенил-0-карборана в 20 мл ТГФ и 0,02 моля бутиллития в 40 мл бензола. Реакционную смесь кипятили 4 часа, упаривали до 1/3 объема, остаток отфильтровывали и растворитель отгоняли. Затем маслообразный остаток кипятили в 100 мл бензола, бензольный раствор фильтровали, добавляли ТГФ и высаживали осадок, который промывали гексаном и высушивали. Получили 2,1 г (64%) тетрагидрофураната бис (2-фенил-0-карборан-1-ил) индийхлорида. $(O-C_6H_5CB_{10}H_{10}C)_2InCl \cdot C_4H_8O$. Т.пл. 215° (раз.)

Найдено, %: С 37,3; Н 5,9; Cl 5,6. Вычислено, %: С 36,3; Н 5,8; Cl 5,4.

(m-Карборан-9-ил)индийдихлорид

К 2,2 г (0,01 М) треххлористого индия в смеси 10 мл ТГФ и 50 мл диоксана добавляли 4,87 г (0,01 М) бис(m-карборан-9-ил)ртути в 30 мл ТГФ, и кипятили смесь до исчезновения исходного карборанилртутного соединения согласно ТСХ (1 час). После охлаждения и отстаивания раствор сливали с осадка и упаривали. После кристаллизации остатка из ТГФ получили 0,8 г вещества с т.пл. 325°, содержащего согласно данным рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) индий и не содержащего ртуть. В масс-спектре соединения имеется пик при 329, соответствующий молекулярной массе дихлорида карборанил индия.

Добавление к ТГФ-му раствору полученного вещества ТГФ-ого раствора диниридила приводит к диниридильному комплексу (m-карборан-9-ил)индийдихлорида с т.пл. 265-266°. Найдено, %: С 30,4; Н 3,9; Cl 14,6; N 5,7. $C_{12}H_{19}B_{10}InCl_2N_2$. Вычислено, %: С 29,7; Н 3,9; Cl 14,6; N 5,8.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской Академии наук

Тбилисский государственный университет им. Д. Кавлашвили

Грузинский технический университет

Поступило 05.06.1992

კარბორანების გალიუმ- და ინდიუმორგანული წარმოებულები

რეზიუმე

მიღებულია წინათ უცნობი კარბორანების გალიუმ- და ინდიუმორგანული წარმოებულები, რომლებშიც მეტალის ატომი შეკავშირებულია კარბორანულ იკოსაედრთან როგორც ნახშირბადის, ასევე ბორის ატომით. კარბორანული ჭვრუტის შეტანა გალიუმ- და ინდიუმორგანულ ნაერთებში ამცირებს მათ მიდრეკილებას დაჟანგვისადმი.

M.AKOBIA, V.BREGADZE, L.GOLUBINSKAYA, G.TSINTSADZE

GALLIUM- AND ORGANOINDIUM DERIVATIVES OF CARBORANES

Summary

The former unknown gallium- and organoindium derivatives of carboranes, in which the atom of metal is linked with carborane icosahedron by carbon or boron atoms, have been synthesized. The introduction of carboranyl groups into gallium- and organoindium compounds decreases their inclination for oxidation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Граймс Р.* Карбораны. М.: Мир, 1974, 264 с.
2. *Bregadze V.I.* Chem. Rev., 1992, 92., 209-223.
3. *Bregadze V.I. Okhlobystin O.Yu.* J. Organomet.Chem., Rev. A, 1969, 4, 345.
4. *Брегадзе В.И.* Диссертация докт. хим. наук. М., 1986, 412 с.
5. *Брегадзе В.И. Усятинский А.Я., Кампель В.Ц., Голубинская Л.М., Годовиков Н.Н.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1985, 1212.
6. *Bregadze V.I.* In: Boron Chemistry; World Scientific; Singapore, 1987, 244.
7. *Bregadze V.I.* Proc. Indian Natl. Sei. Acad., 1989, 55 A, 414.
8. *Grushin V.V. Bregadze V.I., Kalinin V.N.* J. Organomet. Chem. Lib., 1988, 20, 1.
9. *Bregadze V.I., Kampel V.Ts., Usiatinsky A.Ya., Godocikov N.N.* Pure and Appl. Chem., 1991, 63, 835.
10. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, 677.
11. *Брегадзе В.И., Голубинская Л.М., Усятинский А.Я.* Металлоорганическая химия, 1988, I, 517.
12. Metal-based anti-tumor drugs (Ed. by M.F.Gielen). Brussels: Freund Publishing House, 1988.
13. *Schmidbaur H., Findeiss W.* Angew. Chem., 1964, 76, 752.

Н.Н.БАСАРГИН, О.В.МАНДЖГАЛЛАДЗЕ, Ю.Г.РОЗОВСКИЙ, Д.Г.ЧИЧУА

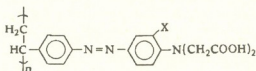
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ (КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ) ЦИРКОНИЯ

Хелатные полимерные сорбенты используются для концентрирования и выделения микроколичеств элементов (п. 10^{-2} - п. 10^{-6} %) [1, 2].

Известны методы выделения (концентрирования) циркония с применением различных сорбентов [3-5], но из-за малой избирательности они мало эффективны.

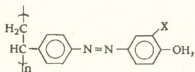
В данной работе обсуждаются результаты исследований трех серий хелатных сорбентов, синтезированных нами целенаправленно для выделения (концентрирования) циркония из растворов различных объектов:

А. Хелатные сорбенты с функционально-аналитической группой (ФАГ) орто-замещенных анилиндиуксусной кислоты:

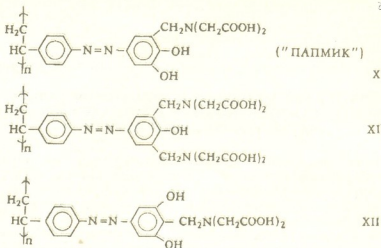


где X - COOH; SO₃H; AsO₃H₂
 № I II III

Б. Хелатные сорбенты с ФАГ орто-замещенных фенола:



где X - OH; COOH; SO₃H; AsO₃H₂; N(CH₂COOH)₂; CH₂N(CH₂COOH)₂
 № IV V VI VII VIII IX



Синтезированные сорбенты представляют собой порошки темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Содержание неорганических примесей в препаратах сорбентов контролировали эмиссионным спектральным методом. Как показали исследования, обнаруженные примеси (на уровне $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-4}$ %) не оказывают влияния на количественную сорбцию и определение циркония в концентратах. Содержание ФАГ в полимерной матрице определяли по результатам элементного анализа или анализом на ключевой гетероатом (табл.1). Дополнительно для идентификации структурной формулы полимерного хелатного сорбента были сняты ИК-спектры на UR-20 в диапазоне частот $400-3800 \text{ см}^{-1}$. Образцы сорбентов приготовлены в виде прессованных таблеток (3 мг сорбента + 500 мг KBr).

Систематическое исследование синтезированных сорбентов (по кислотности среды и степени сорбции циркония, табл.1) дало возможность выбрать оптимальный сорбент (X) для детального аналитического изучения избирательности сорбции, влияния температуры, времени, объема и т.д., и разработки методики количественной сорбции и определения циркония в различных объектах.

Приводим описание синтеза, исследования физико-химических свойств и методику выполнения анализа на содержание циркония в стандартных образцах горных пород и легированных сталях с применением нового полимерного хелатного сорбента (X) -полистирол - азо-пирокатехин-метилен-иминодиуксусной кислоты ("ПАПМИК").

Синтез полимерного хелатного сорбента ПАПМИК

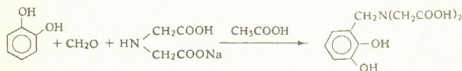
Для введения в структуру полимерной матрицы ФАГ использовали методы полимер-аналогичных превращений [1]: нитрование сополимера стирола с ДВБ, восстановление нитросополимера, диазотирование и азосочетание аминсополимера с азосоставляющей - пирокатехин - метилен - иминодиуксусной кислотой.



Физико-химические свойства новых хелатных сорбентов

№	Название сорбента	Степень вхождения ФАГ	Оптимальн. pH сорбции циркония	Степень сорбции циркония, (R), %
I	Полистирол-азо-анилин-орто-карбоксии-диуксусная кислота	0,34	2 - 2,5	75
II	Полистирол-азо-анилин-орто-арсоно-диуксусная кислота	0,33	2 - 3	90
III	Полистирол-азо-анилин-орто-карбоксии-диуксусная кислота	0,35	1 - 2	87
IV	Полистирол-азо-пирокатехин	0,48	2 - 3	100
V	Полистирол-азо-салициловая кислота	0,42	2 - 3	85
VI	Полистирол-азо-орто-сульфо-фенол	0,24	2 - 3	95
VII	Полистирол-азо-орто-арсоно-фенол	0,32	2 - 2,5	59
VIII	Полистирол-азо-фенол-орто-анилин-диуксусная кислота	0,40	2 - 2,5	84
IX	Полистирол-азо-фенол-орто-метилени-имино-диуксусная кислота	0,35	1 - 3	100
X	Полистирол-азо-пирокатехин-метилени-имино-диуксусная кислота ("ПАПМИК")	0,40	0,5 M HCl - pH 1	100
XI	Полистирол-азо-фенол-2,6-бис-метилени-имино-диуксусная кислота	0,36	2 - 3	93
XII	Полистирол-азо-2,6-диокси-бензил-имино-диуксусная кислота	0,28	2 - 3	82

1. Синтез полупродукта - пирокатехин-метилени-иминодиуксусной кислоты



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой и помещенную в баню с терморегулятором, загружают 200 мл ледяной уксусной кислоты и 22 г (0,2 моль) пирокатехина. К полученному раствору приливают при перемешивании нейтрализованный водный раствор иминодиуксусной кислоты, состоящий из 26,6 г (0,2 моль) иминодиуксусной кислоты, 26 мл воды и 30 %-ного раствора едкого натра в количестве, необходимом для нейтрализации кислоты до pH 7-8. Затем содержимое колбы охлаждают до температуры 5-10° и при этой температуре за 15-20 минут прибавляют по каплям 16,2 г (0,2 моль) 37 %-



ного раствора формальдегида, после чего реакционную массу выдерживают до 50°, перемешивают при этой температуре 4 ч, охлаждают и при сильном перемешивании выливают по каплям в стакан, содержащий 2,8 л ацетона. Выпавший осадок через 1-1,5 ч отфильтровывают, промывают 100 мл ацетона и сушат в вакуум-экссикаторе. Выход препарата - пирокатехин-метилен-иминодиуксусной кислоты равен 52,4 г.

2. Диазотирование аминсополимера стирола с ДВБ

Для диазотирования 60 г (0,4 моль) хлористоводородной соли аминсополимера стирола с ДВБ растирают в агатовой ступке и смешивают с 500 мл воды и 80 мл (0,8 моль) конц. HCl. Смесь охлаждают и при температуре 0-5° диазотируют раствором 28 г (0,4 моль) NaNO₂ в 100 мл воды в течение 2 ч. Контроль за реакцией диазотирования проводят с применением йодкрахмальной бумаги до возникновения отчетливой синей окраски. Осадок диазотированного сополимера отфильтровывают, промывают водой и используют в реакции азосочетания с пирокатехин-метилен-иминодиуксусной кислотой.

3. Азосочетание диазотированного аминсополимера стирола с ДВБ

Растворяют 52,4 г пирокатехин-метилен-иминодиуксусной кислоты в 500 мл воды и нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH до pH 7-8. Далее при перемешивании и охлаждении до 0-5° к раствору азосоставляющей прибавляют в течение 1 ч осадок диазония и одновременно раствор 20 г Na₂CO₃ в 100 мл воды, поддерживая pH = 7-8. Азосочетание проводят при 0-5° в течение 6 ч и далее при комнатной температуре в течение 12 ч. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре № 4, многократно промывают на фильтре водой, 2 М HCl и снова водой до нейтральной среды, далее промывают ацетоном до исчезновения окраски фильтрата. Препарат сорбента высушивают на воздухе. Выход полимерного хелатного сорбента "ПАПМИК" (X) равен 66-68 г.

Идентификация функциональных групп синтезированного полимерного хелатного сорбента ПАПМИК доказана проведенным ИК-спектральным анализом.

Полоса поглощения 720 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями -CH-CH₂- группы, валентные колебания которой появляются в полосах поглощения 2870-2940 см⁻¹. Полосы поглощения 840 и 900 см⁻¹ обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями связи C-H ароматических ядер, чьи валентные колебания в области 3030-3060 см⁻¹ перекрыты широкой полосой поглощения гидроксигруппы пирокатехина. Полосы поглощения 1180 и 1350 см⁻¹ обусловлены взаимодействием между деформационными колебаниями O-H пирокатехина и валентными колебаниями C-O. Полосы поглощения 1460, 1530, 1630 см⁻¹ обусловлены скелетными колебаниями C-C связи ароматических ядер. Полоса поглощения группы -N=N- находится в области 1630-1575 см⁻¹. Отчетливо проявляется полоса поглощения при 1730 см⁻¹, которая обусловлена колебаниями карбонильной группы =C=O. Полоса поглощения группы -C-O-N находится при 1360 см⁻¹.



Аналогично были получены и идентифицированы другие полимерные хелатные сорбенты I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, XI, XII, представленные в табл. 1.

Физико-химические свойства сорбента ПАПМИК

Зависимость степени сорбции циркония от кислотности среды представлена в табл. 1. Количественная сорбция циркония ($R = 100\%$) наблюдается в интервале кислотности $0,5 \text{ M HCl} - \text{pH I}$. Процесс осуществляются в статических условиях при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 300 об/мин в течение 2 ч при комнатной температуре, а при нагревании растворов до $50-60^\circ$ - в течение 1 ч из объема $50-700 \text{ мл}$.

Сорбционная емкость полимерного хелатного сорбента ПАПМИК по цирконию составляет $5 \text{ мг Zr / г сорбента}$.

Установлено, что количественному выделению (концентрированию) циркония не мешают: 10^4 -кратные массовые количества K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Sr^{2+} ; 10^3 -кратные - Al^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ce^{4+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , гидроксилamina, тиомочевина, унитиола, аскорбиновой кислоты; 10^2 -кратные - Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , гидразина; 50 -кратные V^{4+} , Cr^{3+} ; 10 -кратные Mo^{6+} , Be^{2+} , Hg^{2+} , H_2PO_4^- ; не мешают также 400 мг буры с содой (1:2), применяющиеся в качестве плавня для разложения труднорастворимых объектов. Мешают: цитраты, тартраты, ЭДТА, F^- , Cr^{6+} . Количественная сорбция ($R = 100\%$) циркония также наблюдается в азотной и серной кислоте в интервале кислотности $0,5 \text{ M HNO}_3 - \text{pH 2}$, $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 - \text{pH 2}$.

Был изучен процесс десорбции циркония из концентрата в зависимости от концентрации хлористоводородной кислоты. Установлено, что полная десорбция циркония с сорбента достигается 30 мл 8 M HCl в течение 20 мин . Это открывает возможность многократного использования регенерированного сорбента для концентрирования.

На основе проведенных исследований разработана методика выделения циркония с применением полимерного хелатного сорбента ПАПМИК в минеральных объектах и легированных сталях.

Методика выполнения анализа

Разложение минеральных образцов. К навеске $0,2 - 0,5 \text{ г}$ в платиновой чашке прибавляют смесь кислот (1 мл конц. HNO_3 , 2 мл конц. HClO_4 и $25-30 \text{ мл}$ конц. HF). Выдерживают при комнатной температуре 30 мин , далее выпаривают на плитке с закрытой спиралью до появления густых белых паров. Еще один раз повторяют эту операцию и выпаривают до сухих солей. Затем охлаждают, добавляют 4 мл 6 M HCl , выдерживают при комнатной температуре $15-20 \text{ мин}$ и выпаривают досуха. К охлажденной пробе приливают $10-15 \text{ мл}$ $0,5 \text{ M HCl}$ и нагревают до растворения осадка. Далее количественно раствор переносят с помощью $0,5 \text{ M HCl}$ в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки той же кислотой.

Разложение легированных сталей. К навеске образца стали $0,2 - 0,5 \text{ г}$ в стеклянном стакане прибавляют 100 мл 6 M HCl и подогревают на плитке с закрытой спиралью до видимого растворения образца. Затем раствор фильтруют через фильтр "синяя лента", собирают фильтрат в

мерную колбу емкостью 200 мл, смывают фильтр 2-3 раза 6 М HCl малыми порциями в ту же колбу. Оставшийся осадок вместе с фильтром помещают в платиновый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 500-600°. Зольный остаток сплавляют с бурой и содой (100 мг буры: 200 мг соды) на газовой горелке с воздушным дутьем. Далее добавляют 6-7 мл 6 М HCl и подогревают на плитке с закрытой спиралью до растворения плавня. Раствор из тигля сливают в ту же мерную колбу и доводят до метки 6 М HCl.

Сорбция циркония на хелатном сорбенте. Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 10-50 мг циркония, помещают в стакан вместимостью 500 мл, раствор доводят до объема 300 мл 0,5 М HCl и дистиллированной водой, при этом поддерживая кислотность 0,5 М HCl. Прибавляют 100 мг сорбента ПАПМИК и перемешивают не менее 2 ч на магнитной мешалке со скоростью 300 об/мин при комнатной температуре. Затем сорбент отфильтровывают на "синей ленте", 2-3 раза промывают на фильтре 1%-ным раствором HCl, затем трижды - дистиллированной водой. Фильтр с сорбентом высушивают, а затем озоляют в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 500-600°. Зольный остаток сплавляют с бурой и содой (100 мг буры: 200 мг соды) на газовой горелке с воздушным дутьем. Далее добавляют 7-7,5 мл 1 М HCl и подогревают тигель на плитке с закрытой спиралью до растворения плава.

Спектрофотометрическое определение циркония в концентратах. Конечное определение циркония в концентратах проводили фотометрическим методом с применением органического реагента ВПАС [6].

Таблица 2

Результаты определения циркония в стандартных образцах горных пород и легированных сталях с применением полимерного сорбента ПАПМИК (n = 10, P = 0,95)

Объект	Содержание циркония по паспорту, %	Найдено циркония предлагаемым методом, %	Sr
Горные породы:			
СО Трапш СТ-2	0,0125 ± 0,0013	0,0127 ± 0,0012	0,015
СО СГД-2	0,0219 ± 0,0016	0,0221 ± 0,0014	0,011
СО МЦ-1	0,085 ± 0,007	0,086 ± 0,004	0,006
Легированные стали:			
СО С-11 ^а	0,0310 ± 0,0021	0,0328 ± 0,0023	0,097
СО С-11 ^б	0,070 ± 0,0024	0,0710 ± 0,0022	0,046
СО УНЛ-13	0,075 ± 0,0022	0,074 ± 0,002	0,034

Подготовленный описанным выше способом раствор из платинового тигля количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл 0,1%-ного водного раствора реагента ВПАС, доводят до метки 1 М HCl, перемешивают и измеряют оптическую плотность



раствора на спектрофотометре "SPEKOL-221" при 520 нм в кювете против раствора холостого опыта, проведенного через весь ход анализа.

Как показали проведенные исследования, новый полимерный хелатный сорбент ПАПМИК количественно извлекает цирконий из растворов 0,5 М HCl - pH 1 (R = 100%). С помощью нового сорбента была решена задача избирательного выделения (концентрирования) и отделения циркония от сопутствующих элементов в стандартных образцах горных пород и легированных сталей (табл.2).

Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили

ИГЕМ РАН

Поступило 28.12.1991

ნ.ბასარგინი, ო.მანჯგალაძე, ი.როსოვსკი, დ.ჩიჩუა

სინთეზი, კვლევა და გამოყენება ახალი პოლიმერული ხელატური სორბენტების ცირკონიუმის გამოყოფისათვის (კონცენტრირებისათვის)

რეზიუმე

ჩატარებულია კვლევების სერია თორმეტი ახალი სინთეზირებული პოლიმერული ხელატური სორბენტისა, რომლებიც შექმნილია დივინილბენზოლიანი და სხვადასხვა აზოშედგენილობის სტიროლის სოპოლიმერის საფუძველზე ხსნარებიდან ცირკონიუმის კონცენტრირებისათვის.

შემთავაზებულია ოპტიმალური სორბენტი პოლისტიროლ-აზო-პიროკატეჰინ-მეთილენიმიინოდი მმარმეავა (ПАПМИК). ცირკონიუმის რაოდენობრივი და სელექტური გამოწვევლა მიმდინარეობს 0,5 М HCl - pH 1 მყავიანობის ზღვრებში 2 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე.

დამუშავებულია მინერალებისა და ლეგილირებული ფოლადის სტანდარტულ ნიმუშებში ცირკონიუმის მიკრორაოდენობის ($n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-4}$ %) კონცენტრირების ახალი ეფექტური მეთოდი. მოცემულია სორბენტის სინთეზის აღწერა, რათა შესაძლებელი იყოს მისი პრაქტიკული გამოყენება.

N.BASARGIN, O.MANJGALADZE, YU.ROSOVSKY, D.CHICHUA

THE SYNTHESIS, INVESTIGATION AND APPLICATION OF NEW CHELATE SORBENTS FOR EXTRACTING (CONCENTRATING) ZIRCONIUM

Summary

A series of 12 new synthesized polymeric chelate sorbents on the basis of styrene copolymer with divinylbenzene and various azo-components for concentrating (extracting) from zirconium solutions has been investigated.

The optimum sorbent, polystyrene-azo-pirocatechin-methylene-iminodiacetic acid, is offered. Quantitative and selective extraction of zirconium takes place in the acidity range 0.5 M HCl - pH 1 during 2 hours at the room temperature.

A new, rapid and effecient method for concentrating of Zr ($n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-4}$ %) microquantities in mineral samples has been developed. The description of sorbent synthesis process for practical use is presented.

1. *Басаргин Н.Н.* В кн: Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М., Наука, 1986, 105-154.
2. *Басаргин Н.Н.* В кн: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М., Наука, 1980, 82-116.
3. *Лоскутова И.М.* ЖАХ, 1975, 39, 3, 471-475.
4. *Калинина Т.Н., Тютин Н.А.,* ЖАХ 1975, 48, 3, 599-601.
5. *Лебедева Г.Г., Брикина Г.Д., Агапова Г.Д.* В сб. физико-химические методы анализа редкометального сырья. М., ИМГРЭ, 1989, 81-86.
6. *Басаргин Н.Н., Давыдова Р.Т.* ЖАХ, 1974, 29, 2, 275-278.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.02:66.095.3

Р.Д.КАЦАРАВА, Д.П.ХАРАДЗЕ, Т.М.КАРТВЕЛИШВИЛИ, Т.Н.ОМИАДЗЕ,
Н.М.АРАБУЛИ, В.Д.Ж.БЕРИДЗЕСИНТЕЗ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
СОЛЕЙ ДИАМИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ДИЭФИРАМИ

Ранее нами было показано, что активированные эфиры различных классов проявляют высокую стабильность по отношению к третичному амину, в частности, к триэтиламину (ТЭА) [1]. Это выгодно отличает их от соответствующих хлорпроизводных (алифатических дихлорангидридов, бисхлорформатов), энергично вступающих с ТЭА в побочные взаимодействия, ведущие к обрыву цепей и разноразности [2, 3].

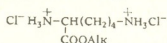
Высокая стабильность активированных диэфиров по отношению к третичным аминам открывает интересную возможность использования солей алифатических диаминов в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде органических растворителей.

Соли диаминов, как мономеры, имеют ряд преимуществ перед соответствующими основаниями. Они являются твердыми кристаллическими соединениями, легко очищаемыми перекристаллизацией (из воды, спиртов и т.д.). В отличие от свободных диаминов, их соли стабильны к окислению, не взаимодействуют с атмосферной двуокисью углерода. Пониженная нуклеофильная реакционная способность протонированных аминогрупп в солях диаминов, позволяет вводить в их молекулы дополнительные функциональные группы (сложноэфирные, как это имеет место при использовании солей эфиров природных диаминокислот, например, L-лизина).

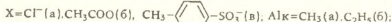
Изложенное выше побудило нас исследовать возможность синтеза гетероцепных полимеров методом активированной поликонденсации [4], используя в качестве мономеров соли диаминов - дихлоргидрат (1), диацетат (2) и п-толуолсульфонат гексаметилендиамина (ГМДА), а также дихлоргидраты метилового и этилового эфиров L-лизина (2)



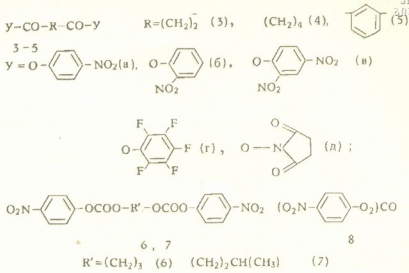
1



2

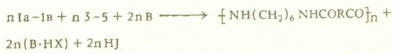


В качестве электрофильных мономеров использовали активированные диэфиры дикарбоновых кислот (янтарной, адипиновой, изофталевой) (3-5), бис-п-нитрофенилкарбонаты диолов (6,7) и бис-п-нитрофенилкарбонат (8):

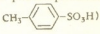


Соли 1a и 1б (продажные продукты) очищали перекристаллизацией из этанола, и их константы соответствовали литературным [5]. Соль 1в получали взаимодействием ГМДА (1 мол.) с моногидратом п-толуол-сульфокислоты (2,1 мол.) в этаноле и перекристаллизовывали из этанола, т.пл. 182-184°C. Диэфиры 3-8 получали и очищали как ранее [6-8]. Процессы синтеза, выделения и очистки полимеров описаны в этих же сообщениях; разница заключается лишь в том, что к смеси соли и диэфира в подходящем растворителе добавляли третичный амин и таким образом запускали процесс поликонденсации.

Синтез полиамидов протекает по следующей общей схеме:



В - третичное основание. Возможность получения полиамидов по данной схеме изучали на примере взаимодействия солей гексаметилендиамина 1a-1в с активированными диэфирами 3-5.

Поликонденсацию проводили в среде органических растворителей, используя в качестве акцептора кислот (HCl, CH₃COOH, ) разнообразные основания. Условия реакции и полученные результаты приведены в табл. 1.

Как следует из данных, лучшие результаты (по значениям η_{сп} полиамидов) получаются в инертных органических растворителях, чем в среде полярных гексаметилфосфортриамида (ГМФА) и N-метирилолдона (N-МП), несмотря на гетерогенное течение процесса в среде первых. При использовании свободного ГМДА наблюдается обратная картина [9]. Это



можно связать с относительной основностью первичных и третичных аминов в различных средах: в инертных органических растворителях третичные амины основнее (или сопоставимы с первичными [10]), в то время как в ГМФА, напротив, существенно основнее первичные амины, например, разница в основностях ТЭА и этиламина в ГМФА составляет более 5 ед. рК_a [11]. По этой причине в среде инертных растворителей, по-видимому обеспечивается более эффективное депротонирование аминогрупп.

Таблица 1

Синтез полиамидов поликонденсацией солей ГМДА 1а-1б с активированными диэфирами 3-5а

№№	Соль диамина	Диэфир	Реакционная среда	Концентрация каждого мономера	В ⁰ (в молях на 1 моль соли)	Выход полимера	η ₂₅ , пр дЛ/г
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1а	4а	ГМФА	0,3	Без	в)	в)
2	1а	4а	ГМФА	0,3	ТЭА (3)	98	0,85
3	1а	4а	N-МП	0,3	ТЭА (3)	98	0,82
4	1а	4а	CH ₃ CN	0,3	ТЭА (3)	99	1,07
5	1а	4а	CH ₃ CN	0,15	ТЭА (3)	99	1,12
6	1б	4а	CH ₃ CN	0,3	ТЭА (3)	98	1,04
7	1в	4а	N-МП	0,3	ТЭА (3)	99	0,21
8	1в	4а	CH ₃ CN	0,3	ТЭА (3)	99	0,20
9	1а	5а	ГМФА	0,6	Без	в)	в)
10	1а	5а	ГМФА	0,6	ТЭА (2)	93	0,72
11	1а	5а	ГМФА	0,6	ТЭА (3)	94	0,80
12	1а	5а	ГМФА	0,6	ТЭА (4)	95	0,82
13	1а	5а	CHCl ₃	0,6	ТЭА (3)	95	0,94
14	1а	5а	CH ₃ CN	0,6	ТЭА (3)	95	0,96
15	1а	5а	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,6	ТЭА (3)	96	1,04
16	1а	5а	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,6	C ₅ H ₅ N (3)	в)	в)
17	1а	5а	ГМФА	0,6	C ₅ H ₅ N (3)	в)	в)
18	1а	5а	ГМФА	0,6	N-ММ ^Г (3)	96	0,78
19	1а	5а	ГМФА	0,6	ТМЭД ^Δ (1,5)	96	0,81
20	1б	5а	ГМФА	0,6	ТЭА (2)	94	0,70
21	1а	5б	ГМФА	0,6	ТЭА (2)	89	0,43
22	1а	5в	ГМФА	0,6	ТЭА (2)	89	0,45
23	1в	5г	N-МП	0,6	ТЭА (6)	99	0,41
24	1в	5г	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,6	ТЭА (6)	99	0,30

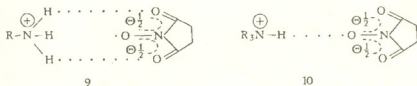
- а) Соотношение мономеров эквимольное, t = 30°, продолжительность поликонденсации 24 ч. Поликонденсация диэфиров 5с 1-3 в ГМФА и N-МП протекает гомогенно, в остальных случаях - гетерогенно.
 б) Объем акцептора учитывался, в) Полиамид не образуется, г) N-метилморфолин, д) N, N, N', N' - тетраметилэтилендиамин.

η_{пр} определена при концентрации 0,5 г/дл для алкилароматических полиамидов в ГМФА, для алифатических полиамидов в смеси тетрагидроэтан: фенол (3 : 1).



О важной роли основности третичного амина свидетельствует факт, что высокомолекулярные полиамиды образуются лишь в использовании третичных алкаламинов и пиридин в этих реакциях не эффективен.

Интересно отметить, что ТЭА эффективен при использовании солей ГМДА, в то время как в случае комплекса ГМДА с N-оксисуцинимидом не оказывает влияния на ход процесса поликонденсации [12,13],



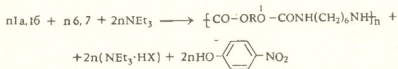
что можно связать с значительно большей стабильностью комплекса 9 по сравнению с 10, обусловленной тремя внутримолекулярными водородными связями, в результате чего перенос протона с комплексов типа 9 на третичный амин затруднен. В то же время, разделение зарядов в комплексах типа 9 по-видимому не полное и они способны реагировать с высокорекреакционноспособными диэфирами (например, адипинатами [12,13]), приводя к синтезу высокомолекулярных полиамидов (даже в отсутствие акцептора протона), в отличие от солей, которые в аналогичных условиях без введения ТЭА полимера не образуют (табл. 1, пример I).

Касательно природы самих солей было установлено, что при использовании 1а и 1б получают высокомолекулярные полиамиды с близкими значениями $\eta_{пр}$. Это, помимо легкости очистки и стабильности указанных солей, свидетельствует о том, что в случае ацетата 1б возможная побочная реакция переацилирования, приводящая к образованию моноэфира (и, соответственно, к обрыву цепей)



сильно подавлена основной реакцией. В отличие от солей 1а и 1б на основе соли 1в получают полиамиды со значительно низкими значениями $\eta_{пр}$, что может быть связано с трудностью ее очистки (соль сильно гигроскопична).

Синтез полиуретанов, протекающий по схеме:



также проводили в среде органических растворителей в присутствии ТЭА в качестве акцептора кислоты (табл. 2). Образование полиуретанов протекает путем непосредственного аминолита активированной алкилароматической карбонатной связи, без генерации изоцианата 7, и



в этом плане мало отличается от вышеприведенных полиамидирования. И в данном случае полимеры с более вязкими характеристиками были получены в среде органических растворителей (табл. 2).

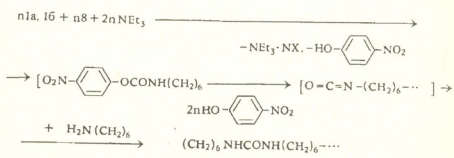
Таблица 2

Синтез полиуретанов и полимочевин поликонденсацией солей 1а и 1б с активированными бискарбонатами диолов 6 и 7 и бис-п-нитрофенилкарбонатом 8^{а)}

№№	Соль диамина	Карбонат	Реакционная среда	Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход полимера, %	η^{25} пр, дЛ/г (м-крезол)
ПОЛИУРЕТАНЫ							
1	1а	6	DMF ^{б)}	100	2,5	73	0,45
2	1б	6	DMF ^{б)}	100	2,5	72	0,40
3	1а	7	DMF ^{б)}	30	22	75	0,50
4	1б	7	DMF ^{б)}	30	22	76	0,54
5	1а	7	CH ₃ CN	30	24	80	0,72
6	1б	7	CH ₃ CN	30	24	82	0,70
7	1а	7	Диоксан	30	24	82	0,84
8	1б	7	Диоксан	30	24	85	0,86
ПОЛИМОЧЕВИНА							
1	1а	8	DMF ^{б)} + 15% LiCl	90	6	90	0,50
2	1б	8	DMF ^{б)} + 15% LiCl	90	6	88	0,48

а) Концентрация каждого мономера 0,6 моль/л, акцептор ТЭА (2,2 моля на 1 моль соли); б) N,N-диметилформамид; в) N,N-диметилацетамид.

Синтез полимочевины протекает по более сложной схеме, с промежуточным образованием изоцианта,



что, однако, не препятствует синтезу полимочевины с неплохим значением приведенной вязкости (табл. 2).

Таким образом, полученные результаты показывают, что соли диаминов успешно могут быть использованы в качестве мономеров в активированной поликонденсации. По вязкости полученные полимеры несколько уступают синтезированным через свободный ГМДА, однако, они достаточно высокомолекулярны для получения на их основе изделий-пленок, волокон и т.д.

Синтез функциональных полимеров на основе 2. Разработанные методы поликонденсации были распространены на гидрохлориды алкиловых эфиров L-лизина. Среди них наиболее подходящим оказался метиловый эфир 3а, который поддается очистке до соответствующей кондиции и на его основе удалось получить высокомолекулярные, оптически активные гетероцепные полимеры (табл. 3). На основе трудноочищаемого этилового эфира 3б были синтезированы лишь низкомолекулярные полимеры с $\eta_{пр} \leq 0,2 \Delta \nu / \text{г}$.

Таблица 3

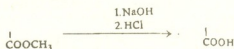
Синтез гетероцепных полимеров поликонденсацией соли 2а с активированными диэфирами 3,4,6-8а

№№	Диэфир	Реакционная среда	Температура, °С	Продолжительность, ч	ТЭА (в молях на моль соли)	Выход, %	η^{25} , пр $\Delta \nu / \text{г}$	$[\alpha]_D^{25}$, ДМСО С = 0,2 г/дл
ПОЛИАМИДЫ								
1	3а	CH ₃ CN	30	24	2,2	73	0,42 ^{б)}	—
2	4а	Диоксан	30	24	2,2	68	0,21	—
3	4а	ГМФА	30	24	2,2	85	0,73	-17
4	4а	ДМА	30	24	2,2	81	0,60	—
5	4а	CH ₃ CN	30	24	2,2	82	1,10	—
6	4а	C ₂ H ₄ Cl ₂	30	24	2,2	85	1,50	—
7	4г	CH ₃ CN	30	24	2,2	96	0,95	-17
ПОЛИУРЕТАНЫ								
1	6	CH ₃ CN	65	7	4,0	90	0,62 ^{б)}	-14
2	7	CH ₃ CN	65	7	4,0	84	0,78 ^{б)}	—
ПОЛИМОЧЕВИНА								
1	8	ДМА	25	10	4,0	65	0,41 ^{б)}	—
2	8	CH ₃ CN	25	10	4,0	77	0,34 ^{б)}	—

а) Концентрация по каждому мономеру 0,6 моль/л, акцептор - ТЭА;

б) В смеси тетрагидроэтан: фенол (3:1); ? В ДМФ.

Полимеры на основе лизина могут быть переведены в соответствующие поликислоты [6],



вступающие в дальнейшие полимераналогичные превращения [6] и представляющие практический интерес в качестве биосовместимых, биodeградируемых полимеров медико-биологического назначения. Их синтез осуществляют, обычно используя в качестве мономера N^α,N^ε-бистриметилсилильное производное эфира лизина [6,8]. Использование гидрохлорида 2а, являющегося промежуточным продуктом при получении силилированного мономера [6], значительно упрощает синтез лизинсодержащих функциональных полимеров.

რ.კაცარავა, დ.ხარაძე, თ.ქართველიშვილი, თ.ომიადე, ნ.არაბული, ვ.ბერიძე

**პტიმეროჟანავური პოლიმერების სინთეზი დიამინების მარილების
შრთიერთქმედებით აქტივირებულ ეთერებთან**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია დიამინების მარილების ურთიერთქმედება სხვადასხვა აქტივირებულ ეთერებთან როგორც სუსტი ფუძე თვისებების, ასევე ინერტულ ორგანულ გამხსნელებში ტრიეთილამინის, როგორც მკავას აქცეპტორის, თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ყველაზე მაღალმოლეკულური პოლიმერები მიიღება ინერტული, ორგანული გამხსნელების არეში, რაც შესაძლებელია გამოწვეულია ტრიეთილამინით, პირველადი ამინო ჯგუფების ეფექტური დეპროტონირებით აღნიშნულ არეში. შემუშავებული პროცესების შედეგად მიღებულია მაღალმოლეკულური, ფირებისა და ბოქვების წარმოქმნის უნარის მქონე პოლიამიდები, პოლიურეთანები, პოლიმარდოვანები, მათ შორის ფუნქციონალური პოლიმერები L-ლიზინის საფუძველზე.

R.KATSARAVA, D.KHARADZE, T.KARTVELISHVILI, T.OMIADZE, N.ARABULI,
V.BERIDZE

**THE SYNTHESIS OF HETEROCHAIN POLYMERS BY INTERACTIONS OF
SALTS OF DIAMINES WITH ACTIVE DIESTERS**

S u m m a r y

The polycondensation of salts of diamines with various active diesters in the media of aprotic organic solvents, both weak basic and inert nature in the presence of triethylamine as acid acceptor has been studied. It is shown, that the most high molecular polymers are obtained in inert organic solvents, that can be explained by more efficient deprotonation of primary amino groups by triethylamine. High-molecular-weight, film and fiber forming polyamides, polyurethanes and polyureas including functional ones based on L-lysine were obtained as a result of the developed processes.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Кацарова Р.Д., Харадзе Д.П.* Журн. общ. хим., 1991, 51, 11, 2413.
2. *Морган П.У.* Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, 448 с.
3. *Коршак В.В.* Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977, 302с.
4. *Кацарова Р.Д.* ВМС, 1989, А 31, 1555.
5. Словарь органических соединений, М.: ИЛ., 1949, 2, 177.
6. *Katsarava R.D., Kharadze D.P., Japaridze N.Sh., Avalishvili L.M., Omiadze T.N., Zaalishvili M.M.*, Makromol. Chem., 1985, В. 186, 5, 939.
7. *Кацарова Р.Д., Картвелишвили Т.М., Харадзе Д.П., Заалишвили М.М., Пацурия М.М.* ВМС, 1987, А 29, 2069.
8. *Кацарова Р.Д., Картвелишвили Т.М., Давидович Ю.А., Заалишвили М.М., Рогожин С.В.* Докл. АН СССР, 1982, 266, 2, 363.
9. *Katsarava R.D., Kharadze D.P., Avalishvili L.M.*, Makromol. Chem., 1986, В. 187, 7, 2053.



364935920

30220190935

10. *Pearson R.G., Vogelsong D.C.* J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 5, 1038.
11. *Madic C., Tremillon B.* Bull. Soc. Chim. France, 1968, 4, 1634.
12. *Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М., Заалишвили М.М.* ВМС, 1984, А 26, 1489.
13. *Кацарава Р.Д., Харадзе Д.П., Авалишвили Л.М., Заалишвили М.М.* ВМС, 1984, А 26, 1537.



ნ. ლაპიშვილი, ლ. ასათიანი, მ. კაპაშვილი, თ. გულაიშვილი, ნ. ბრძოლიძე

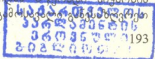
პერფორატილი (მეთ) აკრილატებისა და დიმეთილვინილეთილილკარბინოლის ბაზაზე თანაპოლიმერების სინთეზი და თვისებების კვლევა

2003

ლიტერატურაში საკმაოდ ხშირად გვხვდება სხვადასხვა თვისებების მატარებელი ოპტიკური წებოს კომპოზიციები, მაგრამ კომპოზიციები, რომელთაც ტემპერატურის ფართო დიაპაზონში ფიზიკურ-მექანიკური და საექსპლოატაციო თვისებათა კომპლექსი და ამ თვისებების ექსტრემალურ პირობებში შენარჩუნების უნარი ექნებათ, პრაქტიკაში ნაკლებად არის დანერგილი. მათი გამოყენება ხშირ შემთხვევაში შეზღუდულია საწყისი ნედლეულის სიძვირისა და ნაკლებხელმისაწვდომობის გამო. ამ მხრივ საინტერესოა წებოს კომპოზიციები დიმეთილვინილეთილილკარბინოლის [DMVEK(M₁)] ბაზაზე [1]. მოუხედავად მთელი რიგი დადებითი თვისებებისა, აღნიშნულ წებოს აქვს დაბალი თერმო, სითბო და ტენის მიმართ მდგრადობა. ამ ნაკლოვანებების აღმოფხვრა გარკვეულწილად შესაძლებელია პოლიდიმეთილვინილეთილილკარბინოლის ქიმიური მოდიფიკაციით მის მაკროფაქტში ოპტიკურად შეთავსებადი სხვადასხვა ელემენტორგანული ფრაგმენტების შეყვანის გზით [2,3].

ჩვენს მიერ შესწავლილია დიმეთილვინილეთილილკარბინოლის თანაპოლიმერიზაცია პერფორატილი(მეთ)აკრილატებთან [3]. პერფორატილი(მეთ)-აკრილატიდან შევარჩიეთ 1,1,3-ტრიჰიდროტეტრაფტორპროპილაკრილატი -4FA, 1,1,3-ტრიჰიდროტეტრაფტორპროპილმეთაკრილატი-4FMA და 1,1,5-ტრიჰიდროქტეტრაფტორამილმეთაკრილატი - 8FMA(M₄), რომლებიც მიღებული იყო ჩვენს მიერ შესაბამისი (მეთ)აკრილის მკვებების ქლორანჰიდრიდების ურთიერთქმედებით ფტორშემცველ სპირტებთან [4]. მონომერები გავასუფთავეთ ორჯერადი გამოხდით შემცირებული წნევის ქვეშ, რომელთა სისუფთავის კონტროლი მოვახდინეთ გაზურთხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ძირითადი პროდუქტის შემცველობა გაზურთხევადი ქრომატოგრაფიის მონაცემებით შეადგენდა 99,60%-ს.

თანაპოლიმერიზაცია ჩავატარეთ შეღობილ ამპულაში, როგორც მასაში, ისე სხვადასხვა გამხსნელში რადიკალური პოლიმერაზაციის ინიციატორების აზობის(იზობუტირონიტრილის) (AIBN), ბენზოილის პეროქსიდის (BP) და დიცილოპქსილპეროქსიდიკარბონატის (DCHPD) თანდასწრებით მონომერების მასის 0,25-1,0% რაოდენობით, მათი არასრული კონვერსიის (10-30%) პირობებში, 20±120 წუთის განმავლობაში, 70° ტემპერატურაზე. მონომერების კონვერსია განვსაზღვრეთ გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის და გრავიმეტრული მეთოდების გამოყენებით. მიღებული თანაპოლიმერების გასუფთავება რეაქციაში შეუსვლელი მონომერებისაგან მოვახდინეთ აცეტონის 2-3% ხსნარში ნაჯერადი სიძვარის ჰექსანით 2-ჯერადი გადალექვით. რეაქციის პროდუქტის გამოსაწმენად გამოვიყენეთ





გრაფიკურულად, რეაქციის შედეგად მიიღება მყარი გამჭვირვალე პროდუქტი, რომელიც იხსნება აცეტონში, N-დიმეთილფორმამიდში, დიოქსანში და სხვ. არ იხსნება წყალში, პექსანსა და პეტროლიუმის ეთერში.

შესწავლილია ფტორ(მეთ)აკრილატების რეაქტიაუნარიანობის დამოკიდებულება მათ აგებულებაზე, აგრეთვე, მონომერების აგებულების და გამხსნელის ბუნების გავლენა წარმოქმნილი თანაპოლიმერების შედგენილობაზე, გამოსავალზე, სიბლანტესა და მთელ რიგ თვისებებზე (ოპტიკური გამჭვირვალება, თერმობუნებითი მდგრადობა და თერმომექანიკური თვისებები).

თანაპოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზის, ინფრაწითელი, ულტრაიისფერი და პმრ სპექტრების საფუძველზე. თანაპოლიმერების IR სპექტრებში არ არის $>C=C<$ ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1600-1650 სმ⁻¹). სპექტრებში შეინიშნება შთანთქმის ზოლები

1720-1750 სმ⁻¹ $>C=O$ 1070 სმ⁻¹, 1250 სმ⁻¹ $>CF_2$, 2900 სმ⁻¹ $-CH$ და 3400-3500 სმ⁻¹ (-OH), რაც დამახასიათებელია ფტორ(მეთ)აკრილატებისა და დიმეთილვინილეთინილკარბინოლის შესაბამისი ელემენტარული რგოლებისათვის. ულტრაიისფერი

სპექტრებში $\lambda_{max}=236$ ნმ ადასტურებს ჯაქვში $-C(=O)O-$ ჯგუფების არსებობას. პმრ სპექტრებში შეინიშნება სიგნალები ქიმიური ძვრებით 4,0δ(OCH₃), 5,0-6,2δ(CHF₂, CH₂F₂) [5].

გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ თანაპოლიმერების ხვედრითი სიბლანტე (η_{sp}), გამოსავალი და მაკროჯაქვის შედგენილობა ძირითადად დამოკიდებულია ფტორაკრილატებში ფტორის ატომების შემცველი ჯაქვის სიგრძეზე, მონომერების თანაფარდობაზე მათ საწყის ნარევეში და რეაქციის გამხსნელში ჩატარების დროს, გამხსნელის ბუნებაზე (ცხრილები 1-3).

ცხრილი 1

ფტორ(მეთ)აკრილატების აგებულების გავლენა მასაში თანაპოლიმერის გამოსავალზე, ხვედრითი სიბლანტესა და მაკრომოლეკულური ჯაქვის შედგენილობაზე ($t_{\text{ფაქ}}=70^{\circ}C$, $\tau_{\text{ფაქ}}=15$ წთ, ინიციატორი AIBN - 1,0 მას.%)

მონომერების თანაფარდ. საწყ.ნარევეში, მოლ. %		თანაპოლიმერის შედგენილობა, მოლ. %		თანაპოლიმერის გამოსავალი, მას. %	თანაპოლიმერის ხე. სიბლანტე, η_{sp}
n_1 FMA	DMVEK	n_1 FMA	DMVEK		
45,50 (4FMA)	54,50	56,70 (4FMA)	43,30	5,2	0,18
46,43 (8FMA)	53,57	67,60 (8FMA)	32,40	3,8	0,15

გამხსნელის ბუნების გავლენა თანაპოლიმერის გამოსავალზე, ხვედრით სიბლანტესა და მაკრომოლეკულური ჭაჭკის შედგენილობაზე ($t_{\text{გაქ}}=70^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{გაქ}}=120$ წთ, AIBN - 0,25 მას.%)

მონომერების თანაფარდობა საწყის ნარევეში, მას. %		გამ- ხსნელი (1:1)	თანაპო- ლიმერის ხვედრითი სიბლანტი,	თანაპო- ლიმერის გამოსა- ვალი,	F-ის შემცვე- ლობა თანაპო- ლიმერის მაკრო- ჭაჭკეში, %	თანაპოლიმერის მაკროჭაჭკის შედგენილობა, მოლ. %	
M_4	M_1		$\eta_{\text{ხ}}$	მას. %			
20	80	დიოქსანი	0,25	28,0	13,70	27,93	72,07
20	80	ტოლუ- ოლი	0,20	15,8	12,00	23,43	76,57
20	80	ეთილ- აკეტატი	0,16	26,4	12,81	25,75	74,25

იმის გამო, რომ შესაძლებელია მალალ ტემპერატურაზე თანაპოლიმერის სტრუქტურირების პროცესების ადრეული განვითარება, წებოს კომპოზიციის მიღების ხელსაყრელ ტემპერატურად შევარჩიეთ 70° , რომელზედაც 1-2 სთ-ის განმავლობაში შესაძლებელი ხდება სასურველი კონსისტენციის ფორპოლიმერის წარმოქმნა და მისი შემდგომი მიზნობრივი გამოყენება ოპტიკური ელემენტების მიღების ტექნოლოგიური რეჟიმის გართულების გარეშე [3].

ცხრილი 3
ინიციატორის ბუნების გავლენა თანაპოლიმერის გამოსავალზე და ხვედრით სიბლანტეზე (მასაში, $\tau_{\text{გაქ}}=15$ წთ, $t_{\text{გაქ}}=70^{\circ}$)

მონომერების თანაფარდობა საწყის ნარევეში, მას. %		ინიციატორი, (1,0 მას. %)	გადალექილი თანაპოლიმერის ხვედრითი	თანაროლიმერის გამოსა-
8FMA	DMVEK		სიბლანტი, $\eta_{\text{ხ}}$	ვალი, მას. %
10	90	PIB	0,38	3,42
10	90	AIBN	0,30	3,95
10	90	DCHPD	0,23	1,53

გამხსნელის ბუნების გავლენა შევისწავლეთ მათი განსხვავებული ელექტრონული სტრუქტურისა და პოლარობის გათვალისწინებით (ცხრილი 2). როგორც რეაქციის შესწავლამ გვიჩვენა, გამხსნელის პოლარობის გაზრდა არსებით გავლენას ახდენს თანაპოლიმერის მაკროჭაჭკის შედგენილობაზე და სიბლანტეზე. თანაპოლიმერები მაქსიმალური ხვედრითი სიბლანტით მიიღება დიოქსანში, რაც, როგორც ჩანს, განპირობებულია დიოქსანის მოლეკულის შედარებით სუსტი ურთიერთქმედებით ზრდად რადიკალებთან გარკვეული მდგრადობის კომპლექსის წარმოქმნით [6].



ობტიკურად გამჭვირვალე თანაპოლიმერების შემუშავება მაღალი ფტორის შემცველი მექანიკური და ობტიკური მახასიათებლებით უშუალოდ არის დაკავშირებული სათანადო აღნაგობის მაკრომოლეკულური ჯაჭვის მიღებასთან [5]. იმისათვის, რომ დაგედგინა კავშირი მონომერების აგებულებას, რეაქციაუნარიანობასა და თანაპოლიმერის ჯაჭვის შედგენილობა შორის, ჩვენს მიერ ექსპერიმენტულად განისაზღვრა ფტორ(მეთ)აკრილატებისა და მეთილვინილეთილკარბინოლის თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტები. ამ მიზნით, თანაპოლიმერიზაცია ჩაატარეთ ზემოაღნიშნულ პირობებში მონომერების 10%-მდე კონცენტრაციის მიღწევამდე. მონომერების კონცენტრაცია და მის საფუძველზე თანაპოლიმერების შედგენილობა განსაზღვრეთ ელემენტური ანალიზის (ფტორის შემცველობა, %) და გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის [7] მეთოდებით. გამოვიყენეთ, რა თანაპოლიმერის შედგენილობის შესახებ მონაცემები და დაუშვით, რომ ჯაჭვის ზრდის რეაქციები აიწერება კლასიკური კინეტიკური სქემით [6], ფაინმან-როსის მეთოდით [8], უმცირეს კვადრატთა მეთოდის გამოყენებით, განვსაზღვრეთ მონომერების თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტების (r_1, r_2) მნიშვნელობები (ცხრილი 4).

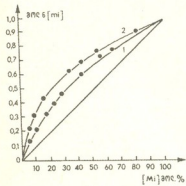
ცხრილი 4

პერფორალკილ(მეთ)აკრილატების და დიმეთილვინილეთილკარბინოლის თანაპოლიმერიზაციის ზოგიერთი პარამეტრი

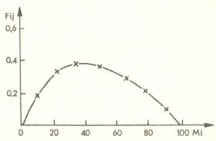
პერფორალკილ- (მეთ)აკრილატი (M_1)	r_1	r_2	$1/r_1$	R - ბლოკურობის პარამეტრი [9]*
4FMA	$1,75 \pm 0,06$	$0,55 \pm 0,05$	0,57	18
4FA	$1,20 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,04$	0,83	15
8FMA	$1,43 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,07$	0,70	40

* R-ის მნიშვნელობა განაგარიშებულია მონომერების საწყის ნარევეში მათი 50:50 მოლ. %-თვის.

თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტების შედარებიდან ჩანს, რომ ორივე შემთხვევაში მონომერი n_1 FMA უფრო ენერგიულად უერთდება თავისსავე რადიკალს, რაც ხელს უწყობს თანაპოლიმერის მაკროჯაჭვის გამდიდრებას ფტორ შემცველი კომპონენტით (ცხრილი 2).



ნახ. 1. თანაპოლიმერის მაკროჯაჭვის შედგენილობის დამოკიდებულება მონომერების საწყისი ნარევის შედგენილობაზე $[m_1] = f([M_1])$ სისტემებისათვის: 1.-4FMA:DMVEK; 2.-8FMA:DMVEK

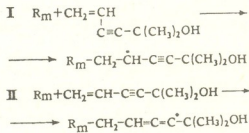


ნახ. 2. მონომერული რეაქტივობების პეტროლიადების წილის დამოკიდებულება საწყისი ნარევის შედგენილობაზე სისტემისათვის: 4FMA:DMVEK

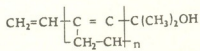


ყველა განხილულ შემთხვევაში თანაპოლიმერის შედგენილობის მრუდი $m_1 = f(M_1)$ არ ჰკვეთს შესაბამის კოორდინატთა სისტემის სათავეზე 45° -ით გამავალ წრედს (ნახ.1). r_1 და r_2 მნიშვნელობების გამოყენებით თანაპოლიმერის მაკროფაქვაში მონომერების რგოლების დიადების ზვედრითი წილის გაანგარიშებამ [10] გვიჩვენა (ნახ.2), რომ საკვლევი მონომერებისაგან წარმოქმნილი თანაპოლიმერი ჰეტეროდიადებით გამდიდრებულია მონომერების საწყისი კონცენტრაციების შედარებით ვიწრო ინტერვალში (ნახ.2). ამასთან $M_1 - M_2$ შემცველი გრძელი ბლოკების წარმოქმნის ალბათობა ზემოაღნიშნულ პირობებში რამდენადმე მნიშვნელოვანია, რასაც ადასტურებს ჰარვუდის განტოლების [9] გამოყენებით გამოთვლილი R-ბლოკურობის პარამეტრის მნიშვნელობა (ცხრილი 4).

ზემოაღნიშნული მონაცემების, აგრეთვე სპექტრული ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ n_1 FMA მონომერის და დიმეთილვინილეთინილკარბინოლის თანაპოლიმერიზაციისას ჯაჭვის ზრდის ალტერნატიული რეაქციებიდან (ჯაჭვის ბოლოზე ფტორაკრილატის რგოლის შემცველი ზრდადი R'_m რადიკალის კარბინოლთან მიერთების სტადია):



III. R'_m -ის ურთიერთქმედება დიმეთილვინილეთინილკარბინოლის პოლიმერიზაციის გზით მიღებულ ციკლური ფრაგმენტების შემცველ ოლიგომერთან [1]:

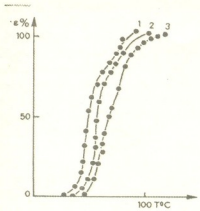


უფრო მეტად სააღბათოა 1, რასაც ადასტურებს წარმოქმნილი თანაპოლიმერის უი სპექტრებში $-C \equiv C-$ ზმისათვის დამახასიათებელი λ_{max} -ის არსებობა $\lambda_{max} = 195$ ნმ. გარდა ამისა, თანაპოლიმერების უი სპექტრები არ შეიცავენ ორმაგი ზმისათვის (ოთხწევრიან ციკლში და ალენურ სისტემაში) დამახასიათებელ λ_{max} -ს. ამის დამადასტურებლად შეიძლება მივიჩნიოთ, აგრეთვე, მიღებული თანაპოლიმერების ჯაჭვის სტრუქტურირების დაწყება (მასაში) მონომერების შედარებით დრმა კონვერსიის დროს, რასაც ადგილი არა აქვს კარბინოლის ჰომოპოლიმერიზაციის შემთხვევაში [1].

ჩვენს მიერ შესწავლილია მიღებული თანაპოლიმერების ოპტიკური, თერმომექანიკური თვისებები და თერმოქანგვიითი მდგრადობა.

თერმომექანიკური თვისებები შესწავლილია $P=100$ გ სტატიკური დატვირთვის პირობებში, კარგინის სასწორზე, ტემპერატურის ზრდის სიჩქარე შეადგენდა $1-2^\circ$ წთ.

როგორც თანაპოლიმერების თერმომექანიკური მრუდების (ნახ. 3) ანალიზი გვიჩვენებს, მიღებული თანაპოლიმერებისათვის დამახასიათებელი არ არის მაღალელასტიურობის უბანი, რაც მათი მოლეკულური მასის დაბალ მნიშვნელობაზე მეტყველებს.



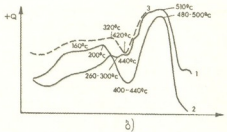
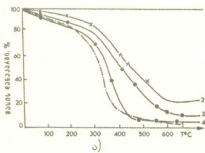
ნახ. 3. თანაპოლიმერების თერმოშეკენი-
კური მრუდები:
1. -8FMA:DMVEK (90:10 მოლ. %)
2. -8FMA:DMVEK (70:30 მოლ. %)
3. -4FMA:DMVEK (90:10 მოლ. %)

გარდა ამისა, თანაპოლიმერების ტემპერატურა დამოკიდებულია ფტორაკრილატის სპირტულ რადიკალში ფტორის ატომების შემცველობაზე და ნახშირბადული ჯაჭვის სიგრძეზე, აგრეთვე, მონომერების თანაფარდობაზე მათ საწყის ნარევეში. ფტორ შემცველი კომპონენტის შემცველობის ზრდა იწვევს თერმოშეკენიკურ მრუდებზე თანაპოლიმერის გამინების ტემპერატურის გადანაცვლებას მაღალი ტემპერატურის უბანში 20-30°-ით. წინასწარ მომზადებულ ჰომოპოლიმერების ნარევეს (4FMA:DMVEK 15:85) განსხვავებით თანაპოლიმერისაგან (ნახ.3) შედარებით აქვს დაბალი გამინების ტემპერატურა ($T_g=55^\circ$), რაც კმრ სპექტრის მონაცემებთან ერთად (შეინიშნება - CHF_2 და - CH_2F_2 სიგნალების 5,0-6,2მ გახლეჩვა) ადასტურებს რეაქციის შედეგად თანაპოლიმერის წარმოქმნას [5].

თანაპოლიმერების თერმოქანგვითი მდგრადობა შესწავლილია დერევატოგრაფზე "პაულიკ, პაულიკ და ერდი", ჰერზე (ტემპერატურის ზრდის სიჩქარე 4-5°/წთ.). როგორც თერმოგრაფიკული ანალიზის (მბა) და დიფერენციული თერმული ანალიზის (დთა) შედეგებმა გვიჩვენა (ნახ. 4 ა,ბ) ფტორ(მეთ)აკრილატების რგოლების შეყვანა პოლიდიმეთილვინილეთინილ-კარბინოლის ძირითად ჯაჭვში მნიშვნელოვნად ზრდის მის თერმოქანგვითი მდგრადობას.

ასე მაგალითად, 8FMA და დიმეთილვინილეთინილკარბინოლის თანაპოლიმერის ($M_1:M_2$ 15+85 მას. %) თერმოქანგვითი დესტრუქცია იწყება 200°-ის ზემოთ, რაც მნიშვნელოვნად აღემატება ჰომოპოლიმერისათვის შესაბამის ტემპერატურას (ნახ.4, მრუდი 1). უნდა აღინიშნოს, რომ 4FMA და 4FA, როგორც მოდიფიკატორების გამოყენების პირობებში მიღებული თანაპოლიმერების თერმოქანგვითი მდგრადობაში რაიმე არსებითი განსხვავება არ შეინიშნება [3].

საინტერესოდ წარმოგვიდგება თანაპოლიმერების დიფერენციული თერმული ანალიზის შედეგები (ნახ.4 ბ). დთა მრუდზე სხვადასხვა ტემპერატურულ



ნახ. 4. თანაპოლიმერების თერმოგრაფიკული (ა) და დიფერენციულ-თერმული ანალიზის (ბ) მრუდები სისტემებისათვის ($M_1:M_2=85:15$ მოლ.%).
ა) 1.-DMVEK-ის ჰომოპოლიმერი; 2.-8FMA:DMVEK; 3.-4FMA:DMVEK;
4.-4FA:DMVEK.
ბ) 1.-8FMA:DMVEK; 2.-4FMA:DMVEK; 3.-4FA:DMVEK.



ინტერვალში შეინიშნება რამდენიმე ენდოთერმული და ეგზოთერმული პიკი, ენდოთერმული 100-110° 250-300°, 400-500° (ენდოთერმული), აგრეთვე, 170-180° უბანში (ეგზოთერმული) პირველი ენდოთერმული პიკების გაჩენა, როგორც ჩანს დაკავშირებულია თანაპოლიმერის ლღობასთან, ხოლო მეორე ენდოთერმულ უბანში (250-300°) თანაპოლიმერის დესტრუქციის დაწყებასთან (დაახლოებით 10% მასის დანაკარგი), რომელიც ინტენსიურად ვითარდება 400-500° ტემპერატურულ ინტერვალში ნიმუშის თითქმის სრული დესტრუქციით. მას წინ უსწრებს 170-180° ტემპერატურაზე თანაპოლიმერის სტრუქტურირების პროცესი ენგბადის მონაწილეობით (ეგზოთერმული პიკი).

თანაპოლიმერების ოპტიკური თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა (ში და ხილული სპექტრები, სპექტროფოტომეტრი "СФ-14", 1 მმ კვარცის ფირფიტებს შორის, 10-20 მკმ სისქის ფენა), რომ ფტორ(მეთ)აკრილატების შეყვანა პომოპოლიმერის ძირითად ჯაჭვში 5±15 მას.% რაოდენობით (წებოს კომპოზიცია იმიტაცია), კარბინოლური პომოპოლიმერის შექცევაბრუნებას არსებითად არ ცვლის და 400-700 ნმ უბანში 92%-ზე არანაკლებია.

მიღებულია ოპტიკური წებოს კომპოზიცია, რომლის გამოყენება შესაძლებელია სხვადასხვა დანიშნულების ოპტიკური ელემენტების შესაწებებლად 60+90° ტემპერატურულ ინტერვალში ამალელებული ტენიანობის პირობებში.

თბილისის ი. ჯავახიშვილის სახელობის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 11.05.1992

Н.Г. ЛЕКИШВИЛИ, А.П. АСАТИАНИ, М.Г. КЕЖЕРАШВИЛИ,
Т.Т. ГУЛИАШВИЛИ, Н.Б. ГРДЗЕЛИДЗЕ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Р е з ю м е

Проведена сополимеризация перфторалкил(мет)акрилатов с диметилвинил-этинилкарбинолом. Изучена зависимость реакционной способности фтор(мет)акрилатов от их строения, а также влияние строения мономеров, природы растворителя и инициатора на состав, выход, вязкость и свойства сополимеров. Определены параметры относительной реакционной способности мономеров. Изучены термоокислительная устойчивость, термомеханические и оптические свойства полученных сополимеров. Разработана оптическая клеевая композиция на их основе.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF COPOLYMERS ON THE BASE OF PERFLUORO ALKYL(METH)ACRILATES AND DIMETHYLVINYLETHINYLCARBYNOLE

S u m m a r y

Copolymerisation of perfluoroalkyl(meth)acrilates with dimethylvinylethynyl-carbynole was carried out. The dependence of fluoro(meth)acrilates reactivity on their structures, and the influence of the monomers structures, solvents and initiator's nature on the copolymeres composition, yield, viscosity and properties have been studied. The constants of the copolymerisation have been determined.

Thermomechanical and optical properties and thermooxidizing stability of the synthesized copolymers have been studied.

The optical glue composition was prepared on their base.

შემაჯობებელი-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Назаров И.Н., Избранные труды, М., АН СССР, 1946.
2. Полякова А.М., Сучкова М.Д., Магер К.А., Коршак В.В., Высокомолекулярные соединения. 1983, XXV, 5, 335-337.
3. Лекишвили Н.Г., Асатиანი Л.П., Кежерашвили М.Г., Сараидарова Ц.М., Грдзелидзе Н.Б., Тезисы докл. Всесоюзного семинара по полимерным оптическим материалам, Л., 1991. 37
4. Голдин Г.С. и др. Журнал прикладной химии, 1985, 68, 6, 1379.
5. Лекишвили Н.Г., Зайцева В.В., Ткачук С.Б., Санадзе Н.С., Чагулов В.С., Асатиანი Л.П. Сообщения АН ГССР, 1990, 139, 3, 513-516.
6. Иванчев А.С., Радиальная сополимеризация, Л.Химия, 1985, 279.
7. Лавров Н.А., Бочарова Г.С., Авдонина Е.Д., Химическая технология, Свойства и применение пластмасс, Л., 1990, 136-139.
8. Алфрей Р., Борер Дж., Марк Г., Соплимеризация - МНР, Л., 1953, 265.
9. Harwood H.J., Ritchey W.M. J.Polymer Sci, В. 1964, 2, 6, 601.
10. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа Д.В., Макромолекулярные реакции. М., Химия, 1977, 256 с.

УДК 541.64:547.1128

Д.У.МУРАЧАШВИЛИ, А.М.ХАНАНАШВИЛИ, В.М.КОПЫЛОВ,
 Н.И.ЦОМАЯ, М.И.ШКОЛЬНИК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ, АМИНАМИ И ОЛИГОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

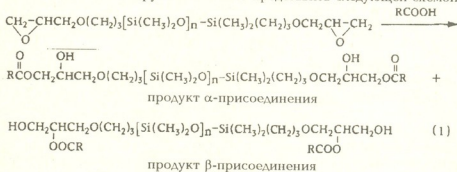
Взаимодействием кремнийсодержащих эпоксидов с различными органическими соединениями можно синтезировать органофункциональные кремнийсодержащие соединения и тем самым намного расширить область их применения.

Реакции силоксанов, содержащих концевые глицидоксигруппы с аминами, а также с кислотами рассмотрены в ряде работ, в которых изучены структуры синтезированных соединений и их реакционная способность [1-5].

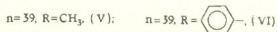
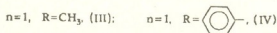
Нами исследовано ацетилирование 1,3-бис(3-глицидоксипропил)-тетраметилдисилоксана (I) и α, ω-бис(3-глицидоксипропил)олигоди-метилсилоксана (II) с уксусной кислотой а, также бензоилирование бензойной кислотой в массе или диметилформамиде при температуре 100° в присутствии катализатора – триэтиламина.

Исходные соединения I и II были получены взаимодействием 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с аллилглицидным эфиром в присутствии катализатора Спайера и соолигомеризацией соединения I с октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии инициатора – олигодиметилсилоксан-α, ω-диолятом тетраметиламмония [6].

Реакцию образования олигодиметилсилоксанов с концевыми ацетокси- и бензоксигруппами можно представить следующей схемой:



где





В зависимости от места разрыва связи в эпоксидном соединении возможно образование как вторичной спиртовой группы (α -присоединение), так и первичной спиртовой группы (β -присоединение).

Полученные продукты были охарактеризованы методом ИК- (спектрометр "SPECORD") и ЯМР-спектроскопии (спектрометр АМ-360), а также данными элементного анализа.

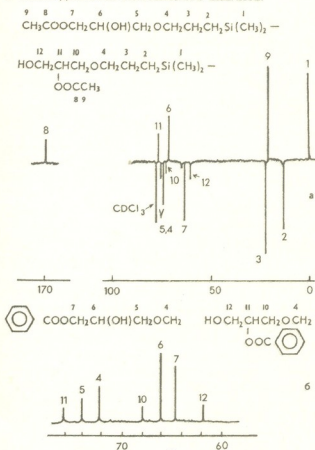


Рис.1. Метод INERT и ЯМР ^{13}C спектр соединений III (а) и IV (б).

В ЯМР ^1H спектрах соединений III и V наблюдаются резонансные сигналы при 1,7 м.д., характерные для концевых метильных групп. Сигналы в области слабых полей (6,6-7,2 м.д.) соответствуют ароматическому ядру для соединений IV и VI.

В ИК спектрах соединений III-VI появляются интенсивные пики в области 1740 и 3400 см^{-1} , соответствующие $\text{C}=\text{O}$ и гидроксильным группам [9]. Отсутствие в ИК спектрах соединений III-VI полос поглощения в области 3050 и 3000 см^{-1} , характерны для валентных колебаний метильных и метиновых групп эпоксидного кольца, а также антисимметричны деформационные колебания эпоксидного кольца в

Установлено, что взаимодействие соединений I или II с уксусной и бензойной кислотами в присутствии катализатора — триэтиламина протекает с образованием продуктов как α -, так и β -присоединения (Рис.1). Как показано на Рис.1, концевые эпокси группы превращаются в изомерные гидроксифириные группы, которым соответствуют семь сигналов в области $\delta=55-75$ м.д.

В ЯМР ^{13}C спектрах [7] соединений III и VI отсутствуют сигналы, соответствующие атомам углерода эпоксидного цикла $\text{CH}_2\text{-O}$ и O-CH (44.0 и 51.1 м.д. соответственно), наблюдаемые в спектрах исходных соединений I и II [8].



области 915 см⁻¹, имеющиеся в исходных соединениях I и II, указывают на израсходование всех оксидных групп [10].

Контроль реакций ацилирования и бензоилирования соединений I или II осуществляли по изменению концентрации оксидных групп в ходе реакции (Рис.2). Скорость расхождения оксидных групп описывается уравнением первого порядка. Константы скорости при взаимодействии соединений I или II с уксусной и бензойной кислотами равны 1,15-1,37, 1,05 и 1,09 (К·10⁻², мин⁻¹) соответственно.

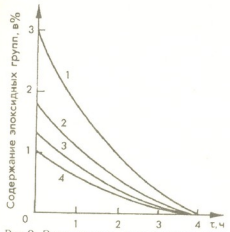
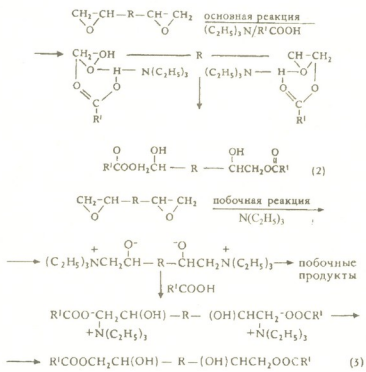


Рис.2. Зависимость содержания оксидных групп от времени в реакции взаимодействия I и II с уксусной (кривые 1 и 2) и бензойной кислотами (кривые 3 и 4) соответственно.



где R = -CH₂O(CH₂)₃[Si(CH₃)₂O]_n-Si(CH₃)₂(CH₂)₃OCH₂-

R¹ = CH₃, ; n=1,39

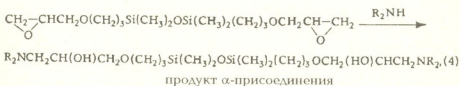
Механизм ацетилирования и бензоилирования кремнийсодержащих эпоксидов в присутствии триэтиламина как катализатора реакции главным образом состоит из двух параллельных реакции включающих в качестве лимитирующих либо стадию образования тримолекулярного циклического комплекса кислота – амин-эпокси-группа, либо стадию образования цвиттер-ионного аддукта амина с эпокси группой:

Спектроскопические исследования полученных соединений III-IV показывают, что при протекании реакции в указанных условиях побочные продукты не образуются. Элементный состав и молекулярные массы продуктов I-IV приведены в табл.1.

Исследованы реакции соединения I с пиперидином и пиперазином, в результате которых образуются 1,3-бис[3-(2-гидрокси-3-пиперидинопропокс)пропил]тетраметилдисулоксан (VII) и 1,3-бис[3-(2-гидрокси-2-пиперазинопропокс)пропил]тетраметилдисулоксан (VIII) соответственно.

Полученные продукты были охарактеризованы методом ИК спектроскопии, данными элементного анализа и по молекулярным массам (табл.1).

Взаимодействия соединения I с пиперидином и пиперазином проводились в массе или в диоксане при 60° в течение 24 ч при двухкратном избытке амина к эпокси группе:



где $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$ -, (VII); $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$ -, (VIII);

Отсутствие в ИК спектрах соединений VII и VIII полос поглощения при 915 и 3060 см^{-1} , имеющих в спектре исходного соединения I, указывает на полное расходование эпоксидных групп. В то же время в спектрах соединений VII и VIII появляются полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , соответствующие гидроксильным группам, образовавшимся в результате реакции.

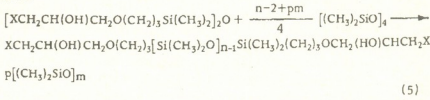
Таким образом, с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ядрах ^{13}C и ^1H показано, что взаимодействие кремнийсодержащих эпоксидов I и II с уксусной и бензойной кислотами протекает с образованием продуктов как α -, так и β -присоединения. В то время, как пиперидин и пиперазин присоединяются к соединению I только в α -положение эпокси группы [11].

Для получения олигоорганосилоксанов с концевыми аминспиртовыми группами нами исследована реакция соолигомеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с соединениями VII и VIII, иници-



руемая олигодиметилсилоксан- α , ω -диолятом тетраметиламмоний (n = 15), (IX) как в присутствии диметилформамида так и без него.

Реакцию образования α , ω -бис[3-(2-гидрокси-3-органоминиопрокси)пропил]олигодиметилсилоксанов можно представить следующей схемой:



где n=40, m=4+6, x=C₅H₁₀N-(X,XI); C₄H₉N-, (XII, XIII);

Как видно из представленной схемы, реакция протекает довольно сложно и наряду с раскрытием D_n происходит расширение цикла с образованием 10- и 12-членных циклов.

Соолигомеризацию реакционной смеси, состоящей из D_n, УП или УШ и инициатора (IX), проводили при температуре 80±2° и при перемешивании в инертной среде до достижения равновесия. После этого продукты реакции фильтровали и прогревали в течение 2-3 ч при температуре 140-150° с целью дезактивации инициатора. Для удаления низкомолекулярных диметилциклосилоксанов, реакцию смесь вакуумировали при температуре 120-130° и остаточном давлении 2 мм. рт. ст.. Не вошедшие в реакцию исходные аминоспирты удаляли экстракцией хлористым метиленом.

Контроль за ходом процесса соолигомеризации осуществляли по изменению D_n в реакционной смеси методом газожидкостной

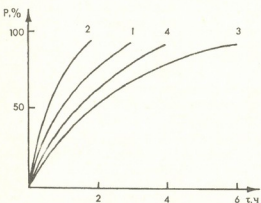


Рис.3. Зависимость конверсии D_n от времени в реакции соолигомеризации D_n с соединением УП (кривые 1 и 2) и соединением УШ (кривые 3 и 4) без и с ДМФА соответственно.

хроматографии (ГЖХ) на хроматографе ЛХМ-80, модель 2 (колонка 3000×4мм, насадка-хромосорб W, фаза – 5 масс.% кремнийорганического каучука марки SE-30, газноситель – гелий) и по изменению η_{уд} 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле при 20°.

Соолигомеризацию соединений УП и УШ с D_n проводили при соотношении реагентов, обеспечивающих образование олигомеров с числом атомов кремния в цепи n = 40.

При соолигомеризации D_n с УП, инициируемой соединением IX, конверсия D_n достигает

максимума (94-95%) через 3ч (Рис.3, кривая 1). Одновременно достигается и максимум значения $\eta_{уд}$, который сохраняется в течение 16ч, а затем снижается до постоянной величины (Рис.4, кривая 1).

При соолигомеризации D_4 с (УШ), инициируемой соединением IX, конверсия D_4 достигает максимума (95%) через 6ч (Рис.3, кривая 3), а максимум значения $\eta_{уд}$ достигается через 4ч (Рис.4, кривая 3) и сохраняется в течение 20ч. Скорость реакции D_4 описывается уравнением первого порядка по его текущей концентрации. Константы скорости реакции при соолигомеризации D_4 с УИ и УШ равны 8,28 и 2,3 ($\kappa \cdot 10^{-5}, c^{-1}$) соответственно.

Для повышения активности инициатора IX соолигомеризацию D_4 с УИ и УШ проводили в присутствии ДМФА.

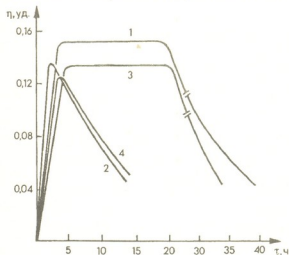


Рис.4. Зависимость $\eta_{уд}$ от времени в реакции соолигомеризации D_4 с соединением УИ (кривые 1 и 2) и УШ (кривые 3 и 4) без и с ДМФА соответственно.

Конверсия D_4 достигает максимума (94%) уже за 2,5 и 4ч при соолигомеризации D_4 с УИ и УШ соответственно (Рис.3, кривые 2 и 4). Константы скорости реакции первого порядка при соолигомеризации D_4 с УИ и УШ в присутствии ДМФА равны 3,7 и 1,63 ($\kappa \cdot 10^{-4}, c^{-1}$) соответственно.

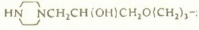
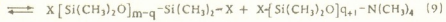
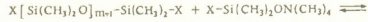
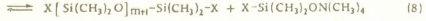
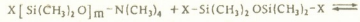
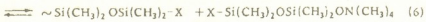
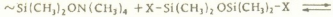
Сопоставление констант скоростей реакции показывает, что в случае использования ДМФА как полярной добавки, образование олигомеров происходит значительно быстрее, чем без него.

В ИК спектрах соединений УИ и УШ, а также олигомеров X-XIII содержатся полосы поглощения в области 1110-1115 и 1060-1080 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний C-O-C и Si-O-Si связи соответственно. ИК спектры содержат также полосы поглощения, характерные для деформационных и асимметричных валентных колебаний Si-CH₃ в области 1260 и 800 cm^{-1} . Симметричные и асимметричные валентные колебания метиленовых групп, а также симметричные колебания метильных групп появляются в области 2800-

3000 cm^{-1} . Валентные колебания гидроксильных групп наблюдаются в области 3400 cm^{-1} .

Для олигомеров X-XIII после удаления низкомолекулярных компонентов в вакууме проводились определения молекулярных масс (эбулиоскопическим методом), содержания гидроксильных групп и титруемого азота (табл.2).

Содержание гидроксильных групп и титруемого азота для олигомеров X-XIII близки к расчетным. Значения \bar{M}_n зависят от условий синтеза и природы используемого аминоспирта.



Молекулярные массы олигомеров, полученных в отсутствие ДМФА (олигомеры X и XII) несколько выше, чем олигомеров, полученных в присутствии ДМФА (олигомеры XI и XII). Это может быть связано с тем, что в отсутствие ДМФА процесс не доходит до равновесного состояния.

Реакцию соолигомеризации с учетом отдельных стадий процесса можно представить следующим образом:

Таким образом, реакция между D_n с УII и УIII в присутствии IX протекает главным образом по механизму каталитической перегруппировки с разрывом связи Si-O-Si в исходных соединениях УII и УIII и удлинением цепи исходных аминоспиртов.

Для получения олигомеров с молекулярной массой, близкой к заданной, целесообразно использовать в качестве активатора ДМФА.

Т а б л и ц а 1

Молекулярные массы и элементный состав соединений I-VIII

№ соединения	М		Найдено, %						Эпоксид. гр.	Формула	Вычислено, %						Выход, %
	Найдено	Вычислено	С	Н	Si	N	ОН	С			Н	Si	N	ОН	Эпоксид. гр.		
I	370	362	53,20	9,41	15,5	-	-	23,24	$C_{16}H_{34}O_5Si_2$	53,03	9,39	15,46	-	-	23,75	80	
II	3200	3174	34,70	8,12	35,71	-	-	2,75	$C_{92}H_{262}Si_{40}O_{43}$	34,75	8,25	35,30	-	-	2,71	96	
III	628	482	50,01	8,62	11,49	-	6,91	-	$C_{29}H_{42}Si_2O_9$	49,79	8,71	11,61	-	7,05	-	98	
IV	600	608	59,74	7,85	9,72	-	5,76	-	$C_{30}H_{48}Si_2O_9$	59,21	7,89	9,21	-	5,59	-	98	
V	3345	3294	34,81	8,11	34,25	-	0,99	-	$C_{96}H_{270}Si_{40}O_{47}$	34,98	8,19	34,00	-	1,03	-	97	
VI	3450	3420	36,73	8,05	33,03	-	0,97	-	$C_{104}H_{274}Si_{40}O_{47}$	37,19	8,07	32,74	-	0,99	-	97	
VII	641	532	58,62	10,56	10,52	5,23	6,91	-	$C_{26}H_{36}N_2O_5Si$	58,65	10,53	10,53	5,26	6,39	-	98	
VIII	688	534	53,93	10,41	10,40	10,27	6,88	-	$C_{24}H_{54}N_4O_5Si_2$	53,93	10,11	10,49	10,49	6,36	-	98	

Таблица 2

Условия синтеза, элементный анализ и молекулярные массы олигомеров (X-XIII) с числом атомов кремния n=40

Олигомер	Исходное соединение	Масса		Масса		τ	С иниц. % масс.	С ДМФА % масс.	$[\eta]^*$	$\eta_{уд}$	M_n^{**}		Вычислено		Выход, %
		г	моль	г	моль						ч	Найд.	Найдено %		
													N	OH	
X	VII	5,32	0,01	28,12	0,095	35	0,05	0	0,042	0,046	3344	0,84	1,02	93	
											3660	0,77	0,94		
XI	VII	"-"	"-"	"-"	"-"	12	"-"	1	"-"	0,043	3344	0,84	1,02	95	
											3550	0,80	0,99		
XII	VIII	"-"	"-"	"-"	"-"	40	"-"	0	"-"	0,052	3346	1,67	1,02	91	
											4100	1,55	0,85		
XIII	VIII	"-"	"-"	"-"	"-"	12	"-"	1	"-"	0,048	3346	1,67	1,02	93	
											3800	1,61	0,95		

*) Вычислено по формуле $[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$ [12]

**) Вычислено по формуле $M = [\eta \cdot 5000]^{1,515}$ [12]



სილიციუმზემცველი ეპოქსიდების ურთიერთმოქმედება მჟავებსა და ამინებთან და ოლიგომერები მათ საფუძველზე

რეზიუმე

შესწავლილია α, ω -ბის (3-გლიციდოქსაპროპილ) ოლიგომეტილსილოქსანის ურთიერთმოქმედება ძმარმჟავასთან, ბენზომჟავასთან, პიპერიდინსა და პიპერაზინთან.

ნაჩვენებია, რომ სილიციუმზემცველი ეპოქსიდების ძმარმჟავასა და ბენზომჟავასთან ურთიერთმოქმედებისას წარმოიქმნება, როგორც α -, ასევე β -მიერთების პროდუქტები, ხოლო პიპერიდინი და პიპერაზინი ეპოქსიგუფს ძირითადად უერთდება α -მდგომარეობაში.

შესწავლილია ოქტამეტილციკლოტეტრასილოქსანის 1,3-ბის[3-(2-ჰიდროქსი-3-პიპერიდინოპროპოქსი)პროპილ]ტეტრამეტილდისილოქსანსა და 1,3-ბის[3-(2-ჰიდროქსი-3-პიპერაზინოპროპოქსი)პროპილ]ტეტრამეტილდისილოქსანთან თანაოლიგომერიზაცია, ინიცირებული პოლიდიმეტილტეტრამეტილამონიუმის- α, ω -დიოლატით, როგორც დიმეტილფორამიდის თანაობისას, ასევე მის გარეშე. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები.

დადგენილია, რომ ოქტამეტილციკლოტეტრასილოქსანის ხარჯის სიჩქარე აიწერება პირველი რიგის რეაქციის განტოლებით.

პოლარული დანამატის გარეშე მიღებული ოლიგომერების მოლეკულური მასები უფრო მაღალია, ვიდრე პოლარული გამხსნელის დამატების შემთხვევაში, რაც გამოწვეულია იმით, რომ ამ შემთხვევაში რეაქცია არ მიდის წონასწორობამდე. ამიტომ ზემოჩამოთვლილ ნივთიერებებს შორის თანაოლიგომერიზაციის დროს მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ დიმეტილფორამიდი.

D.MURACHASHVILI, L.KHANANASHVILI, V.KOPILOV, N.TSOMAYA, M.SHKOLNIK

THE REACTION OF SILICON CONTAIN EPOXYDES WITH ACIDS, AMINES AND OLIGOMERS ON THEIR BASE

Summary

The reaction α, ω -bis (3-glicidoxypropyl) oligodimethylsiloxan with acetic and benzoic acids, piperidine and piperazine has been investigated.

It has been found that, the reaction of silicon containing epoxydes with acetic and benzoic acids proceeds as α -, so β -addition product but addition of piperidine and piperazine occurs only in the α -position of epoxygroup.

The reaction of cooligomerization of octamethylcyclotetrasiloxan with 1,3-bis[3-(2-hydroxy-3-piperidinopropoxy)propyl]tetramethyldisiloxan and 1,3-bis[3-(2-hydroxy-3-piperazinopropoxy)propyl]tetramethyldisiloxan has been studied. Cooligomerization initiated by polidimethylsiloxan- α, ω -diolate of tetramethylamonia was carried out in the presence of dimethylformated and without it is as well.

The rate of expence of octamethylcyclotetrasiloxan is discribed by the kinetic equation of the first order.



The increasing of molecular waghts of oligomers, recieved without polar additions shows, that the process doesn't reach the equilibrium, that's why it is advisable to use dimethylformamide in the reaction of cooligomerization between the aforesaid compounds.

საზღვრისკენი-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *H.L.Tigzert, P.Bertikat, B.Chabert, Q.T.Pham.* J. Polym. Sci. Polym. Lett.Ed., 1982, 20, 8, 417-422.
2. Пат. 2389633 Франции (1978).
3. *Д.У.Мурачашвили, Л.М.Хананашвили, М.И. Школьник, Н.И.Цомая.* Тез. докл. VIII Всесоюзный конф. по химии, технологии произв. и практ. прим. кремнийорг. соед. Тбилиси, 1990, ч(1), 95.
4. *B.S.Rao, P.D.Madec, E.Marechal.* Macromol chem.rapid.commur., 1986, 7, 11, 703-707.
5. *P.D.Madec, E.Marechal.* Adv. Polym. Sci., 1985, 71, 153.
6. *Д.У.Мурачашвили, В.М.Копылов, Л.М.Хананашвили, М.И.Школьник, Н.И.Цомая, Р.В.Волкова, А.А.Савицкий.* Высокомолекулярные соед., Б. 1989, 31, 3, 168-172.
7. *L.F.Johnson, W.C.Jankowsky.* Catalig of carbon-12 NMR spectra/Wiley, New York, 1972, 96.
8. *Д.У.Мурачашвили.* Канд. дисс., Тбилисский гос. Университет, 1990.
9. *Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил.* Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир., 1977, 125.
10. *Р.Шрайнер, Р.Фьюзон, Д.Кертис, Т.Моррил.* Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983, 355-356.
11. *И.Б.Сокольская, Д.У.Мурачашвили.* Тез. докл. VIII Всесоюзной конф. по химии, технологии произв. и практ. прим. кремнийорг. соед. Тбилиси, 1990, ч(II), 243.
12. *А.П.Крешков, В.А.Борк, Е.А.Бондаревская, Л.В.Мышляева, С.В.Сявцилло, В.Т.Шемятенкова.* Руководство по анализу кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962, 188.

УДК 541.64:547.1.128

О.В.МУКБАНИАНИ, И.Г.ЭСАРТИЯ, А.М.ХАНАНАШВИЛИ

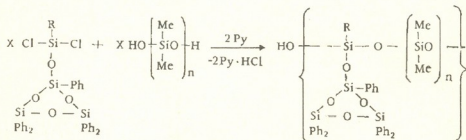
ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С ПЕНТАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

В литературе до наших исследований [1] не имелись сведения о диметилсилоксановых сополимерах, где в органосилсесквиоксановом звене с разветвляющей структурой вместо линейных диметилсилоксановых звеньев появляются диорганоциклосилоксановые фрагменты.

Для осуществления синтеза органосилоксановых сополимеров с регулярным расположением у атомов кремния органических циклосилоксановых фрагментов в боковой цепи нами исследована реакция гетерофункциональной конденсации (ГФК) органических диорганосилоксанов с α -, ω -дигидроксидиметилсилоксанами в присутствии акцептора – пиридина, так как известно [2], что использование акцептора препятствует протеканию побочных процессов.

Реакцию ГФК проводили при комнатной температуре в 60-70%-ном абсолютном растворе толуола, а на завершающей стадии продукты реакции кипятили до температуры кипения растворителя. Продукты реакции после обработки переосаждали из раствора толуола метанолом.

Реакция протекает по схеме:



где при R=Me : n=2(1), 3(II), 4(III), 8(IV), 34(V), 51(VI);

при R=Ph : n=2(VII), 4(VIII), 8(IX), 34(X), 51(XI).

Полученные сополимеры, в зависимости от степени полимеризации и обрамляющих групп у кремния, представляют собой прозрачные или легко опалесцирующие системы, растворимые в обычных органических растворителях с $\eta_{\text{уд}} = 0,06 - 0,37$.



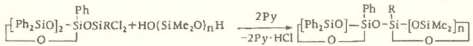
Обнаружено, что при малых длинах диметилсилоксанового звена выхода сополимеров несколько занижены (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства, элементный анализ и выход органосилоксановых сополимеров с пентафенилциклотрисилоксановыми фрагментами в боковой цепи

№	Выход, %	η _{уд} 1%-го р-ра в толуоле при 25°C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			T _{ст.} , °C	d, Å	5%-ные потери массы, °C
			C	H	Si		C	H	Si			
I	76,2	0,06	57,00	5,12	22,18	C ₃₅ H ₄₀ O ₇ Si ₆	56,45	5,35	22,46	0	8,64	355
II	76,8	0,08	54,81	5,25	24,27	C ₃₇ H ₄₆ O ₈ Si ₇	54,55	5,65	24,08	-14	-	-
III	79,5	0,12	52,97	5,72	25,63	C ₃₉ H ₅₆ O ₉ Si ₈	53,42	6,39	25,57	-30	-	350
IV	88,1	0,19	47,26	6,61	28,95	C ₄₇ H ₇₆ O ₁₃ Si ₁₂	47,63	6,42	28,37	-50	-	-
V	93,5	0,28	38,75	7,71	33,86	C ₉₉ H ₂₃₂ O ₃₉ Si ₁₃	38,22	7,46	34,23	-115	7,40	-
VI	95,0	0,37	36,41	7,39	36,07	C ₁₃₃ H ₃₃₄ O ₅₆ Si ₅₅	36,55	7,65	35,27	-123	7,34	345
VII	73,2	0,08	59,98	5,84	20,06	C ₄₀ H ₄₂ O ₇ Si ₆	59,85	5,24	20,95	+10	10,05	365
VIII	78,3	0,11	54,92	6,12	22,81	C ₄₄ H ₅₄ O ₉ Si ₈	55,58	5,68	23,58	-25	9,21	35
IX	84,6	0,14	50,41	5,71	26,33	C ₅₂ H ₇₈ O ₁₃ Si ₁₂	50,08	6,26	26,97	-40	-	-
X	94,3	0,20	39,02	7,68	32,82	C ₁₀₄ H ₂₃₄ O ₃₉ Si ₃₈	39,37	7,38	33,56	-108	7,54	-
XI	95,1	0,24	37,16	7,82	33,95	C ₁₃₈ H ₃₃₆ O ₅₆ Si ₅₅	37,40	7,59	34,28	-123	7,54	348

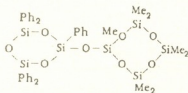
Это, видимо, можно объяснить тем, что при малых длинах диметилсилоксанового звена реакция протекает в двух направлениях, как межмолекулярно с образованием сополимеров (схема I), так и внутримолекулярно с образованием бициклоксанов, по схеме:



где R=Me, Ph; n≤4.

Для доказательства возможности протекания реакции по внутримолекулярной циклизации проведен анализ продуктов реакции ГФК метилдихлорсилоксипентафенилциклотрисилоксана с 1,7-дигидро-кси-гексаметилтрисилоксаном. После отделения полимерного продукта из маточного раствора удаляли растворитель и получали вязкий маслообразный продукт. В ПМР спектре последнего, соотношение

метильных и фенильных протонов составляет $N_{Me} : N_{Ph} 1,00 : 1,22$, что свидетельствует о частичном протекании реакции ГФК по механизмам внутримолекулярной циклизации. Для подтверждения полученных данных нами осуществлен встречный синтез, т.е. проведена ГФК метилдихлорсилоксифенилциклотрисилоксана с 1,7-дигидроксигексаметилтрисилоксаном в присутствии пиридина и в 5%-ном абсолютном растворе толуола. Разгонкой реакционных продуктов получено соединение XII следующего строения:



с $T_{\text{крит}} = 270-272^\circ\text{C}$ ($P=0,02$ гПа). Соединение XII было идентифицировано на основе элементного анализа, молекулярной массы, ИК и ПМР спектров, как бициклическое соединение.

В ЯМР ^1H спектре соединения XII содержится синглетный сигнал для метильной группы при $\delta=0,11$ м.д.(ЗН) и двух энантиотропных метильных групп, отличающихся пространственным расположением по отношению к фенилциклосилоксановому фрагменту с $\delta=0,12; 0,13$ и $0,14$ м.д. В спектре также наблюдаются сложный мультиплет для фенильных протонов в области $7,1+7,7$ м.д. Кроме того, рассчитанное значение соотношений метильных и фенильных протонов хорошо совпадает с найденными значениями. Для соединения XII найдено: %: С-55,32; Н-4,91; Si-24,31; $M=823$, $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Si}_7$. Вычислено, %: С-54,55; Н-5,65; Si-24,08; $M=814$.

В ИК спектрах полученных сополимеров I – XI имеются широкие полосы поглощения в области $1000-1100$ cm^{-1} , характерные для асимметричных валентных колебаний Si-O-Si связей. Полосы поглощения линейной силоксановой связи при 1020 cm^{-1} накладываются на полосы поглощения Si-O-Si связей циклотрисилоксанового звена. С увеличением значения n интенсивность полосы поглощения валентных асимметричных колебаний Si-CH₃ связи по сравнению с валентными колебаниями C-H связей монозамещенного бензольного кольца при $3030-3070$ cm^{-1} в области 2900 cm^{-1} увеличивается, т.е. при переходе от диметилсилоксанового звена со значением $n = 2$ к $n = 51$ усиливается сигнал, характерный для Si-CH₃. Аналогично было прослежено уменьшение интенсивностей валентных колебаний Si-Ph связи и увеличение интенсивности колебаний Si-CH₃ связи в области 1435 cm^{-1} и $1410-1412$ cm^{-1} соответственно.

Проведены термомеханические исследования синтезированных сополимеров. На рис.1 представлена зависимость температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) сополимеров от моль % содержания фенилциклосилоксановых фрагментов в боковом обрамлении у атома кремния. Как видно из

рис.1, увеличение процентного содержания пентафенилциклотрисилоксанового фрагмента в сополимере приводит к увеличению $T_{ст}$ сополимеров. Кроме того, как видно из табл.1, замена одной метильной группы на фенильную в силсесквиоксановом звене приводит к увеличению $T_{ст}$ на 10° , что находится в согласии с ранее опубликованными данными [2,3].

С увеличением длины линейного диметилсилоксанового звена от $n = 2$ до $n = 51$ $T_{ст}$ сополимеров уменьшается вплоть до температуры стеклования полидиметилсилоксана.

Термомеханические исследования синтезированных сополимеров показали (рис.2), что замена части метильных групп на фенильные у силсесквиоксанового атома кремния приводит к повышению температуры начала разложения до $280-300^\circ$, что связано с повышенной устойчивостью фенильных групп к окислению, а также их ингибирующим влиянием на окисление метильных групп [4].

Замена этиленового мостика на кислород у разветвляющего атома кремния приводит к увеличению термоокислительной стабильности сополимеров [5]. Кроме того, замена гептафенилциклотетрасилоксанового фрагмента на пентафенилциклотрисилоксановый фрагмент приводит также к незначительному увеличению термоокислительной стабильности: 5%-ные потери массы наблюдаются при $300-350^\circ$. Основной процесс деструкции происходит в температурном интервале $450-700^\circ$. Таким образом, введение фенилциклотрисилоксановых фрагментов в боковой цепи приводит к увеличению термоокислительной стабильности, и основной процесс деструкции для

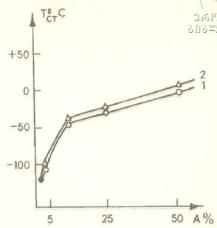


Рис.1. Зависимость $T_{ст}$ сополимеров от моль % содержания фенилциклотрисилоксановых (A) фрагментов, где кривая 1 для сополимеров V-VI, 2- для сополимеров VII-XI.

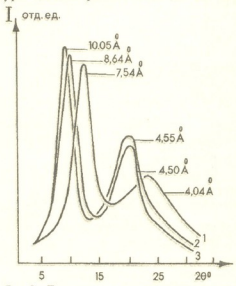


Рис.2. Термогравиметрические кривые сополимеров, где кривая 1 для сополимера VII, 2-1 и 3-У (на воздухе, скорость нагрева 5 град/мин).

подобных полимеров начинается ~ на 100°C выше, полидиметилсилоксанов.

Сравнение данных термоокислительной стабильности сополимеров с фенилциклотрисилоксановыми фрагментами в боковой цепи с сополимерами, содержащими циклотетра-, -пента- и гексасилоксановые фрагменты в цепи, показало [2,3,6], что они характеризуются приблизительно одинаковой термоокислительной стабильностью, так как введение циклических фрагментов в боковой цепи при деструкции работает так же, как сополимеры с циклическими фрагментами в диметилсилоксановой цепи.



Рис.3. Дифрактограммы сополимера, где кривая 1 для сополимера XI, 2-I, 3-VII.

Проведены рентгенографические исследования синтезированных сополимеров. Как видно из рис.3, все сополимеры являются аморфными системами. Для сополимеров наблюдается два дифракционных максимума d_1 , характеризующие межцепные расстояния в области 7,54–10,05 Å, а d_2 во всех сополимерах изменяется незначительно. Максимальное межцепное расстояние наблюдается при малых длинах диметилсилоксанового звена. Замена метильного радикала на фенильный у силасквиоксанного атома кремния приводит к увеличению d_1 от 8,64 Å до 10,05 Å. Кроме того, с уменьшением объема циклического фрагмента, а именно, при

замене гептафенилциклотетрасилоксанового фрагмента [7] на пентафенилциклотрисилоксановый приводит также к уменьшению межцепного расстояния.

Таким образом, нами впервые были синтезированы органосилоксановые сополимеры, где разветвляющимися звеньями являются пентафенилциклотрисилоксановые фрагменты.

Тбилисский государственный университет
им. И.А.Джавахишвили

Поступило 05.11.1991

ო.შუკბანიანი, ი.მართია, ლ.ხანანაშვილი

ორგოსილოქსანური თანაკოლიმერები გვერდითა ჯაჭვში
პენტაფენილციკლოტრისილოქსანური ფრაგმენტებით

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილ ფენილ დიქლორსილოქსიპენტაფენილციკლოტრისილოქსანის ჰეტეროფუნქციონალური პოლიკონდენსაციის რეაქციები α-, ω-დიჰიდროქსიდიმეთილსილოქსანებთან პირიდინის თანაობისას, მორეაგირე ნივთიერებების 1:1:2 თანაფარდობებით და მიღებულ იქნა ორგოსილოქსანური



პოლიმერები ციკლოტრისილოქსანური ფრაგმენტების რეგულარული განლაგებით
გვერდით ჯაჭვში.

აღმოჩენილია, რომ დიმეთილსილოქსანური ჯაჭვის მცირე მნიშვნელობების დროს რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მოლეკულათა შორისი კონდენსაციით პოლიმერების წარმოქმნით, ასევე შიდა მოლეკულური ციკლიზაციით ბიციკლური ნაერთების წარმოქმნით.

ჩატარებულია სინთეზირებული პოლიმერების თერმომექანიკური, თერმო-გრავიმეტრიული და რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები.

O.MUKBANIANI, I.ESARTIA, L.KHANANASHVILI

ORGANOSILOXANE COPOLYMERS WITH PENTAPHENYLCYCLOTTRISILOXANE FRAGMENTS IN THE SIDE CHAIN

Summary

The reaction of heterofunctional polycondensation of organodichlorosiloxyphenylcyclotrisiloxanes with α -, ω -dihydroxydimethylsiloxanes in the presence of pyridin, with the ratio of reagents 1:1:2, has been studied. We obtained copolymers with the regular arrangement of phenylcyclotrisiloxane fragments in the side chain.

It was ascertained, that reaction of dimethylsiloxane chain goes on with intermolecular condensation and formation of bicyclic compounds.

Physico-chemical properties of copolymers have been studied by thermogravimetric, thermomechanical and x-ray analysis.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. მუკბანიანი *О.В.*, მელაძე *С.М.*, ესარტია *И.Т.*, ხანანაშვილი *Л.М.*, ცხაკაია *О.А.* Изв. АН ГССР, сер.хим. 1982, 8, 3, 238-239.
2. მელაძე *С.М.*, მუკბანიანი *О.В.*, ხანანაშვილი *Л.М.* Высокомолек. соед., 1984, 26Б, 4, 250-253.
3. Коява *Н.А.*, мუკბანიანი *О.В.*, ხანანაშვილი *Л.М.* Высокомолек. соед., 1985, 27А, II, 2261-2265.
4. Булкин *А.Ф.*, Папков *В.С.*, Жданов *А.А.*, Андрианов *К.А.* Высокомолек. соед., 1978, 20Б, 70.
5. მუკბანიანი *О.В.*, ესარტია *И.Г.*, ხანანაშვილი *Л.М.* Сообщ. АН Грузии, 1991, 144, 3, 381-384.
6. Андрианов *К.А.*, Ногайдел *А.И.*, Слонимский *Г.Л.*, Левин *В.Ю.*, Квачев *Ю.П.*, Макарова *Н.Н.*, მუკბანიანი *О.В.* Высокомолек. соед., 1976, 13Б, 5, 359-355.
7. მუკბანიანი *О.В.*, ხანანაშვილი *Л.М.*, ესარტია *И.Г.* Сообщ. АН Грузии, 1991, 144, 2, 277-280.

N.G. LEKISHVILI, G.M. RUBINSTEIN, L.P. ASATIANI, N.R. TZOMAYA,
N.A. ANDGULADZE, S.A. KANDELAKI

REFRACTOMETRIS ANALYSIS OF POLYMER GRADIENT OPTICAL MEDIA ON THE BASE OF SOME ELEMENTORGANICAL MONOMERS

Let us consider possibilities of the refractometric nondestructive analysis for the diffusant concentration in nonisotropic (gradient) optical media on the example of some organosilicon and organoboric polymer materials.

Light focusing polymer gradient element (LFPGE) may be one of the basic constituent in many information processing systems. The LFPGE is conceivable as optically transparent rod from the polymer materials with parabolic distribution of refraction indices as function of radius, which has the light focusing and reflecting properties. LFPGE's are used as consistable ending elements in the light guides communication lines and in the image transferring systems.

Usually LFPGE's are produced by such procedure: a partly polymerized cylinder from the network optically transparent polymer with the bigger refraction index (e.g. the gel-matrix) is put in the monomer of diffusant with the smaller refraction index and then the obtained gradient of the diffusant medium concentration will be fixed due to thermocopolymerization.

More often gel-matrices are produced from diallyl and diacrylate compounds and acrylates and fluorineacrylates are used as diffusants [1-5]. But since there are made high demands of light, thermal, radiation and moisture resistance of the LFPGE it is evident, that organosilicon and carborancontaining polymers and copolymers are more suitable materials.

When obtaining LFPGE's it is necessary to investigate the distribution of the diffusants medium versus the radius, especially when checking new systems of gel-matrices and diffusants. For these aims the layer by layer fractional analysis is usually performed along the element radius [1,2], which permits to determine the percentage of the network polymers, linear polymers and copolymers and also the residual monomers entering the LFPGE composition. This method is precise, but hard and, what is significant, leads to disintegration of the sample.

We developed the nondestruction method of refractometric control for the point by point distribution of the diffusant material concentration into the transversal section of the LFPGE.

The method is based on application of the dependence of the refraction R from the refraction index n , which was substantiated by the quantum theory of dispersion [7]. It was proved [6], that in the region of transparency the refraction index of the one-component medium is expressed as

$$n = I + cN\sigma, \quad (1)$$

where c is the light velocity in the vacuum, N is the density of scatterers (the valence and conduction electrons), σ and τ are the cross-section and duration of the elastic $e\text{-}\gamma$ scattering on the zero angle. The quantities, which characterize the elementary act of the photon-electron scattering in the equation (1), can be expressed via the macroscopic parameters of the medium: the refraction R , the density ρ , the molecular mass μ , the Avogadro number N_A [7].

For the multicomponent mixture it is convenient to use the coefficient of the molecular packing [9,10]:

$$K = (\rho/\mu) N_A \sum \Delta V_i \quad (2)$$

where $\sum \Delta V_i$ is the sum of the increments of the Van-der-Waals volume of the investigated media. The estimated formulae for the mixture of substances A and B is written as [7]:

$$n = 1 + \frac{3}{2} \frac{m_A (\sum R_i)_A + m_B (\sum R_i)_B}{m_A V_A + m_B V_B}, \quad (3)$$

where $V_{A,B} = (\sum \Delta V_i)_{A,B} \cdot 0,6023/K$ is the Van-der-Waals volume of molecules A or B; $(\sum R_i)_{A,B}$ and $m_{A,B}$ are their sums of refraction and mole fractions.

The formulae (3) can be used for calculation of the refraction index, as well as for evaluation of the concentration of either of components, if the dependence of the refraction index n from coordinate r along the LFPGE transversal radius is known. (For the cylindrical LFPGE the refraction index distribution along this radius is determined by the standard method [11] on the Mach-Zander interferometer).

The layer by layer fraction analysis of LFPGE's [1,2] demonstrated that their main component is the network copolymer.

Evaluation of the space distribution of diffusant material was performed considering, that LFPGE consists from the network copolymer of matrix material (M) and diffusant (D) only. Such net, consisting from monomer links M and D as calculable model system, can be represented at random alternation of "dimers" M-M and M-D, the repeating links of copolymer. For such network copolymer the expression (3) can be rewritten in the form

$$n = 1 + \frac{3}{2} \frac{(1 - m_{M-D})R_{M-M} + m_{M-D}R_{M-D}}{(1 - m_{M-D})V_{M-M} + m_{M-D}V_{M-D}}, \quad (4)$$

where R and V are the refractions and Van-der-Waals volumes of the "dimers", m_{M-M} and m_{M-D} are their mole fractions and $m_{M-M} = 1 - m_{M-D}$.

From (4) it can be deduced, that

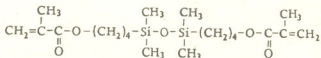
$$m_{M-D} = \frac{3R_{M-M} - 2(n-1)V_{M-M}}{3(R_{M-M} - R_{M-D}) - 2(n-1)(V_{M-M} - V_{M-D})}$$

and the diffusant concentration in mole per cents is equal to

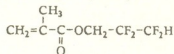
$$m_D = 100m_{M-D}/2 = 50m_{M-D} \quad (\text{mole } \%) \quad (6)$$

in any point of the LFPGE radius (r), if the value of $n(r)$ in this point is known.

The distribution of diffusant concentration along the LFPGE radius was calculated with the matrix obtained from the organosilicon bifunctional monomer of such structure:



and 2,2,3,3-tetrafluoropropylmethacrylate (4FMA)



was taken as diffusant.

Under the calculation of the Van-der-Waals volume the values of ΔV_i , the increments of the Van-der-Waals volume, taken from the papers [8,9,11-13], or calculated by the method [9] were used for the calculation of the Van-der-Waals volume V . The values of these increments are presented in the Table 1. Calculation of the molecular refractions was performed using the values of refraction from [14,15].

On the base of these data there were calculated the Van-der-Waals volumes and refractions for the "dimer" M-M and polymer 4FMA (DD):

$$\begin{aligned} R_{M-M} &\equiv R_{\text{polym}} = 110,46; & R_{D-D} &\equiv R_{\text{polym}} = 34,64; \\ V_{M-M} &\equiv V_{\text{polym}} = 347,31; & V_{D-D} &\equiv V_{\text{polym}} = 126,30. \end{aligned}$$

In accordance with the formulae (3) the expression for the refraction index of the "dimer" M-D can be written:

$$n_{M-D} = 1 + \frac{3}{2} \frac{0,5R_M + 0,5R_D}{0,5V_M + 0,5V_D} = 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{72,550}{236,805},$$

it demonstrates, that the needed refraction and Van-der-Waals volume of M-D are equal to

$$R_{M-D} = 72,55, \quad V_{M-D} = 236,805.$$

By substitution of the calculated values of R_{M-M} , R_{M-D} , V_{M-M} and V_{M-D} into (5) with allowance for (6) we receive the distribution of the diffusant m_D material versus the LFPGE radius. The corresponding curves of $m_D(r)$ and $n(r)$ are represented in the Figure 1, they have strongly opposite characters.

Increments of the Van-der-Waales volumes (ΔV_i)
 of singled atoms or atomic groups

$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	17,1	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	24,9	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$	3,4
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} \end{array}$	9,0	$\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$	0,5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	16,2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	17,2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	16,0	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	8,7
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \end{array}$	15,9	$\text{H} - \text{C}$	2,0	$\text{C} = \text{C} - \text{C}$	13,1
$\text{C} - \text{O} - \text{C}$	2,7	$\text{O} = \text{C}$	5,85	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{B} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{B} \end{array}$	3,35
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	11,65	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	5,0	$\begin{array}{c} \text{B} \\ \\ \text{B} - \text{C} - \text{B} \\ \\ \text{B} \end{array}$	4,9
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	8,4	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{F} \end{array}$	9,1	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{F} \end{array}$	5,1
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	12,7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	12,8	$\text{F} - \text{C}$	9,2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{Si} \\ \\ \text{H} \end{array}$	11,9	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	13,1	$\text{O} - \text{C} - \text{H}$	26,3
$\text{H} - \text{B}$	3,0	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	15,7	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	20,2
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{B} - \text{B} - \text{B} \\ \\ \text{B} \end{array}$	3,8	$\text{O} - \text{C} - \text{O}$	19,0	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	20,3
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{B} - \text{B} - \text{B} \\ \\ \text{B} \end{array}$	3,6	$\text{C} - \text{C} - \text{H}$	23,5		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	9,0				

The proposed method of the $m_D(r)$ calculation was also applied to the LFPGE from the pair materials diallyl isophthalate (DAIP)-4FMA, and diethyleneglycol-bisallylcarbonate (DEGBAC)-4FMA, the corresponding curves of the diffusant refraction index and mole fraction versus LFPGE radius are given in the Figures 2 and 3. For the LFPGE obtained by mutual diffusion of bifunctional monomers, the polymer rod has full network structure not containing linear fragments of homopolymers and copolymers. In this case thereby it is verisimilar our main assumption that LFPGE has

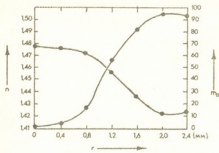


Fig. 1. The dependence of the refraction index value (curve 1) and mole fraction of the diffusant 4FMA (curve 2) versus radius of the LFPGE on the basis of matrix from bifunctional organosilicon monomer.

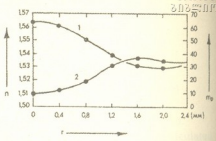


Fig. 2. The dependence of the refraction index value (curve 1) and mole fraction of the diffusant 4FMA (curve 2) versus radius of LFPGE on the basis of matrix from DEGBAK.

throughout the network structure, since during calculations only the insignificant small part of the remainder-monomer was ignored.

For the investigated systems of DAIP-diallylsebacinate (DAS) and DIAP-DEGBAC there were calculated the distributions of the diffusant concentration for the cases, when in the course of the technological process there are formed common copolymer structure of the matrix and diffusant materials (the model system of calculation proposes the probable alternation of M-D and M-M "dimers" as reiterated links of copolymer) and when the system represents the apparent interpenetrating nets - IPN (the model system of calculation assumes the "mixture" of matrix and diffusant polymers). The dependences of the refraction index profile and diffusant mole fraction versus the LFPGE radius are represented in the Figure 4.

As is seen from this Figure the calculations for the network copolymer and the IPN model give very close results.

Organosilicon bifunctional monomer used for LEPGE gel-matrix obtaining forms polymer with the refraction index $n=1,4771$. Therefore when using similar materials for gel-matrices it is necessary to select diffusants with lower refraction indices. Flouroacrylates can be used in the considering above case, since acrylates, which are traditionally used for the LFPGE production, have

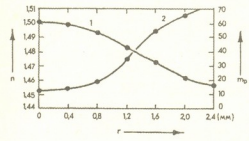


Fig. 3. The dependence of the refraction index value (curve 1) and mole fraction of the diffusant 4FMA (curve 2) versus radius of the LFPGE on the basis of matrix from DEGBAC.

refraction indices very much close to those of organosilicon materials for gel-matrices. It is desirable to select materials for gel-matrices, which combine the proper optical, technological and operation properties of the organosilicon polymers but have bigger refraction index.

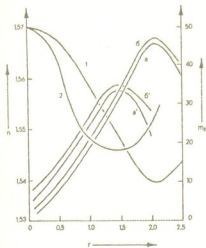


Fig. 4. The dependence of the refractive index value and mole fraction of the diffusant DEGBAK (curve 1) and DAK (curve 2) in the DIAP matrix versus the LFPGE radius: the curves a and a' are for the estimated model of the network copolymer, b and b' are for the estimated model of IPN.

The real way to obtain such materials is their copolymerization with styrol. Due to the expression (3) and the data of the Tables 1 and [14,15] for copolymers composition,

	50:50
styrol: organosilicon diacryllate	70:30 (mol.%)
	30:70

we obtain the following refractive indices:

$$n(50:50)=1,500; \quad n(70:30)=1,518; \quad n(30:70)=1,488$$

The first two of them are bigger, then polymethylmetacrylate one ($n=1,49$), which is now the most employed diffusant.

It is verisimilar, that the highest refractive index may have the transparent of bifunctional monomer of such structure [16]:



where $\text{R}=\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$.

Calculation of the refractive index for this monomer is performed analogically with usage of the data from the Tables 1 and 2 and it leads to $n=1,580$, which value permots to prefer to this diffusant monomer from some classes of investigated materials.

Tbilisi State University



ზოგიერთი ელემენტორგანული მონომერის გაზაზე პოლიმერული გრადიენტული არევის რეფრაქტომეტრული ანალიზი

რეზიუმე

შემუშავებულია დიფუზანტის გრადიენტის რეფრაქტომეტრული კონტროლის მეთოდიკა შექმნაფოკუსირებელი გრადიენტული ელემენტის (შპგე) მატრიცაში. მატრიცად გამოყენებულია ნაწილობრივ „გაკერილი“ პოლიმერები სილიციუმორგანული დიმეთაკრილატებისა და შკარბონრანდიკარბონმეცავს დიალილის ეთერის საფუძველზე, ხოლო დიფუზანტს წარმოადგენენ პერფტორალკილ(მეთ)აკრილატები, რომლებიც მატრიცის მონომერებთან წარმოქმნიან გამჭვირვალე თანაპოლიმერებს აუცილებელი რიცხვითი აპერტურით. გარდატეხის მაჩვენებლის (n) და დიფუზანტის სივრცითი განაწილების გათვლა წარმოებდა იმ დაშვებით, რომ შპგე შედგება მონომერისა და მატრიცის ბადისებრი თანაპოლიმერებისაგან. შპგე-ში რადიუსის მიხედვით განაწილების კონტროლი ხდებოდა სტანდარტული ინტერფერომეტრული მეთოდით. მიღებულმა შედეგებმა დაადასტურეს ზემოაღნიშნული მონომერის გამოყენების პერსპექტივა შპგე-ს მისაღებად.

Н.Г.ЛЕКИШВИЛИ, Г.М.РУБИНШТЕИН, А.П.АСАТИАНИ, Н.Р.ЦОМАЯ,
Н.А.АНДГУЛАДЗЕ, С.А.КАНДЕЛАКИ

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Р е з ю м е

Разработана методика рефрактометрического контроля градиента диффузанта в матрицу светофокусирующего градиентного элемента (СФПГЭ). В качестве матрицы (М) использованы частично сшитые полимеры на основе кремнийорганических диметакрилатов диалилового эфира м-карборондикарбоновой кислоты, а диффузантом (Д) служили перфторалкил(мет)акрилаты, образующие прозрачные сополимеры с мономерами матрицы и обеспечивающие необходимую числовую апертуру. Расчет показателя преломления (коэффициента рефракции) и пространственного распределения диффузанта проводили с предположением, что СФПГЭ состоит из сетчатого сополимера мономеров М и Д. Распределение по радиусу (n) r в СФПГЭ контролируется стандартным интерферометрическим методом. Полученные результаты подтвердили перспективу использования выше указанных мономеров для получения СФПГЭ.

1. *Jaskji Ohtsuka*. App.Phys.Lett., 1973, 23, 5, 247-248.
2. *Jaskji Ohtsuka, Jakiko Terao*. J.Appl.Polym.Sci., 1981, 26, 6, 2907-2915.
3. *Lekishvili.N.G, Kandelaki.S.A, Gogoberishvili.K.M, Chagulov.V.S, Asatiani.L.P.* Bulletin of the Academy of Sciences of the Georgian SSR, 1990, 137, 3, 537-540.
4. *Kandelaki S.A, Gogoberishvili K.M, Lekishvili N.G, Jikia O.D, Chagulov V.S, Khananashvili L.M.* Bulletin of the Academy of Sciences of the Georgian SSR, 1989, 134, 3, 553-556.
5. *Lekishvili N.G, Rubinstein G.M, Chagulov V.S, Gogoberishvili K.M, Asatiani L.P.* The All-Union Conference on Chemistry, Technology of Production and Practical Use of silicon-organic compounds. Theses of the reports. Moscow, 1990, part 2, p.57.
6. *Perel'man M.E, Rubinstein G.M.* Doclady Akademii Nauk SSSR (Sov.Phys. - Doklady), 1972, 203, 798-801.
7. *Rubinstvin G.M.* Proc.Acad.Sci. Georgian SSR (Chem.ser.), 1991, 17, 3, 210-218.
8. *Slonimsky G.M, Askadsky A.A, Kitaigorodsky A.I.* High-molecular compounds, 1970, A, 3, 494-512.
9. *Askadskt A.A, Matveev Ju.J.* Chemical constitution and physical properties of polymers. M.:Chemia Publ., 1983.
10. *Nagibina I.M.* Interference and diffraction of light. L.: Mashinostroenie Publ., 1985.
11. *Nikiforenko V.S, Kondratovich A.A, Zaitzev Ju.S, Alekseev N.N.* High molecular compounds, 1986,B 28, 1, 57.
12. *Askadski A.A, Kasantzeva V.V, Mel'nik O.A, Byichko K.A, Sakharova A.A, Slonimski G.L, Frunse T.M.* High-molecular compounds, 1988, A 30, 6, 1285.
13. *Askadski A.S, Vointzeva J.J, Mustafaeva B.B, Kasantzeva V.V, Slonimski G.L.* High-molecular compounds, 1982, A 24, 11, 2447.
14. *Batzanov S.S.* Structural Refractometry. M.: Vysshaya Shkola Publ., 1976
15. Handbook for Chemist. Vol.1, M. - L.: 1963.
16. *Korshak V.V, Bekasova N.I, Solomatina A.I, Phrunze T.M.* Proc.Acad.Sci. USSR (Chem. Ser.), 1982, 8, 1904.

Publications 3-5 and 7-16 are in Russian, with short English summaries in the Journal articles.

შპა.547.245:668.811

მ. ელიზბარაშვილი, მ. აზნაზავა, ზ. შირაძე

**სილიციუმზემცველი არილდიაზონიუმის მარილების აღნაგობის
 გავლენა აზოზეთლების რეაქტივობა და აზოსალფურის თვისებებზე**

ტევად მეცნიერულ და პრაქტიკულ ინტერესს იწვევს სინთეზური საღებრების, მათ შორის აზოსალფურების თვისებებზე მათი აღნაგობის გავლენის შესწავლა [1]. ბოლო დროს მკვლევართა ყურადღებას იპყრობს სილიციუმზემცველი საღებრები, რომლებიც უდავო ტექნიკური ინტერესის შემცველ თვისებათა კომპლექსით ხასიათდება [2]. ახალი სილიციუმზემცველი აზოსალფურების საკმაოდ დიდი რაოდენობა მათი აღნაგობისა და თვისებების ურთიერთდამოკიდებულების შესწავლის ფართო საშუალებას იძლევა [3-5].

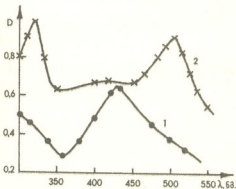
წინამდებარე ნაშრომი არომატულ ბირთვში აზო- და ტრიმეთილსილილოქსი-ჯგუფების განლაგების და მათი საღებრის თვისებებზე ურთიერთგავლენის შესწავლას ეძღვნება.

კვლევის ობიექტებად არჩეულია სილიციუმზემცველი აზოსალფურები [4], რომელთა შედგენილობაში შედის ჰიდროქსინაფთალინური ფრაგმენტები, სადაც აზო-და ჰიდროქსიჯგუფები ორთო- და პარა- მდებარეობაშია განლაგებული:



სადაც 3 (პარა)- ან ო (ორთო)-საღებრები 1 და 2 (ს-1, ს-2).

ასეთი საღებრებისათვის, როგორც ცნობილია, დამახასიათებელია აზო-ჰიდრაზონული ტაუტომერია [6], ამასთანავე ჰიდრაზონული ტაუტომერის წარმოქმნას ხელს უწყობს ნაფთოქინონური ფრაგმენტის ენგაბადის თავისუფალ ელექტრონებსა და აზოტთან ბმულ წყალბადს შორის არსებული წყალბადური ბმა. ს-1 და ს-2-ის შთანთქმის ელექტრონული სპექტრების შედარებისას (CF-26), რომლებიც ხასიათდებიან შთანთქმის ფართო ზოლში დამრეცი კიდების მქონე მკვეთრად გამოხატული მაქსიმუმით (ნახ.1), შესაბამისად $\lambda=430$

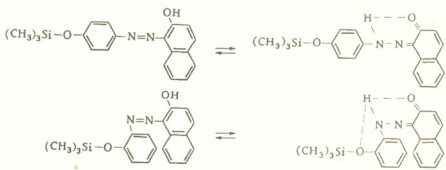


ნახ.1. ს-1 და ს-2 ($2,2 \cdot 10^{-4}$ მოლი) სპირტ-ხსნარების შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები (1) - ს-1; (2) - ს-2.

ნმ, $\epsilon=2954 \pm 40$ (ს-1) და $\lambda=510$ ნმ, $\epsilon=4800 \pm 40$ (ს-2), ყურადღებას იპყრობს N2 მრულზე ინფლექსია (დამატებითი არამკაფიო მაქსიმუმი) $\lambda=430-440$ ნმ-ისას. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ს-2-თვის დამახასიათებელი აზო-ჰიდრაზონული

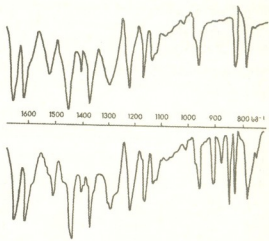


წონასწორობა უფროა გადახრილი ჰიდრაზონული ტაუტომერისაკენ, ვიდრე ს-1-ისა. ასეთი საგრძნობი ბატოქრომული წანაცვლება (70 ნმ-მდე), ამ შემთხვევაში, შესაძლოა დაკავშირებულია სილიციუმთან ბმულ ჟანგბადის ატომსა და ორთომდებარეობაში მყოფ აზოტის წყალბად-ატომს შორის შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის გაჩენასთან.



ინტერესს იწვევს ს-1-ისა და ს-2-ის იწ-სპექტრების (UR-10) ანალიზი (ნახ.2). შთანთქმა 1680 სმ⁻¹ (ს-1) და 1625 სმ⁻¹ (ს-2) ნაფთოქინონური ფარაგმენტის კარბონილურ ჯგუფს შეესაბამება [7].

შედარებით დაბალი სიხშირე $\nu_{C=O}$, რომლისთვისაც თავისუფალ მდგომარეობაში შთანთქმის უბანი შეინიშნება 1700-1690 სმ⁻¹, განპირობებულია წყალბადური ბმის წარმოქმნაში კარბონილური ჯგუფის მონაწილეობით [8]; ამასთანავე, ს-2-ის წყალბადური ბმა ნაკლები სიძლიერისაა (ნაკლები წანაცვლება). ს-2-ში წყალბადური ბმის შესუსტება შეიძლება აიხსნას Si-O-C-თვის დამახასიათებელი შთანთქმის შემცირებით 960 სმ⁻¹-დან 920 სმ⁻¹ ფარგლებშიც, რაც, თავის მხრივ, საშუალებას იძლევა, წარმოვიდგინოთ მეორე წყალბადური ბმის წარმოქმნის შესაძლებლობა Si-O-C ეთერული ბმის ჟანგბადსა და წყალბადს შორის, რასაც ხელს უწყობს ფუნქციონალური ჯგუფების ორთომდებარეობა.



ნახ.2. ს-1 და ს-2 იწ სპექტრების ფარაგმენტები.

ცხადია, წყალბადის მონაწილეობა ს-2-ის ორი წყალბადური ბმის წარმოქმნაში ამცირებს კარბონილის ორმაგბმულობას და, ამავ დროს, ქმნის ს-2-ის ჰიდრაზონული ტაუტომერის უფრო მკაცრ სტრუქტურას.

ჰიდრაზონული ტაუტომერის სტაბილურობა გავლენას ახდენს საღებრის სხვა ტექნიკურ თვისებებზეც, რომელთა შორის უნდა გამოვყავთ ს-2-ის უფრო მაღალი შექმედგობა და უფრო მაღალი მდგრადობა ორგანული გამხსნელების მიმართ ს-1-



თან შედარებით. აღსანიშნავია, რომ სწორედ ამ თვისებებს აქვთ განსაკუთრებული მნიშვნელობა საღებრების პრაქტიკული გამოყენებისათვის.

მკვეთრად გამოხატული წყალბადური ბმის არსებობა გამოიხატება ს-2-ის უფრო მეტ ინტენსიურობაშიც, რაც დამახასიათებელია ჰიდრაზონული ტაუტომერისათვის.

ამრიგად, ს-2, რომლის მოლეკულაც შეიცავს Si-O ბმის მიმართ ორთომდებარეობაში აზოჯგუფს, ხასიათდება უფრო კარგი ტექნიკური თვისებებით.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, მიზანდასახულია ამ საღებრის სინთეზის მეთოდის მოდიფიცირება, რადგანაც ბოლო სტადია (აზოშეუღლების რეაქცია), აზო- და დიაზოკომპონენტების წყალში ცუდად ხსნადობის გამო, გრისის კლასიკური მეთოდით წარიმართება საღებრის შედარებით დაბალი გამოსავლიანობით (50-55%) [9].

შესწავლილია ტემპერატურისა და გამხსნელის ბუნების ზეგავლენა აზოშეუღლების რეაქციაზე.

ტრიმეთილ-ო- და ტრიმეთილ-პ-ამინოფენოქსოსილანების აზოშეუღლება 2-ჰიდროქსინაფთალინთან განხორციელებულია უწყლო არეში შემდეგი ორგანული გამხსნელების გამოყენებით: 1,2-დიქლორეთანი, დიქლორმეთანი და ქლოროფორმი. დიაზოკათიონის ორგანულ გამხსნელში გადასაყვანად ფახათა შორის კატალიზატორად გამოყენებულია დიბენზოკარბენეთერი (დბკ) და მეოთხეული ამინიტეტრატბუტილამინიუმის ოდიდი (ტბი) [10]. რეაქცია ჩატარებულია 0-5°-ზე.

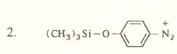
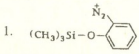
საწყისი ნივთიერებების რეაქციისუნარიანობის ასამაღლებლად ასევე გამოყენებულია შესაბამისი დიაზომარილის ბორფტორიდები. ბორფტორიდების მიღება განხორციელებულია აღწერილი მეთოდით [11]. მოდელურ სისტემაზე გამოიყენეს

მეტა- და პარა-ფენილდიაზონიუმის მარილების ბორფტორიდები ($\gamma N \equiv N - 2150$ სმ⁻¹). ანალოგიურ შთანთქმას იძლევა ს-1 და ს-2-ის დიაზოკომპონენტები.

(ცხრილი 1)

დიაზონიუმის ქლორიდებისა და ბორფტორიდების 2-ჰიდროქსინაფთალინთან აზოშეუღლების რეაქციის პირობები

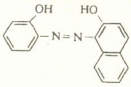
N	$ArN_2^+ (1\alpha 62)^+ X^-$	გამხსნელი	კატალიზატორი	T, °C	λ , ნმ	γ , სმ ⁻¹	გამოსავლიანობა, %
1	1(Cl) ⁻	H ₂ O	-	0-5	500	-N=N-2140	50-55
2	1(BF ₄) ⁻	H ₂ O	-	0-5	500		55-60
3	1(BF ₄) ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	დბკ	0-5	500		70-75
4	1(BF ₄) ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	დბკ	25	440		-
5	1(BF ₄) ⁻	CH ₂ Cl ₂	დბკ	25	444	C-O 1125	-
6	1(BF ₄) ⁻	CHCl ₃	(C ₄ H ₉) ₄ Ni	25	445	1250	-
7	2(Cl) ⁻	H ₂ O	-	0-5	430	საღებრებში 1-12:	60-70
8	2(BF ₄) ⁻	H ₂ O	-	0-5	430	-N=N-2140	60-70
9	2(BF ₄) ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	დბკ	25	430	C-O 1125	80-85
10	2(BF ₄) ⁻	C ₂ H ₄ Cl ₂	დბკ	0-5	430	1250	60-70
11	2(BF ₄) ⁻	CHCl ₃	(C ₄ H ₉) ₄ Ni	25	432	საღებრებში 1-3, 7-12:	90-95
12	2(BF ₄) ⁻	CH ₂ Cl ₂	დბკ	25	426	Si-O 960, 1020, 1090	80-85



დიზომარილების ბორფტორიდების გამოყენება აზოშეუღლების 25°-ზე ჩატარების საშუალებას იძლევა. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 1-დან ერთმნიშვნელოვნად მიუთითებენ სასურველი პროდუქტის გამოსავლიანობის საგრძნობ გაზრდას (ცხრილი 1, N 3, 9, 11, 12).

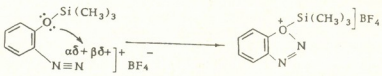
2-ჰიდროქსინაფთალინის აზოშეუღლებისას ტრიმეთილ-ო-ამინოფენოქსოსილანთან 25°-ზე წარმოიქმნება საღებარი, რომელიც თავისი თვისებებით არსებითად განსხვავდება ს-1 და ს-2-გან (ცხრილი 1, N 4-6).

ყურადღებას იპყრობს ტაბულაში მოყვანილი მონაცემები N 4-6 საღებრებისათვის. შთანთქმის მაქსიმუმის გადანაცვლება ($\lambda=440-445$ ნმ) და Si-O ბმის შთანთქმის არარსებობა მიუთითებს ს-1 და ს-2-გან განსხვავებული საღებრის წარმოქმნაზე. ამ საღებრის აღნაგობის შესწავლა ელემენტური ანალიზით და სხვა. საშუალებით შესაძლებლობას გვაძლევს დავადგინოთ მისი სტრუქტურა:

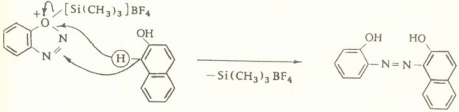


რომლის საფუძველზეც შეიძლება ვიმსჯელოთ აღნიშნულ პირობებში ჩატარებული აზო-შეუღლების რეაქციის სხვა მიმართულებაზე.

შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ 25°-ზე დიზონიუმის ბორფტორიდი განიცდის შიდამოლეკულურ გადაჯგუფებას ციკლური შუალედური ფრაგმენტის წარმოქმნით: ამ დროს ხდება ენგბადის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის ნუკლეოფილური იერიში დიზოჯგუფის β -აზოტის ატომზე, რის შედეგადაც იკვრება ციკლი:



წარმოქმნილი ციკლური ნაერთი 2-ჰიდროქსინაფთალინთან ურთიერთქმედებისას შედის აზოშეუღლების რეაქციაში და ერთდროულად განიცდის დესილილირებას:



მსგავს გადაჯგუფებას განიცდის ო-ფენილთიოზენზოლდიზონიუმის ტეტრაბორ-ფტორატი, რომელშიც აზოჯგუფის მიმართ ორთო-მდებარეობაში იმყოფება თიოეთეროვანი ჯგუფი [12].

ამრიგად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ აზოშეუღებების მიმართულებაზე არსებით ზეგავლენას ახდენს ტემპერატურული რეჟიმი, ანიონის ბუნება და ამინში ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთგანლაგება

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 10.08.1992

Э.Н.ЭЛИЗБАРАШВИЛИ, П.Н.АПХАЗАВА, Г.Г.ЧИРАКАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АРИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ АЗОСОЧЕТАНИЯ И СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Р е з ю м е

Изучены реакции диазотирования триметил-орто/пара-аминофенок-сисиланов $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}^{\text{O}}/\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ и азосочетания, соответствующих диазосолей с 2-гидрокси-нафталином.

Установлено влияние положения функциональных групп на цвет и технические свойства красителей. Показано, что орто-положение азо- и Si-O групп углубляет цвет красителя, повышает его интенсивность и стойкость к различным видам физико-химической обработки, что связано с возможным образованием дополнительной водородной связи в гидразонной форме красителя между водородом NH- и свободной электронной парой кислорода Si-O групп.

Изучено влияние органических растворителей (1,2-дихлорэтан, дихлорметан и хлороформ) и межфазного катализатора (добензо-18-краун-6-эфир, тетрабутиламмоний иодистый) на протекание реакции азосочетания.

Показано, что реакция азосочетания борфторидов диазокатионов при 25° протекает с одновременным процессом десилилирования и образования азокрасителя $\text{o-HO-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{-1-C}_{10}\text{H}_6\text{-2-OH}$

E.ELIZBARASHVILI, P.APKHAZAVA, G.CHIRAKADZE

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF SILICIUM CONTAINING ARYLDIAZO SALTS ON THE AZOCOUPLING REACTIONS AND THE PROPERTIES OF AZODYES

S u m m a r y

Reactions of the diazotization of trimethyl-ortho/para-aminophenoxy-silanes $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}^{\text{O}}/\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ and azocoupling of the corresponding diazosalts with 2-hydroxynaphthalene have been studied.

The influence of the position of the functional groups on the colour and technical properties of dyes has been established. Ortho-position of the azo and Si-O groups makes deeper the colour of the dyes, reinforces its intensity and stability to different physical-chemical treatments. This is connected with the formation of additional hydrogen bond in the hydrazoneic tautomer between neighboring NH and free electronic pair of oxygen of the Si-O groups.

The influence of organic solvents (1,2-dichloroethane, dichloromethane and chloroform) and phase transfer catalyst (Dibenzo-18-crown-6-ether and tetra-n-butylammonium chloride) on the azocoupling has been studied.

The azocoupling of trimethyl-o-phenoxydiazo tetrafluoroborates proceeds at 25° with desilylation and formation of azodye o-HO-C₆H₄N₂-1-C₁₀H₆-2-OH.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960, 20-29.
2. Синтез и свойства кремнийсодержащих красителей. М.: НИИТЕХИМ, 1990, 2-15.
3. Чиракадзе Г.Г., Вардосанидзе Г.О., Апхазова П.Н. А.С. СССР N1684296, 1988., Бюл.изобр. 1991, 38.
4. Chirakadze G.G., Apkhazava P.N., Karkusashvili, T.G. Proceed Acad. Sci., Georgia, Chemical series., 18, 1, 1992, 38-43.
5. Apkhazava P.N., Gagolishvili, M.Sh., Beriashvili G.G., Chirakadze G.G. Proceed Acad. Sci., Georgia. Chemical Series., 17, 4, 1991, 226-229.
6. Степанов Б.Н. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984, 304-350.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1964, 21-69.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ., 1963,
9. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955, 419-465.
10. Juri P.N., Bartsh R.A. J.Org.Chem., 44, 1, 1979, 143-145.
11. Роэ А. Органические реакции. (Сб.5 ред. Адамс Р.) М.: ИЛ., 1951, 159-167.
12. Benati L., Montevecchi P.C. J.Org.Chem., 42, 11, 1977, 2025-2027.

УДК 547.245

Э.Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ, Г.А. ТАНДИЛАШВИЛИ, Р.Г. ТУШУРАШВИЛИ
 Г.Г. ЧИРАКАДЗЕ

ОЗОНОЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДОЗИМЕТРИИ ОЗОНА

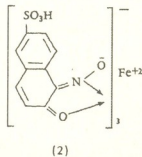
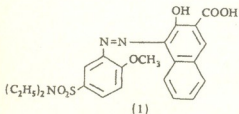
Реакции окисления органических соединений давно и широко используются в химической промышленности [1]. Среди окислителей особое место занимает озон, которым окисляют алкены, алкины, ароматические углеводороды и другие классы органических соединений, получая карбоксильные, карбонильные, азотсодержащие соединения, спирты и др. [2]. В настоящее время сфера использования озона расширяется, в частности, он используется при очистке сточных вод и промышленных стоков, в том числе загрязненных красителями [3]. В связи с этим изучение реакций озонирования синтетических красителей представляет несомненный теоретический и практический интерес. В настоящее время дозиметрия озона осуществляется в основном титриметрическим методом [4], который характеризуется многостадийностью и требует от исполнителя высокого профессионализма.

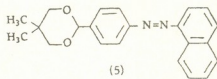
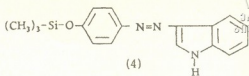
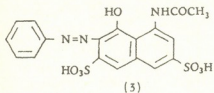
Известно, что озон в первую очередь взаимодействует с наиболее чувствительными к окислению хромофорными группами красителей, что, как правило, приводит к их обесцвечиванию.

Целью настоящего исследования является изучение кинетики деградации синтетических красителей различных классов и поиски возможности использования этих реакций для качественного и количественного установления расхода озона.

Объектами исследования являлись: (1) товарный Азоамин красный - (λ 430, ϵ 15000) и полученные по известным методикам [5] (2) Кислотный зеленый 4 Ж (λ 720, ϵ 780) и (3) Кислотный ярко-красный (λ 540, ϵ 9400); а также красители (4) (λ 480, ϵ 3488) и (5) (λ 340, 460; ϵ 1585) [6].

Красители 1-5 использовались в виде водных и этанольных растворов (10^{-3} - 10^{-4} М/л).





Обесцвечивание красителей изучалось спектрофотометрическими методами (СФ-26, электронные спектры в области УФ и видимого участка и UR-10, в области ИК излучения). Источником озона являлась портативная установка, содержащая газоразрядную трубку из нержавеющей стали со стеклянным диэлектриком, снабженная расходомером кислорода, которая позволяла дозировать поступление кислорода; производительность озона составляла 1,5 г/ч. Расход озона определялся также титриметрически [4].

Результаты и их обсуждение

При пропускании озона через водный раствор $0,98 \cdot 10^{-3}$ красителя (3) имеет место его быстрое обесцвечивание (рис.1)

Аналогично обесцвечиваются и другие азокрасители (3-5), на стойкость которых, однако, существенно влияет их строение. Использование предварительно построенных калибровочных кривых (оптическая плотность — концентрация красителя) позволяет

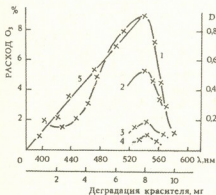


Рис.1. Электронные спектры (1-4) водных растворов 'Кислотного ярко-красного' и кинетическая кривая (5) его деградации.

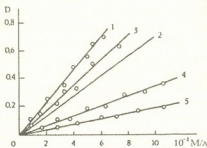


Рис.2. Калибровочные кривые (D-концентрация) водных растворов красителей 1-5.



относительно легко определять расход озона спектрофотометрически или фотометрически (рис.2).

Иначе протекают химические превращения водного раствора Кислотного зеленого 4 Ж (2). При пропускании озона через раствор красителя он обесцвечивается и приобретает желтоватый оттенок, однако, сразу же после прекращения барботажа цвет красителя начинает восстанавливаться. Оптимальное время восстановления красителя 10 мин. Краситель восстанавливается неполностью (таблица 1).

Таблица 1

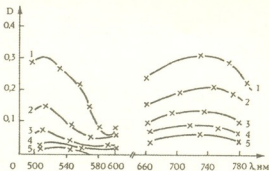
Деградация красителя Кислотного зеленого 4 Ж при озонлизе

№	Концентрация М/л·10 ⁻³	Т, °С	О ₃ , мг	Количество красителя				
				Окисленного		Восстановленного		Необратимо окисленного
				М/л·10 ⁻³	%	М/л·10 ⁻³	%	
1	1,1	5	0,95	0,77	70	0,345	32	38,0
2	1,1	10	1,9	0,82	74,5	0,310	28,2	46,3
3	1,1	15	2,85	0,87	79,2	0,306	27,8	51,4
4	1,1	30	5,7	0,95	86,2	0,306	27,8	58,4
5	0,55	10	1,9	0,5	90	0,116	21,0	69,0

Количество восстанавливаемого красителя в условиях эксперимента изменяется незначительно и соответствует ~ 30%. В то же время количество восстановленного красителя с ростом исходной концентрации возрастает.

Можно предположить, что в данном случае протекают внутримолекулярные реакции окисления-восстановления. Краситель (2) анионного типа и включает атом железа (степень окисления +2, координационное число 6). На первой стадии озон одновременно окисляет нитрогруппу до нитро и Fe⁺² до Fe⁺³. Образование нитрогруппы в растворе подтверждено спектрофотометрически. На ИК спектре после 10 с действия озона появляется поглощение при $\nu=1560 \text{ см}^{-1}$, которое, как известно, характерно для нитрогруппы [7]. Причем, вероятно, окисление железа протекает медленнее, чем окисление нитрогруппы. Оставшиеся в молекуле красителя ионы двухвалентного железа, в свою очередь, восстанавливают хромофор (N⁺³ до N⁺¹), что приводит к восстановлению цвета. Реакция восстановления постепенно затухает, так как двухвалентное железо постепенно полностью окисляется, и, следовательно, выводится из реакционной смеси. Таким образом, при взаимодействии с озоном краситель (2) по сравнению с другими красителями проявляет повышенную стойкость. Основываясь на данном выводе, дальнейшие опыты проводились со смесями красителя (2) с красителями (1,3-5).

На рис. 3 приведены электронные спектры смеси красителей (2) ($0,98 \cdot 10^{-4}$) и 3 ($2,5 \cdot 10^{-3}$), из которого видно, что красный краситель 234



რის.3. ელექტრონული სპექტრები წყლის ხსნარების მინიერების (2) ($0,25 \cdot 10^{-4}$ მ/ლ) და (3) ($0,98 \cdot 10^{-4}$ მ/ლ) ოზონის მოქმედების შემდეგ.

1 - საწყისი ხსნარი, ოზონის მოქმედების შემდეგ, მგ: 2-0,95, 3-1,95, 4-2,85 და 5-3,80.

მინიერდება უფრო სწრაფად, ვიდრე მწვანე, ამ დროს ხსნარის ფერი ცვლილება; წითლანა-ბურჟული ფერი ხსნარს სწრაფად მინიერდება მწვანე.

ამ საფუძველზე მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემებიდან დადგინდა ოპტიმალური ოზონის რაოდენობა, რომლის მოქმედების შემდეგ ხსნარის ფერი ცვლილება და რომელიც შეესაბამება 9,5 მგ. შესაბამისად, მონაცემებიდან დადგინდა, რომ ეს რაოდენობა შეიძლება გამოიყენოს ვიზუალური მეთოდით ოზონის რაოდენობის განსაზღვრის მიზნით. კონტროლური ექსპერიმენტული მონაცემები ადასტურებს მითხრობას. სპექტროფოტომეტრიული მეთოდით ოზონის რაოდენობის განსაზღვრის შეცდომა არ აღემატება 15-20%. შემუშავებული მეთოდი გამოიხატავს სწრაფობას და მინიერების ხსნარების მომზადების საჭიროების გარეშე. მონაცემებიდან დადგინდა, რომ ეს ვიზუალური მეთოდი გამოიყენება ოზონის რაოდენობის განსაზღვრის მიზნით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

დამტკიცდა 21.12.1992

ა. მინიერების მეთოდი, ბ. მინიერების მეთოდი, გ. მინიერების მეთოდი, ბ. მინიერების მეთოდი

სინთეზური საღებავების ოქსიდაციური და გარდაქმნის ოქსიდაციური

რეზიუმე

შესწავლილია სინთეზური საღებავების დეგრადაცია ოქსიდაციური მეთოდებით. დადგინდა საღებავების დეგრადაციის სიჩქარე მისი დეგრადაციის მიხედვით. აღნიშნულია მთავარი მჟავანი და საღებავების დეგრადაციის სიჩქარის პროცენტული შეცდომა. წინასწარ ადგენილი საკალიბრო მრუდები A - კონცენტრაცია საღებავების ოქსიდაციური მეთოდით განსაზღვრის მიზნით.



მჟავური მწვანე 4Ж ($0,25 \cdot 10^{-4}$) და მჟავური წითელი ($0,98 \cdot 10^{-4}$) საღებავების ნარევის წყალხსნარის გამოყენება საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ ოზონის ხარკი ვიზუალურად - მოწითალო-ყავისფერი შეფერილობის მწვანეში გადასვლისას შთაინთქმება 9,5 მგ ოზონი.

E.N.ELISBARASHVILI, G.L.TANDILASHVILI, R.G.TUSHURASHVILI,
G.G.CHIRAKADZE

OZONOLYSIS OF SYNTHETIC DYES AND ITS APPLICATION IN OZONE DOZIMETRY

S u m m a r y

It has been investigated the degradation of some synthetic dyes under interaction with ozone. It has been observed the influence of the structure of dyes on ones stability: The reversibility of the oxidation of the Acid Green dye been noted. The calibrating plots (D-Concentration) gives the possibility to measure the quantitative consumption of ozone. The using of the water solution of the mixture of Acid Green ($0,25 \times 10^{-4}$) and Acid Red ($0,98 \cdot 10^{-4}$) dyes gives the possibility of visual measuring of quantitative determination of ozone by sharp change of the redishbrown colour to green under absorbing 9,5 mg of ozone.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е., Озон и его реакции с органическими соединениями. М., Наука, 1974, с. 131-135, 199-201.
2. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. М., Мир, 1988, с. 374-376.
3. Красноборожье И.Г., Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л.: Химия, 1988, с. 88-91.
4. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984, с. 68.
5. Лабораторный практикум по синтезу пром.продуктов и красителей, под ред.проф.Ельцова А.В. Л.: Химия, 1985, с. 40.
6. Чиракадзе Г.Г., Алхазова П.Н., Каркушавили Т.Г. Изв. АН ГССР, сер.химич.,1992, т. 18, № 1, с. 38.
7. Беллами.Л. Инфракрасные спектры сложных молекул (Пер. с англ.) М., ИЛ, 1963, с. 431.

UDC 668.811:547.25

N.D. CHACHUA, G.G. CHIRAKADZE

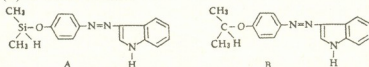
SYNTHESIS AND COMPERATIVE PROPERTIES OF SILICA CONTAINING AZO DYE-DIMETHYL (3'-INDOLYLAZOPHENYL-4-OXY) SILANE AND ITS C- ANALOG

The sp^3 -hybridization of the atom Si in organic substances gives the similarity with the atom C- the neighboring element in the Periodic System. But Si is the element of the third period and possesses 3d orbitals. In every Si containing substances the bond Si-O have been caused by hybridized p electrons of Si with p electrons of oxygen and the additional complementary π -interaction of the unshared electrons of the oxygen atom with 3d orbitals of Si ($p \rightarrow d$ conjugation). This is the cause of the sharp differences in the structure and the properties of Silica and Carbon containing substances.

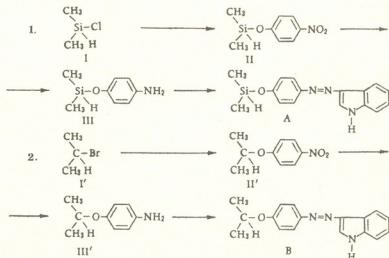
Silica containing azo dyes are the important class of the synthetic dyes and they are in the center of the opinion of many scientists to day [1-4].

It is great interest to compare the physical-chemical and technical properties of new Si - containing azo dyes with its C-analogs.

The new silica containing azo dyes (A) and classical azo dyes of analogous structure (B) have been obtained:



The reactions leading to the synthetic azo dyes are shown in schemes 1 and 2.



Results and Discussion

The main physical-chemical properties of A and B dyes have been cited in Table 1.

Table 1
Properties and Analytical Data of Si Containing Azo Dye (A)
and its C-Analogs (B, B', B'').

Dyes	Appearance colours	Analysis calc./found		λ (nm)/ ϵ	R_f^*	IR(cm^{-1})
		N(%)	Si(%)			
A	Yellowish-orange	14,42	10,05	430-440/1141	0,34	960,1000,1090 (Si-O-C)
		14,24	9,49			
B	Yellowish-brown	15,05	--	410-510 (inflectin)	0,73	1240;1190 (C-O-C)
		15,48	--			
B'	Violet	15,05	--	540/3623	0,73	1230,1190,1160 (C-O-C)
B''	Orange	15,15	--	450/3710	0,34	1240,1190,1160 (C-O-C)
		15,05	--			
		15,52	--			

* eluant-benzene:acetone (4:1)

It has been established after thoroughly purification of A and B dyes, that B one in ethanolic solution exists in two forms (B' and B''), which have identical composition (elemental analysis and IR spectra) and sharply differences by colours (violet and orange). The electronic spectra of A, B, B' and B'' dyes have been shown in fig.1.

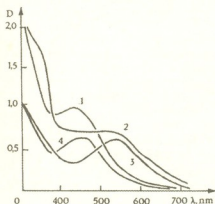


Fig.1. The electronic spectra of the ethanolic solutions of A(1) and B(2-4) dyes; 2- crude (B); 3- monomolecular (B'); 4- associated (B'') dyes

The comparison of the spectral characteristics of crude B, B' and B'' points at the existence of the molecules B in ethanolic solution as the mixture of monomolecular (B') and associated (B'') structures. Such properties is known for some azo dyes [5] and must account in making industrial use of dyes.

The comparison of the spectral characteristics of silica containing dyes with B and B'' dyes points at the similarity of ones colours (differences are only in ones hues). Therefore the influence of atom Si, which does not or take very poor participation in the general π -conjugation of the molecule of the dye, on the colour is negligible.

These dispers dyes have been used to dye polyamide fabrics.

The application properties of A and B dyes have been cited in the Table 2.

Table 2
 Light-fastness Ratings and other Technical Properties
 of A and B dyes

Dyes	Light-fastness	Fastness to				
		Acid	Alkali	Perspiration	Soap	Org.solvents
A	4	3	5	5	5	5
B	3	1r	5	4	4	5
B'	3	3	5	4	4	5
B''	3	1r	5	4	4	5

It can be seen, that light-fastness and steadfastness to perspiration and soap of the silica containing dyes are relatively high in comparison with ones C-analog.

The steadfastness of dyes to UV radiation (Fig.2) and action of ozone (Fig.2) has been studied.

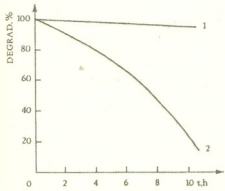


Fig.2. The fastness of A(1) and B(2) dyes under UV radiation

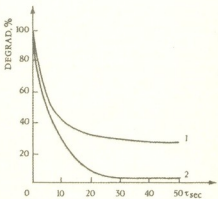


Fig.3. The degradation of A(1) and B(2) dyes under action of ozone.

According to all available data some technical properties of Silica containing dye are better in comparison with C-analog.

Experimental Part

Scheme 1. Synthesis of Dimethyl-p-nitrophenoxysilane (II).

a) Fourth-necked flask fitted with mechanical stirrer, reflux condenser, dropping funnel and thermometer was charged with 0,04M p-nitrophenol in anhydrous toluene (25 ml). 0.04 M of fresh-distilled pyridine and 0.08 M dimethylchlorosilane (I) was added dropwise. The reaction mixture was mixed one hour (ambient T), then was heated on the boiled water-bath (3 h). After cooling the (II) was precipitated, filtered, thoroughly washed with water and air-dried between filter papers.

b) Three-necked flask fitted with mechanical stirrer, reflux condenser and dropping funnel was charged with 0.05 M of dried sodium nitrophenolate in 200 ml n-hexane. The fresh-distilled dimethylchlorosilane (0.1 M) was added dropwise under cooling and constant stirring. The reaction mixture was boiled for a short time and then hot-filtered from inorganic salt. The filtrate distilled (68-70°C), the residue thoroughly washed with water and air-dried between filter papers.

(II): M.p. 119-122°C; Yield 70-80%; Calc. (%): C - 48,73; H-5,58; Si-14,21; N-7.11; Found (%): C-48,20; H-6,02; Si-14,18; IR(CM⁻¹) ν_{as} Ar-NO₂ (1520); ν_s N-O

(1355); ν C-N(865); ν C-C (1595; 1460); ν C-H (760; 680); ν Si-O-C aromatic (1060); δ Si-O(930); ρ (CH₃)₂ Si(830); ν Si-CH₃ (1225).

Synthesis of Dimethyl-p-aminophenoxy silane (III).

0.02M of nitrocompound (II) was dissolved in the 25 ml ethanol 0.4 g noodle Nickel was added and mixture was heated to 60-70°C. The hydrazine hydrate (4 ml) and ethanol (4 ml) was added dropwise. The mixture was heated on the boiled water-bath (2h), hot-filtered from unchanged Ni. After being cooled grey crystals were formed. Crystallization from ethanol; air-dried between filter papers.

(III): M.p. 172°C (decomp.); Yield 60-70%; Calc. (%): C-57,49; H-7,78; Si-16,77; N-8,38; Found (%): C-62,38; H-7,87; Si-19,89; N-8,04; IR(cm⁻¹): ν_{as} NH₂ (3350); ν_s NH₂ (3280); ν C-C(1620;1480); ω C-H(760); ν Si-O-C aromatic (1090); δ Si-O (930); ρ (CH₃)₂ Si (835); ν CH₃-Si (1240).

Scheme 2. Synthesis of Iso-propoxy-p-nitrobenzene (II').

Tree-necked flask fitted with mechanical stirrer, dropping funnel and reflux condenser was charged with dried Na nitrophenolate (0,051M) in iso-propanol (200 ml). Iso-propylbromide (0,11M) in 40 ml of iso-propanol was added dropwise (2h.) to the constantly stirring and heating on the boiled water-bath mixture. Then one was heated on the oil-bath (140-160°C) 30h. After cooling and filtration the filtrate was distilled and the residue was extracted with ether (3x50). The extracts and filtrate were combined, dried over solid KOH and ether distilled. The orange-brown oil solidified on cooling.

(II'): M.p. 33-35°C; Yield 55-65%; Calc (%): C-59,67; H-6,08; N-7,73; Found (%): C-59,68; H-6,58; N-6,7; IR (cm⁻¹): ν_{as} Ar-NO₂ (1550); ν_s N--O (1360); ν C-N (850); ν (CH₃)₂CH-O (1170); ν C-O-C aromatic (1120-1100); ω C-H (760); ν C--C (1490, 1580).

Synthesis of Iso-propoxy-p-aminobenzene (III').

a) Reduction of (II') with Stannous (II) chloride in HCl conc.

0,068M of Stannous chloride was dissolved in 16 ml of HCl conc. The solution was heated to 85°C. Iso-propoxy-p-nitrobenzene (0,017M) was added in small portion with constant stirring. The temperature of mixture rose to 100-105°C. The mixture was heated on the boiled water-bath (6-8h.), then allowed to cool, neutralized with NaOH (2-6%) and extracted with ether (3x50). The extracts were dried over solid potassium hydroxide and the ether distilled. Yield 88-85%.

b) Reduction of Iso-propoxy-p-nitrobenzene (II') with Nickel and Hydrazine hydrate.

Three-necked flask fitted with mechanical stirrer, reflux condenser, dropping funnel was charged with (0,02M) of (II'), 0,4 g noodle Nickel and 25 ml ethanol. Stirring was commenced and at the temperature 60-70°C (water-bath) the mixture of 3 ml hydrazine hydrate and 3 ml ethanol was added dropwise. Then the mixture was heated on the boiled water-bath (1,5h.). The reaction was controlled by TLC analysis. The mixture was hot-filtered and filtrate was evaporated on the water-bath.

(III'): M.p. 155-160°C; Yield 80%, Calc. (%): C-71,15; H-8,6; N-9,27; Found (%): C-72,20; H-7,4; N-11,01; IR (cm⁻¹): ν_{as} NH₂ (3580); ν_s NH₂ (3270); ω NH₂(830); ν (CH₃)₂CH-O (1175); ν C-O-C aromatic (1120-1125); ω C-H (760); ν C--C(1490; 1580).

Synthesis of Azo Dyes (A.B)

These synthesis were carried out by classical procedure of diazotization and coupling reaction and in non-aqueous area (CH₃COOH glacial). Diazotised amines (III, III') were coupled with indole.



Infra red spectra (γ in cm^{-1}) were taken on UR-10 spectrophotometer in KBr pellets. Electronic spectra (UV and visible) were recorded on spectrophotometer CF-26 in ethanol.

Thin layer chromatography (TLC) was performed on Silufol (eluant-benzene:acetone (4:1);

Dyes were purified by column chromatography on silica gel L100/250. Eluents: hexane, benzene, ether, n-butanol, acetone, acetic acid.

Georgian Technical University

Received on 21.12.1992

ნ. ჩაჩუა, გ. შირაკაძე

სილიციუმშემცველი აზოკრასტილის - დიმეთილ (3'-
ინდოლილაზოფენილ-4-ოქსი) სილანისა და მისი C-ანალოგების
სინთეზი და თვისებების შედარება

რეზიუმე

დიმეთილქლორსილანისაგან თანმიმდევრული გარდაქმნებით მიღებულია სილიციუმშემცველი აზოკრასტილი (A), ხოლო იზოპროპილბრომიდისაგან მისი C-ანალოგი (B).

შესწავლილია სინთეზირებული საღებრების ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური თვისებები. დადგენილია, რომ C-ანალოგისაგან განსხვავებით Si-შემცველი საღებარი ეთანოლურ ხსნარში ძირითადად მონომოლეკულურ ფორმაშია.

Si-შემცველ საღებარს C-ანალოგთან შედარებით ახასიათებს ამაღლებული შემქმედება და გაზრდილი მდგრადობა ოფლისა და ტუტის ზემოქმედებისადმი. მას ახასიათებს აგრეთვე ამაღლებული სიმტკიცე უი-დასხივებისა და ოზონის ზემოქმედებისადმი.

Н.Д. ЧАЧУА, Г.Г. ЧИРАКАДЗЕ

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО
АЗОКРАСИТЕЛЯ - ДИМЕТИЛ (3'-ИНДОЛИЛАЗОФЕНИЛ-4-ОКСИ)
СИЛАНА И ЕГО С-АНАЛОГА

Резюме

Путем последовательных превращений из диметилхлорсилана получен кремнийсодержащий азокраситель (A), а из изопропилбромидо его С-аналог (B).

Изучены физико-химические и технические свойства синтезированных красителей.

Установлено, что в отличие от С-аналога Si-содержащий краситель в этанольном растворе в основном находится в мономолекулярной форме.

Для Si-содержащего красителя по сравнению с С-аналогом установлены: повышенные светостойкость и стойкость к поту и обработке щелочью. Указанный краситель также характеризуется повышенной стойкостью к действию УФ облучения и озона.

1. *Hopff H.* Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 258
2. *Литковец Л.К., Тимофеева Н.Т., Лыс Р.И.* Вестн. Львовского политехн. инст., 1989, 56
3. *Chirakadze G.U., Mkeidze N.P., Vardosanidze G.O.* Colorchem-88, Summary of Conf. Chem., Technol. and Application of Synthetic Dyes, Chechoslovakia, Pardubice, 1988, p. 53
4. А.С. 1684296 СССР, МКИ С 09В 39/001 1991 (*Чиракадзе Г.Г., Апхазова П.Н., Чачуа Н.Д.*)
5. *Чернецкий Е.К., Хархаров А.А.* Химия и технол. синтеза красителей, Межвуз. сб., Иваново, 1979, 33.

УДК 547.45

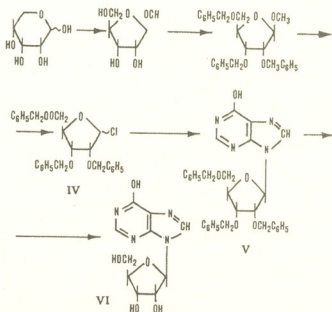
Р.А. ГАХОКИДЗЕ, З.Г. МОРЧИЛАДЗЕ, Н.Н. СИДАМОНИДЗЕ,
 С.А. НИКОЛАИШВИЛИ, Р.О. ВАРДИАШВИЛИ

СИНТЕЗ 9-β, D-РИБОФУРАНОЗИЛ-ГИПОКСАНТИНА-8-¹³С

За последние годы расширились области применения стабильных изотопов. Основное достоинство стабильных изотопов – возможность использования их в качестве меченых атомов без риска проявления побочных воздействий, с особой эффективностью проявилось в медикобиологических исследованиях.

С этой точки зрения представляет интерес возможность применения 9-β, D-рибофуранозил-гипоксантина-8-¹³С (инозин-8-¹³С) для изучения пуринового и изотопного обмена в живой клетке. Инозин-8-¹³С применяется в биологических исследованиях и в медицине для изучения процессов, протекающих в живых организмах, и для контроля правильности лечения и изучения метаболизма лекарственных препаратов.

Разработана методика получения инозина-8-¹³С методом прямой конденсации гипоксантина-8-¹³С с 1-хлор-2,3,5-три-бензил-D-рибофу-



ранозидом и последующим снятием защитных групп аммонолизом.

Выход инозина-8-¹³C составляет 48,2%. Содержание основного вещества (СОВ) продукта составляет 96,8%. Идентификация и определение чистоты целевого вещества контролировалось ТСХ и спектрометрией.

Метил-β, D-рибофуранозид (II). Раствор 0,7756 г D-рибозы (I) в 20 мл сухого метанола охлаждают до 0° и добавляют 0,08 мл концентрированной серной кислоты. Смесь оставляют на ночь при +4°. Затем раствор нейтрализуют пропусканием его через колонку с ионообменной смолой АВ-17 в гидроксильной форме. Фильтрат упаривают до образования сиропа, который быстро кристаллизуется. Кристаллический продукт растворяют в 45 мл этилацетате, раствор нагревают для обесцвечивания с активированным углем, отфильтровывают, фильтрат упаривают до объема приблизительно 20 мл. Остаток охлаждают до комнатной температуры и оставляют на ночь при +4°. После фильтрования получают 0,79 г (95,30%) вещества (II). Т.пл. 77-78°. $[\alpha]_D^{17}$ -44,53° (с 1,42 вода). R_f 0,41 система хлороформ. Найдено, %: С 44,32, Н 7,68, С₆Н₁₂О₅. Вычислено, %: С 43,9, Н 7,31. По литературным данным [1]: Т.пл. 79-80°. $[\alpha]_D^{20}$ -50° (с 2,0 вода).

Метил-2,3,5-три-0-бензил-β, D-рибофуранозид (III). К раствору 0,7 г β-метил-D-рибофуранозид в 25 мл свеженерегранным тетрагидрофураном добавляют 3г сухого едкого кали. Затем при энергичном перемешивании добавляют 8мл бензилхлорида. Смесь нагревают при перемешивании на водяной бане в течение 24 часов. Твердую массу отделяют фильтрованием, промывают ее при перемешивании тетрагидрофураном, и фильтрат и промывную жидкость отгоняют при 100° и давлении 15 мм рт.ст. Оставшийся сироп перегоняют при 0,3 мм рт.ст., собирая фракцию с т.кип. 235°.

Получают 1,98 г (92,5%) сиропа, $[\alpha]_D^{17}$ +29,6° (с 0,62 хлороформ). R_f 0,83 система хлороформ-метанол 3:2. Найдено, %: С 74,04. Н 6,52. С₂₇Н₃₀О₅. Вычислено, %: С 74,6. Н 6,9.

1-хлор-2,3,5-три-0-бензил-β, D-рибофуранозид (IV). 1,9 г метил-2,3,5-три-0-бензил-β, D-рибофуранозид (III) растворяют в 10 мл 70%-ной уксусной кислоты и пропускают газообразный HCl. Отдельно в 20 мл эфире пропускают газообразный HCl, и эфирный раствор добавляют к уксусному раствору. Выделяется смолообразная масса. Ее отфильтровывают, и фильтрат концентрируют в вакууме при комнатной температуре. Получают сиропобразный продукт, который при стоянии в холодильнике (4 дня) закристаллизовывался. Выход 1,22 г (63,54%). $[\alpha]_D^{18}$ +112,8° (с 0,32 хлороформ). R_f 0,63 система бензол-петролейный эфир 1:1. Т.пл. 165-167°. Найдено, %: С 70,84; Н 5,78; Cl 7,62. С₂₆Н₂₇О₄Cl. Вычислено, О: С 71,15; Н 6,15; Cl 8,09.



Конденсация защищенного хлорпроизводного рибозы гипоксантином. К раствору, содержащему 1,1 г хлорпроизводного (IV) и 0,52 г гипоксантина в 20 мл сухого эфира, прибавляют 1,04 г свежеприготовленного Ag_2CO_3 , промытого спиртом, эфиром и высушенного в вакуум-термостате над цеолитом (природный цеолит-клиноптилолит месторождения Хекордула, диаметр пор 4,2 Å, дегидратированный при 400-450° в течение 2 ч). Реакцию проводят в стеклянной трубке, которую время от времени открывают. После смесь перемешивают мешалкой в течение 25 ч. Отфильтровывают, фильтрат обрабатывают дважды углем и отгоняют растворитель. Получают сироп. Сироп растворяют в бензоле и пропускают через колонку с силикагелем 40/100. Силикагель обрабатывают хлороформом, а вещество выделяют раствором бензол: эфир. Выход продукта (V) 1,02 г (77,2%). $[\alpha]_D^{17} +114,8^\circ$ (с 0,44 хлороформ). Найдено, %: С 68,56; Н 5,00; N 9,78. $C_{31}H_{30}O_5N_4$. Вычислено, %: С 69,14; Н 5,57; N 10,4.

Аммонолиз (снятие бензильной группы). 0,8 г вещества (V) растворяют в эфир-этаноле и в течение 2 ч на водяной бане при 50°C температуре пропускают газообразный NH_3 . Отфильтровывают и отгоняют растворитель. Полученный сироп растворяют в эфир-этаноле, обрабатывают углем и концентрируют в вакууме. Сиропообразный продукт высушивают сперва в эксикаторе над P_2O_5 , а затем в вакуум-термостате до 50°. Выход продукта (VI) 0,17 г (42,8%). Т.пл. 214-216°, $[\alpha]_D^{18} +68,05^\circ$ (с 0,72 вода). СОВ 96,8%. Найдено, %: С 43,98; Н 4,12; N 20,18, $C_{10}H_{12}O_5N_4$. Вычислено, %: С 44,66; Н 4,47; N 20,89.

Тбилисский государственный университет
им. И.А.Джавахишвили

Поступило 20.10.1992

რ. ბაზოკიძე, ზ. მორჩილაძე, ნ. სიდამონიძე, ს. ნიკოლაიშვილი, რ. ვარდიასვილი

9-β, D-რიბოფურანოზილ-ჰიპოქსანტინ-8-¹³C-ის სინთეზი

რ ე ზ ი უ მ ე

1-ქლორ-2,3,5-ტრი-0-ბენზილ-β, D-რიბოფურანოზისა და ჰიპოქსანტინ-8-¹³C-ის ურთიერთქმედებით მიღებულია 9-β, D-რიბოფურანოზილჰიპოქსანტინ-8-¹³C.

R.A. GAKHOKIDZE, Z.G. MORCHILADZE, N.N. SIDAMONIDZE, S.A. NIKOLAISHVILI, R.O. VARDIASHVILI

THE SYNTHESIS OF 9-β, D-RIBOFURANOSYL-HIPOKSANTINE-8-¹³C

Summary

The reaction between 1-chloro-2-3-5-tri-0-benzyl-D-ribofuranosyl and hipoksantines-8-¹³C have been studied. 9-β, D-ribofuranosyl-hipoksantine has been synthesized and characterized.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Barker R., Fletcher H. J. Org. chem., 1961, 26, 4605.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

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

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ КОЛОНОК В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНО-СОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разработанные ранее одним из авторов данной статьи физико-химические основы и развитая феноменологическая теория комплексобразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах (далее в тексте сокращенно – КСХ), базирующиеся на выдвинутой концепции о доминирующей роли констант устойчивости комплексов, включают основные механизмы сорбции и десорбции, а также установленные и математически описанные в общей форме основные закономерности и функциональные зависимости, характеризующие равновесие, селективность, кинетику и динамику сорбционно-хроматографических процессов в системах КСХ [1-6].

Данная статья содержит выведенные нами в целях дальнейшего развития теоретических и прикладных вопросов КСХ [1,4,6] функциональные связи основных параметров удерживания, селективности, разделения и эффективности хроматографических колонок с константами устойчивости комплексов (K_y), в системах КСХ.

При выводе указанных выше уравнений нами в качестве базисных использовались принятые в теории и практике колоночной хроматографии закономерности и параметры, описываемые в общем виде [7-14].

Во все выведенные уравнения в качестве явных функций констант устойчивости (K_y) комплексов [1,4,6] включены коэффициенты распределения хроматографируемых ионов металлов (K_{PM}) или скорости перемещения (V) зон этих металлов вдоль хроматографических колонок.

Для каждой конкретной системы КСХ значения K_{PM} и V в соответствующих уравнениях могут быть заменены характерными для данной системы адекватными конкретными выражениями видов $K_{PM}=f(K_y)$ или $V=f(K_y)$, выведенными ранее [1,4,6] для ряда типовых систем КСХ.

Для рассматриваемых ниже параметров выведено по несколько альтернативных уравнений, наряду с K_{PM} или V включающих в различных сочетаниях и некоторые другие хроматографические параметры, которые для данной системы КСХ могут быть заданы, рассчитаны по другим уравнениям или определены экспериментально.



Институт химии
Сибирского федерального университета

Это обстоятельство создаёт возможности выбора оптимальных расчётов параметров для конкретных систем КСХ.

В приведённых ниже уравнениях:

K_{PM} – коэффициент распределения ионов хроматографируемого металла,

V – линейная скорость перемещения зоны ионов хроматографируемого металла вдоль колонки, см/мин,

t_R – время удерживания ионов хроматографируемого металла в колонке, мин,

V_R – удерживаемый объём (объём удерживания или элюирования) объём хроматографируемого раствора до максимума пика зоны хроматографируемого компонента, см³,

R – коэффициент удерживания (скорость перемещения зоны хроматографируемых ионов относительно скорости потока раствора),

k – коэффициент емкости колонки,

α – селективность колонки,

K_C – коэффициент селективности колонки,

R_S – критерий разделения (разрешение),

L – высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке, путь, пройденный максимумом зоны вдоль всей длины колонки, см,

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), см,

N – число теоретических тарелок в слое сорбента,

R_S^2/t_R – критерий скорости (экспрессности) разделения бинарной смеси, мин⁻¹,

N/t_R – критерий эффективности сорбента, мин⁻¹,

R_r – коэффициент относительного перемещения зон хроматографируемых ионов металлов вдоль колонки,

V_s, V_m – соответственно объёмы неподвижной и подвижной фаз в колонке, см³,

u, ω – соответственно линейная (см/мин) и объёмная (см³/мин) скорости прохождения хроматографируемого раствора через колонку,

t_m – время прохождения через колонку молекул подвижной фазы (время нахождения хроматографируемого компонента в подвижной фазе, т.е. в свободном объёме колонки, "мёртвое" время запаздывания), мин,

W – ширина пика на хроматограмме у его основания (в единицах времени, объёма или длины: мин, см³ или см),

$W_{1/2}$ – ширина пика на хроматограмме на половине его высоты (в мин, см³ или см),

σ_t – дисперсия ширины хроматографического пика, выраженная в единицах времени, мин.

1. Время удерживания (t_R)

$$t_R = L(1 + K_{PM} V_s / V_m) / u \quad (1)$$

$$t_R = \sigma_t^2 u / (1 + K_{PM} V_s / V_m) H, \quad \text{где } \sigma_t = W_{1/2} (1 + K_{PM} V_s / V_m) / 2,35 u \quad (2)$$

$$t_R = N\sigma^2 u / (1 + K_{PM} V_S / V_m) L$$

$$t_R = Nu(W_1 + W_2)^2 / 16L(1 + K_{PM} V_S / V_m), \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (4)$$

$$t_R = u(W_1 + W_2)^2 / 16H(1 + K_{PM} V_S / V_m), \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (5)$$

$$t_R = NW_{1/2}^2 (1 + K_{PM} V_S / V_m) / 4,5225Lu, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (6)$$

$$t_R = W_{1/2}^2 (1 + K_{PM} V_S / V_m) / 4,5225Hu, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (7)$$

2. Удерживаемый объём (V_R)

$$V_R = L(1 + K_{PM} V_S / V_m) \omega / u \quad (8)$$

$$V_R = \sigma^2 u \omega / (1 + K_{PM} V_S / V_m) H \quad (9)$$

$$V_R = N\sigma^2 u \omega / (1 + K_{PM} V_S / V_m) L \quad (10)$$

$$V_R = Nu\omega(W_1 + W_2)^2 / 16L(1 + K_{PM} V_S / V_m), \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (11)$$

$$V_R = u\omega(W_1 + W_2)^2 / 16H(1 + K_{PM} V_S / V_m), \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (12)$$

$$V_R = NW_{1/2}^2 \omega (1 + K_{PM} V_S / V_m) / 4,5225Lu, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (13)$$

$$V_R = W_{1/2}^2 \omega (1 + K_{PM} V_S / V_m) / 4,5225Hu, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (14)$$

3. Коэффициент удерживания (R)

$$R = t_m u / L(1 + K_{PM} V_S / V_m) \quad (15)$$

$$R = V_m u / L\omega(1 + K_{PM} V_S / V_m) \quad (16)$$

4. Коэффициент ёмкости колонки (k)

$$k = [L(1 + K_{PM} V_S / V_m) \omega - V_m u] / V_m u \quad (17)$$

$$k = [L(1 + K_{PM} V_S / V_m) - t_m u] / t_m u \quad (18)$$

5. Селективность колонки (α)

$$\alpha = [L(1 + K_{PM2} V_S / V_m) \omega - V_m u] / [L(1 + K_{PM1} V_S / V_m) \omega - V_m u] \quad (19)$$

$$\alpha = [L(1 + K_{PM2} V_S / V_m) - t_m u] / [L(1 + K_{PM1} V_S / V_m) - t_m u] \quad (20)$$

6. Коэффициент селективности колонки (K_c)

$$K_c = 2(K_{PM2} - K_{PM1}) / (K_{PM2} + K_{PM1}) \quad (21)$$

$$K_c = 0,9434 V_S (K_{PM2} - K_{PM1}) / \sqrt{N} (W_1 + W_2) \quad (22)$$

$$K_c = 4,717 R_S [K_{PM2} / L^2 (1 + K_{PM2} V_S / V_m)]^{1/2} \quad (23)$$

7. Критерий разделения (R_S)

$$R_S = 2V_S (K_{PM2} - K_{PM1}) / (W_1 + W_2), \text{ где } |W| = \text{см}^3 \quad (24)$$

$$R_S = 2V_S (K_{PM2} - K_{PM1}) / (W_1 + W_2) \omega, \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (25)$$

$$R_S = \sqrt{N} K_{PM1} (1/K_{PM1} - 1/K_{PM2}) / 4(1 + V_m / K_{PM2} V_S) \quad (26)$$

$$R_S = \sqrt{N} (K_{PM2} - K_{PM1}) (K_{PM2} + K_{PM1}) / 2 \quad (27)$$

$$R_S = [L(1 + K_{PM2} V_S / V_m) (1 - K_{PM1} / K_{PM2})] / 4\sigma_t u \quad (28)$$

$$R_S = 2[L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)] [(V_1 - V_2) / (V_1 + V_2)] / \sigma_t u \quad (29)$$

$$R_S = 0,212 K_c [L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)]^{1/2} / (K_{PM2} H)^{1/2} \quad (30)$$

$$R_S = 0,424 (K_{PM2} - K_{PM1}) [L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)]^{1/2} / (K_{PM2} + K_{PM1}) (K_{PM2} H)^{1/2} \quad (31)$$

8. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (H)

$$H = [\sigma_i u / (1 + K_{PM} V_S / V_m)]^2 / L \quad (32)$$

$$H = [u / (W_1 + W_2)]^2 / 16L(1 + K_{PM} V_S / V_m)^2, \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (33)$$

$$H = [W_{1/2} V / u(1 + K_{PM} V_S / V_m)]^2 / 4,5225L, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (34)$$

9. Число теоретических тарелок (N)

$$N = [L(1 + K_{PM} V_S / V_m) / \sigma_i u]^2 \quad (35)$$

$$N = 4,5225 [Lu / W_{1/2} V(1 + K_{PM} V_S / V_m)]^2, \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (36)$$

$$N = [8L(1 + K_{PM} V_S / V_m) / u(W_1 + W_2)]^2, \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (37)$$

$$N = [8(V_m + K_{PM2} V_S) / (W_1 + W_2)]^2, \text{ где } |W| = \text{см}^3 \quad (38)$$

10. Критерий скорости (экспрессности) разделения (R_S^2 / t_R)

$$R_S^2 / t_R = 4u(V_S \Delta K_{PM})^2 / (W_1 + W_2)^2 (1 + K_{PM} V_S / V_m)L, \text{ где } |W| = \text{см}^3 \quad (39)$$

$$R_S^2 / t_R = Nu(1 - K_{PM1} / K_{PM2})^2 / 16L(1 + K_{PM2} V_S / V_m) \quad (40)$$

$$R_S^2 / t_R = L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)(1 - K_{PM1} / K_{PM2})^2 / 16\sigma_i^2 u \quad (41)$$

$$R_S^2 / t_R = (K_{PM2} - K_{PM1})^2 u / 4H(1 + K_{PM2} V_S / V_m)(K_{PM2} + K_{PM1})^2 \quad (42)$$

$$R_S^2 / t_R = 4L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)[(V_1 - V_2) / (V_1 + V_2)]^2 \sigma_i^2 u \quad (43)$$

$$R_S^2 / t_R = NuK_{PM1}^2 (1/K_{PM1} - 1/K_{PM2})^2 / 16L(1 + K_{PM2} V_S / V_m)(1 + V_m / K_{PM2} V_S)^2 \quad (44)$$

$$R_S^2 / t_R = Nu(K_{PM2} - K_{PM1})^2 (K_{PM2} + K_{PM1})^2 / 4L(1 + K_{PM2} V_S / V_m) \quad (45)$$

$$R_S^2 / t_R = 0,045 K_c^2 \cdot u / K_{PM2} \cdot H \quad (46)$$

$$R_S^2 / t_R = 0,18(K_{PM2} - K_{PM1})u / K_{PM2}(K_{PM2} + K_{PM1})^2 \cdot H \quad (47)$$

11. Критерий эффективности сорбента (N/t_R)

$$N/t_R = L(1 + K_{PM} V_S / V_m) / \sigma_i^2 u \quad (48)$$

$$N/t_R = 64L(1 + K_{PM} V_S / V_m) / u(W_1 + W_2)^2, \text{ где } |W| = \text{мин} \quad (49)$$

$$N/t_R = 64V_m^2 u(1 + K_{PM} V_S / V_m) / L(W_1 + W_2)^2, \text{ где } |W| = \text{см}^3 \quad (50)$$

$$N/t_R = 4,5225Lu / W_{1/2}^2 (1 + K_{PM} V_S / V_m), \text{ где } |W_{1/2}| = \text{см} \quad (51)$$

12. Коэффициент относительного перемещения зон вдоль колонки (R_r)

$$R_r = (1 + K_{PM1} V_S / V_m) / (1 + K_{PM2} V_S / V_m) \quad (52)$$

$$R_r = (1 + k_1) / (1 + k_2) \quad (53)$$

$$R_r = K_{PM1} / K_{PM2} \quad (54)$$

$$R_r = V_2 / V_1 \quad (55)$$

Во всех уравнениях: $K_{PM2} > K_{PM1}$; $k_2 > k_1$; $V_1 > V_2$.

Выведенные нами уравнения, являясь подтверждением и дальнейшим развитием разработанных ранее [1-6] физико-химических основ КСХ, представляют собой также базисные материалы для разработки



компьютерных программ расчета основных параметров и оптимальных условий хроматографических процессов в КСХ, а также для создания компьютерного банка данных о хроматографических параметрах и оптимальных условиях разделения сложных смесей ионов металлов на стандартизированных хроматографических колонках и сорбентах в системах КСХ с целью эффективного использования этих систем при анализе природных и синтетических объектов.

Грузинский технический университет

Поступило 14.09.1992

ფ. ბროუჩეკი, ი. ბროუჩეკი, ო. ორლოვა

სვებების შეკავების და ეფექტურობის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები კომპლექსფორმირება-სორბციულ ქრომატოგრაფიაში

რეზიუმე

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც ასახავენ სვეტების შეკავების და ეფექტურობის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტებთან კომპლექსფორმირება-სორბციულ ქრომატოგრაფიაში.

F.I.BROUCHEK, I.F. BROUCHEK, O.V.ORLOVA

BASIC PHYSICAL - CHEMICAL PARAMETERS OF HOLDING AND COLUMNS' EFFECTIVENESS IN COMPLEXFORMATION - SORPTION CHROMATOGRAPHY

Summary

Equations, reflective function dependence of basic physical-chemical parameters of holding and columns' effectiveness from stability constants of complexformation - sorption chromatography, were derived.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Броучек Ф.И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1976, т.2,4, 295.
2. Броучек Ф.И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1977, т.3,2, 103.
3. Броучек Ф.И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1984, т.10,1, 20.
4. Броучек Ф.И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1984, т.10,3,167.
5. Броучек Ф.И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1984, т.10,3, 216.
6. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. ТГУ, Тбилиси, 1991.

7. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
8. Новак Й. Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, ч. 1 (редактор О. Микеш. Перевод с англ., под редакцией В.Г.Березкина). М: Мир, 1982, с. 39-57.
9. Бюнтинг Т.Д. Теория и практика хроматографии. В кн: Хроматографический анализ окружающей среды (перевод с англ., редактор В.Г.Березкин). М.: Химия, 1979, с. 19-91.
10. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
11. Березкин В.Г., Никитина Н.С. Успехи химии, 1971, т.40, с. 927.
12. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979.
13. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, ч.2 (перевод с англ., редактор Ю.А. Золотов). М.: Мир, 1979, с. 254-288.
14. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.



7. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
8. Новак Й. Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, ч. 1 (редактор О. Микеш. Перевод с англ., под редакцией В.Г.Березкина). М: Мир, 1982, с. 39-57.
9. Бюнтиг Т.Д. Теория и практика хроматографии. В кн: Хроматографический анализ окружающей среды (перевод с англ., редактор В.Г.Березкин). М.: Химия, 1979, с. 19-91.
10. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
11. Березкин В.Г., Никитина Н.С. Успехи химии, 1971, т.40, с. 927.
12. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979.
13. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, ч.2 (перевод с англ., редактор Ю.А. Золотов). М.: Мир, 1979, с. 254-288.
14. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.

УДК 543.544

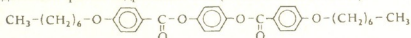
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, ДАО ТХАНЬ ХУНГ

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Специфические силы взаимодействия в системе растворенное вещество — жидкокристаллический расплав, обусловленные упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы, позволяют использовать жидкие кристаллы в качестве высокоселективных сорбентов для разделения изомеров алкилароматических и гетероароматических соединений [1]. Капиллярная хроматография с жидкокристаллическими неподвижными фазами применяется для разделения смесей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), являющегося одной из самых сложных задач в практике аналитической химии.

В настоящее время жидкокристаллические неподвижные фазы полисилоксаны широко применяются для разделения ПАУ [2-6]. Этими же фазами удобно пользоваться в капиллярной колонке [7]. Некоторые полимерные силиконовые неподвижные фазы не претерпевают изменения при рабочей температуре 280° за длительный промежуток времени применения.

В данной работе мы проводили разделения трех модельных смесей производных адамантана, состоящих из четырех, восьми и двенадцати компонентов, на капиллярной колонке с жидкокристаллической неподвижной фазой гидрохинон-бис-(п-гептилоксибензоат):



Это соединение имеет температурный интервал мезофазы

К 120 N 195 I

Капиллярная колонка из стекла ПИРЕКС длиной 50м, внутренним диаметром 0,2мм, на стенке которой статическим методом нанесена жидкокристаллическая неподвижная фаза [8]. Толщина пленки 0,2μм, вычислена по Руденко [8].

Опыты проводили на хроматографе марки ЛХМ 80, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий.

Анализируемая смесь приготовлена из раствора каждого компонента в бензоле. Вычисленные относительные времена удерживания $t_{отн.}$, коэффициенты селективности отдельных пар K_s и коэффициенты равномерности многокомпонентных смесей Δ приведены в таблицах 1-4. На хроматограммах 1-3 показано разделение смесей производных адамантана.

Коэффициенты селективности K_s и коэффициенты равномерности Δ вычислены по Вигдергаузу [9].

Таблица 1

Температура плавления, относительные времена удерживания некоторых адамантанов и их производных, а также коэффициенты селективности отдельных пар вышеуказанных соединений.

Компоненты	$t_{плав.}, ^\circ C$	$t_{отн.}, мин$	K_s
Бензол		1	
1-фенил-адамантан	85-87	9,61	75,14
1-метил-3-толил-адамантан	64-65	13,21	18,05
1-толил-адамантан	100	14,46	6,52
1-метил-3-ксилил-адамантан	73-74	19,13	16,82

Таблица 2

Температура плавления, относительные времена удерживания некоторых адамантанов и их производных, а также коэффициенты селективности отдельных пар вышеуказанных соединений.

Компоненты	$t_{плав.}, ^\circ C$	$t_{отн.}, мин$	K_s
Бензол		1	
Адамантан	269	1,33	34,20
1-метил-3-этил-адамантан	-	1,69	13,60
2-этил-адамантан	-	1,69	0,00
1-метил-адамантан	101	2,70	21,10
1-циклопентин-адамантан	-	3,53	15,80
1-бензил-адамантан	171-173	5,08	25,37
1-циклогексил-адамантан	96-97	7,79	28,20
1-(п-этилфенил)-адамантан	61-66	12,49	31,70

Температура плавления, относительные времена удерживания некоторых адамантанов и их производных, а также коэффициенты селективности отдельных пар вышеуказанных соединений.

Компоненты	$t_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{отп.}}, \text{мин}$	K_S
Бензол		1	
Адамантан	269	1,19	26,25
1-метил-3-этил-адамантан	-	1,46	13,36
2-этил-адамантан	-	1,46	0,00
1-метил-адамантан	101	2,57	24,24
1-циклопентин-адамантан	-	2,99	6,60
1-бензил-адамантан	171-173	4,16	16,74
1-циклогексил-адамантан	96-97	6,18	23,00
1-фенил-адамантан	85-87	9,23	28,66
1-(п-этилфенил)-адамантан	61-66	9,79	4,71
1-метил-3-толил-адамантан	64-65	12,69	18,67
1-толил-адамантан	100	14,12	7,40
1-метил-3-ксилил-адамантан	73-74	18,36	15,44

Таблица 4

Коэффициенты равномерности $\bar{\Delta}$ многокомпонентных смесей

Система	$\bar{\Delta}$
4-компонентная	0,472
8-компонентная	0,116
12-компонентная	0,048

Из полученных результатов следует, что порядок элюирования анализируемых веществ из колонки с жидкокристаллической неподвижной фазой не зависит от их температур плавления. Это определяется спецификой геометрических конфигураций молекул разделяемых соединений и жидкокристаллических фаз. Как следует из хроматограмм, на вышеуказанной неподвижной фазе происходит практически полное разделение модельных смесей производных адамантана.

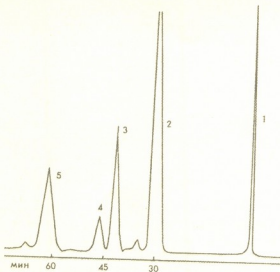


Рис.1. Хроматографическое разделение четырехкомпонентной смеси производных адамантана (адм). Неподвижная фаза: гидрохинон-бис-(п-гептилоксибензоат). Температура колонки 190° , давление гелия - $2,0 \text{ кг/см}^2$.

1 - бензол, 2 - 1-фенил-адм, 3 - 1-метил-3-толил-адм, 4 - 1-толил-адм, 5 - 1-метил-3-ксилил-адм.

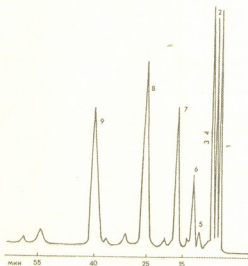


Рис.2. Хроматографическое разделение восьмикомпонентной смеси производных адамантана (адм). Неподвижная фаза: гидрохинон-бис-(п-гептилоксибензоат). Температура колонки 190° , давление гелия - $2,0 \text{ кг/см}^2$.

1 - бензол, 2 - адамантан, 3,4 - 1-метил-3-этил-адм и 2-этил-адм, 5 - 1-метил-адм, 6 - 1-циклопентил-адм, 9 - 1-(п-этилфенил)-адм

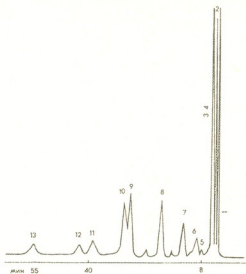


Рис.3. Хроматографическое разделение двадцатикомпонентной смеси производных адамантана (адм). Неподвижная фаза: гидрохинон-бис-(*n*-гентилоксибензоат). Температура колонки 190°, давление гелия - 2,15 кг/см².

1-метил-3-ксилил-адм (13), 1-толил-адм (12), 1-метил-3-толил-адм (11), 1-фенил-адм (10), 1-(*n*-этилфенил)-адм (9), 1-циклогексил-адм (8), 1-бензил-адм (7), 1-циклопентил-адм (6), 1-метил-адм (5).

Институт физической и органической
химии им. П.Г.Меликишвили АН Грузии,
г. Тбилиси,

Национальный центр научных исследований
Вьетнама, г.Хошимин

(Поступило 17.04.1992)

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ.ო. თხან ხუნიბი

თხევადი ქრომატოგრაფიის გამოყენება კაპილარულ გაზურ
ქრომატოგრაფიაში ადამანტანის წარმოებულ ულუბის ნარეგების
დასაყოფად

რეზიუმე

ჩატარდა ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები ადამანტანის წარმოებულ სამ
მოდელურ ნარეგზე. ექსპერიმენტულ პირობებში საანალიზო კომპონენტები
პრაქტიკულად დაყოფილია ერთმანეთისაგან, გარდა 1-მეთილ-3-ეთილ-ადამანტანის

T. ANDRONIKASHVILI, DAO THANH HUNG

USING LIQUID CRYSTALS IN GAS CAPILLARY CHROMATOGRAPHY FOR SEPARATION OF ADAMANTAN DERIVATIVE MIXTURES

Summary

The investigation of the separation of three adamantan derivative mixtures by gas capillary chromatography with liquid-crystalline stationary phase Hydroquinon-bis-(p-heptyloxibenzoate) was carried out. In the experimental conditions all chromatographed components have been practically separated, except 1-methyl-3-ethyl-adamantan and 2-ethyl-adamantan. The order of the elutions does not depend on the melting temperatures of the chromatographed components.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCE

1. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В. Нефтехимия, 1971, 11, 1, 141.
2. Jones B.A., Bradshaw J.S., Nishioska M., Lee M.L. J. Org. Chem., 1984, 49, 4974.
3. Markides K.E., Nishioska M., Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Lee M.L. Anal. Chem., 1985, 57, 79.
4. Nishioska M., Jones B.A., Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Lee M.L. J. Chromatogr., 1986, 357, 79.
5. Nishioska M., Lee M.L., Kudo H., Muchini D.R. Anal. Chem., 1985, 57, 473.
6. Nitkiewicz Z. J. Chromatogr. 1989, 446, 37.
7. ანდრონიკაშვილი ტ.გ., არუსტამოვა ა.გ., სულთანოვ ნ.ტ., მარკარიან კ.გ. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1982.
8. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978.
9. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.

УДК 543.544

Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, А.Г.ЭПРИКАШВИЛИ, Н.В.ПИРЦХАЛАВА,
Г.КИРОВ, В.ВАЛЧЕВ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМОФОСФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Классическими молекулярными ситами являются кристаллические алюмосиликаты цеолитовой природы, которые получили широкое применение как адсорбенты, катализаторы, наполнители, ионообменники и другие материалы в современной химической, нефтехимической, газовой промышленности.

Интерес к цеолитам как к катализаторам и селективным адсорбентам связан, прежде всего, с особенностями строения их каркаса и доступностью внутрикристаллического объема [1].

Смесь соединений, молекулы которых достаточно различаются по размеру и форме, можно разделить на цеолитах количественно при однократной адсорбции, а в области низких температур разделение достаточно эффективно, даже если разделяемые молекулы не слишком отличаются друг от друга. Адсорбенты, молекулы которых имеют соответствующие размеры и форму, легко проникают в глубь кристалла, а для молекул с неподходящей конфигурацией и слишком крупным размером вход в окна закрыт [2].

Анализ большого литературного и экспериментального материала убедительно указывает на то, что кремний и алюминий в цеолитах можно довольно легко заменить на другие элементы [2].

Довольно противоречивы данные о возможности введения в каркас P^V , т.к. синтез цеолитов с очень большой глубиной замещения кремния на фосфор, описанный в литературе, зачастую плохо воспроизводим. Значительно более достоверны результаты синтеза пористых алюмофосфатов $AlPO_4$, которые по адсорбционным свойствам близки к цеолитовым молекулярным ситам.

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбционно-разделительных свойств алюмофосфатных сит, полученных по методу [3] из гелей состава: $1,OR : Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O$, где R – тетраэтиламмоний-гидроксид для $AlPO_4-5$ и ди-/п/пропиламин для $AlPO_4-11$. В зависимости от типа органического структурирующего комплекса и условий синтеза получают алюмофосфатные сита $AlPO_4-5$ с диаметром пор $\sim 8 \text{ \AA}$ и $AlPO_4-11$, с диаметром пор $6,1 \text{ \AA}$ [4]. Основными структурными единицами у многих кислородных соединений фосфора являются тетраэдры PO_4^{3-} , и если не учитывать пока различия в электроотрицательности, то можно допустить, что в некоторых силикатах эти группы замещают тетраэдры

SiO_2 . Изучалась возможность применения указанных алюмофосфатов в комбинированных колонках для разделения изомеров некоторых хлорпроизводных бензола.

Адсорбционно-разделительные свойства указанных цеолитов исследовались методом газовой хроматографии в варианте поверхностно-слоистых сорбентов (молекулярное сито + целит 545), длина колонки 0,5 м, $d=0,004$ м. Модельная смесь состояла из о-, м- и п-изомеров хлортолуола и дихлорбензола.

Исследования проводились на комбинированных колонках, состоящих из двух частей: короткой (10 см), наполнителем которой является молекулярное сито, нанесенное на твердый носитель, и длинной (3,0 м), наполнителем которой является неподвижная фаза, нанесенная на твердый носитель (твердый носитель – целит 545). Эксперимент выполнен на хроматографе "Хром-4", детектор – катарометр, расход газа-носителя – 20 мл/мин. Режим работы – изотермический. Экспериментальным путем подобраны соотношения в комбинированной колонке слоя сорбента с цеолитом и с неподвижной жидкой фазой, а также температура эксперимента.

В таблице 1 приведены относительные времена удерживания изомерных хлортолуолов и дихлорбензолов на исследованных образцах алюмофосфатов, которые в мелкодисперсном состоянии наносились на поверхность твердого носителя [5], а затем помещались в хроматографическую колонку (поверхностно-слоистый сорбент).

Таблица 1

Относительные времена удерживания (t_r) изомерных соединений на исследованных образцах алюмофосфатов в варианте поверхностно-слоистых сорбентов (длина хроматографической колонки 0,5 м, $t_K=200^\circ$, $V_{г-н}=20$ мл/мин, твердый носитель – целит 545)

Сорбат/сорбент	AlPO_4-5	AlPO_4-11
бензол	1,0	1,0
о-хлортолуол	1,13	1,12
м-хлортолуол	1,04	1,12
п-хлортолуол	1,33	1,16
о-дихлорбензол	1,25	2,65
м-дихлорбензол	1,04	1,76
п-дихлорбензол	1,31	7,65

Как видно из данных таблиц, исследованные образцы проявляют некоторую избирательность к пара-изомерам дихлорбензола, причем на образце AlPO_4-11 она ярко выражена. Очевидно, линейная конфигурация пара-изомера обуславливает избирательное проникновение его в решетку узкопористого AlPO_4-11 по сравнению с орто- и мета-изомерами и, соответственно, раздельное элюирование компонентов из колонки. На

широкопористом алюмофосфате $AlPO_4-5$ ($d=8 \text{ \AA}$), по-видимому, входные окна молекулярного сита проникают все три изомера, и их времена удерживания незначительно отличаются друг от друга.

Исследование разделительных свойств неподвижных жидких фаз: 10% (масс.) 1,2,3-трис-/2-цианэтокси/пропан (ТЦЭП) на целите-545 и 15% (масс.) полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) на целите-545 показало, что в первом случае имеет место частичное разделение м-, п-изомеров хлортолуола и дихлорбензола, а во втором случае они элюируются в виде одного пика соответственно.

В таблице 2 приведены критерии равномерности ($\bar{\Delta}$), характеризующие распределение пиков на хроматограмме и являющиеся для случая разделения многокомпонентной смеси аналогом коэффициента селективности [5]. Полярность фазы ПЭГА на 13 единиц меньше полярности ТЦЭП, что, по-видимому, в некоторой степени объясняет не полное разделение м-, п-изомеров дихлорбензола на колонке с ТЦЭП и отсутствие такового на колонке с ПЭГА.

Таблица 2

Критерии равномерности ($\bar{\Delta}$) для многокомпонентной смеси (бензол, о-, м-, п-хлортолуол, о-, м-, п-дихлорбензол) на исследованных наполнителях хроматографических колонок (длина колонки – 3 м, $t_R=120^{\circ}$, $V_{гн}=20 \text{ мл/мин}$)

Наполнитель хроматографической колонки	Критерий равномерности ($\bar{\Delta}$)
1,2,3-трис-/2-цианэтокси/пропан 10% масс. на целите 545	0,03
Полиэтиленгликольадипинат 15% масс. на целите 545	0,027
$AlPO_4-11$ на целите 545 + 10% масс. ТЦЭП на целите 545	0,13
$AlPO_4-11$ на целите 545 + 15% масс. ПЭГА на целите 545	0,07

Комбинированная колонка состоит из десятисантиметрового слоя сорбента (молекулярное сито, нанесенное на твердый носитель) и 3-х метровый слой НЖФ на целите-545, диаметр колонки 4 мм.

Алюмофосфатное сито $AlPO_4-5$ при использовании его в комбинированной колонке в сочетании с фазами ТЦЭП и ПЭГА не оказало желаемого результата на разделение о-, м-, п-изомеров хлортолуола и дихлорбензола.

На комбинированной колонке с использованием молекулярного сита $AlPO_4-11$, как видно из данных таблицы 2, наилучшее разделение изомеров дихлорбензола получено при сочетании $AlPO_4-11$ с полярной фазой ТЦЭП. Полярность фазы ТЦЭП, как отмечалось, больше полярности ПЭГА, что сказывается и на качестве разделения изомеров дихлорбензола.

Таким образом, сочетание молекулярного сита $AlPO_4-11$ с неподвижной фазой 1, 2, 3-трис - (2 - цианэтокси) пропан делает возможным анализировать на насадочной хроматографической колонке смесь изомеров дихлорбензола.

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

Институт прикладной минералогии
Академии наук Болгарии

Поступило 10.04.1994

თ.ანდრონიკაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი, ნ.ვ.პირტხალავა, ბ.კიროვი, ვ.ვალტჩევი
ალუმინოფოსფატური მოლეკულური საცრების გამოყენებით ბენზოლის
ქლორფარმობულების ზოგიერთი იზომერული ნაერთების
ქრომატოგრაფიული დაყოფა

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ მოლეკულური საცრების $AlPO_4-11$ (ფორების ზომა-6,1 Å) კომბინირება უძრავ თხევად ფაზასთან - 1,2,3-ტრის-(2-ციანეთოქსი)პროპანთან იძლევა საშუალებას დიქლორბენზოლის იზომერების ქრომატოგრაფიული დაყოფისა.

T.G.ANDRONIKASHVILI, L.G.EPRIKASHVILI, N.V.PIRTSKHALAVA,
G.N.KIROV, V.P.VALTCHIEV

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF ISOMERIC COMPOUNDS OF SOME CHLORINE DERIVATIVES OF BENZENE BY ALUMINOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVES

Summary

The paper deals with the study of adsorptive-separation properties of the aluminophosphate molecular sieves, and with their possible use in combined columns for separation of chlorotoluene and dichlorobenzene isomers.

It has been found that the combination of the molecular sieve $AlPO_4-11$ with the size of inlet cavities 6,1 Å and stationary liquid phase 1, 2, 3-tris-(2-cyanoethoxy) propane promotes chromatographic separation of dichlorobenzene isomers.

1. *ციციშვილი Г.В.* Адсорбционные, хроматографические и спектральные свойства высококремнистых молекулярных сит. Тбилиси: Мецниереба, 1979, 47с.
2. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985, 420с.
3. *Wilson S., Look B., Flanigen E.* US Patent, 4, 310, 440/1982.
4. Perspectives in Molecular Sieve Science. ACS Symposium Series 368/ American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p.236.
5. *Видергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.:Химия, 1978, 249с.

УДК 541.183:549.1

О.М. МДИВНИШВИЛИ, А.Я. УРИДИЯ, М.В. ЭЙРИШ, Е.Н. ПЕРМЯКОВ

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В
БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ**

Формы состояния железа в глинах бентонитового типа практически не изучены. В то же время имеются основания предполагать, что форма вхождения железа в структуру глинистого минерала монтмориллонита предопределяет его окислительно-восстановительные свойства, а примеси несиликатных форм железа существенно отражаются на коллоидно-химических особенностях бентонитовых глин в целом.

В глинах железо может входить как в структуру глинистого минерала в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях, так и присутствовать в виде примеси в оксидной и гидроксидной формах. Поэтому при проведении данной работы, для получения более полных данных о формах железа в бентонитовых глинах, наряду с мёссбауэровской (ЯГР) спектроскопией был использован также химический метод [1].

Съемка мёссбауэровских спектров проводилась на спектрометре с постоянным ускорением. В качестве источника гамма-квантов использован изотоп Co^{57} . Измерение выполнялось с набором статистики в пределах до $1 \cdot 10^6$ имп/канал. Математическая обработка спектров проводилась по методу наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы составляющих линий. Использовалась специальная программа для обработки спектров на ЭВМ. Для повышения точности измерений был использован резонансный блок детектирования.

В результате обработки спектра определялись внутрикристаллические мёссбауэровские параметры — квадрупольное расщепление (Δ), значение которого отражает величину градиента электрического поля (ГЭП) на ядре ионов железа и зависит от степени искажения полиэдров, заселенных этими ионами, и изомерный сдвиг (δ), отражающий изменение зарядовой плотности на ядре и позволяющий судить о ионности -ковалентности связей и степени окисления (заряда) ионов железа. Увеличение ионной связи влечет за собой уменьшение плотности s - электронов и, следовательно, увеличение изомерного сдвига. По сравнению с металлическим железом в соединениях $Fe^{2+}/Zd^{6/}$ и $Fe^{3+}/Zd^{5/}$ уменьшается плотность -электронов и всегда наблюдается положительный изомерный сдвиг, который тем больше, чем больше число d - электронов [2].

В качестве объектов исследования были использованы образцы бентонитовых глин и бентонизированных пород, существенно отличающиеся по генетическим признакам, содержанию железа и географически разобщенные друг от друга. Образцы анализировались в естественном виде, без какого-либо предварительного обогащения.

Исходные мессбауэровские спектры изученных образцов приведены на рис. 1, а их математическая расшифровка - в таблице 1.

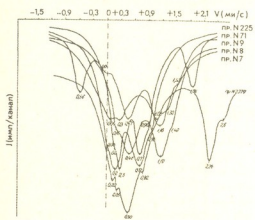


Рис.1. Мёссбауэровские спектры бен­тонитизированных пород и глин различных месторождений.

Наиболее сложные спектры получены на пробах № 71 и № 2370, в которых, наряду с дублетами линий структурного (силикатного) железа, выделены дополнительные линии, соответствующие несиликатным примесям. В пробе № 71 это связано с примесью гематита, а в пробе № 2370 – с примесью сидерита. В кристаллической решетке монтмориллонита этих проб железо находится в виде ионов Fe^{3+} в двух позициях (Π_1). В позиции Π_1 , судя по величине квадрупольного расщепления ($\Delta_1 \approx 0,32- 0,45$ мм/сек) находятся ионы Fe^{3+} с менее искаженным окружением ионов железа составляют те же ионы Fe^{3+} или Al^{3+} . Для второй формы ионов Fe^{3+} (Π_2), характеризующихся

более сложными полиэдрами, что возможно в том случае, когда катионное окружение ионов железа составляют те же ионы Fe^{3+} или Al^{3+} . Для второй формы ионов Fe^{3+} (Π_2), характеризующихся

Таблица 1
Расшифровка мёссбауэровских спектров бен­тонитов различных месторождений

Номера проб	Наименование месторождения	Минералогическая характеристика	Ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}					Содержание окислов железа (химич.), %		
			Δ_1	δ_1	Δ_2	δ_2	Δ_3	δ_3	Fe_2O	FeO
71	Фридланд (Германия)	Бентонитизированная порода (туф), гематит	0,45	0,53	0,70	0,56	2,44	0,66	13,9	не обнаруж.
225	Фридланд (Германия)	Бентонитизированная порода (туф), гематит	0,52	0,48	0,93	0,53	-	-	12,8	не обнаруж.
2370	Фридланд (Германия)	Сидерит, бентонит, слюда	0,32	0,66	2,01	1,25	2,30	1,35	4,2	2,55
7	Аскана (Грузия)	Бентонит	0,59	0,76	1,36	0,68	-	-	2,8	0,48
8	Ахалцихе (Грузия)	Бентонит	0,62	0,78	1,28	0,78	-	-	4,1	0,84
9	Таган (Казахстан)	Бентонит	1,13	0,60	1,48	0,78	-	-	4,4	0,17

Примечание: Δ – квадрупольное расщепление (мм/с), δ – изомерный сдвиг (мм/с), приведено относительно Co^{57} , точность определения параметров $\pm 0,02$ мм/с; статистика (№) около $6 \cdot 10^5$ имп/канал



увеличенным значением квадрупольного расщепления ($\Delta_2 \approx 0,70-2,6$ мм/сек) большее искажение полиэдров должно быть связано с частичным изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических позициях (бейделитизированные монтмориллониты), что в пробе № 2370 может быть обусловлено также примесью слюды.

Для пробы № 225 также характерно положение ионов Fe^{3+} в двух позициях, что подтверждается изомерным сдвигом в пределах $\delta \approx 0,48-0,53$ мм/сек и квадрупольным расщеплением в пределах $\Delta \approx 0,52-0,99$ мм/сек. Что касается проб №№ 7, 8 и 9, то на основании полученных данных, при фиксации ионов Fe^{3+} в двух позициях обращает на себя внимание более сильное, чем в рассмотренных выше случаях (кроме пробы № 2370), искажение полиэдров в позиции P_2 ($\Delta_2 \approx 1,28-1,48$ мм/сек). Особенно сильное искажение наблюдается в пробе № 9 (Таганское месторождение), что позволяет говорить о более сильной степени бейделитизации бентонитов этого месторождения. Необходимо отметить, что нами была исследована также проба бентонита месторождения Огланлы (Туркмения), которая по данным, приведенным в таблице 2, характеризуется сравнительно невысоким содержанием железа (1,7 % Fe_2O_3). Вследствие малого содержания ионов железа в этой пробе получить спектр ЯГР для надежной его обработки не удалось.

Таблица 2

Определение различных форм железа в пробах бентонитов различных месторождений химическим методом.

Номера проб	Гидроксидное железо, %	Оксидное железо, %	Силикатные формы железа, %			Общее содержание, %
			Легко растворимое	Трудно растворимое	Сумма	
№ 71	2,04	2,64	3,90	5,12	9,02	13,7
№ 225	6,00	2,96	2,60	1,04	3,64	12,6
№ 2370	1,56	1,16	1,26	1,06	2,32	5,04
№ 7	0,2	0,8	1,10	1,10	2,20	3,2
№ 8	0,9	2,04	1,34	0,22	1,56	4,5
№ 9	0,5	1,9	1,30	0,70	2,0	4,4
№ 10	0,4	0,07	0,60	0,63	1,23	1,7

Химический метод определения форм железа не сопоставим с месбауэровским методом по той причине, что он основан на различной растворимости в кислотах минеральных веществ, в состав которых входит железо. Этот метод не позволяет диагностировать ионы Fe^{3+} в различных структурных позициях кристаллической решетки глинистых минералов, однако позволяет разграничивать такие формы, как гидроксидные, оксидные и силикатные формы железа, то есть, по существу, минеральные формы состояния железа, что также имеет немаловажное значение. Результаты этих исследований приведены в



таблице 2. В этой таблице силикатные формы железа подразделены на легко растворимые и трудно растворимые, предполагая, что легко растворимым относятся силикаты типа глинистых минералов, а к труднорастворимым - типа полевых шпатов. Однако такая интерпретация может быть недостаточно строгой при наличии таких труднорастворимых несиликатных форм железа как гематит, что имеет место в пробе № 71.

Как видно из таблицы 2, наибольшее количество несиликатных форм железа содержится в бентонитизированных породах месторождения Фридланд (проба №71 и 225), что значительно снижает их качество. Бентониты закавказского и среднеазиатского регионов характеризуются сравнительно низким содержанием примесного железа, однако в пробах Ахалцихского и Таганского месторождений (№№ 8 и 9) фиксируется повышенное содержание свободных оксидов железа, что не может не оказывать влияния на их свойства.

Кавказский институт минерального сырья

Всесоюзный научно-исследовательский институт геологии нерудного сырья

Поступило 15.01.1991

ო.მდივნისვილი, ლ.ურდიია, მ.აირიში, ე.პერმიაკოვი

რკინის ფორმების კრისტალოქიმიური კვლევა ბენტონიტურ თიხებში

რეზიუმე


სხვადასხვა საბადოების ბენტონიტურ თიხებში მესბაუერის სპექტროსკოპიისა და ქიმიური მეთოდების საშუალებით შესწავლილია რკინის ფორმები და ვალენტური მდგომარეობა. მესბაუერის სპექტროსკოპიის მეშვეობით მონტომორილონიტის სტრუქტურის ოქტაედრულ ფენაში დადგენილია Fe^{3+} იონების განსხვავებულად დამახინჯებული პოლიედრების ორ პოზიციაში უპირატესი შემცველობა. ქიმიური მეთოდით გამოვლენილია რკინის მდგომარეობის სხვადასხვა მინერალური ფორმები - ოქსიდები, ჰიდროქსიდები და რკინის სილიკატური ნაერთები.

O. MDIVNISHVILI, L. URIDIYA, M. AIRISH, E. PERMYAKOV

CRYSTALOCHEMICAL INVESTIGATION OF IRON FORMS IN BENTONITE CLAYS

Summary

The forms and valence condition of iron in bentonite of different deposits have been investigated by Mössbauer spectroscopy method and chemical method.



The main content of Fe^{3+} ions in two positions of octahedral layer of montmorillonite structure with different degree of polyhedral deformation has been established by Mössbauer spectroscopy. Mineral forms of iron condition-oxides, hydroxides and silico forms of iron were separated by chemical method.

ՆՈՒՅԵՆՆԵՐ-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Масленицкий Н.Н., Федоров М.Н.* Химический фазовый анализ алюминиевого сырья неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1983.
2. *Марфуни А.С.* Спектроскопия, люминисценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975.

შპს 66.1.8097332

მ.ჩიკვაძე

ციტრონელალის ჰიდრირება წყალბადის წნევის ქვეშ

ციტრონელოლი შესაძლებელია სინთეზირებულ იქნას პინენის, მეთილპეტანონის, იზოპრენისა და სხვა ნაერთების საფუძველზე მრავალსაფეხურიანი და შრომატევადი პროცესების შედეგად, რომლებსაც უფრო ხშირად პრეპარატიული მნიშვნელობა აქვთ, რადგან მათი გაფორმება სამრეწველო ხერხებად არარენტაბელურია.

ციტრონელოლის მიღების უფრო პერსპექტიულ მეთოდს წარმოადგენს ციტრალისა და ციტრონელალის კატალიზური ჰიდრირება, რადგან ეს უკანასკნელი ფართოდ არიან წარმოდგენილი სხვადასხვა მცენარეებიდან მიღებულ ეთერზეთებში.

ჩვენ მიერ თერმოსტატირებული მინის რეაქტორში ატმოსფერულ წნევაზე ციტრონელალის ჰიდრირების რეაქციაში შესწავლილი იყო სხვადასხვა სარჩულეებზე დაფენილი კატალიზატორები, რომლებიც აქტიური ფაზის სახით შეიცავდნენ Pt, Pd, Ni, Ni-Cr, Ni-Cu, სხვადასხვა გამხსნელების და თანაკატალიზატორების გამოყენებით. გამოკვლეული პროცესის დროს დადგინდა იქნა, რომ აღნიშნული რეაქცია უკეთესად მიმდინარეობს, როცა კატალიზატორად გამოიყენებოდა Ni/გუმ., გამხსნელად იზოპროპანოლი, ხოლო თანაკატალიზატორად C_2H_5ONa , K_2CO_3 .

წარმოდგენილ შრომაში შესწავლილია ციტრონელალის ჰიდრირება ზემოთ აღნიშნული მასალების გამოყენებით, ხოლო იმ განსხვავებით, რომ ცდები ტარდებოდა წყალბადის წნევის ქვეშ.

როგორც ცნობილია, ციტრალისა და ციტრონელალის ჰიდრირება გაცილებით უკეთესად მიმდინარეობს მაღალი წნევის პირობებში [1], ამიტომ ცდები ჩატარდა წყალბადის წნევის ქვეშ. ჰიდრირება ტარდებოდა გამტარ სისტემაში უნგრულ დანადგარზე მარკა OL-105/01.

ცხრილი 1

ციტრონელალის ჰიდრირება ციტრონელოლში. $60^{\circ}C$; ცდის ხანგრძლივობა 2 ს, ციტრონელალის კონცენტრაცია იზოპროპანოლში 0,8 მოლ/ლ, თანაკატალიზატორი C_2H_5ONa 10 მოლ/გ კატ. აქტიური ფაზის მიმართ

კატალიზატორის დასახელება	წყალბადის წნევა, ატმ	კატალიზატის შედგენილობა, მას. %			
		ციტრონელალი	ციტრონელოლი	3,7-დიმეთილოქტანოლი	3,7-დიმეთილოქტანალი
Ni/გუმ	20	16,5	68,3	5,8	8,4
	30	7,0	77,9	8,1	7,0
	40	12,0	68,8	10,3	8,9
	50	16,7	60,1	14,6	8,6
Ni-Cu/გუმ	30	7,2	74,4	12,5	5,9
	40	13,2	68,1	14,5	4,2



ციტრონელალის ჰიდრირების პირველი სერია ჩატარდა ავტოკლავში შესწავლილი იყო წყალბადის წნევის ცვლილების გავლენა სამიზნე ნაერთების გამოსავალზე, რომლის შედეგები მოტანილია ცხრ. 1-ში.

როგორც ცხრ.1-დან ჩანს, წნევის აწევით 20-დან 30 ატმ-მდე მატულობს ციტრონელალის რაოდენობა, ხოლო წნევის შემდგომ კომპატება იწვევს უკანასკნელის შემცირებას, ხოლო კატალიზატორში მნიშვნელოვნად მატულობს 3,7-დიმეთილოქტანოლის რაოდენობა, რაც შემდეგნაირად შეიძლება აიხსნას. კატალიზური ჰიდრირების კორდინაციული თეორიის თანახმად [2], წყალბადის წნევის აწევით გარკვეული ზღვრის შემდეგ მატულობს ჰომოლიტური წყალბადის აღსორბცია, რაც იწვევს კატალიზატორის ზედაპირზე დადებით მუხტისა და სუსტი ელექტროფილების აღსორბციის გაზრდას, ხოლო აქედან გამომდინარე, მცირდება ნაერთში არსებული კარბონილური ჯგუფის აღსორბცია და ჰიდრირება და მატულობს ციტრონელალის აღსორბცია და მისი ორმაგი ბმის ჰიდრირება, რაც იწვევს 3,7-დიმეთილოქტანოლის რაოდენობის გაზრდას კატალიზატორში.

როგორც ცხრ.1-დან ჩანს, სპილენძის შეყვანა ნიკელის შემცველ კატალიზატორში ზრდის კარბონილური ჯგუფის მეტალთან ბმის ენერჯიის და ჰიდრირების სიჩქარეს, რაც იწვევს კატალიზატორში 3,7-დიმეთილოქტანალის რაოდენობის შემცირებას და 3,7-დიმეთილოქტანოლის შემცველობის გაზრდას.

იმის გამო, რომ ჰიდრირების რეაქციაზე გარკვეულ გავლენას ახდენს ცდის ხანგრძლივობა, შევისწავლეთ მისი ცვლილების გავლენა ციტრონელალის რაოდენობაზე, რომლის შედეგები მოცემულია ცხრ.2-ში.

ცხრილი 2

ციტრონელალის ჰიდრირება ციტრონელალში Ni/გუმ კატალიზატორზე. წყალბადის წნევა 30 ატმ.

ცდის ხანგრძლივობა, წმ	კატალიზატის შედეგინობა, მას.%			
	ციტრონელალი	ციტრონელოლი	3,7-დიმეთილ-ოქტანოლი	3,7-დიმეთილ-ოქტანალი
30	29,6	59,3	4,5	9,3
60	20,5	65,6	5,0	8,9
90	10,9	74,5	6,4	8,2
120	7,0	77,9	8,1	7,0
150	6,5	75,1	12,3	6,1
180	8,8	71,0	15,8	5,4

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ცდის ხანგრძლივობის ზრდა 90 წუთიდან 180 წუთამდე უმნიშვნელოდ მოქმედებს ციტრონელალის რაოდენობაზე, მაგრამ საგრძნობლად უწყობს ხელს 3,7-დიმეთილოქტანოლის გამოსავლის გაზრდას.

როგორც ლიტერატურიდან ცნობილია, ციტრონელალის ჰიდრირება ძირითადად ჩატარებულია სხვადასხვა სახის ავტოკლავში მორევით ან სანჭორველაზე, ხოლო რაც შეეხება გამტარ სისტემას, ამაზე მასალები თითქმის არ არსებობს.

ამიტომ ჩვენ მიზნად დავისახეთ ციტრონელალის ჰიდრირების მეორე სერია გამტარ სისტემაში ჩაგვეტარებინა წყალბადის წნევის ქვეშ, რისთვისაც გამოვიყენეთ OL-105/01 მარკის უნგრული დანადგარი ორი რეაქტორით.

ჩვენ შემთხვევაში მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე იცვლებოდა 0,1-0,5 ს⁻¹ ფარგლებში, წყალბადის წნევა 10-დან 50 ატმ-მდე და რეაქციის ტემპერატურა 20-80°C ფარგლებში. ჰიდრირება ტარდებოდა Ni/გუმ კატალიზატორზე, გრანულის ზომები - დიამეტრი 2 მმ, სიგრძე - 3 მმ, რომელიც რეაქტორში ჩაიტვირთა 100 სმ³



ოდენობით. ყველა სხვა დანარჩენი - ხსნარის კონცენტრაცია, თანაკატალიზატორის რაოდენობა იგივე იყო, რაც მოყვანილია ცხრ.1-ში.

ცხრილი 3

ციტრონელალის ჰიდრირება გამტარ სისტემაში. 60°C, წყალბადის წნევა - 20 ატმ

თანაკატალიზატორის დასახელება	ხსნარის მოწოდების სიჩქარე, ს ⁻¹	კატალიზატის შედგენილობა, მას.%			
		ციტრონელალი	ციტრონელი	3,7-დიმეთილოქტანოლი	3,7-დიმეთილოქტანალი
K ₂ CO ₃	0,10	31,0	61,7	2,7	5,6
	0,25	42,4	51,4	2,0	4,2
	0,50	55,9	40,1	1,2	2,8
C ₂ H ₅ ONa	0,10	27,2	64,3	2,5	6,0
	0,25	39,7	54,1	1,4	4,8
	0,50	50,9	45,5	0,6	3,0

როგორც ცხრ.3-დან ჩანს, მოცულობითი სიჩქარის გაზრდით 0,1-0,5 ს⁻¹-მდე კლებულობს როგორც ციტრონელალის გარდაქმნის ხარისხი, ასევე ციტრონელალის რაოდენობაც ორივე თანაკატალიზატორის შემთხვევაში, ამასთანავე მცირდება თანამდე პროდუქტების შემცველობაც. აღნიშნული განპირობებულია მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციის დროის შემცირებით კატალიზატორთან. გამოყენებულ დანადგარზე შეუძლებელი იყო 0,1 ს⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის უფრო კიდევ შემცირება, რადგან ძნელდება მისი ზუსტი დაცვა.

ჩვენ მიერ შესწავლილ იყო აგრეთვე რეაქციის ტემპერატურის გავლენა, რომლის შედეგები მოტანილია ცხრ.4-ში.

ცხრილი 4

ციტრონელალის ჰიდრირება გამტარ სისტემაში. წყალბადის წნევა - 20 ატმ, თანაკატალიზატორი C₂H₅ONa, მოცულობითი სიჩქარე - 0,1 ს⁻¹

ცდის ტემპ., °C	კატალიზატის შედგენილობა, მას.%			
	ციტრონელალი	ციტრონელი	3,7-დიმეთილოქტანოლი	3,7-დიმეთილოქტანალი
20	48,1	45,6	1,6	4,7
40	38,2	53,3	2,5	6,0
60	27,2	64,3	2,5	6,0
80	26,2	60,7	7,9	5,2

როგორც ცხრილიდან ჩანს, რეაქციის ტემპერატურის გაზრდა 20°-დან 60°-მდე დადებითად მოქმედებს ციტრონელალის რაოდენობაზე, ხოლო 80°-ზე სამეგრე იზრდება 3,7- დიმეთილოქტანოლის შემცველობა, ხოლო 3,7-დიმეთილოქტანალის რაოდენობა ოდნავ მცირდება, ეს ალბათ მიუთითებს იმაზე, რომ აღნიშნულ ტემპერატურაზე უფრო ღრმად ჰიდრირდება წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტები და მცირდება რეაქციის სელექტიურობა.

საინტერესო იყო გამტარ სისტემაში შეგვესწავლა, თუ რა გავლენას მოახდენდა რეაქციის მიმდინარეობაზე წყალბადის წნევის ცვლილება, რომლის შედეგები მოყვანილია ცხრ.5-ში.



ციტრონელალის ჰიდრირება. 60°C, ხსნარის მიწოდების სიჩქარე 0,1 ს⁻¹

წყალბადის წნევა, ატმ	კატალიზატის შედეგნილობა, მას.%			
	ციტრო- ნელალი	ციტრო- ნელოლი	3,7-დიმეთილ- ოქტანოლი	3,7-დიმეთილ- ოქტანალი
10	36,7	57,0	2,2	4,1
20	27,2	64,3	2,5	6,0
30	18,5	71,3	5,2	5,0
40	21,6	65,8	9,4	4,2
50	22,0	61,3	10,0	3,7

გამტარ სისტემაში, ისევე როგორც ავტოკლავში, წყალბადის წნევა გარკვეულ ზღვრამდე (30 ატმ.) დადებითად მოქმედებს ჰიდრირების რეაქციაზე, მხოლოდ იმ განსახელებით, რომ ციტრონელალის რაოდენობა გამტარ სისტემაში ოდნავ ნაკლებია და ღრმა გარდაქმნებიც შედარებით ნაკლები ხარისხით მიმდინარეობს.

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

შემოსულია 15.3.1992

V.CHIVADZE

HYDRATION OF CITRONELLAL UNDER PRESSURE OF HYDROGEN

Summary

Hydration of citronellal into citronellol in a flow system and autoclave under hydrogen pressure has been studied in the presence of the applied catalyst nickel and nickel-copper on gumbrine. Isopropanol was used as a solvent while K₂CO₃ and C₂H₅ONa served as the co-catalysts.

It was established that in optimum conditions with the increase of hydrogen pressure from 10 to 30 atm the yield of citronellol increases. The further increases of the pressure has a negative influence on the yield of the aim product.

В.Г.ЧИВАДЗЕ

ГИДРИРОВАНИЕ ЦИТРОНЕЛЛАЛЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Резюме

Изучено гидрирование цитронеллала в цитронеллол в проточной системе и в автоклаве под давлением водорода (10-50 атм) в присутствии нанесенного катализатора никель и никель-медь на гумбрине. В качестве растворителя применяли изопропанол, а сокатализаторами служили K₂CO₃ и C₂H₅ONa.

Установлено, что при оптимальных условиях с увеличением давления водорода от 10 до 30 атм выход цитронеллола увеличивается, дальнейшее повышение давления отрицательно сказывается на выходе целевого продукта.



1. *Сокольский Д.В., Пак А.М., Кокуслаев С.П.* Кинетика и катализ. 1980, 21, 3, 670-675.
2. *Сокольский Д.В., Сокольская А.М.* Металлоркатолизаторы гидрогенизации. Алма-Ата; Наука, 1970, 434.

М.Г. ЗАУТАШВИЛИ, К.В. АБАШИДЗЕ, А.Г. ЭПРИКАШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ НА КОКОСОВОМ УГЛЕ

Активные угли представляют собой неспецифические адсорбенты с сильно развитой пористой структурой. Большая удельная поверхность (800-1000 м²/г) обуславливает их высокую адсорбционную емкость.

Адсорбция паров и газов на активных углях происходит в микропорах и на поверхности переходных пор и макропор [1].

Активные угли широко применяются для разделения и очистки газов и в качестве адсорбентов в газовой хроматографии для разделения и анализа неорганических и легких углеводородных газов. Однако более широкому применению их в ГХ препятствует низкая механическая прочность гранул. Для получения эффективных газоадсорбционных хроматографических колонок при заданной селективности адсорбента необходимо, по возможности, уменьшить диффузионные размывания всех видов в колонке и облегчить массообмен с поверхностью адсорбента. В связи с этим, использование в ГХ адсорбента, представляющего собой инертный твердый носитель, в поры которого введен активный мелкодисперсный сорбент, представляет определенный интерес [2,3].

В данной работе методом ГХ изучены и сравнены адсорбционно-разделительные свойства активного угля, полученного из скорлупы кокосового ореха, характеризующегося высокой прочностью и очень тонкими порами, в варианте поверхностно-слоистого и объемного заполнения хроматографической колонки.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ 8МД, детектор — пламенно-ионизационный, оптимальный расход газаносителя — 30 мл/мин, длина колонки — 1 м. В качестве модельных смесей использовались С₁-С₄ углеводородные газы. Сравнение свойств сорбентов проводилось в идентичных экспериментальных условиях в изотермическом режиме. Методика приготовления сорбентов приведена в работе [4].

При использовании поверхностно-слоистых сорбентов количество активного адсорбента на единицу объема колонки значительно меньше, чем для объемных сорбентов. Соответственно величина удерживания для колонок с поверхностно-слоистым сорбентом меньше, чем для колонки с объемным сорбентом, хотя порядок элюирования С₁-С₄ углеводородных газов, характерный для активных углей, не изменяется как в одном, так и в другом случае:





Благодаря малой емкости хроматографической колонки, зато на поверхности-слоистым сорбентом, анализ смеси высококипящих веществ можно проводить при более низкой температуре, чем на колонке с объемным сорбентом, что также значительно сокращает время анализа (рис. 1).

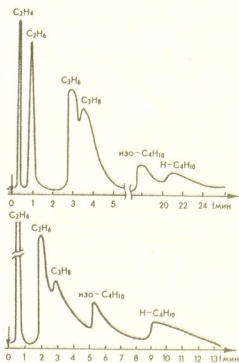


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси углеводородных газов на:
а) объемном сорбенте – кокосовый уголь зернением 0,25-0,315 мм, $t_K - 200^\circ$ б) поверхностно-слоистом сорбенте (п.с.с.) – кокосовый уголь + Хроматон N - AW, $t_K - 175^\circ$.

Одной из основных характеристик целесообразности использования различных сорбентов в газовой хроматографии является их эффективность. При прочих одинаковых условиях более эффективна та колонка, в которой хроматографические зоны размываются в меньшей степени.

При сравнении поверхностно-слоистого сорбента с объемным при одинаковой длине колонки, время анализа, как отмечалось ранее, различно. Чтобы исключить временной фактор при сравнении сорбентов, использовалась величина N/t_R – эффективное число тарелок в единицу времени, предложенная Дести [4]. Эта характеристика дает возможность сравнивать работу колонок с различными типами сорбентов.



Значения величин (N/t_R) отдельных компонентов
 на исследованных сорбентах

Компонент	Кокосовый уголь, $t_K = 175^\circ$	
	Поверхностно- слоистый сорбент	Объемный сорбент
C_2H_4	3,18	2,98
C_2H_6	2,15	1,75
C_3H_6	3,89	0,65
C_3H_8	2,75	0,75
изо- C_4H_{10}	1,78	0,32
н- C_4H_{10}	1,67	0,24

Из данных таблицы 1, где эффективность колонок, заполненных соответственно поверхностно-слоистым и объемным сорбентом, оценена величиной N/t_R , явствует, что эффективность колонки с поверхностно-слоистым сорбентом выше по сравнению с объемным.

Из приведенных данных видно, что свойства активного сорбента (кокосового угля) остаются неизменными, как при объемном заполнении колонки, так и в варианте поверхностно-слоистого заполнения, но с целью сокращения продолжительности и понижения температуры газохроматографического анализа, а также повышения эффективности колонки целесообразно использовать поверхностно-слоистые сорбенты.

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

Поступило 23.10.1992

მ. ზაშტაშვილი, ძ. აბაშიძე, ლ. აპრიკაშვილი

ნახშირწყალბადოვანი გაზების ქრომატოგრაფიული დაყოფა ქოქოსის
 ნახშირზე

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაჩვენებია C_1-C_4 ნახშირწყალბადოვანი გაზების დაყოფის შესაძლებლობა გაზ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით, მოცულობითი და ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის-ქოქოსის ნახშირის გამოყენებისას.

დადგენილია, რომ ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტების გამოყენება გაზ-ქრომატოგრაფიაში მიზანშეწონილია, ქრომატოგრაფიულ ანალიზში დროისა და ტემპერატურის შემცირების მიზნით და აგრეთვე ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობის გაზრდით.

CHROMATOGRAPHIC DIVISION OF HYDROCARBON GASES ON
COCONAT COAL

S u m m a r y

The possibility of separation of hydrocarbon gases C_1-C_4 by means of gas chromatography using volumetric and surface-layer sorbent is shown.

It has been found advantageous to use surface-layer sorbents in gas chromatography to reduce the time and bring down the temperature of gas chromatographic analysis, as well as to make the chromatographic column more effective.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей, М., 1965.
2. Андрикошвили Т.Г., Эприкашвили А.Г. Сообщ. АН ГССР, 1970, 100, 1, с.109-111.
3. Абашидзе К.В., Эприкашвили А.Г., Андрикошвили Т.Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, 15, 4, с.265-270.
4. Березкин В.Г., Никитина Н.С. Успехи химии, 1971, 40, с.927.

№ 3 543.544.4

კ.თოზაძე, ნ.მახარაძე, მ.პურაძე, ბ.ლონტი, ზ.სილაგონიძე

ნახშირწყალბადადების თერმოდესორბცია $Y-Ba_2-Cu_3-O_7-x$ ტიპის მეტალოქსიდურ კერამიკაზე

აღსორბირებული მოლეკულების ზედაპირთან ურთიერთქმედების შესწავლის ერთ-ერთ ეფექტურ მეთოდს ტემპერატურულ-პროგრამირებული დესორბციის მეთოდი წარმოადგენს. ის გვაძლევს ინფორმაციას კატალიზატორზე აღსორბირებული მოლეკულის ზედაპირთან ურთიერთქმედების ძალის შესახებ. თუ ვიცით დესორბციის განტოლება და დესორბციის შექცევადობის ხარისხი, მაშინ ტემპერატურის ცვლილების (წრფივი, ჰიპერბოლური) მიხედვით შეიძლება მივიღოთ ანალიზური გამოსახულება, რომლითაც გამოითვლება დესორბციის სიბოძო და დესორბციის აქტივაციის ენერჯია (E დესორბცია).

თერმოდესორბციული კვლევა ჩატარებულია ციკლოქსანისა და ნ-პარაფინების აღსორბირება-დესორბირების პროცესების შესასწავლად $Y-Ba_2-Cu_3-O_7-x$ მეტალოქსიდური კერამიკული სისტემის ზედაპირზე, რომელიც სინთეზირებული იყო თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ფიზიკური ქიმიის კათედრის კატალიზის ლაბორატორიაში.

თავდაპირველად ვაშალებდით Y_2O_3 , $BaCO_3$ და CuO წვრილდისპერსული ფხენლების ერთგვაროვან ნარევის და ვახურებდით მუფელის ღუმელში 950° -ზე 3 სთ-ის განმავლობაში ჰაერის არეში. მიღებულ სუბსტანციას აგატის როდინში გაფხვიერების შემდეგ კვლავ ვახურებდით. ეს ოპერაცია 3-ჯერ მეორდებოდა. ბოლოს ნიმუში ცივდებოდა $0,4^\circ$ წთ-ში სიჩქარით, რის შედეგადაც მიიღებოდა არასტექიომეტრული შედგენილობის ორთორომბული სიმეტრიის მესრის მქონე კრისტალური ნივთიერება. ნიმუში თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე ავლენს ზეგამტარულ თვისებებს.

ექსპერიმენტებში ვიყენებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა ციკლოქსანს, ნ-ჰექსანს, ნ-პენტანს, ნ-ჰექტანს და ნ-ოქტანს.

ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა თერმოდესორბციის ქრომატოგრაფიული ვარიანტი. ქრომატოგრაფიულ სვეტს (1 მ სიგრძის, 0,003 მ დიამეტრის) მთლიანად ვტვირთავდით კატალიზატორით, რომლის რეგენერაციას ვახდენდით 400° -ზე 30 წთ-ის განმავლობაში ჰელიუმის არეში.

საწყისი ნივთიერება აირ-მატარებლით ამორთქლებლიდან წარიტაცებოდა მეტალოქსიდური კერამიკისაკენ, რომელიც მოთავსებული იყო თერმოსტატირებულ სვეტში. თერმოსტატის ტემპერატურა რეგულირდებოდა ტემპერატურის პროგრამირების ბლოკის საშუალებით. დეტექტორის სიგნალი იწერებოდა

ორკოორდინატიანი თვითჩამწერით კოორდინატებში: რეაქციის ტემპერატურა და კატარომეტრის სიგნალი (Y). სინჯები შეგვყავდა მიკროშპრიცით.

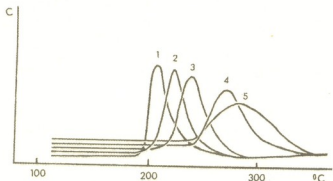
თერმოდესორბციული კვლევა ტარდებოდა 20-400°C ტემპერატურის ინტერვალში. ტემპერატურის წრაფივი პროგრამირების სიჩქარეს ვცვლიდით 5, 10, 15, 20, 25 მლ/წთ. გამოთვლისათვის ვიყენებდით პოლანი-ვიგნერის დესორბციის სიჩქარის მოდიფიცირებულ განტოლებას:

$$2 \ln T_m - \ln B = \frac{E_{\text{დეს}}}{RT_m} + \ln \frac{E_{\text{დეს}}}{R \cdot K_0}$$

სადაც T_m - დესორბციის პიკის მაქსიმუმის ტემპერატურაა, B - ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე გრად/წთ, $E_{\text{დეს}}$ - დესორბციის აქტივაციის ენერგია, K_0 - წინაექსპონენციალური მამრავლი, R - გაზების უნივერსალური მუდმივა.

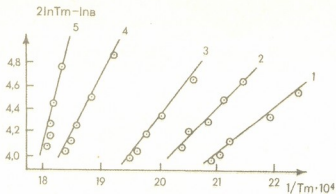
ვაგებდით $(2 \ln T_m - \ln B)$ და $1/T_m \cdot 10^4$ -თან დამოკიდებულებების გრაფიკს. წრფის დაბრილობის კუთხის ტანგენსის გამოთვლით ვსაზღვრავდით $E_{\text{დეს}}$ ენერგიას.

ციკლოპექსანის და ნ-პარაფინების თერმოდესორბცია შესწავლილ იქნა Y-Ba₂-Cu₃-O_{7-x} მეტალოქსიდურ კერამიკულ სისტემაზე. კვლევამ აჩვენა, რომ კატალიზატორის ზედაპირზე თითოეული ნახშირწყალბადის თერმოდესორბციის მრუდს შეესაბამება ერთი პიკი, ე.ი. მოცემული პარაფინები ზედაპირზე ადსორბირდება ერთი ფორმით (ნახ. 1). თერმოდესორბციული პიკის ფართობი შეესაბამება კატალიზატორის აქტიური ცენტრების რაოდენობას. როგორც



ნახ. 1. $2 \ln T_m - \ln B$ -ს $1/T_m \cdot 10^4$ -ზე დამოკიდებულება ციკლოპექსანისა და ნორმალური პარაფინების თერმოდესორბციის დროს.
 1. ნორმალური პენტანის; 2. ნ-ჰექსანის; 3. ციკლოპექსანის; 4. ჰექტანის;
 5. ოქტანის თერმოდესორბციის მრუდები ზეგამტარის ზედაპირზე;
 $V=20$ მლ/წთ.

ნახაზიდან ჩანს, პარაფინის ჯაჭვის ზრდასთან ერთად დესორბციის პიკის ფართობი იზრდება, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ რაც მეტია ნახშირბადის ატომების რიცხვი მოლეკულაში, მით მეტია აქტიურ ცენტრებთან ურთიერთქმედება. ამ ფაქტიდან გამომდინარე, კერამიკის ზედაპირთან ნ-პარაფინების კავშირის სიმტკიცე უნდა იზრდებოდეს ნახშირწყალბადების ჯაჭვის ზრდასთან ერთად.



ნახ. 2. $2\ln T_m - \ln B$ და მოკიდებულება $1/T_m \cdot 10^4$ -ზე დამოკიდებულება ციკლოპექსანისა და ნორმალური პარაფინების თერმოდესორბციის დროს.

1. ნ-პენტანი; 2. ნ-ჰექსანი; 3. ციკლოპექსანი; 4. ნ-ჰექტანი; 5. ნ-ოქტანი.

$2\ln T_m - \ln B$ დამოკიდებულება $1/T_m \cdot 10^4$ -ზე ციკლოპექსანისა და ნორმალური პარაფინების თერმოდესორბციის დროს მოცემულია 2 ნახაზზე, საიდანაც ჩანს, რომ $E_{\text{ფს}}$ ენერგია პარაფინის ჯაჭვის ზრდასთან ერთად იზრდება და შესაბამისად ტოლია პენტანისათვის 17 კჯ/მოლი, ჰექსანისათვის - 21 კჯ/მოლი, ჰექტანისათვის - 43 კჯ/მოლი, ოქტანისათვის - 64 კჯ/მოლი, ციკლოპექსანისათვის - 38 კჯ/მოლის.

ამრიგად, თერმოდესორბციული კვლევით ნაჩვენებია, რომ $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7,x}$ ტიპის მეტალოქსიდური კერამიკული სისტემის ზედაპირი მტკიცედ აღსორბირებს საკვლევ ნივთიერებათა მოლეკულებს. დადგენილია მეტალოქსიდური კერამიკის ზედაპირიდან დესორბციის აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობები.

ი.ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.12.1991

К.Г. ТОХАДЗЕ, Н.Г. МАХАРАДЗЕ, М.З. ЧУРАДЗЕ, Г.О. ГЛОНТИ,
Ш.И. СИДАМОНИДЗЕ

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ ТИПА $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7,x}$

Резюме

Хроматографическим методом исследована термодесорбция C_5-C_8 парафинов и циклогексана с поверхности металлоксидной керамики состава $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7,x}$. Показано, что энергия взаимодействия молекул адсорбатов с адсорбционными центрами возрастает с увеличением длины углеводородной цепи. Рассчитаны значения энергии активации десорбции углеводородов с поверхности $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7,x}$.



THERMODESORPTION OF HYDROCARBONS FROM THE SURFACE OF $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7-x}$ TYPE CERAMICS

Summary

The thermodesorption of $n-C_5-C_8$ hydrocarbons and cyclohexane from the surface of metaloxidic $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7-x}$ ceramic system has been investigated by the chromatographic method. It is shown, that the energy of adsorbate-molecules interaction with adsorptional centers increases with the growth of length of hydrocarbon chain. The values of activation energy of hydrocarbons desorption from the surface of $Y-Ba_2-Cu_3-O_{7-x}$ have been calculated.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Скляр А.В., Крылов О.В., Кельке О.Ж.* Кинетика и катализ, 1977, 18,6, 1487-1494.
2. *Розанов В.В., Гленц Дж., Скляр А.В.* Кинетика и катализ, 1979, 20,5, 1249-1254.

УДК 678.84.678.063

Д.Ж.Н.АНЕЛИ, Г.М.ТОПЧИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ РЕЗИН

Известно, что существенное влияние на физико-химические и механические свойства наполненных резин оказывает строение их вулканизационной сетки [1]. В случае композиций, наполненных техническим углеродом, можно говорить также о связи электропроводных и деформационных свойств вулканизатов [2], а потому существующее между наполнителем и полимером взаимодействие является важным фактором, влияющим на технические показатели резин.

В научной литературе достаточно глубоко рассмотрен вопрос о влиянии свойств поверхности технического углерода на взаимодействие с эластомерами [3]. Усиление межфазного взаимодействия полимер-наполнитель может достигаться не только изменением морфологических свойств технического углерода или активацией его поверхностных функциональных группировок, но и такими технологическими приемами, как прививка полимера на поверхности наполнителя, использование смесей эластомеров, имеющих различную степень адгезии к поверхности наполнителя, и др. [4].

В данной работе предпринята попытка изучения влияния указанных приемов на ряд свойств электропроводящих кремнийорганических резин с применением различных методов при исследовании взаимосвязи структуры и свойств вулканизатов.

В экспериментах была использована резина, полученная вулканизацией кремнийорганического высокомолекулярного эластомера марки СКТВ-К (М.м.~500000, содержание винилметилсилоксизвеньев - 0,09%), наполненного техническим углеродом марки ПМЭ-80В. Технология указанной резины включала в себя введение определенных количеств технического углерода и отвердителя - диэтиламинометилтриэтоксисилана марки АДЭ-3 в гомогенный раствор каучука в толуоле непосредственно перед вальцовкой [5].

Определение структурных параметров сетки проводили методом золь-анализа [6], основанном на теории сеток. На основании данных по содержанию и молекулярной массе золь-фракции рассчитывались все основные параметры вулканизационной сетки, в частности, плотность сетки поперечных связей N_c . Одновременно исследовалась подвижность эластомерных цепей методом ЯМР. При этом учитывали тот факт, что подвижность эластомерных цепей, адсорбированных техническим углеродом, чрезвычайно ограничена на расстоянии около 5 Å [3].

Измерения времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной релаксаций проводили на спектрометре фирмы Minispec-Bruker с использованием импульсных последовательностей $180^\circ-90^\circ$ по Мейбауму-Гиллу. Значения T_1 и T_2 получены из анализа спада свободной индукции в полулогарифмических координатах методом наименьших квадратов.

Степень межфазного взаимодействия оценивали также косвенно, исследованием чувствительности электросопротивления к малым деформациям. В данном случае предполагалось увеличение тензочувствительности материала (при постоянном соотношении компонентов композиции) с ростом доли связывающего каучука, что вовлекает в деформацию и проводящую фазу композиции [7]. Некоторые характеристики резиновых композиций, полученных в условиях различных технологических факторов, приведены в таблице.

Данные таблицы позволяют сделать заключения, что для резин, вулканизирующихся путем пероксидной вулканизации, характерно увеличение содержания золь-фракции с ростом дозировки технического углерода, что обусловлено частичным распадом пероксида на поверхности углеродных частиц [9]. В нашем же случае использование в качестве отвердителя АДЭ-3 показало уменьшение доли золь-фракции с ростом концентрации наполнителя. В то же время, измерение плотности сетки поперечных связей N_C силоксановых вулканизатов с различным содержанием наполнителя подтвердило известный вывод о прямо пропорциональной зависимости степени взаимодействия в системе технический углерод-каучук от величины удельной поверхности соприкосновения последних [3].

Таблица 1

Физико-технические параметры наполненных кремнийорганических резин на основе СКТВ

Ингредиенты, масс.ч. (СКТВ-100 масс.ч.)	T_1 , $\times 10^{-3}$ с	T_2 , $\times 10^{-3}$ с	S, %	N_C , $\times 10^{-19}$ цепей, см^{-3}	$\Delta\rho$, %	K
ПМЭ-80В(40)	350	45	5,6	4,5		7,0
ПМЭ-80В(50)	312	40	4,9	7,0		7,5
ПМЭ-80В(70)	322	12	3,2	8,0		8,0
ПМЭ-80В(50) + СКТН(10)	447	67	7,5	5,5	12	8,5
ПМЭ-80В(50) + СКТН(20)	380	55	4,2	5,5	8,5	10,0
ПМЭ-80В(50) + СКТН(30)	400	60	5,2	4,5	6	7,5
ПМЭ-80В(50) полимериза- ционное наполнение	300	15	2,0	10		11,0
ПМЭ-80В(50)						
Температура обработки, 0°C						
220	310	38	3,5	7,5		8,5
240	300	32	2,8	8,5		10,0
260	300	20	2,0	8,5		9,0

* Физико-механические показатели исследуемых материалов приведены в [7,8].

S - содержание золь-фракции

$\Delta\rho$ - отклонение от среднего значения удельного объемного электросопротивления ρ

K - коэффициент тензочувствительности

Использование в качестве пластификатора низкомолекулярного каучука марки СКТН облегчило диспергирование технического углерода в полимерной матрице. В таблице отражено значительное повышение электрической однородности композиции с ростом содержания СКТН, обусловленное более равномерным распределением наполнителя в матрице эластомера. Повышение равномерности распределения наполнителя обуславливает увеличение удельной поверхности взаимодействия технический углерод-эластомер и, как следствие, усиление взаимодействия между ними [3]. Однако, использование каучука СКТН, не обладающего винильными группами, должно было

уменьшить концентрацию поперечных связей N_c , а следовательно, увеличить долю мягкой компоненты каучуковой матрицы. По-видимому, существует критическая концентрация СКТН, при которой эффект от увеличения средней поверхности взаимодействия полимер-наполнитель будет превалировать над процессами, обусловленными использованием низкомолекулярного каучука. На наш взгляд последнее утверждение находит свое отражение в экстремальной зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций, а также коэффициента тензочувствительности от концентрации СКТН. Следует однако учесть, что вулканизация двух родственных каучуков в присутствии АДЭ-3 может вызвать и взаимопроникновение вулканизационных сеток этих каучуков.

Синтез эластомера в присутствии технического углерода (полимеризационное наполнение) существенно повышает долю связанного каучука. В композиции, полученной указанным способом, значительно усилено взаимодействие между молекулами эластомера и частицами наполнителя, что отражается на уменьшении золь-фракции, времен

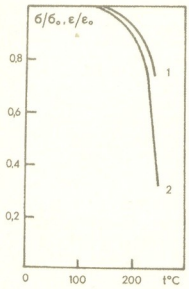


Рис.1. Зависимость прочности (1) и удлинение (2) при разрыве наполненных кремнийорганических резин на основе СКТВ от температуры термообработки с содержанием наполнителя-технического углерода марки ПМЭ-80В 40 масс.ч. σ и σ_0 , ϵ и ϵ_0 соответственно прочность и удлинение при данной и комнатной температуре.

релаксаций и росте коэффициента тензочувствительности.

Анализ зависимостей прочности и удлинения при разрыве резиновых образцов от температуры предварительной термообработки (рис.1) позволяет высказать предположение о возможных структурных изменениях, происходящих в матрице эластомера. Как видно из таблицы, количество золь-фракции в образцах, прошедших дополнительную термообработку в интервале 200-250⁰, снижается. Следовательно, обработка силиконовых резин при температуре свыше 200⁰ приводит к повышению степени сшивания макромолекул. Последнее вызывает увеличение жесткости вулканизата, что находит свое отражение в уменьшении времен релаксации ЯМР. Характерно, что механические свойства композиций с большим содержанием технического углерода более чувствительны к воздействию температуры термообработки. Очевидно, этот факт объясняется повышением хрупкости материала при увеличении концентрации наполнителя.

Таким образом, различные рецептурные и технологические приемы, влияющие на взаимодействие между кремнийорганическим полимером и наполнителем, можно использовать как эффективные факторы для получения материалов с заданными механическими и электрическими свойствами.

Груз НИИЭГС

Поступило 29.01.1991

ჯ. ანალი, ბ. თოზანიშვილი

**ტექნოლოგიური ფაქტორების ზეგავლენა დენგამტარი
სილიკონოვანილი რეზინების ზოგადი თვისებებზე**

რეზიუმე

ზოლ-ანალიზის, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის და ელექტროგამტარობის მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია სხვადასხვა ტექნოლოგიური ფაქტორების (შემავსებლის ტიპის და კონცენტრაციის ცვლა, ვულკანიზაციის მიღების მეთოდი და სხვა) ზეგავლენა დენგამტარი სილიკონოვანილი რეზინების ელექტროგამტარობაზე, სტრუქტურის ერთგვაროვნებაზე, პოლიმერსა და შემავსებელს შორის ურთიერთქმედებაზე და ტენზომგრძობიარობაზე. დადგენილია, რომ ტექნიკური ნახშირბადის შემცველობის გაზრდით კომპოზიტში იზრდება ზოლ-ფრაქცია შემავსებლის ზედაპირზე გამაყარებლის ნაწილობრივი დაშლის გამო; ოლიგომერული შემავსებლის დამატება კომპოზიტში ზრდის ურთიერთქმედებას კომპონენტებს შორის შემავსებლის ნაწილაკების თანაბარი განწილების ხარჯზე; რეზინების თერმოდამუშავების შემდეგ 200⁰ ზევით მაკრომოლეკულების განივი შეკერვის პროცესები ძლიერდება.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PROPERTIES OF CONDUCTIVE RUBBERS

Summary

The influence of technological factors (variance of types and concentration of fillers, the method of vulcanizates obtaining, etc.) on the conductance, homogeneity of structure, interaction between polymer and filler, tensosensitivity of conductive silicon rubbers has been studied.

წიგნობები-ლიტერატურა-REFERENCES

1. *Лыкин А.С., Анфимова Э.А., Южакова П.А.* Каучук и резина, 1982, 7, 8-10.
2. *Поздняков А.П., Кугушев Н.Д., Отчаянный Н.Н.* Каучук и резина, 1975, 11, 34-36.
3. *Доппе Б., Видаль А.* Сб. трудов VIII международной конференции по каучуку и резине. М., 1984, А-4.
4. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные материалы, М., Химия, 1984, 113.
5. *Анели Дж.Н., Пагава Д.Г., Топчиашвили М.И., Хананашвили Л.М.* Сообщения АН ГССР, 1983, 110, 533-536.
6. *Анфимова Э.А., Лыкин А.С.* Каучук и резина, 1987, 9, 10-12.
7. *Анели Дж.Н., Топчиашвили Г.М.* Каучук и резина, 1984, 4, 39-43.
8. *Чоговадзе Г.И., Топчиашвили М.И., Хананашвили Л.М., Анели Дж.Н., Пагава Д.Г., Какулия Ц.В.* Сб. трудов VIII международной конференции по каучуку и резине, М., 1984, 3, А-80.
9. *Анфимова Э.А., Лыкин А.С.* Каучук и резина, 1978, 7, 7-9.

მ. ბაზალაძე, ა. კუზმინსკი

პლასტიფიკატორის განაწილება დამატულ-დეფორმირებულ ელასტომერებში

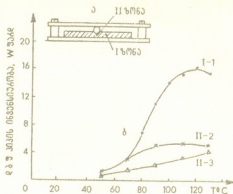
კომპოზიციური ელასტომერული ნაწარმი - რეზინის დეტალები - მანქანებსა და დანადგარებში უმეტესწილად მუშაობს რთულად დამატულ-დეფორმირებულ მდგომარეობაში, ხშირად, $-40 \pm 150^\circ$ ტემპერატურულ ზღვრებში. ამიტომ, მნიშვნელოვანია იმის ცოდნა, თუ როგორ არის განაწილებული ვულკანიზატის მასივში ინგრედიენტები, რომლებიც პასუხისმგებელი არიან რეზინის ნაწარმის მალაქესპლუტაციურ თვისებებზე (ყინვა და თერმოქიმიკობა, თერმოქიმიური მდგრადობა, ელასტიურობა, სიმტკიცე და სხვა).

ელასტომერზე მოდებულ შეკუმშვის სტატიკურ დამატულობას ამცირებს რა მაკრომოლეკულების მოძრაობის უნარს [1] უნდა შევხედულა რეზინის შედგენილობაში შემავალი ინგრედიენტების მიგრაცია, მაგრამ, შრომაში [2] წარმოდგენილი მასალების თანახმად, ლითონის ქაბრაკში მოთავსებული რეზინის ნიმუშის ერთდერძული შეკუმშვისას ინგრედიენტების კონცენტრაცია სხვადასხვა უბანზე სხვადასხვაა, განსხვავებით თავისუფალ მდგომარეობაში მყოფი ნიმუშისაგან, სადაც ინგრედიენტები პრაქტიკულად ერთგვაროვანადაა განაწილებული. ასეთ შემთხვევაში მექანიკური პირობების გამკაცრებამ - რეზინის ნიმუშზე კონცენტრირებული სტატიკური დამატულობის მოდებამ - უნდა გამოიწვიოს ზემოაღნიშნული ეფექტის ცვლილება. ამ მიზნით ჩატარდა პლასტიფიკატორის კონცენტრაციის ლოკალური ანალიზი ელასტომერის სხვადასხვა ზონაში. კონცენტრირებული დამატულობა მიღებულია სპეციალურ ქაბრაკში მოთავსებულ რეზინის ნიმუშზე ბურთულის ტიპის ინდენტორის დაწოლით.

კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა შემდეგი შედგენილობის ელასტომერული ვულკანიზატი: ნატურალური კაუჩუკი 100წ.წ.; თუთიის ჟანგი 9წ.წ.; ლითოფონი 10წ.წ.; ცარკი 55წ.წ.; 10 წ.წ. პლასტიფიკატორი დიბუთილფტალატი (დბფ); ტიურამი 3 წ.წ.

დისკის ფორმის ნიმუშები დიამეტრით 5,0 სმ, სიმაღლით 0,5 სმ მოთავსებული იყო 0,4 სმ ბურთულა ინდენტორის დაწოლის ქვეშ ქაბრაკში (ნახ. 1ა). ინდენტორის ჩაღრმავება რეზინის მასივში შეადგენდა 0,25 სმ. ასეთ მდგომარეობაში ნიმუშები ინახებოდა 0,5; 1; 3; 8; 10 დღე-ღამე, დროის აღნიშნულ მონაკვეთში ისინგებოდა 3 ნიმუში.

პლასტიფიკატორის რაოდენობის განსაზღვრის ანალიზი შესრულდა მას-სპექტრომეტრული მეთოდით. ელასტომერის საჭირო უზნებთან პრეპარირებულ იქნა და მას-სპექტრომეტრის ანალიტიკურ სისტემაში მოთავსდა 0,5 მგ წონის მიკროსინგები. სისტემაში შექმნილი იყო 8-10 მმ ვწყ სვ. ვაკუუმი. სინგის გახურება წარმოებდა 5 გრად/წთ სიჩქარით, ტემპერატურის ყოველ 10-20 გრადუსით აწვევისას ხდებოდა პროდუქტების სპექტრის ჩაწერა. ცალკეული ინგრედიენტის 286



ნახ. 1. ვულკანიზატის მას-სპექტრომეტრული ანალიზისას დღე გამოყოფის პიკის ინტენსივობის ცვლილების ტემპერატურული დამოკიდებულება. მრუდი I-1 შეესაბამება 0,5 და 10 დღე-ღამის შემდეგ I ზონიდან პრეპარირებულ სინჯს. მრუდი II-2 და II-3 შესაბამისად 0,5 და 10 დღე-ღამის შემდეგ II ზონიდან პრეპარირებულ სინჯებს.

ინტენტიფიკაციისათვის წარმოებდა მათი გაშვება მას-სპექტრომეტრის სისტემაში სუფთა სახით.

ნახ. 1ბ-ზე ნაჩვენებია დღე გამოყოფის ინტენსივობის მაჩვენებლის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან. მრ.1 გვიჩვენებს დღე გამოყოფის ინტენსივობას ნიმუშის დაუშაბავი ნაწილიდან აღებულ სინჯში. მრ.2,3 წარმოადგენს შესაბამისად 0,5 და 10 დღის შემდეგ ინტენტორის მოქმედების არედან აღებული სინჯის ანალიზის შედეგს. ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ დღე რაოდენობა ინტენტორის მოქმედების ლოკალურ ზონაში (შეკუმშვის ზონა II) სწრაფად მცირდება. 12 საათში ინტენტორის შეხების უბნიდან გადანაწილდება 20% დღე, 10 დღის შემდეგ კი - 60%, მაშინ როცა არადეფორმირებულ ნაწილებში (ზონა I) ამავე დროში პლასტიფიკატორის რაოდენობა უმნიშვნელოდ მცირდება.

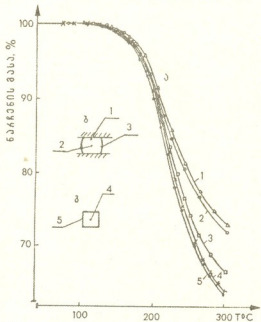
დაძაბული უბნებიდან დღე გადანაწილებისას მისი აქროლადობის წილის დასადგენად ჩატარდა ამ რეზინის თერმოგრაფიკური დამოკვლევები დერივატოგრაფიული მეთოდით უნგრეთის ფირმა MOM დერივატოგრაფზე.

მიღებული თერმოგრამების დამუშავებამ $(\ln K - \frac{1}{TK})$ დამოკიდებულების მრუდის აპროქსიმაცია) გვიჩვენა, რომ 20° ტემპერატურაზე 10 დღე-ღამის განმავლობაში ხდება ვულკანიზატში შეყვანილი მთელი დღე მხოლოდ 5% აქროლება, რასაც არ შეუძლია მოახდინოს გავლენა ზემომოყვანილ შედეგებზე.

აქედან გამომდინარე, რეზინის ნაკეთობაზე მოქმედი კონცენტრირებული დაძაბულობა იწვევს მასში დაბალი კონცენტრაციით (5-10%) შემავალი ინგრედიენტების აქტიურ გადანაწილებას დაძაბულობის ზონიდან.

შრომებში [1-3] გამოყენებულია რეზინის ნიმუშები, რომლებიც შეიცავს საკვლევი ინგრედიენტებს მცირე რაოდენობით, ამასთან, მრავალი რეზინის ნაკეთობა (შემამქიდროვებლები, საფენები და ა.შ.) ექსპლუატაციისას მუშაობს დაძაბულ-დეფორმირებულ მდგომარეობაში აგრესიულ სითხეებში, ხშირად, მასში გაჭირვების მაღალი პროცენტით. ამიტომ, დავინტერესდით გამოგვეკვლია, თუ როგორ ნაწილდება გაჭირვების აგენტი დაძაბულ-დეფორმირებული რეზინის ნიმუშებში.

ცილინდრული ფორმის რეზინის ნიმუშები დიამეტრით 1,0 სმ და სიმაღლე 1,0 სმ მოთავსდა ჭახრაკებში (30% ერთლერძულ შეკუმშვის დეფორმაციით, ნახ. 2ა) და არადეფორმირებულ ნიმუშებთან ერთად ჩაიტვირთა დიბუთილფტალატი შევსებულ კონტეინერებში. წონასწორული გაჭირჩვევის მიღწევის შემდეგ ნიმუშების სხვადასხვა ნაწილიდან ამოიკვეთა 0,1 მგ მიკროსინჯები და მოთავსდა დერივატოგრაფში. თერმოგრაფიული ანალიზი ჩატარდა სინჯის ჰაერზე გახურებით 5 გრად/წთ სიჩქარით 25-500° ტემპერატურულ ინტერვალში.



ნახ. 2. შეკუმშული (ა) და თავისუფალი (ბ) ვულკანიზატის სხვადასხვა ზონიდან აღებული სინჯების თერმოგრაფები. ციფრებით ნაჩვენებია (ა) და (ბ) ნიმუშების სხვადასხვა ზონებიდან (1-5) აღებული სინჯების თერმოგრაფები. ციფრები მრუდებზე შეესაბამება ზონების ნომრებს.

ვულკანიზატის დაშლის თერმოგრაფიული მრუდების დამუშავების შედეგები მოყვანილია ნახ. 2ა-ბ-ე, სადაც ნაჩვენებია თავისუფალი და შეკუმშული რეზინის ნიმუშებიდან პრეპარირებული სინჯების დაშლისას მიღებული მასის ნარჩენის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან. მრუდები 1-3 შეესაბამება შეკუმშული რეზინის ნიმუშის სხვადასხვა ზონიდან (ნახ. 2ა) ამოკვეთილი სინჯების თერმოგრაფებს. როგორც ვხედავთ, რეზინი - ლითონის ჭახრაკის საკონტაქტო, ე.წ. ყოველმხრივი კუმშვის ზონაში დღე რაოდენობა უფრო მცირეა, ვიდრე ნიმუშის ზედაპირზე. მრუდები 4,5 შეესაბამება ვულკანიზატის იმ სინჯების მასის დანაკარგს, რომლებიც აღებულია თავისუფლად გაჭირჩვეული ნიმუშის ზედაპირისა და ცენტრალური ნაწილიდან (ნახ. 2ბ). ანალიზი ცხადყოფს, რომ დღე რაოდენობა როგორც დეფორმირებული ისე არადეფორმირებული ვულკანიზატის ცენტრალურ ნაწილში თითქმის ერთნაირია (ნახ. 2ა-3-5).

ამგვარად, შეიძლება ითქვას, რომ რთულად დამაბულ-დეფორმირებულ მდგომარეობაში მყოფი რეზინის მასივში გაჭირჩვევის აგენტი განაწილებულია არაერთგვაროვნად, კერძოდ, ყოველმხრივი (1) და ერთლერძული (2) შეკუმშვის

ზონაში გაჭირვების აგენტის რაოდენობა ნაკლებია ვიდრე გაჭიმვის (3) ზონაში (ნახევარი გვერდი 28).

გამომდინარე ზემოაღნიშნულიდან, რეზინის ნაწარმის კონსტრუქციული გაანგარიშებისას გათვალისწინებული უნდა იქნას ის გარემოება, რომ დაძაბულ-დეფორმირებულ ვულკანიზატის მასივში არსებობს უბნები, რომლებიც მეტად ექვემდებარება გარემოს გავლენას, რაც იწვევს ელასტომერის დაჭარბებულ დაბერებას.

მიღებული შედეგები კარგად კორელირდება ნაშრომში [4] მოყვანილ მონაცემებთან, სადაც ნაჩვენებია განსაზღვრული რაოდენობრივი დამოკიდებულების არსებობა ვულკანიზატის დეფორმაციის ხასიათსა (გაჭიმვა, შეკუმშვა) და წონასწორულ გაჭირვებას შორის.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ქუთაისის სამეცნიერო ცენტრი

შემოსულია 25.09.1992

K. GUBELADZE, A. KUZMINSKIY

DISTRIBUTION OF PLASTICIZER IN INTENSE-DEFORMED ELASTOMER

Summary

It was determined that in rubber complex tense mass the swelling agent is distributed unevenly and the quantity of swelling agent in the zone of all - round pression and one point pression, is less than that in the zone of strain.

It is shown that, in the complex tense mass of vulcanizates, there are areas which are more affected by surroundings, so that it brings to accelerated ageing of elastomers.

К. ГУБЕЛАДЗЕ, А. КУЗЬМИНСКИЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА В НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОМ ЭЛАСТОМЕРЕ

Резюме

Установлено, что в массиве резин, набухших в сложнапряженном состоянии, агент набухания распределен неравномерно, а именно, в зонах всестороннего и одностороннего сжатия количество агента набухания меньше, чем в зоне растяжения.



საქართველოს
აкадеმიის ეროვნული
ბიბლიოთეკა

Показано, что в сложноподвижном массиве вулканизатов участки, наиболее подверженные влиянию окружающей среды, что приводит к ускоренному старению эластомеров.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л. : Академия наук СССР, 1959, 452 с.
2. *Кузьминский А.С., Седов В.В.* В кн.: Современные проблемы физики и химии каучука и резины. Препринты международной конференции по каучуку и резине. Киев: 1978, т.3. прп А/23.
3. *Бейкер К.М., Дейвис Дж.Р., Дейвис К.М., Мауер Д.С., Длойд Д.Дж.* В кн.: Современные проблемы физики и химии каучука и резины. Препринты международной конференции по каучуку и резине. Киев: 1978, т.3. прп А/41.
4. *Кузьминский А.С., Сурдутович Л.Ю., Губеладзе К.М.* ВМС, Т(А), 1984, XXVI, 10, с. 2217.

УДК: 543.544

კ.დ.ამირხანაშვილი

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1. Методика определения точки плотного монослоя (ТПМ) из хроматографических данных.

Как уже было выше отмечено, нами были построены изотермы сорбции для бензола и его производных [1].

Известно, что величина адсорбции газа или пара зависит не только от его природы, но и от условий протекания процесса сорбции, в первую очередь от давления, температуры и структуры адсорбента. При прочих одинаковых условиях с повышением давления пара, как правило, увеличивается его адсорбция. Однако на разных участках адсорбционной изотермы это влияние сказывается неодинаково. Например, для непористых или микропористых адсорбентов оно сильно проявляется в области низких относительных давлений, в то время как для крупнопористых - его действие ощутимо только при более высоких давлениях, близких к давлению насыщения. Характерно, что в области заполнения монослоя рост адсорбции замедляется с повышением давления, образуя на изотерме адсорбции пологий участок, величина

которого зависит от внутренней структуры пористого тела. При дальнейшем повышении давления количество адсорбированного вещества увеличивается за счет полимолекулярной адсорбции, завершающейся в случае пористых тел капиллярной конденсацией. При этом характер адсорбционной изотермы, отражающий внутреннюю структуру твердых тел дает возможность определить степень развития пор того или иного вида, установить и природу его удельной

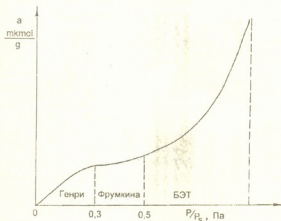


Рис.1. Изотерма абсорбции в координатах $a=f(P/P_s)$

структурный тип адсорбента, величину поверхности [2-4].

Поскольку изотермы адсорбции и десорбции паров дают возможность получить важные сведения о внутренней структуре адсорбентов и катализаторов, то целесообразно было бы в общих чертах остановиться на интерпретации адсорбционно-десорбционных данных и использовать



построенные нами изотермы для решения важной физико-химической задачи - определения природы и удельной поверхности адсорбента.

С этой целью необходимо ввести известный параметр P/P_s (относительное давление), где P_s - давление насыщенного пара при заданной температуре или как его называют "упругость насыщенного пара" адсорбируемого вещества [5,6].

Если изотерму перевести в координаты $a=f(P/P_s)$, получим общую изотерму (рис. 1).

На этом рисунке первый участок изотермы при низких значениях P/P соответствует области Генри, а выше, до значений $P/P_s \approx 0,3 \div 0,4$ - описывается как изотерма Ленгмюра.

Для получения ценной информации, о чем мы говорили выше, является область $P/P_s = 0,3 - 0,5$ (изотерма Фрумкина), которая охватывает переход от мономолекулярного заполнения сорбента до бимолекулярного заполнения. Именно в этом интервале возможно обнаружить такой переход, т.е. определить величину адсорбции a_0 мономолекулярного заполнения и, следовательно, удельную поверхность сорбента. На рис. 2а,б изображена схема, которая описывает необходимую процедуру такого расчета.

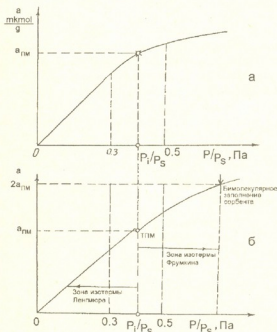


Рис. 2. Изотерма адсорбции (а) и его дифференцированная кривая (б)

в этом интервале изотермы появляется характерное изменение адсорбционного заполнения поверхности сорбента, что соответствует точке плотного монослоя (ТПМ) и она является границей между изотермой Ленгмюра и Фрумкина. Найдя ТПМ, не трудно определить $a_{пл}$ и, соответственно, величину $2a_{пл}$ (бимолекулярное

Из этой схемы видно, что для нахождения точки плотного мономолекулярного заполнения необходимо в первую очередь провести хроматографический эксперимент (при определенной температуре (Т) и концентрации пробы (С)).

После хроматографирования компонента строится изотерма адсорбции в координатах $a=f(P/P_s)$ (рис. 2а). Из изотермы определяется характер адсорбции, т.е. оценивается область изменения (рост) относительного давления (P/P_s). Если на графике окажется участок изотермы соответственно $P/P_s=0,3 \div 0,5$, тогда проводится дифференцирование этого участка изотермы (рис. 2б).

После дифференцирования

поверхности сорбента), что является границей области изотермы Фрумкина.

Определив величину $a_{\text{лм}}$, легко рассчитывается удельная поверхность сорбента и величина $2a_{\text{лм}}$ [7].

В случае отсутствия на изотерме области $P/P_s = 0,3 \div 0,5$, экспериментатор прибавляет ($P/P_s < 0,3$) или уменьшает ($P/P_s > 0,5$) количество хроматографируемой пробы пока не найдет нужную область изотермы для дифференцирования.

Таким образом, предложенная нами методика дает возможность исследователю решить очень важную физико-химическую задачу – определить удельную поверхность твердого тела и другие структурные характеристики с помощью хроматографического эксперимента.

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

კამირხანაშვილი

სორბციული მახასიათებლების შესწავლა ქრომატოგრაფიული
პროცესების დროს

1. აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდის განსაზღვრა
ქრომატოგრაფიული მონაცემებით

რეზიუმე

პირველად დამუშავებულია მეთოდიკა, რომელიც იძლევა საშუალებას ქრომატოგრაფიული მონაცემების გამოყენებით განისაზღვროს აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდე.

K.AMIRKHANASHVILI

STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS
IN CHROMATOGRAPHIC PROCESSES

1. Determination of the Limiting Value of Adsorption Monolayer by Means of
Chromatographic Data

Summary

Original methods are worked out, which enable us to determine the limiting value of adsorption monolayer by means of chromatographic data.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М., Мир, 1984.
2. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. Изд. иностр. лит., М., (1962).
3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М., Химия 1984.
4. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
5. *Emmet P.H., Brunauer S.,* J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553, 1937.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. *Никитина Ю.С. и Петровой Р.С.* Изд. МГУ (1990).

კ.დ. ამირხანაშვილი

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.

2. Компьютерное определение точки плотного монополя

На основе предложенной методики (см. предыдущую статью в данном журнале), нами создан специальный пакет программ, в дополнение универсальной программы SUPERCHROM V 5.5 [1,2], для определения точки плотного монополя (ТПМ) с помощью компьютера.

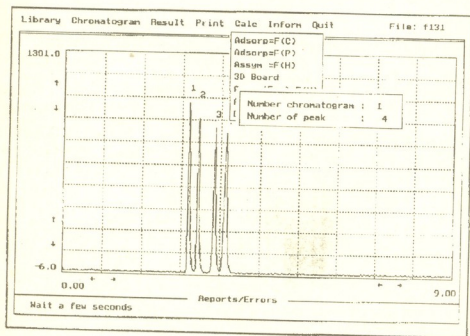


Рис. 1. Меню блока CALC

На рис. 1 изображена блок-схема меню блока CALC, где добавлены следующие программы:

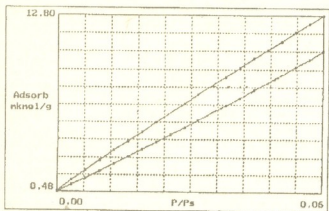
- Asym (F_{ew})=F(H), (1)
- Adsorp=F (P/P_s), (2)
- Der A = F (P/P_s), (3)

Строка (1) относится к функции зависимости коэффициента асимметрии от высоты пика и в данной работе рассматриваться не будет. Что касается строк (2) и (3), они относятся к построению изотерм адсорбции в координатах P/P_s, а затем дифференцированию той области

изотермы, где вероятно возможность нахождения точки плато. Ниже рассмотрим эти программы более подробно.

а) программа adsorp=F (P/P_s)

При запуске данной программы на экране высвечивается окно для



построения изотерм адсорбции, куда заносятся необходимые данные для построения обычной изотермы. После занесения данных открывается окно "P_s, Pa:0.000", куда вводится величина давления насыщенного пара исследуемого компонента P_s (если оно имеется), а если оно отсутствует и

Рис. 2. Изотерма адсорбции для бензола в координатах P/P_s

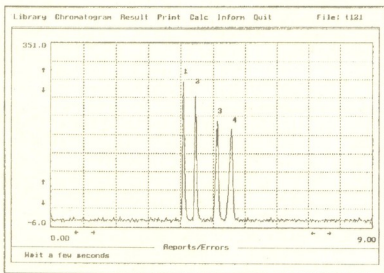


Рис. 3. Окно программы Det A = F(P/P_s)

не рассчитана заранее, оператор открывает специальное окно и вводит значения параметров А, В, С (см.рис.1) из справочника [3] для расчета P_s, по уравнению Антуана:

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T + C}$$

где A, B, C - параметры, T - температура по шкале Кельвина.

После расчета P_s , компьютер строит на экране дисплея изотерму адсорбции (см рис. 2) в координатах $a = F(P/P_s)$

Если полученная изотерма будет в области $P/P_s=0,3 - 0,5$, тогда оператор переходит в следующую строку меню блока CALC, для определения типа ТПМ, а в случае отсутствия такой области с помощью изменения количества вводимой пробы находит нужную область измерения.

б) программа Der A=F (P/P_s)

После нахождения нужной области изотермы (Фрумкина), оператор входит в новую программу Der A=F (P/P_s), в меню блока CALC и, проводя аналогичную процедуру, как и в случае предыдущей программы, открывает окно и задает координаты P/P_s в той области изотермы, где вероятно присутствие перехода от ТПМ в бимолекулярное заполнение поверхности сорбента (см.рис. 3).

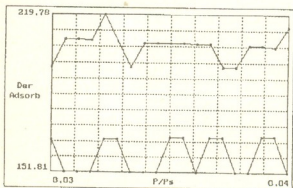


Рис. 4. Дифференцированная кривая изотермы бензола для области $P/P_s = 0.03 - 0.04$

В результате на экране выводится заданная область изотермы в дифференцированном виде, как для переднего, так и для заднего фронтов пика (см.рис. 4)*.

В случае присутствия ТПМ, на дифференцированной кривой изотермы появится такой переход, поскольку частота перехода и частота электронных флуктуаций, которые видны на рис. 4,

отличаются друг от друга на порядок и выше. Дальше для точного определения нахождения ТПМ, оператор вводит приближенные величины P/P_s (см.рис.5).

Если вводимые координаты удовлетворяют точности приближения в ТПМ, оператор вновь возвращается в программу $Adsorb=F(P/P_s)$ и строит изотерму, где автоматически будут определены величины $a_{ТПМ}$ как для переднего, так и для заднего фронтов пика (см.рис. 6).

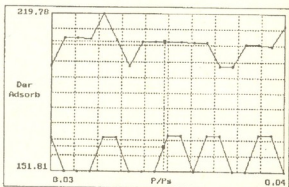


Рис. 5. Определение точки плотного монослоя (ТПМ) на дифференциальной кривой

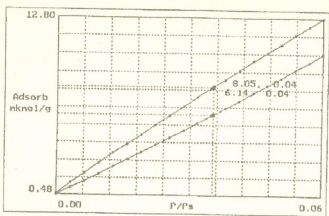


Рис. 6. Определение величины адсорбции плотного монослоя на изотерме

лабораториях физической химии, где проводятся исследования в области адсорбции твердых тел, даст ученым возможность решить очень важные структурные задачи с помощью хроматографического эксперимента.

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

კ.ამირხანაშვილი

სოციალური მახასიათებლების შესწავლა ქრომატოგრაფიული პროცესების დროს

2. აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდის კომპიუტერული გათვლა
რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში წარმოდგენილია პროგრამების პაკეტის აღწერა, რომელიც იძლევა საშუალებას ქრომატოგრაფიული მონაცემების გამოყენებით რაოდენობრივად განისაზღვროს აღსორბციული მონოშრის ზღვრული სიდიდე.

პროგრამები შედგენილია IBM AT პერსონალური კომპიუტერისთვის.

K. AMIRCHANASHVILI

STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS IN CHROMATOGRAPHIC PROCESSES

2. Computer calculation of the limiting value of adsorption monolayer

Summary

This work represents the description of programs packet, which enables us to make a quantitative determination the limiting value of adsorption monolayer.

The programs are created for the IBM AT personal computer.

1. *Амирханашвили К.Д., Глазырин Е.М.* Сообщ. АН Грузии, т. 142, № 3, 1991.
2. *Amirkhanashvili K.D., Andronikashvili T.G., Glazirin E.M.*, Scientific Computing and Automation (Europe), 12-15 June, 1990, Maastricht, The Netherlands.
3. *Рид Р., Праус Ниц, Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Изд. Химия, Л., (1982).

კ.დ. ამირხანაშვილი

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В
 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

3. Определение степени загрязнения колонки с помощью
 термодинамических расчетов

Как уже отмечалось, нами построены изотермы адсорбции для бензола и его производных [1].

В табл. 1,2 приведены интервалы роста величины адсорбции a [μmol/g] для бензола и его производных в разных условиях эксперимента.

Таблица 1

Интервалы роста величины адсорбции a [μmol/g] для бензола и его производных
 (P - давление газа-носителя, C - концентрация пробы,
 t° = температура колонки).

$t^\circ\text{C}$	Substr.	C = 1.0 μl			
		P = 0.8 kgf/cm ²		P = 1.1 kgf/cm ²	
120	Benzene	0.05	- 2.93	0.12	- 4.23
	Toluene	0.30	- 7.48	0.35	- 8.63
	o-Xylene	0.56	- 12.80	0.42	- 10.02
	p-Xylene	0.61	- 13.86	0.47	- 11.11
130	Benzene	0.11	- 3.97	0.09	- 3.58
	Toluene	0.32	- 8.01	0.30	- 7.70
	o-Xylene	0.59	- 13.28	0.49	- 11.44
	p-Xylene	0.66	- 14.72	0.50	- 11.72
140	Benzene	0.13	- 4.44	0.13	- 4.24
	Toluene	0.32	- 8.04	0.29	- 7.21
	o-Xylene	0.53	- 12.11	0.50	- 11.42
	p-Xylene	0.64	- 14.44	0.50	- 11.43
150	Benzene	0.16	- 4.98	0.18	- 5.34
	Toluene	0.29	- 7.47	0.30	- 7.62
	o-Xylene	0.47	- 10.84	0.48	- 11.12
	p-Xylene	0.59	- 13.42	0.55	- 12.63
160	Benzene	0.17	- 5.34	0.14	- 4.52
	Toluene	0.27	- 7.03	0.23	- 6.28
	o-Xylene	0.40	- 9.19	0.38	- 9.07
	p-Xylene	0.52	- 11.79	0.47	- 10.91
170	Benzene	0.19	- 5.45	0.17	- 5.16
	Toluene	0.29	- 7.24	0.25	- 6.58
	o-Xylene	0.41	- 9.64	0.39	- 9.02
	p-Xylene	0.48	- 10.89	0.45	- 10.45
180	Benzene	0.15	- 4.79		
	Toluene	0.22	- 5.87		
	o-Xylene	0.32	- 7.73		
	p-Xylene	0.44	- 10.03		



Интервалы роста величины адсорбции a [mkmol/g] для бензола и его производных (P - давление газа-носителя, C - концентрация пробы, t° - температура колонки)

$t^\circ\text{C}$	Substr.	C = 1.0 μl			
		P = 0.8 kgf/cm ²		P = 1.1 kgf/cm ²	
120	Benzene	0.15	- 6.60	0.22	- 7.89
	Toluene	0.72	- 17.82	0.69	- 17.15
	o-Xylene	0.89	- 21.01	0.93	- 21.94
	p-Xylene	1.05	- 24.43	0.96	- 22.57
130	Benzene	0.20	- 7.59	0.28	- 9.09
	Toluene	0.66	- 16.46	0.69	- 16.88
	o-Xylene	1.00	- 23.07	0.96	- 22.23
	p-Xylene	1.14	- 26.02	0.97	- 22.61
140	Benzene	-	-	0.24	- 8.03
	Toluene	0.45	- 12.23	0.57	- 14.51
	o-Xylene	0.79	- 19.25	0.85	- 20.25
	p-Xylene	1.10	- 22.13	0.88	- 20.82
150	Benzene	0.30	- 9.55	0.25	- 8.20
	Toluene	0.58	- 14.81	0.48	- 12.47
	o-Xylene	0.96	- 22.17	0.76	- 17.93
	p-Xylene	1.03	- 23.53	0.88	- 20.87
160	Benzene	-	-	0.24	- 8.24
	Toluene	0.46	- 12.32	0.44	- 11.83
	o-Xylene	0.40	- 17.50	0.78	- 18.51
	p-Xylene	0.52	- 19.82	0.92	- 21.55
170	Benzene	-	-	0.25	- 8.09
	Toluene	-	-	0.40	- 10.78
	o-Xylene	-	-	0.66	- 15.84
	p-Xylene	-	-	0.83	- 19.54
180	Benzene	0.37	- 10.97	0.34	- 10.00
	Toluene	0.48	- 12.30	0.46	- 11.88
	o-Xylene	0.75	- 17.67	0.65	- 15.58
	p-Xylene	0.86	- 19.46	0.74	- 17.23

Из этих таблиц видно, что начальная величина адсорбции a (назовем ее "порогом колонки" и обозначим через Δa), почти во всех случаях > 0 . Например, для толуола при температуре колонки 120° , $\Delta a = 0.30$ mkmol/g ($C=1.0$ μl , $P = 0,8$ kgf/cm²). С увеличением температуры колонки от 120° до 180° , величина Δa плавно уменьшается и доходит до 0,22 mkmol/g.

С ростом давления газа-носителя до 1.1 kgf/cm², изменение величины Δa незначительно и находится в интервале 0,35-0,23 mkmol/g, при 120° и 170° температурах, соответственно (концентрация оставалась прежней).

С увеличением концентрации пробы в два раза ($C=2.0$ μl), значение параметра Δa в среднем увеличилось в два раза, по сравнению с результатами Δa при $C=1.0$ μl , и достигло 0,72 mkmol/g (см. табл. 2).



Что касается влияния температурного градиента колонки, как и в предыдущем случае, с ростом температуры Δa уменьшается и при 180 доходит до 0,48 $\mu\text{kmol/g}$.

С прибавлением давления газа-носителя ($P = 1.1 \text{ kgf/cm}^2$) картина незначительно изменяется и прежние закономерности сохраняются.

Для о-, р- ксилола наблюдается аналогичная картина, как и в случае толуола, однако в этом случае понижение значения параметра Δa не плавное, а в ряде случаев оно и растет. Напр: при 120° ($p=0,8 \text{ kgf/cm}^2$, $C=1,0 \mu\text{l}$), $\Delta a = 0.56 \mu\text{kmol/g}$, а при 130°, $\Delta a = 0.59 \mu\text{kmol/g}$.

Оценка такого поведения параметра Δa в зависимости от температуры колонки и от количества вводимой пробы, ставит вопрос определения самого характера параметра Δa . Это либо порог чувствительности детектора, либо порог загрязнения хроматографической колонки.

Нахождение однозначного и правильного ответа даст анализ результатов расчета параметра Δa и в случае других концентраций вводимой пробы, которые по причине разгрузки материала в данном разделе не приводятся.

Детальный анализ этих расчетов показал, что величина параметра Δa зависит в основном от количества вводимой пробы, что дает нам повод предположить, что зависимость Δa связана со степенью загрязнения колонки и количественно характеризует присутствие в ней оставшегося количества исследуемого компонента.

Однако, учитывая очень сложный и специфический характер используемой неподвижной фазы полимерного жидкого кристалла, мы воздержались от окончательного вывода и решили перепроверить нашу версию с использованием хорошо известной неподвижной фазы.

С этой целью для эксперимента мы выбрали классическую силиконовую фазу OV-1 с толщиной пленки 0.1 μm , нанесенной в металлической капиллярной колонке длиной 50.0 м и диаметром 0.22 мм. Колонка была изготовлена фирмой Perkin-Elmer (USA).

Эксперимент проводили в аналогичных условиях, как в случае использования полимерной жидкокристаллической фазы при малых значениях концентрации пробы ($C=0,1-0,2 \mu\text{l}$).

Для повышения точности и, в итоге, достоверности результатов, в хроматограф вводили только монокомпонентные смеси толуола и о-ксилола. В табл. 3 приведены расчетные данные параметра Δa , полученные из эксперимента.

Таблица 3

Расчетные значения параметра Δa ($\mu\text{kmol/g}$) для толуола и о-ксилола (эксперимент проводили с использованием металлической капиллярной колонки 50м×0,2мм, неподвижная фаза OV-1, $P = 1.0 \text{ kgf/cm}^2$)

t_{kol} C	toluene		o-xylene	
	C=0.1 μl	C=0.2 μl	C=0.1 μl	C=0.2 μl
130	0.15	0.28	0.03	0.05
140	0.16	0.30	0.01	0.02
150	0.27	0.44	0.02	0.03
160	0.38	0.62	0.01	0.02
180	0.40	0.73	0.01	0.02



Как видно из табл. 3, увеличение в два раза пробы, почти в 10 раз увеличивает значения Δa , что и следовало ожидать.

Таким образом, на основе термодинамических расчетов (изотермы), полученных с использованием программы SUPERCHROM, исследователь имеет возможность, легко определить степень загрязнения колонки, что весьма важно для химико-аналитиков, работающих в области количественного анализа малых концентраций пробы.

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

კ.ამირხანაშვილი

სორბციული მახასიათებლების უმსრავლეს პრომატოგრაფიული
პროცესების დროს

3. ქრომატოგრაფიულ სვეტში ელუირებადი კომპონენტების ადსორბირებული
ნარჩენების რაოდენობრივი განსაზღვრა

რეზიუმე

ნაშრომში წარმოდგენილია თერმოდინამიკური გათვლებით ქრომატოგრაფიული პროცესების შემდეგ სვეტში ადსორბირებული ნარჩენების განსაზღვრის მეთოდიკა

K.AMIRKHANASHVILI

STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS
IN CHROMATOGRAPHIC PROCESSES

3. Quantitive determination of adsorbed remainders of eluting components in
chromatographic column

Summary

This work represents the methods of determination of adsorbed remainders in column after chromatographic processes by means of thermodynamic calculation

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Амирханашвили К.Д., Андроникашвили Т.Г. Сообщен. АН Грузии, т.150, №3, 1994.

УДК: 543.544

კ.დ. ამირხანაშვილი

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В
 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

4. Функция зависимости коэффициента асимметрии от высоты пика,
 как новый идентифицирующий параметр в хроматографии

Как уже сообщали [1] нами построены функции зависимости коэффициента асимметрии от высоты пика $K_{as} = f(H)$, получены оригинальные графики, интерпретация которых требует более глубокого анализа. В данной работе приводятся методика и описание программы, с помощью которых дается исследователю возможность получить новые характеристики сорбционных свойств элюированного компонента с использованием вышеуказанной функции.

Для описания методики введем новый параметр K'_{as} , т.е. "базовый коэффициент асимметрии", который определяется по формуле (см.рис. 1).

$$K'_{as} = \frac{BD}{AD}$$

где BD и AB ширина заднего и переднего фронтов хроматографического пика.

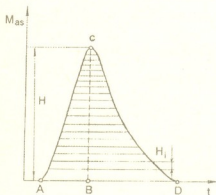


Рис.1. График функции асимметрии $M_{as}(t)$

На рис.1 изображено схематическое деление всего пика для построения функции асимметрии $M_{as} = f(t)$.

Как видно из данного рисунка, дискретизация высоты пика (H) на отдельные составляющие (H_i) и на основе этого - построение функции $M_{as}(t)$, дает нам возможность визуально проследить и, в то же время, оценить форму пика, и в итоге построить (смоделировать) хроматографический пик в желаемом масштабе.

Моделирование пика осуществляется с использованием графика и расчетов функции $K_{as}(H_i/H)$.

На рис.2 представлена одна из таких функций для толуола.

Построение пика происходит следующим образом:

- 1) На оси абсцисс наносится точка B, в которой кривая асимметрии $M_{as}(t)$ будет иметь максимум. Точка B выбирается по первой точке из

графика коэффициента асимметрии от высоты $K_{as}(H_i/H)$ (см. Ордината первой точки рис.1 дает отношение ширины правой и левой ветвей функции асимметрии $M_{as}(t)$, что позволяет выбрать точки А и D на оси абсцисс графика этой функции, исходя из желаемого размера графика.

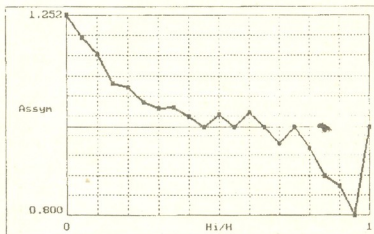


Рис.2. График функции $K_{as} = f(H_i/H)$ для толуола

Высота графика функции асимметрии (точка С) определяется от желаемой величины модельного пика.

Промежуточное расстояние между точками В и С разбивается на двадцать участков и для каждого H_i рассчитываются из графика функции $(K_{as})_i = f(H_i)$ и с учетом размера пика отмеряются (АВ)_i и (ВD)_i величины.

```

SuperChrom 40 System   V4.0
File : t125.w          Date : 23/06/95
Phase of column        : 1pc-1
Length of column,m    : 28.65
Diameter of column,mm : 0.20
Thickness of film      : 0.20µm
Temperature of column  : 120.0
Temperature of injector: 240.0
Temperature of detector: 240.0
Linear velocity        : 17.0
Frequency discretization: 40
Time of non-sorption gas: 160
Elapsed time          : 540.0
Date                  : 13/06/91
Mixture                : toluene
  
```

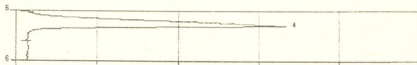


Рис.3. Экспериментальная хроматограмма толуола

В итоге получается модельный пик в желаемом масштабе, где наглядно видны все особенности хроматографического процесса, которые невозможно увидеть на обычной хроматограмме (особенно в капиллярной). В частности, величина K'_{as} - определяет общий характер

сорбционного процесса внутри колонки, а по форме пика (возможность исследовать влияние разных факторов эксперимента (температуры, скорости газа-носителя и др.) на степень элюирования компонента, а в конечном итоге получить полную информацию о хроматографическом процессе.

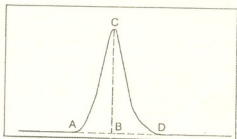


Рис.4. Модельный пик для толуола

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные и модельные пики для толуола, соответственно.

Детальный анализ накопленного материала всех расчетов функций $K_{as}=f(H)$, для бензола и его производных (см. приложение), показывает, что полученные графики по своему виду очень схожи и характерны для каждого компонента. Такое сходство и специфичность формы графиков дали нам возможность их использования в качестве нового идентифицирующего параметра в хроматографии. Однако, необходимо проверить воспроизводимость полученных результатов.

Детальный анализ накопленного материала всех расчетов функций $K_{as}=f(H)$, для бензола и его производных (см. приложение), показывает, что полученные графики по своему виду очень схожи и характерны для каждого компонента. Такое сходство и специфичность формы графиков дали нам возможность их использования в качестве нового идентифицирующего параметра в хроматографии. Однако, необходимо проверить воспроизводимость полученных результатов.

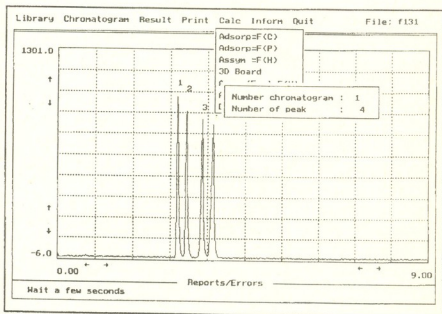


Рис.5. Окно программы $Asym(Few) = F(H)$

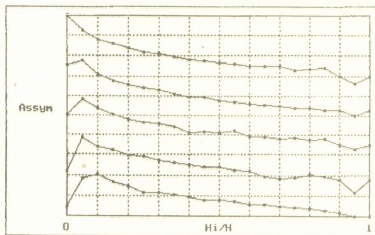
С этой целью нами составлена специальная программа "Asym(Few)=F(H)", которая дает возможность с помощью компьютера построить одновременно до десяти функций $K_{as} = f(H)$, и оценить степень воспроизводимости расчетных результатов.



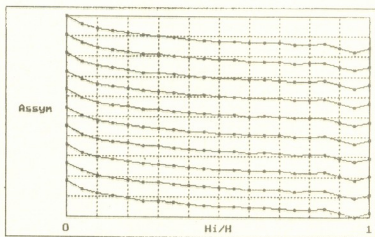
36.1935920
8192-11461915

На рис.5 изображено меню блока программы Asym(Few)=F(H) оператором задаются номера пика и хроматограммы.

Для решения поставленной задачи проведен специальный эксперимент, где в одинаковых условиях многократно хроматографировали смеси бензола и его производных.



а)



б)

Рис.6. Функции $K_{as} = f(H)$ для бензола в случае одинаковых (а) и разных (б) экспериментов

На рис. 6а представлены функции $K_{as} = f(H)$ для бензола, полученные из одинаковых экспериментов, а на рис. 6б изображены аналогичные графики, полученные из разных экспериментов.

Из этих рисунков наглядно видно, что в первом случае воспроизводимость полученных функций очень высокая, а во втором случае она достаточно хорошая.



Таким образом, построением функции $M_{as}=f(t)$ получают дополнительную информацию о сорбционном процессе внутри колонки. Она дает возможность исследователю построить модельные пики и с помощью этих пиков получить картину влияния разных факторов эксперимента на степень разделения.

В конце надо добавить, что поскольку расчетные функции зависимости коэффициента асимметрии от высоты пика носят строго индивидуальный характер для каждого компонента, они могут быть использованы дополнительно в качестве нового идентифицирующего параметра во время хроматографирования однородных смесей пробы.

Институт органической химии
им. П.Г.Меликишвили АН Грузии

კ.ამირხანაშვილი

სორბციული მახასიათებლების შესწავლა ქრომატოგრაფიული პროცესების დროს

4. ასიმეტრიის კოეფიციენტის პიკის სიმაღლისაგან დამოკიდებულების ფუნქცია, როგორც იდენტიფიკაციის ახალი პარამეტრი ქრომატოგრაფიაში

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში აღწერილია ქრომატოგრაფიული პროცესების დროს ელუირებადი კომპონენტების იდენტიფიკაციისათვის ასიმეტრიის კოეფიციენტის პიკის სიმაღლისაგან დამოკიდებულების ფუნქციის გამოყენების პერსპექტივები.

შექმნილია შესაბამისი პროგრამული უზრუნველყოფა პერსონალურ კომპიუტერ IBM PC AT-ზე სამუშაოდ.

K.AMIRKHANASHVILI

STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS
IN CHROMATOGRAPHIC PROCESSES

4. Function of Dependence of Asymmetry Coefficient Peak on Height as a New Parameter of Identification in Chromatography

Summary

This work describes the perspectives of using the function of dependence of asymmetry coefficient peak on height for identification of eluing components at the time of chromatographic processes.

The corresponding software (program) is created for IBM AT personal computer.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Амирханашвили К.Д., Андроникашвили Т.Г. Сообщен. АН Грузии, т. 150, №3, 1994.

УДК 622.343.5:622.314

ТЕХНОЛОГИЯ

А.В. БАГАТУРИЯ, В.Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

СОВМЕСТНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХАЛЬКОПИРИТНОГО И ОКСИДНОГО МАРГАНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

В процессе переработки труднообогатимых и трудновскрываемых сульфидных руд принятые пирометаллургические и гидрометаллургические способы сложны, и при их реализации возникает ряд технологических затруднений.

Таковыми являются примененные на первой стадии переработки, в зависимости от исходного материала, окислительный, сульфатизирующий и восстановительный обжиг, требующий утилизацию печных газов соответствующих обжигов.

Подобное осложнение присутствует также в предложенных [1,2] способах переработки халькопиритного концентрата совместно с марганцевым и кальцийсодержащим материалом.

Данная работа посвящена разработке основных технологических параметров переработки халькопиритного концентрата совместно с марганецсодержащим сырьем, используя взамен предварительного окислительного обжига прием механохимической активации.

Таблица 1*

Серникислотное выщелачивание халькопирита в присутствии оксидного марганцевого концентрата

Навеска - 20 г,
температура выщелачивания - 95-100°,
весовое соотношение компонентов
 $\text{CuFeS}_2:\text{MnO}_2 = 1:2,5$,
концентрация серной кислоты - 20%.

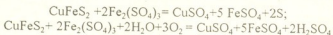
Время выщелачивания, ч	Степень извлечения, %	
	Cu	Mn
1	32,3	97-99%
2	45,6	97-99%
4	55,2	97-99%
5	58,2	97-99%
6	59,1	97-99%
8	60,8	97-99%

* Эксперименты проводились на магнитной мешалке.

Как известно, сульфидные минералы меди, особенно халькопирит, в серной кислоте растворяются незначительно. Так, эксперименты, проведенные с 20%-ой серной кислотой по выщелачиванию халькопиритного концентрата при длительности процесса 8ч, лишь в 13% дали извлечения меди в раствор.

Выщелачивание же не подвергнутой вибропомолу смеси халькопиритного и оксидного концентратов в той же среде дало ощутимые результаты.

За 8 ч выщелачивания степень извлечения меди составила 60,8% (табл.1). Причем, степень извлечения меди мало изменяется начиная с 2 ч. Эффект растворения халькопирита в присутствии оксидного концентрата марганца, очевидно, реализуется внутрив реакторным окислением железа (ХАК) по реакции $2Fe^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+}$, вновь образующиеся ионы Fe^{3+} взаимодействуют с сульфидами металлов.



Относительно низкий показатель извлечения меди объясняется выпадением в осадок элементарной серы, которая обволакивает частицы халькопирита и затрудняет его дальнейшее растворение.

В работах [3, 4] приводятся результаты совместного механоактивирования смесей халькопиритного и марганцевого концентратов. Показано, что механоактивирование является эффективным средством увеличения показателей извлечения меди и марганца в растворимую форму. В основе действия механоактивации испытываемого материала лежит значительное измельчение частиц этих веществ (увеличение развитой поверхности), а также введение в них большого количества кристаллических дефектов [4].

Таблица 2

Гранулометрический состав совместно молотых смесей халькопиритного и марганцевого концентратов

Время помола, ч	Средние размеры, мкм	Примечание
0,5	1,76	Гранулометрический состав определен на аппарате LEITZ TAS
1	1,55	
2	1,20	
3	0,86	

Таблица 3

Влияние соотношения марганцевого и халькопиритного концентратов на степень извлечения меди и марганца

Навеска - 20 г,
соотношение ж: т=10:1,
концентрация серной кислоты - 20%,
время помола - 3 ч.

Весовое соотнош. марг. конц. и халькоп. конц.	Степень извлечения, %		Вес загружаемого материала, г
	Cu	Mn	
2	73,0	94,0	1000
2,5	82,2	99,1	
3	83,1	99,4	
2	63,0	92,7	1700
2,5	78,9	98,2	
3	80,3	98,8	
2	62,0	91,0	2400
2,5	75,0	96,0	
3	77,0	96,7	

Эти данные послужили основанием для проведения систематического исследования по разработке технологии совместной гидрометаллургической переработки халькопиритного и оксидного марганцевого концентратов.

Эффективность предложенного способа [3] оценивали по степени извлечения меди и марганца в раствор.

Испытания подвергались: халькопиритный концентрат, содержащий в %: медь - 13,75; железа - 31,4; серы - 36,3; и марганцевый концентрат, содержащий $Mn_{общ.}$ - 32,5%, MnO_2 - 29,84%.

Шихта, составленная из этих концентратов, подвер-



галась вибропомолу с целью активации ингредиентов. При зависимости от продолжительности помола определяли гранулометрический состав частиц испытываемого материала.

Таблица 4

Влияние температуры на степень извлечения меди, марганца и железа

Навеска - 20 г,
соотношение ж: т=20:1,
концентрация серной кислоты - 15%,
продолжительность выщелачивания - 2 ч.

Температура выщ., °С	Степень извлечения, %			Примечание
	Cu	Fe	Mn	
20	60	37,0	99-100	время помола 2ч
40	64	38,2	99-100	
60	70,6	38,8	99-100	
80	78,6	40,0	99-100	
95-100	89,5	45,0	99-100	

По поводу влияния соотношения в шихте марганцевого и халькопиритного концентрата установлено, что с повышением соотношения до 2,5 (весовое) заметно растет извлечение меди и марганца в раствор. Дальнейшее возрастание в шихте количества марганцевого концентрата незначительно влияет на увеличение степени извлечения меди (табл.3), поэтому для избежания накопления ненужного балласта в виде отходов предпочли брать весовое соотношение шихты 2,5:1.

В экспериментах, выполненных с целью подбора оптимальных условий выщелачивания меди и марганца, использовались активированные смеси названных компонентов.

Результаты опытов (табл.4) свидетельствуют, что с повышением температуры значительно возрастает степень извлечения меди марганца. На степень извлечения железа температурный фактор влияет незначительно.

Результаты опытов (табл.5) показывают, что с увеличением соотношения ж: т степень извлечения ценных компонентов возрастает. Но разница в значениях степени выщелачивания для начальной и

Таблица 5

Влияние соотношения ж:т на степень извлечения меди, марганца и железа

Навеска - 20 г,
температура выщелачивания - 95-100°,
время выщелачивания - 2 ч,
концентрация серной кислоты - 20%.

Соотнош. ж: т	Степень выщелачивания, %			Примечание
	Cu	Fe	Mn	
5	87,7	43,0	99-99,8	время помола шихты - 3ч
10	88,2	44,1	99-99,8	
15	89,3	45,0	99-99,8	
20	90,5	46,3	99-99,8	

конечной точки эксперимента составляет 2,8%-ов. Поэтому добиться повышения степени выщелачивания лишь за счет увеличения рабочего объема раствора нецелесообразно; при этом получают разбавленные растворы, переработка которых будет значительно затруднена.

Из результатов экспериментов (табл.6) видно, что с повышением кон-

центрации серной кислоты сначала для сравнительно низких значений (в области 5-10%-ов) извлечение компонентов быстро растет, затем это влияние ослабевает и выше 20%-ов отрицательно влияет на степень извлечения меди и железа.

Таблица 6

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения меди, марганца и железа

Навеска - 20 г,
продолжительность выщелачивания - 2 ч,
соотношение ж: т = 10:1,
температура выщелачивания - 95-100°

Концентр. серной к-ты, %	Степень извлечения, %			Примечание
	Cu	Fe	Mn	
5	52,0	32,0	99-100	Время помолы шихты 3 ч
10	83,5	44,0	99-100	
15	85,3	44,6	99-100	
20	88,2	45,0	99-100	
30	86,0	44,8	99-100	

найжены оптимальные параметры ведения процесса выщелачивания: продолжительность выщелачивания - 2 ч, температура процесса - 90°С, время помолы - 1 ч. В этих условиях извлечение меди составляет - 93,7%, а марганца - 99,8%.

Состав полученного раствора, г/л: Cu - 3,68; Mn - 23; Fe²⁺ - 2,8; Fe³⁺ - 1,2.

Таблица 7

Влияние продолжительности помолы на степень извлечения меди, марганца и железа

Навеска - 20 г,
соотношение ж: т = 10:1;
концентрация серной кислоты - 20%,
температура выщелачивания - 95-100°.

Время помолы, ч	Степень извлечения, %			Примечание
	Cu	Fe	Mn	
2	88,2	44,0	99-100	время помолы шихты 3 ч
3	90,0	44,3	99-100	
4	91,4	44,9	99-100	
5	92,0	45,4	99-100	
6	94,6	46,4	99-100	
7	96,0	47,0	99-100	

Извлечение меди составило - 99,7%, марганца - 99,8%.

В процессе удаления из полученных растворов двухвалентного железа окислителем был невосстановленный марганцевый концентрат IV сорта [6], с 35%-ым избытком.

Для удаления из растворов железа (Fe₂(SO₄)₃) предлагается введение в раствор извести, известняка или карбонатного марганцевого концентрата. При повышении pH раствора до 3-3,5, а температуры среды

Результаты эксперимента (табл. 7) показывают, что продолжительность выщелачивания благоприятно влияет на степень извлечения ценных компонентов и в условиях 7 часов выщелачивания достигает 96% меди и ~100% марганца.

В опытах (табл. 4-7) извлечение железа составляет в среднем 47-50%. Подобные результаты по извлечению из халькопирита железа были получены и в работе [5], где переход железа в раствор не превышал 52-55%-ов.

Методом математического планирования эксперимента

планирования эксперимента в этой точке (ж:т = 10:1) получают разбавленные растворы. Поэтому для снижения соотношения ж:т и повышения степени выщелачивания сочли целесообразным провести противоточное выщелачивание. Выщелачивающим агентом являлся раствор вторичного выщелачивания, который содержал в г/л: Cu - 1,46; Fe²⁺ - 1,29; Fe³⁺ - 0,63; Mn - 4,41; H₂SO₄ - 48,11.

При соотношении ж:т=3:1 и продолжительности процесса 2 ч с крупностью частиц 1,55 мкм получается раствор, содержащий, г/л: Cu - 13; Fe²⁺ - 10; Fe³⁺ - 4,2; Mn²⁺ - 80; H₂SO₄ - 33,5.

- до 80° сульфат железа (III) почти полностью переходит в $Fe(OH)_3$ и удаляется из раствора.

Очищенные растворы, содержащие сульфаты марганца и меди, пригодны для дальнейшей переработки [7].

Полученные экспериментальные данные указывают, что предложенная технология дает возможность осуществлять гидрометаллургическую переработку смесей халькопиритного и оксидного марганцевого концентратов с высокими показателями извлечения меди и марганца без применения окислительного обжига в начальной стадии переработки.

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

Поступило 15.07.1992

ლ.გალათუშინა, ვ.ბაზრინაშვილი

ქალკობირიტისა და ოქსიდური მანგანუმის კონცენტრატების ერთობლივი ჰიდრომეტალურული გადამუშავება

რ ე ზ ი უ მ ე

სპილენძულფიდური მადნები წინასწარი დამუშავების გარეშე მინერალურ მჟავებში მცირედ იხსნება (სპილენძის მხოლოდ 13% გადადის ხსნარში). ქალკობირიტის კონცენტრატზე მანგანუმის ოქსიდური კონცენტრატის დამატებამ სპილენძის ამოღების ხარისხი 60%-მდე გაზარდა.

აღნიშნული კონცენტრატების მინერალურ მჟავებში მაღალი მაჩვენებლებით ხსნადობისა და სასარგებლო კომპონენტების (Cu, Mn) მაქსიმალური ამოღების მიზნით შემოთავაზებულია ნარევის მექანოქიმიური აქტივაცია, რაც საშუალებას იძლევა გამოირიცხოს მაღალტემპერატურული (დამჟანგავი, მასულფატიზირებელი და ალდგენითი) გამოწვები.

განსაზღვრულია დაფქვილი ნარევების გრანულომეტრული შედგენილობა. დადგენილია ერთობლივად დაფქვის ძირითადი ცვლადი ფაქტორების: კუთრი ჩატვირთვის, ნარევი მანგანუმისა და ქალკობირიტის კონცენტრატებს შორის თანაფარდობის გავლენა აღნიშნული ნარევიდან სპილენძისა და მანგანუმის ამოღების მაჩვენებლებზე.

დადგენილია გამოტუტვის ოპტიმალური პარამეტრები: პროცესის ტემპერატურა - 90°, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 2 სთ, თანაფარდობა თხ:მყ - 10:1, გოგირდმჟავას კონცენტრაცია - 10%, ამ პირობებში სპილენძისა და მანგანუმის ამოღების ხარისხი შეადგენს 93,7% და 99,8% შესაბამისად.

ხსნარის კონცენტრირებისა და სასარგებლო კომპონენტების ამოღების მაჩვენებლების გაზრდის მიზნით რეალიზებულია გამოტუტვის პროცესი წინა დენის სქემით:

თხ:მყ = 3:1 თანაფარდობისა და 1,55 მკმ ნაწილაკების ზომისათვის მიიღება ხსნარები შედგენილობით, გ/ლ: Cu - 13; Fe^{2+} - 10; Fe^{3+} - 4,2; Mn^{2+} - 80; H_2SO_4 - 33,5.

სპილენძის გამჭოლმა ამოღებამ შეადგინა 99,7%. მიღებული ხსნარები რკინისაგან გაწმენდის შემდეგ ვარგისია ლითონური სპილენძისა და მანგანუმის რიგი ნერთების მისაღებად.

COMBINED HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF HALLKOPIRITE AND MANGANEZE OXIDE CONCENTRATES

Summary

It is suggested to carry out chemico-mechanical activation of admixtures of hallkopirite and manganese oxides concentrates on the first stage of hydrometallurgical treatment, without preliminary.

On the base of the carried out investigations, it was established, that mechanoactivation is rather efficient for copper and manganese extraction from the named concentrates.

The optimal conditions of sulphuric acid extraction process of the former activated mixtures of hallkopirite and manganese concentrates have been found: extraction duration - 2h, the process temperature - 95-100°C, liquid-solid ratio - 10:1, sulphuric acid concentration is 10%, grinding time - 1 h.

The degree of copper extraction is - 93.7%- 99.8%

The of two-stade counter-current extraction is shown. The obtained solutions, containing Cu - 13, Fe²⁺ - 10, Fe³⁺ - 4.2, Mn²⁺ - 80, H₂SO₄ - 33.5 g/l after purification from iron are valid for metallic copper obtaining and for manganese compounds as well.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Гаприндашвили В.Н., Гогичадзе Л.Д., Джаниманов Т.Б. Изв.АН ГССР, сер. хим, 1985, 11, 2, 132-136.
2. Гаприндашвили В.Н., Джаошвили О.А., Дулучава Р.М., Церетели А.В. В журн. Техническая информация, Тбилиси, Изд-во Грузинского научно-исслед.ин-та научно-технической информации и технико-экономических исследований. 1971, 10, 10 с.
3. Багатурия Л.В., Гаприндашвили В.Н., Джаниманов Т.Б., Цвениашвили В.Ш. Сообщ.АН Грузии, 1991, 142, 1, 87-91
4. Багатурия Л.В., Гаприндашвили В.Н., Джаниманов Т.Б., Могилянский Д.Н., Харашвили О.Г., Сообщ.АН Грузии, 1991, 143, 2, 157-160.
5. Набойченко С.С., Колмачихин В.Н. Изв.ВУЗ-ов. Цветная металлургия, 1987, 5, 111-113.
6. Пурцеладзе Х.Г., Чачанидзе И.П., Масленцова Т.А., Богданов Э.А., Сваидзе М.И. В кн.: Переработка марганцевых полиметаллических руд Грузии, Тбилиси, 1974, с.53-58
7. Джапаридзе Л.Н., Бочоришвили П.В., Гелейшвили Т.П., Заркуа Н.П., Шакарашвили А.Г., В сб.: Марганец, Тбилиси, 1971, 2, 122-127.

УДК 541.183:66.093.6.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л.А.ГАМКРЕЛИДZE, Т.Н.КОРДЗАХИЯ, А.Г.ЭПРИКАШВИЛИ
Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, Н.М.КОРДЗАХИЯВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА ОБЕЗВОЖИВАНИЕ
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Проведение процессов адсорбции при повышенной температуре позволяет в некоторых случаях интенсифицировать жидкофазный процесс осушки. Для жидкофазных процессов адсорбционной осушки диметилформамида, молекулы которого обладают способностью образовывать с "водой" ассоциированные системы, повышение температуры адсорбции может играть особую роль, т.к. оно способствует разрушению ассоциатов и, таким образом, способно улучшить показатели процесса адсорбции. С повышением температуры равновесная адсорбционная способность цеолита увеличивается. Этот аномальный факт в литературе [1] объясняется тем, что с повышением температуры разрушаются ассоциаты воды и растворителя, и увеличивается концентрация "свободной" воды в жидкой фазе.

В данной работе исследовано влияние температуры адсорбционной колонки на динамические характеристики слоя адсорбента на примере обезвоживания диметилформамида клиноптилолитсодержащим туфом месторождения Дзетви, участок Хекордзула (Грузия) и его модифицированными формами, обогащенными катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Эксперименты по исследованию осушающей способности различных ионообменных форм клиноптилолита проводились в динамических условиях на специально сконструированной лабораторной установке проточного типа [2], как при комнатной температуре адсорбционной колонки, так и при 70°. Для контроля степени обезвоживания продукта использовался хроматографический метод определения воды.

Рассчитанные динамические характеристики процесса для всех исследованных ионообменных форм клиноптилолитсодержащего туфа приведены в таблице 1. Методика приготовления ионообменных форм клиноптилолита дана в работе [3]. На процесс динамики адсорбции температурный фактор влияет двояко. С точки зрения равновесной адсорбции повышение температуры нежелательно, так как оно ведет к уменьшению предельной величины адсорбции сорбируемого компонента в случае молекулярно-ситового характера адсорбции или уменьшению селективности в случае конкурентной адсорбции. С другой стороны, повышение температуры в системе ведет к увеличению коэффициентов диффузии, улучшению массообмена и уменьшению зоны массообмена, что приводит к увеличению динамической активности.



Влияние температуры адсорбции на показатели процесса осушки
диметилформамида ионообменными формами клиноптилолита.

Условия эксперимента: средний размер зерна - 0,5-1,0 мм,
длина слоя сорбента - 360 мм, скорость потока жидкости - 2 см/мин, температура
предшествующей десорбции - 300°

Сорбент	Кл _{мех}		ККл		NaКл		CsКл		HKл		CaКл		BaКл	
	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70
Температура адсорбции, °С	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70
Длина зоны массообмена, (L ₀), см	68,0	16,0	21,5	12,3	35,1	8,5	33,2	18,8	21,0	11,2	27	20	38,8	23,6
Равновесная активность слоя сорбента по воде (a _p), г/100г	7,0	12,2	12,9	13,8	7,9	8,1	8,9	12,7	12,4	13,7	8,4	8,8	7,2	8,6
Динамическая активность слоя сорбента по воде (a _д), г/100 г	5,2	9,6	10,2	10,7	4,9	7,2	5,2	10,8	9,0	10,8	5,5	6,9	4,7	5,8
Степень использования активности слоя адсорбента (η), %	74,0	78,3	78,0	80,0	62,0	88,0	58,0	85,0	73,0	80,0	66,0	78,0	65,0	67,0

Анализ данных таблицы 1 показывает, что влияние температурного фактора на процесс адсорбционной осушки на всех исследованных ионообменных формах клиноптилолита весьма существенно. С повышением температуры адсорбции до 70° возрастает не только равновесная адсорбционная способность клиноптилолита, но и в значительной степени увеличивается динамическая активность (в среднем в 1,5-2 раза). Повышение температуры тем самым позволяет интенсифицировать процесс осушки. Об этом свидетельствует и уменьшение величины работающего слоя сорбента в 2-4 раза. Этот вывод важен для выбора оптимальных условий проведения жидкофазного процесса. В результате повышения температуры от 25 до 70°С становится возможным увеличение линейной скорости подачи сырья без понижения динамической активности, степени использования слоя адсорбента.

Следует отметить, что из исследованных образцов наилучшими динамическими показателями при повышенной температуре адсорбционной колочки характеризуется водородная форма клиноптилолита.

კლინოპტილოლითით დიგმეთილფორმაგამიდის გაუწყლოებაზე
ტემპერატურული ფაქტორის გავლენა

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ სვეტის ტემპერატურის მომატება ადსორბციული გაუწყლოების დროს თხევად ფაზურ პროცესებში 25°-დან 70°-მდე იწვევს გაუწყლოების პროცესის მაჩვენებლების გაზრდას კლინოპტილოლითშემცველ ტუფებზე, რომლებიც გამდიდრებულია ტუტე და ტუტემიწათა ლითონების კათიონებით. დადგენილია, რომ საუკეთესო დინამიური მაჩვენებლებით ხასიათდება კლინოპტილოლითშემცველი ტუფების წყალბადური ფორმა.

L.GAMKRELIDZE, T.KORDZAKHIA, L.EPRIKASHVILI, T.ANDRONIKASHVILI,
N.KORDZAKHIA

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON DEHYDRATION OF
DIMETHYLFORMAMIDE BY CLINOPTILOLITE

Summary

It has been found that, the increase of the heating temperature of the column from 25 to 70° for liquid phase processes of adsorption drying results with the growth of the indices of the drying processes on clinoptilolite containing tuffs, enriched with cations of alkali and alkali earth metals.

It was ascertained that the hydrogen form of clinoptilolite containing tuff is characterized by the best dynamic indices.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Селин М.Е., Лаврухин Д.С., Кулемина Л.Б. В сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.: Наука, 1965, с.304-308.
2. Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д., Андрикошвили Т.Г., Кордзахия Т.Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, 5, 3, с. 267-269.
3. Кордзахия Т.Н., Гамкრелидзе Л.А., Эприкашвили Л.Г., Андрикошвили Т.Г., Кордзахия Н.М. Сообщ. АН Грузии, 1992, 145, 3, с. 565-568.

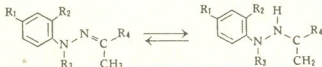


УДК 547.234;535.34

Дж. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАЗОН-ЕНГИДРАЗИННОЙ
 ТАУТОМЕРИИ В ФЕНИЛГИДРАЗОНАХ

Гидразон-енгидразинная таутомерия непосредственно связана со способностью превращения иминной связи N=C в N-C связь.



С целью детального изучения этого процесса нами были сняты инфракрасные спектры некоторых фенилгидразонов, участвующих в индолизации по Э. Фишеру. Значения спектральных характеристик приведены в таблице 1.

Таблица 1

ИК спектральные характеристики фенилгидразонов (I)

Фенил-гидразон	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{N=C}$, см ⁻¹	$\nu_{C=C}$, см ⁻¹	$\frac{A_{\nu_{N=C}}}{A_{\nu_{C=C}}}$	$\frac{\nu_{CH_3}}{CH_3}$, см ⁻¹	$\Delta V_{1/2}$, см ⁻¹	Растворитель
III	H	H	H	Ph	1685	1590	0,63			CHCl ₃
IV	H	H	H	p-OCH ₃ Ph	1680	1588	0,22			CHCl ₃
V	H	H	H	p-NO ₂ Ph	1694	1583	0,61			CHCl ₃
VI	NO ₂	NO ₂	H	Ph	1678	1570	0,33			CHCl ₃
VII	NO ₂	NO ₂	H	p-NH ₂ Ph	1675	1572	0,07			CHCl ₃
VIII	H	H	Ph	Ph	1690	1570	0,01	1477	30	CHCl ₃
				-	-	1563	-	1470	17	Kbr
IX	H	H	H	p-BrPh	1682	1570	1,70			CHCl ₃
X	CH ₃	H	H	COOC ₂ H ₅	1697	1572	1,10			CHCl ₃
XI	CH ₃	H	H	p-NO ₂ Ph	1684	1578	1,83			CHCl ₃
XII	NO ₂	H	H	p-NO ₂ Ph	1691	1606	0,06			DMCO*

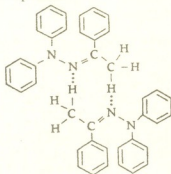
* ДМСО - диметилсульфоксид

Ввиду недостаточной растворимости некоторых фенилгидразонов, особенно нитропроизводных, измерить абсолютные интегральные интенсивности полос поглощения не удалось, поэтому были введены величины относительной интенсивности $\nu_{N=C}$ и $\nu_{C=C}$ полос

поглощения $-K = \frac{A_{\nu N-C}}{A_{\nu C=C}}$. Как видно из таблицы, для фенилгидразонов

(III)-(VIII) и (XII) $K < 1$. Следовательно, эти фенилгидразоны в энгидразинной форме (II) могут превращаться легче, чем фенилгидразоны (IX)-(XI), для которых $K > 1$. На основании такого простого анализа значения K могут служить критерием способности превращения данного фенилгидразона в энгидразинной форме (II).

Особое внимание привлекает дифенилгидразон ацетофенона (VIII), который характеризуется довольно низким значением K (0.01). Из таблицы видно, что для этого фенилгидразона полуширина полосы поглощения асимметричного деформационного колебания метильной группы $\Delta \nu_{1/2}(\delta_{CH_3}^a)$ уменьшается почти вдвое при переходе от $CHCl_3$ к таблеткам КВг в качестве растворителя. Известно, что ширина этой полосы обусловлена вращательным движением метильной группы, а водородная связь препятствует такому вращению [1], что вызывает сужение полосы поглощения. Эти данные, согласно высказываниям в работе [2], указывают на возможность участия метильных групп в образовании межмолекулярной водородной связи. Следовательно, можно полагать, что между двумя молекулами дифенилгидразона ацетофенона может образоваться водородная связь между атомом водорода метильной группы и атомом азота иминной группы за счет неподеленной пары электронов.



VIII a

В результате предлагаемой ассоциации создается благоприятное условие для смещения таутомерного равновесия в сторону энгидразинной формы. По сути это есть механизм гидразон-енгидразинного таутомерного превращения. Мы предполагаем, что адекватный механизм может реализоваться и для keto-енольной таутомерии.

ფენილჰიდრაზონებში ჰიდრაზონ-ენჰიდრაზინული ტაუტომერიის
სპექტრომეტრული შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ე.ფიშერის ინდოლიზაციაში მონაწილე ფენილჰიდრაზონებში ჰიდრაზონ-ენჰიდრაზინული ტაუტომერული გარდაქმნის ალბათობა ინფრაწითელ სპექტრში იმინის ჯგუფის შთანთქმის ზოლის ფარდობითი ინტენსივობის სიდიდის გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ ჰიდრაზონ-ენჰიდრაზინული ტაუტომერული გარდაქმნის პროცესი შეიძლება განხორციელდეს მოლეკულთაშორისი წყალბადური ბმის საშუალებით.

G. KERESLIDZE

THE SPECTROMETRICAL STUDY OF HYDRAZON-ENHYDRAZINE
TAUTOMERISM IN PHENILHYDRAZONES

S u m m a r y

The hydrazon-enhydrazine tautomeric conversion ability of phenylhydrazones is studied by the value of relative absorption strenght of imine group in infrared spectra. It was shown that tautomeric conversion realized by use intermolecular hydrogen bond between methyl and imine groups.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Погорелов В.А., Лизенгевич А.И., Кондилецко И.И., Буян Г.П. Успехи физ. наук, 1979, 127, 4, 683.
2. Столов А.А., Борисов М.Д., Соломонов Б.И., Комалова С.В., Изосимова С.В., Поминов И.С. Журнал физ. химии, 1992, 66, 3, 620.



M.K.ГАДЖИЕВ, M.B.БЛУАШВИЛИ, P.B.КЕРЕСЕЛИДZE

ДЕГИДРАТАЦИЯ 3-ГИДРОКСИ(ПРОПИЛТИО)АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аллилорганилсульфиды, содержащие реакционноспособную двойную связь, представляют большой интерес для получения серусодержащих полимеров и каучуков [1].

Смесь алилэтилсульфида, 1,3 - и 1,2 - бис (этилтио)-пропана получена свободнорадикальным присоединением этантиола к аллену [2].

Реакцией тиолов состава C_1-C_4 с алленом в присутствии органических перекисей или УФ облучения синтезированы алилалкилсульфиды [3,4].

В работе [5] показано, что алкантиолы состава (C_2-C_3) в присутствии щелочи реагируют с хлористым, бромистым и йодистым алилом, не затрагивая двойную связь, с образованием соответствующих алилалкилсульфидов по аналогии с реакцией Вильямсона.

Указанные методы синтеза алилалкилсульфидов прерывисты и в основном осуществлены в гомогенной среде.

При большой эффективности гомогенному процессу присущи и недостатки. В связи с этим, существенное внимание уделяется разработке гетерогенно-каталитических процессов получения алилалкилсульфидов.

В данной работе представлены результаты дегидратации 3-гидрокси(пропилтио) алканов на гетерогенных катализаторах с целью получения алилалкилсульфидов.

Дегидратация 3-гидрокси(пропилтио)этила, пропила-, бутила-, и амила осуществлялась в установке проточного типа в присутствии синтетического алюмосиликата крекинга Батумского НПЗ (СА) и оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$). Масса одноразовой загрузки катализаторов составляла во всех опытах 5 г, а в объемном выражении 7,5 мл и 11 мл (соответственно для СА и $\gamma-Al_2O_3$).

Размеры гранул катализатора $\gamma-Al_2O_3$ - цилиндрики длиной 4-5 мм и диаметром 2 мм, а СА представлял крупнозернистый порошок.

Активность катализатора характеризовалась выходом целевого продукта на пропущенный, а селективность - на превращенный 3-гидрокси(пропилтио)-алкан.

До начала процесса катализатор нагревался в установке в токе аргона в течение 30 мин при 350° с целью удаления влаги. Катализат после охлаждения в холодильнике собирали в приемнике. Органический слой катализата отделяли, сушили и подвергали ГЖХ анализу.

Анализ проводили на ЛХМ - 8 Д с ПИД в токе гелия. Колонка $3\text{м} \times 3\text{мм}$ с 10 % Лукопреп Г 1000 на Хроматоне. Эталонные образцы (I), (II) и (III) синтезировали по методике [5-7].

На примере дегидратации 3-гидрокси(пропилтио)этана, в интервале температур 240-340°, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ была изучена активность СА и γ-Al₂O₃.

Процессы, протекающие при превращении 3-гидрокси(пропилтио)этана на указанных катализаторах, принципиально не отличаются друг от друга, и основным направлением реакции является дегидратация указанных сульфидов по схеме:

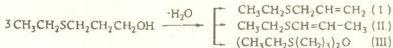


Таблица 1

Зависимость выхода этилаллилсульфида от температуры. V=0,5 ч⁻¹

Катализатор	Температура опыта, °С	Получено жидкого катализата, %	Общая конверсия 3-гидрокси-пропилэтилсульфида, %	Выход, %	
				CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH=CH ₂ на пропущ. сульфид	на превращенный сульфид
СА	240	72,7	34,4	1,3	13,4
	260	67,6	41,8	5,2	46,8
	280	62,3	51,2	9,7	63,0
	300	58,1	60,2	15,0	67,0
	320	49,3	71,1	16,0	68,0
	340	39,1	73,0	12,76	61,2
Al ₂ O ₃	280	85,0	46,1	34,0	92,8
	300	82,3	64,9	52,3	93,2
	320	78,9	70,0	45,2	91,3
	340	77,3	74,1	40,9	86,1

Как видно из таблицы 1, выход этилаллилсульфида при 320° (СА) составил 16,0% на пропущенный и 68,0% - на превращенный 3-гидрокси(пропилтио)этан, а в случае γ-Al₂O₃ выход этилаллилсульфида при 300° соответственно составил 52,3% на пропущенный и 93,2% - на превращенный исходный сульфид.

На СА при 240, 260° 3-гидрокси(пропилтио)этан дегидратируются межмолекулярно с образованием (III), с повышением температуры реакции, превалирует внутримолекулярная дегидратация исходного сульфида в 1-пропенил-этилсульфид (I), при этом на обоих катализаторах 1-пропенил-этилсульфид незначительно изомеризуется в 2-пропенилэтилсульфид (II).

Полученные результаты позволяют заметить, что в этой реакции оксид алюминия по сравнению с алюмосиликатом является более эффективным и селективным катализатором дегидратации 3-гидрокси(пропилтио)этана в этилаллил-сульфид.

Изменение объемной скорости от 0,3 до 1,0 ч⁻¹ при 300° в присутствии γ-Al₂O₃ не способствовало повышению выхода 1-пропенилэтилсульфида (табл.2).



В последующем на этом катализаторе при 300° объемной скорости $0,5 \text{ ч}^{-1}$ дегидратировались 3-гидрокси(пропилтио)пропан, бутан (табл.3). Выход 1-пропенилпропил-, бутил- и амилсульфида на пропущенный и превращенный сульфид соответственно составил: 49,0; 53,4; 54,2 и 92,5; 91,6; 89,1%.

Таблица 2

Зависимость выхода этилаллилсульфида от объемной скорости на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Объемная скорость, ч^{-1}	Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Получено жидкого катализата, % мас.	Общая конверсия 3-гидрокси-пропилэтил-сульфида, %	Выход, % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
				на пропущ. сульфид	на превращенный сульфид
0,3	300	72,2	70,3	41,2	83,2
0,5	-"	82,3	64,9	52,3	93,2
0,7	-"	84,3	59,8	40,2	94,3
1,0	-"	86,0	39,1	26,2	95,2

Таблица 3

Зависимость выхода $\text{RSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ от молекулярной массы 3-гидроксипропилаалкилсульфида

R	Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Получено жидкого катализата, % мас.	Общая конверсия 3-гидрокси-пропилэтил-сульфида, %	Выход, % $\text{RSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
				на пропущ. сульфид	на превращенный сульфид
C_3H_7	300	80,2	60,3	49,0	92,5
C_4H_9	-"	77,2	68,8	53,4	91,6
C_5H_{11}	-"	73,4	70,3	54,2	89,1

Не исключено, что дегидратация 3-гидрокси(пропилтио)алканов протекает в присутствии SA и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как на брестедовских, так и льюисовских центрах.

Полученные результаты дают основание сделать вывод о принципиальной возможности применения дегидратирующих спирты гетерогенных катализаторов в реакциях превращения 3-гидрокси(пропилтио)алканов с целью получения аллилалкилсульфидов.

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

Поступило 07.12.1992

მ.გაჯიგვი, მ.გლუაშვილი, რ.კარგალიძე

3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)ალკანების დეჰიდრატაცია კატალიზატორული კატალიზატორების თანაობისას

რეზიუმე

შესწავლილია 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)ეთილის, -პროპილის, -ბუთილის და ამილის დეჰიდრატაცია სინთეზური ალუმოსილიკატის და ალუმინის ოქსიდის

(γ - Al_2O_3) კატალიზატორის თანაობისას, 240° - 340° ტემპერატურულ და 0,3 - 1,0 მოცულობით სიჩქარის ინტერვალში.

მიღებულია ეთილ-პროპილ-, ბუთილ-ამილლალისულფიდები 53,3%-54,2%-ის შესაბამისად.

M.GAJEV, M.BLUASHVILI, R.KERESELIDZE

DEHYDRATION OF 3-HYDROXY(PROPYLTHIO)ALKANES IN THE PRESENCE OF HETEROGENOUS CATALYSTS

Summary

Dehydration of 3-hydroxy(propylthio)ethyl, -propyl, -butyl, and -allyl in the presence of synthetic aluminosilicate cracking catalysts and aluminium oxide (γ - Al_2O_3) has been carried out the temperature range 240 - $340^{\circ}C$ and with volume rate 0.3 - $1.0\ h^{-1}$.

The possibility of application of alcohols dehydrating heterogenous catalysts in reactions of conversion of 3-hydroxy(propylthio)alkanes for the preparation of allylalkylsulphides is established.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Алексеев Н.Н., Барановская Н.Ф., Дзумедзей Н.В., Проценко Е.И., Степанищенко Ж.И., Каковкина Р.М., Савоськин В.М., Давылова С.Р. Аллиловые мономеры (Синтез и применение). НИИТЭХИМ, 1989, 32.
2. Jacobs T.L., Higworth G.E. *J. Org. chem.*, **28**, 10, 1963, 2692-2698.
3. Пат.США, 3538167, 1970, РЖХ 1971, 14 Н 672 П.
4. Ploeg H.J.V., Knotnerus J., Blekel A.F. *Recueil Travchim*, 1962, 81, 9-20, 775-785.
5. Гаджиев М.К., Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д. Сообщения АН ГССР, 1980, 98, 3, 593-556.
6. Jones D.E., Morris R.O., Vernon C.A., White R.F.M. *J. Chem.Soc.*, 1960, May 2349
7. Гаджиев М.К., Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д. ЖОХ, 1980, 16, 5, 672

მ. ბჰერღვითელი, ბ. ბაშინანი, ი. ბჰერღვითელი

მონოჰალოგენმეთანების ალგებრული დახასიათება

მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები ფართოდ გამოიყენება თანამედროვე თეორიულ ორგანულ ქიმიასში ნაერთებისა და მათი გარდაქმნების მათემატიკურად დასახასიათებლად [1,2]. თანაზიარობის მატრიცების ერთ-ერთ სახეობას წარმოადგენს რს-მატრიცები, რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების კოვალენტური რადიუსები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია – ქიმიური ბმების სიგრძეები.

მეთანის მონოჰალოგენნაწარმი ჩაეწეროს როგორც CH_3X , სადაც X აღნიშნავს რომელიმე ჰალოგენს (F, Cl, Br, I). ქვემოთ მოტანილია CH_3X მოლეკულის გრაფიკული ფორმულა მასში შემავალი ატომების ნუმერაციით და შესაბამისი რს-მატრიცა:



$$\begin{vmatrix} r_x & r_{c-x} & 0 & 0 & 0 \\ r_{c-x} & 0,77 & 1,1 & 1,1 & 1,1 \\ 0 & 1,1 & 0,28 & 0 & 0 \\ 0 & 1,1 & 0 & 0,28 & 0 \\ 0 & 1,1 & 0 & 0 & 0,28 \end{vmatrix}$$

მატრიცის პირველი სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით "1" (ჰალოგენატომს), მეორე სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით "2" (ნახშირბადატომს) და ა.შ. მატრიცის პირველი სვეტი იწყება r_x -ით – ჰალოგენატომის კოვალენტური რადიუსით ($r_F=0,64\text{\AA}$; $r_{Cl}=0,99\text{\AA}$; $r_{Br}=1,14\text{\AA}$; $r_I=1,33\text{\AA}$ [3]; შემდეგ მოდის $C-X$ ბმის სიგრძე r_{C-X} ($r_{C-F}=1,38\text{\AA}$; $r_{C-Cl}=1,77\text{\AA}$; $r_{C-Br}=1,91\text{\AA}$; $r_{C-I}=2,13\text{\AA}$ [3]); შემდეგ მოდის სამი ციფრი "0", რომლებიც აღნიშნავენ, რომ ატომები წყალბადატომებთან არაა შეკავშირებული. მატრიცის მეორე სვეტი იწყება r_{C-X} -ით, შემდეგ მოდის "0,77" – ნახშირბადატომის კოვალენტური რადიუსი, შემდეგ კი – სამი რიცხვი "1,1", რომლებიც აღნიშნავენ $C-H$ ბმის სიგრძეს. ანალოგიურადაა აგებული რს-მატრიცის სხვა სვეტებიც. ამ მატრიცის დეტერმინანტი გამოითვლება ფორმულით:

$$\Delta = - [0,2676 \cdot r_x + 0,0219 \cdot (r_{C-X})^2]$$

ცხრილში მოცემულია მონოჰალოგენმეთანების რს-მატრიცების დეტერმინანტების მოდულების ათობითი ლოგარითმების მნიშვნელობები და შესაბამისი ნაერთების სტანდარტული ენტროპიები [3].

ნაერთი	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
$\lg \Delta$	-0,67	-0,48	-0,41	-0,34
S°	53,24	56,04	58,82	60,66

ეგმ-ზე გაანალიზებულია $S^{\circ} \sim \lg \Delta$ დამოკიდებულება. აღმოჩნდა, რომ იგი აღიწერება განტოლებით:

$$S^{\circ} = 67,801 + 22,298 \lg \Delta$$

ამასთანავე, კორელაციის კოეფიციენტი r ტოლია: $r=0,955$. ამგვარად კორელაცია (ჩაფხვს კრიტერიუმით) დამაკმაყოფილებელია. ამრიგად $\lg \Delta$ შეიძლება განხილულ იქნეს როგორც ტოპოლოგიური ინდექსი [4] "სტრუქტურა-თვისება" კორელაციისათვის პალოგენალკანთა ჰომოლოგიურ რიგში.

ივ.ჭავჭავაძის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 14.04.1991

М.И. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Г.А. ГАМЗИАНИ, И.М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОНОГАЛОГЕНМЕТАНОВ

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи молекул в виде квадратных симметричных матриц, диагональными элементами которых являются ковалентные радиусы атомов, а недиагональными элементами - длина химических связей (РА-матрицы). Для моногалогенметанов найдена линейная корреляция между значениями детерминантов РА-матриц и соответствующими значениями стандартной энтропии.

M. GVERDTSITELI, G. GAMZIANI, I. GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF MONOHALOGENMETHANES

S u m m a r y

A method of algebraic representation of organic compounds in square matrix form is considered, the diagonal elements of which represent covalent radii of the atoms, with the lengths of chemical bonds representing the nondiagonal ones. A linear correlation for monohalogenmethanes was found between the logarithms of matrix determinants and the values of their standard entropies.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Применение теории графов и топологии в химии, Под ред.Р.Б. Кинга, М., Мир: 1987.
2. გვერდწითელი მ., გამზიანი გ., გვერდწითელი ი. საჭ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 138, 3, 1990.
3. Справочник химика, Л., т.1, 1962.
4. გამზიანი გ. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი: მეცნიერება, 1990.

საქართველოში მოზარდი ასაკილის თესლის ზეთის ფიზიკურ-ქიმიური
თვისებები და ცხიმოვან მჟავათა შედგენილობა

რეზიუმე

საქართველოში ალასნის, არაგვის, იორის აუზების მიდამოებში მოზარდი ასაკილის თესლი შეიცავს 7-9 % ცხიმოვან ზეთს.

ზეთი ხასიათდება შემდეგი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტებით: სიმკვრივე 0,971-0,982; გარდატეხის მაჩვენებელი 1,4770-1,4790; მჟავიანობის რიცხვი 1,90-2,75; გასაპვნის რიცხვი 179,25-185,33; ეთერის რიცხვი 176,50-177,25; რეიხერტ-მეისელის რიცხვი 0,63-0,65.

ცხიმოვან მჟავათა საერთო შემცველობა ზეთში 81-90 %-ს შეადგენს. გაზურ-სითბოვანი ქრომატოგრაფიული ანალიზით დადგენილია ცხიმოვან მჟავათა შემდეგი შედგენილობა, %: მირისტინის 0,1-0,2; პალმიტინის 4,5-6,0; პალმიტოლეინის 0,1-0,2; სტეარინის 1,9-2,6; ოლეინის 15,1-16,4; ლინოლის 50,9-52,7; ლინოლენის 22,6-25,2.

D. LAGAZIDZE, M. KOPALEISHVILI

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND FAT ACID CONTENTS IN THE
OIL FROM SEEDS OF SWEETBRIER GROWING IN GEORGIA

Summary

The Seeds of sweetbrier growing in the regions of Georgia river-basins of Alasani, Aragvi, Iori rivers constitutes 7-9 % of fat oil.

The oil is characterised by the following physico-chemical constants: density 0.971-0.982; refraction index 1.4770-1.4790; acid quantity 1.90-2.75; saponification index 179.25-185.33; ether quantity 176.50-177.25; Reikherth-Meisel quantity 0.63-0.65.

Total contents of fat acids in the oil makes 81-90 %. Gas-liquid chromatographical analysis shewed us the following contents of fat acids, %: miristine 0.1-0.2; palmitin 4.5-6.0; palmitolein 0.1-0.2; stearine 1.9-2.6; oleine 15.1 -16.4; linole 50.9-52.7; linolen 22.6-25.2.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Л.: Сб. трудов, 1967, т.1, кн. 1-2.
2. Могилевская М.П., Агеева Л.Д., Кошелев Ю.А. Хим. - фарм. журнал, 1978, 3, 143-146

А.Н.ГВАЗАВА, Т.А.ПХЕИДЗЕ

КАРОТИНОИДЫ ЛИСТЬЕВ ЮККИ СЛАВНОЙ

Ранее из отходов тигогенина-полупродукта в синтезе стероидных гормональных препаратов выделены и идентифицированы стерины, жирные кислоты, углеводороды [1,2]. В данном сообщении приведены результаты изучения каротиноидов. После предварительной обработки и очистки отходов была получена техническая сумма каротиноидов. Колоночной и препаративной хроматографией на силикагеле L 40/100 (ЧФР), в системе хлороформ-петролейный эфир 1:10, были выделены 3 индивидуальных компонента.

Соединения идентифицировали на основании качественной реакции тонкослойной хроматографией на силуфоле в системе гексан-ацетон (96:4) [3], в присутствии достоверных образцов, по характерной окраске с серной кислотой, по температуре плавления, показанию оптической активности, максимумам кривых поглощения в УФ спектре в области 200-700 нм и сравнением данных с литературными сведениями [4-6].

Вещество 1, идентифицированное нами как криптоксантин (3-окси-β-каротин), представляет собой призмовидные желто-оранжевые кристаллы, т.пл. 168-169° (из бензол -метанола); $\lambda_{\max}^{CHCl_3}$ 432; 462,7; 497,5 нм.

Второе вещество оказалось зеаксантином (3,3'-диокси-β-каротин)-желтые игольчатые кристаллы, т.пл. 206-208° (из метанола), $[\alpha]_D^{20}$ -40 до 50° (1.0; $CHCl_3$), под действием конц. H_2SO_4 окрашивается в темно-синий цвет. $\lambda_{\max}^{CHCl_3}$ 428; 462; 494,5 нм.

Третье соединение является лютеином (ксантофилл-3,3'-диокси-α-каротин), который из метанола кристаллизуется в виде кирпично-красных кристаллов, т.пл.191-192°, $[\alpha]_D^{20}$ +160° (1.0; $CHCl_3$). Раствор в конц. H_2SO_4 приобретает зеленую окраску, постепенно переходящую в синий цвет. $\lambda_{\max}^{CHCl_3}$ 428, 455, 487 нм.

Каротиноиды из листьев юкки славной выделены впервые.

კაროტინოიდები იშუა დიდგზულის ფოთლებიდან

რ ე ზ ი უ მ ე

ტიოგოგენინის ნარჩენებიდან, რომელიც წარმოადგენს ნახევარპროდუქტს სტეროიდული ჰორმონალური პრეპარატების სინთეზისათვის, მიღებული და იდენტიფიცირებულია სამი ინდივიდუალური კაროტინოიდური ბუნების ნივთიერება.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის საფუძველზე ისინი იდენტიფიცირებულია, როგორც კრიპტოქსანთინი (3-ოქსი- β -კაროტინი), ზეაქსანთინი (3,3'-დიოქსი- β -კაროტინი), ლუტეინი (ქსანტოფილი-3,3'-დიოქსი- α -კაროტინი).

L. GVAZAVA, T. PKHIEDSE

THE CAROTENOIDS FROM THE LEAVES OF YUCCA GLORIOSA

S u m m a r y

Three substances of carotenoid nature have been obtained and identified from tigenin residue which is a half finished product for the synthesis of hormonal steroid drugs.

Criptoxanthine (3-oxy- β -carotene), zeaxanthine (3,3'-dioxo- β -carotene), lutein (xanthophyll-3,3'-dioxo- α -carotene) have been identified according to its physical and chemical properties.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Гვაзава Л.Н., Пхеидзе Т.А.*, Химия природных соединений, 1988, 5, с.762-763.
2. *Пхеидзе Т.А., Гვაзава Л.Н.* Химия природн.соедин., 1991, 4, с. 78.
3. *Узакова Д.У., Колесник А.А., Жеребин Ю.А., Сарычева И.К.* Химия природн. соедин., 1987, 1, с.145-146.
4. *Гудвин Т.В.* Сравнительная биохимия каротиноидов., М., 1954, с. 514.
5. *Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования.* М.-Л.: Наука, 1964, с. 121.
6. *Калинин Ф.Л., Лобов В.П., Жидков В.А.* Справочник по биохимии, Киев, 1971, с. 1014.

№ 3, 632.95.025.8

მეცნიერებათა აკადემიის

სათბურის ფრთათეთრას წინააღმდეგ ზოგადიერითი ახალი პრეპარატის
ტოქსიკოლოგიისა და სანეოგენური მაკრობიოლოგიის დადგენა ღია
ბაზრის პირობებში

სათბურის ფრთათეთრა (*Trialeurodes vaporariorum* Westw) ბოსტნეული კულტურების მავნებელია, იგი აზიანებს 84 ოჯახის 294-მდე სახეობის მცენარეს, როგორც დაზარალებულ ისე ღია გრუნტში. განსაკუთრებით აზიანებს პომიდორს და კიტრს [1].

სათბურის ფრთათეთრით გამოწვეული მოსავლის დანაკარგი 60-80% აღწევს [2]. ჩვენი მარშრუტული გამოკვლევებით კი ქართლის პირობებში დანაკარგი 70%-ზე მეტს შეადგენდა.

მავნებლის წინააღმდეგ მაღალეფექტური და გარემოსათვის ნაკლებად საშიში პესტიციდების ძიება მეტად აქტუალურია.

კვლევის მიზანს შეადგენდა ზოგიერთი ახალი პრეპარატების გამოცდა სათბურის ფრთათეთრას მიმართ.

ცდები და დაკვირვებები ტარდებოდა გარდაბნის რაიონის კუმისის მებოსტნეობის მურანეობაში პომიდორის ჭიშკრით "ვოლგოგრადი".

გამოიყენა შემდეგი ინსექტიციდები: ციმბუში - 20% ე.კ., კარატე - 10% ე.კ., დანიტოლი 10% ე.კ., დანიტოლი-ფლო - 10% ე.კ., ნომოლტის - 15% ე.კ., მავრიკი - 25% ე.კ., აპლაუდი - 25% სვ.ფ., ინსეგარი - 25% სვ.ფ., ინტა-ვირის აბები.

პესტიციდები აღებულია 0,4%-დან-0,025%-ის კონცენტრაციის ფარგლებში პრეპარატის მიხედვით. კონცენტრაციები აიღეს იმ ვარაუდით, რომ მიგველო მავნებლის სიკვდილიანობა 50% ზევით და ქვევით. საკონტროლოდ გამოვიყენეთ დაუმუშავებელი ნარგავები. შესხურება აღნიშნული პრეპარატებით ჩაატარეთ სხვადასხვა ხნოვანების მატლებზე, აღრიცხვები კი - შესხურების წინ და შესხურების შემდეგ მე-5 დღეს.

მავნებლის სიკვდილიანობის პროცენტი კონტროლთან შესწორებული განვსაზღვრეთ აბოტის ფორმულით. მიღებული ციფრობრივი მონაცემები დამუშავდა პრობიტული ანალიზის მიხედვით [3].

შევისწავლეთ გამოცდილი პრეპარატების ოვიციდური თვისებები და მათი მოქმედება მცენარესა და ნაყოფზე.

ჩატარებული კვლევის შედეგად გამოირკვა, რომ მავნებლის მოძრაობის მიმართ სხვა პრეპარატებთან შედარებით მაღალი ტოქსიკურობით ხასიათდება დანიტოლის ორივე პრეპარატული ფორმა-დანიტოლი და დანიტოლი-ფლო. კერძოდ, მათი 0,2%-იანი კონცენტრაციების გამოყენებით მიღებულია I ხნოვანების მატლების 96,8%-99% სიკვდილიანობა, II ხნოვანების-90,8-94%, III ხნოვანების 82,0%-88,5%. ასევე მაღალეფექტურობით გამოირჩევა ციმბუში და კარატე. ციმბუშის 0,2% კონცენტრაციის გამოყენებისას I-II-III ხნოვანების მატლების წინააღმდეგ შესაბამისად სიკვდილიანობის პროცენტია 90,7% - 82,2%-77,4%, ხოლო კარატეს ამავე კონცენტრაციის გამოყენებისას 74,6%-70,0%-61,6%.



რაც შეეხება პრეპარატების ოვიციდურ აქტივობას, ციმბუშის 0,2% ემუხეფელის დამუშავებისას იგი შეადგენს 50%, დანიტოლის იგივე კონცენტრაცია იწვევს 29,9% სიკვდილიანობას, დანიტოლი-ფლო კი 56%, ხოლო კარატე 48%-ს. დანარჩენი პრეპარატებისათვის ეს მაჩვენებელი კიდევ უფრო დაბალია.

გამოცდილი პრეპარატების ტოქსიკურობის მაჩვენებლების შედარებისას გამოირკვა, რომ დანიტოლი და დანიტოლი-ფლო მაღალტოქსიკურობით გამოირჩევიან, რაც წარმოდგენილია ცხრ. 1-ში.

ცხრილი 1

ზოგიერთი პრეპარატის ტოქსიკურობა სათბურის ფრთათეთრას I ასაკის მატლების მიმართ

პრეპარატის დასახელება	სკ-50	ზედა ზღვარი	ქვედა ზღვარი	დახრილობის კუთხე (α)
დანიტოლი-ფლო	0,1047	0,1218	0,0844	1,3
დანიტოლი	0,1096	0,1365	0,0875	1,05
ციმბუში	0,1288	0,1597	0,1038	0,9
კარატე	0,1380	0,1688	0,1121	0,9
აპლაუდი	0,1413	0,1709	0,1166	0,89
ნომოლტი	0,1445	0,1864	0,1169	0,8
მავრიკი	0,1585	0,1997	0,1257	0,8
ინსეგარი	0,1622	0,1962	0,1340	0,78
ინტა-ვირი	0,1995	0,2513	0,1583	0,76

როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, I ასაკის მატლების მიმართ მაღალტოქსიკურია დანიტოლი-ფლო და დანიტოლი, რომელთა სკ-50 0,1047 და 0,1096%, ნაკლებტოქსიკურობა გამოავლინა მავრიკმა, ინსეგარმა, ინტა-ვირის აბებმა, რომელთა სკ-50 შესაბამისად არის 0,1585-0,1622-0,1995%.

გამოცდილი პრეპარატების დახრილობის კუთხის მაჩვენებლების შედარებამ დაგვიდასტურა დანიტოლისა და დანიტოლი-ფლოს უპირატესობა.

ანალოგიური შედეგები მივიღეთ II და III ასაკის მატლების მიმართაც.

სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მავნე ორგანიზმების წინააღმდეგ ეფექტური პრეპარატების შერჩევისას, მხედველობაში მიიღება არა მარტო მათი მოქმედება მავნებელზე, არამედ მათი გავლენა მცენარეზე, კერძოდ, დღის წესრიგში ღდება პესტიციდების ფიტოტოქსიკურობის შესწავლა.

ჩვენს მიერ დაკვირვებები ამ მიმართულებითაც ჩატარდა. აღრიცხვებით გამოირკვა, რომ გამოცდილი ინსექტიციდები 0,2 – 0,05% კონცენტრაციებით არ იწვევენ მცენარის დაწვას. ამიტომ ჩატარდა სპეციალური ცდები, სადაც პესტიციდები გამოიყენეს გაზრდილი კონცენტრაციებით, კერძოდ, 0,8%. ამ შემთხვევაში ფოთლების დაწვა მივიღეთ მხოლოდ კარატეს და ციმბუშის 0,8% ემუხეფელის გამოყენებისას და ისიც მხოლოდ ფოთლის ფართის 3%-ზე, თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ამ პრეპარატების გამოყენება რეკომენდირებულია არა უმეტეს 0,1-0,2%-იანი კონცენტრაციებისა. ამრიგად მათი გამოყენება მცენარისათვის ფიტოტოქსიკურობის თვალსაზრისით უსაფრთხოა.

გარდა ამისა, შევისწავლეთ ზოგიერთი პრეპარატის დაშლის დინამიკა პომიდვრის ნაყოფებში. შედეგები მოყვანილია ცხრ.2-ში.

ზოგიერთი პრეპარატის დაშლის დინამიკა პომიდორში

პრეპარატის დასახელება	კონცენტრაცია პრეპარატის მიხედვით	შესხურების შემდეგ ინსექტიციდის რაოდენობა, მგ/კგ								
		1	5	10	15	18	20	25	28	30
ციმბუში 25% ე.კ.	0,2	5,5	4,5	3,0	2,0	0,8	0			
კარატე 10% ე.კ.	0,2	3,8	3,5	2,5	1,0	0				
მავრიკი 20% ე.კ.	0,2	6,5	4,5	3,5	2,5	2	1,5	0,8	0,2	0

ცხრილიდან ჩანს, რომ შესწავლილი პრეპარატებიდან ყველაზე სწრაფად, 10 დღის განმავლობაში, იშლება კარატე, ციმბუში - 20 დღეში, მავრიკის სრულ დაშლას კი 30 დღე სჭირდება, რაც გასათვალისწინებელია "ლოდინის პერიოდის" დადგენისას.

საქართველოს აკად. ლ.ვანჩაველის სახელობის მცენარეთა დაცვის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი

შემოსულია 02.04.1992

М.Н.БУРТИКАШВИЛИ

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОКСИЧНОСТИ И САНГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРОТИВ ОРАНЖЕРЕЙНОЙ БЕЛОКРЫЛКИ В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТОГО ГРУНТА

Резюме

Против оранжерейной белокрылки испытаны: данитол (10% к.э.), данитол-фло (10% к.э.), цибуш (20% к.э.), номолт (15% к.э.), каратэ (5% к.э.), маврик (25 к.э.), инсегар (25% с.п.), аплауд (25% с.п.) и таблетки инта-вири.

Изучены показатели токсичности, продолжительность токсического действия препаратов, их овицидная активность, фитотоксичность и динамика разложения препаратов в томатах.

Против личинок и яиц белокрылки наиболее эффективными оказались данитол, данитол-фло, цибуш и каратэ, которые будут рекомендованы для внедрения в производство.

DETERMINATION OF TOXICITY VALUES AND SANHYGIENIC APPRAISEAL OF SOME NEW PREPARATES AGAINST HOUSE WHITEFLY IN OPEN GROUND

Summary

The following preperates have been tested against house whitefly: Danitol (10% CE), Danitol-flo (10% CE), Tsimbush (20% CE), Nomolt (15% CE), Karate (10% CE), Mavrik (25% CE), Insegar (25% WP), Aplaud (25% WP) and tablets of Inta-viri.

The toxicity, the duration of their toxic effect, ovicidal effect, fitotoxicity and decomposition dynamics of preparates in tomatoes have been studied.

Danitol, Danitol-flo, Tsimbush and Karate were the most effective against larvae and eggs of house whitefly and could be recomended for production.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Кудель К.А., Малько А.Б.* Тезисы докладов шестого совещания по генетическим последствиям использования химических средств растений и пути преодоления резистентности вредных организмов с учетом задач охраны окружающей среды. Рига, : 1984, 74.
2. *Леквишвили Н.И.* Тезисы докладов шестого совещания по генетическим последствиям использования химических средств растений и пути преодоления резистентности вредных организмов с учетом задач охраны окружающей среды. Рига: 1984, 73.
3. *Геренава Г.В.* Труды Груз. НИИЗР, том XIII, Тбилиси: 1960, 378.

УДК 547.918:547.914.4

Л.Н.ГВАЗАВА, М.Д.АЛАНИЯ, В.С.КИКОЛАДZE, Э.П.КЕМЕРТЕЛИДZE

ТРИТЕРПЕНОВЫЙ ГЛИКОЗИД ИЗ EUPHORBIA STRICTA L.

Предварительным анализом нами выявлено значительное содержание тритерпеновых соединений в растениях рода Euphorbia.

В спирто-водном экстракте листьев Euphorbia stricta L. (сем. Euphorbiaceae), собранных в окрестностях г. Тбилиси, обнаружены четыре вещества, дающие положительные реакции с 25%-ным метанольным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты [1]. После соответствующей обработки первичного экстракта и разделения на колонке с силикагелем было выделено вещество 1, состава C₅₃H₈₆O₂₁, М.м.1058, т.пл. 229-231°, [α]_D²⁰ -1,54° [с 0,11; CHCl₃-MeOH(1:1)]; ИК: ν_{max}^{KBr} см⁻¹: 3400 (-OH); 1755(C=C); 1650(CH=C); R_f 0,36 в системе CHCl₃-MeOH (10:1) и 0,43 в системе CHCl₃-MeOH-H₂O (70:23,5:2); ПМР, δ м.д. C₅D₅N: 0,79 (9H, 3XCH₃, c); 0,92 (3H, CH₃, c); 0,95 (3H, CH₃, c); 1,08 (3H, CH₃, c); 1,08 (3H, CH₃, c); 1,12 (3H, CH₃, c); 1,45 (3H, Δ, J = 6 Гц, метил L-рамнозы); 5,35 (1H ушир.с., H-12). ¹³C ЯМР (см.табл.1).

Таблица 1

Химические сдвиги углеродных атомов тритерпенового гликозида и его агликона в ¹³C ЯМР-спектрах

Ядра агликона	Соединение		Ядра агликона	Соединение		Углеводные компоненты гликозида			
	I	II		I	II				
1	39,9	38,4	16	22,9	23,2	Рам 1'	101,1	Ксил 1"	104,9
2	26,1	27,4	17	46,5	46,0	Рам 2'	71,9	Ксил 2"	73,5
3	88,0	77,7	18	41,8	41,6	Рам 3'	71,5	Ксил 3"	77,5
4	38,7	45,9	19	45,9	46,0	Рам 4'	78,1	Ксил 4"	70,8
5	55,8	55,4	20	30,2	30,2	Рам 5'	69,1	Ксил 5"	65,9
11	23,2	23,2	21	33,6	33,7	Рам 6'	17,9		
12	122,4	121,8	27	25,4	25,5				
13	143,7	144,2	28	176,	178,5	Глю 1'''	95,1	Глю 1''''	104,3
14	41,8	41,7	29	0	32,5	Глю 2'''	73,5	Глю 2''''	74,4
				30	32,5	23,2	Глю 3'''	78,0	Глю 3''''
			27,2	Глю 4'''	70,8	Глю 4''''	71,3		
				Глю 5'''	77,9	Глю 5''''	78,0		
Глю 6'''	69,2	Глю 6''''	62,3						

Вещество 1 метанольным раствором разбавленных кислот расщепляется на углеводную часть и агликон, с т.пл. 301-302°; ИК: ν_{max}^{KBr}, см⁻¹:



3600(-OH); 1700(C=O); 1645(CH=C); ПМР(CDCl₃) δ, м.д.: 0,73 (3H, CH₃,c), 0,75 (3H, CH₃,c); 0,90 (6H, CH₃,c); 1,11 (3H, CH₃,c); 1,24 (3H, CH₃,c); 3,26 (1H, H-3); 5,26 (1H, ушир.с, H-12); ¹³C ЯМР (см. табл.). Эти данные соответствуют таковым для олеаноловой кислоты [2]. В углеводной части гидролизата найдены: D-ксилоза, L-рамноза и D-глюкоза в соотношении 1:1:2. После щелочного гидролиза получили прогенин и 2 молекулы D-глюкозы в виде генциобиозы, присоединенной ацилгликозидной связью к C₂₈ агликона, а связь между глюкозами β (1→6) [3,4]. После кислотного гидролиза прогенина получены D-ксилоза и L-рамноза, которые в виде биозы занимают положение при C-3 генина. При этом терминальной является D-ксилоза, имеющая 1→4 связи с L-рамнозой.

На основании полученных данных вещество охарактеризовано как 3-0-[β-D-ксилопиранозил-(1→4)-α-L-рамнопиранозид]; 28-0-[β-D-глюкопиранозил-(1→6)-β-D-глюкопиранозид]-олеановой кислоты [5].

Институт фармакохимии
им. И.Г.Кутателадзе АН Грузии

Поступило 14.09.1991

ლ. გვაზავა, მ. ალანია, ვ. კიკოლაძე, ე. კემერტელიძე

EUPHORBIA STRICTA-ს ტრიტერპენული გლიკოზიდი

რ ე ზ ი უ მ ე

გამოკვლეულია საქართველოს ფლორის რძიანასებრთა (Euphorbia) გვარის ტრიტერპენული ნივთიერებები. Euphorbia stricta-ს წყლიან-სპირტიანი ექსტრაქტიდან იზოლირებულია ნივთიერება, შედგენილობით C₅₃H₈₆O₂₁, მ.პ. 1058, ლ.ტ. 229-231°, რომელიც იწ-და ბმრ-სპექტრული ანალიზით იდენტიფიცირებულია როგორც ოლეანოლის შეავის 3-0-[β-D-ქსილოპირანოზილ-(1→4)-α-L-რამნოპირანოზიდი]; 28-0-[β-D-გლუკოპირანოზილ-(1→6)-β-D-გლუკოპირანოზიდი].

L.GVAZAVA, M.ALANIA, V.KIKOLADZE, E.KEMERTELIDZE

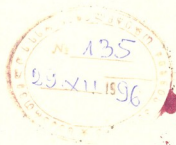
TRITERPENE GLYCOSIDE FROM EUPHORBIA STRICTA L.

S u m m a r y

The new triterpene glycoside has been isolated from the alcohol-chloroform extract of Euphorbia stricta L and identified as oleanolic acid tetraoside; C₅₃H₈₆O₂₁ (M⁺1058), m.p. 229-231°C, [α]_D²⁰-1.54°; [c 0.11; CHCl₃-MeOH(1:1)].

On the base of physico-chemical analysis and by ¹H and ¹³C-nmr spectroscopic studies, the structure of glycoside was elucidated as 3-0-[β-D-xylopyranosyl(1→4)-α-L-rhamnopyranosyl]; 28-0-[β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosyl]-oleanolic acid.

1. *Pasich B.* Dissert. Pharm. PAN, 1959, 11, 23
2. *Tori K., Seo S., Shimaoka A., Tomita Y.* Tetrahedron Lett., 1974, 48, 4227.
3. *Oshima Y., Ohsava T., Hikono H.* Planta Med. 1984, 50, 43.
4. *Шашков А.С., Чижов О.С.* Биоорган. химия, 1976,2, 437-497.
5. *Kemertelidze E.P., Gwazawa L.N., Alania M.D., Kikoladze V.S., Tsitsishvili V.G.* Journal of Natural products, Lloidia, 1992, 55, 217.



0151/2

Индекс 76203



1026

96-133

47-93