

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

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

2007 № 4

**ტომი
Volume 33**

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

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

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

ტომი

Volume 33 № 4

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 numbers annually
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2007

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ი.ბარათაშვილი, გ.გველესიანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), ე.ქემერთელიძე, შ.სამსონია, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კ.ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ.ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associate Editor), J.Japaridze, E.Kemertelidze, Jan K.Różyło (Poland), Sh.Samsonia, G.Tsintsadze (Associate Editor), G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@posta.ge

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесиани, Дж.И.Джапаридзе, К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@posta.ge

შინაარსი

არატრბანული ქიმიის

რგივაური, გ.ჩაჩავა, მკვერდწითელი, ი.ლაფერაშვილი. წარმოების ნარჩენებიდან დარიშხანის გამოწველილვა 395

ელექტროქიმიის

გაგლაძე, ვ.წურწუშია, ვ.კვესელავა, პ.ნიკოლეიშვილი, ნ.ყონიაშვილი, ს.-ო.პარკი, კ.-ს.კანგი, ტ.-ი.კიმი. უანგდადის ალდენის ვოლტამპერომეტრია გაზდიფუზიურ ელექტროდზე* 403

ორბანული ქიმიის

მ.ჩხაიძე, მ.ხაიძე, ი.ჯინიყაშვილი, ვ.ქვარცხავა, მ.ციცავი. ქართული ჯიშის ყურძნის წიპწიდან ზეთის ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდით 404

რ.გახოკიძე, ნ.სიღამონიძე, თ.სამსონია, ნ.ბოგვერაძე, მ.რამიშვილი. ზოგიერთი დიბენზოპენტალან-გლიკოზიდის სინთეზი 407

ნ.სამსონია, ჯ.კერესელიძე, შ.სამსონია, ლ.პარამიძე. ენოლის სილილური ეთერიდან 1,4-დიკეტონის წარმოქმნის რეაქციის მექანიზმის შესწავლა* 415

შ.სამსონია, ჯ.კერესელიძე, მ.ციკოლია, ნ.იაშვილი. ზოგიერთი 2,3-დიმეთილინდოლის ნიტრირების რაოდენობითი აღწერა* 418

ფიზიკური ქიმიის

ა.სარუხანიშვილი, ა.გოგიშვილი, დ.ერისთავი, მ.გუგუშიძე. რიგი მინერალთა გარემოს რეაგენტებთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკის საკითხისადმი* 424

დ.იოსელიანი, ც.ნასყიდაშვილი, ნ.ყალაბეგაშვილი, მ.ბურჯანაძე, მ.ვარჩიშვილი. პ-ქსილოლის დაჟანგვა ლითონშემცველი კლინობტილოლიტის და სამრეწველო (ნამუშევარი) კატალიზატორების თანაობისას* 427

თ.ანდრონიკაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.ზაუტაშვილი. აირად ქრომატოგრაფიაში ცეოლითების გამოყენების თავისებურებანი* 441

ა.დოლიძე, დ.იოსელიანი, ვ.ბალარჯიშვილი, ლ.დოლიძე, ნ.ყალაბეგაშვილი, ლ.სამხარაძე. იზობუთილის სპირტის აცეტილირება ჰეტეროგენულ კატალიზატორებზე* 443

მათემატიკური ქიმიის

თ.ლობჯანიძე, ქ.კუპატაძე, მკვერდწითელი. კორელაცია “აღნაგობა-თვისებები”-ს გამოკვლევა რნბ-მატრიცების და მკ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში* 446

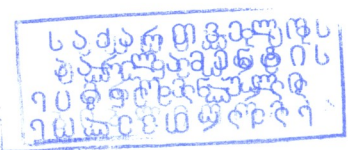
თ.ლობჯანიძე, ვ.ლეკიშვილი, მკვერდწითელი. N-ალკიანაცვლებული ანილინების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში* 448

ნ.კუპატაძე, მკვერნაძე, ე.მარქარაშვილი, მკვერდწითელი. რთული ეთერების თეორიული გამოკვლევა ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში* 450

ზარმაპოქიმიის

ე.ქემერტელიძე, ა.სხირტლაძე, ქ.შალაშვილი. კულტივირებული *Cotinus coggygria* Scop. – თრიმლის ფოთლების პოლიფენოლური ნივთიერებები* 460

* რეზიუმე



ქიმიური ეკოლოგია

- ა.დოლიძე, ი.მიქაძე, მ.სტეფანიშვილი, ქ.ქორიაშვილი, რ.ურდია.* პესტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგების გასუფთავებისათვის ფიტორემედიაციის გამოყენების შესახებ 461
- ნ.ქავთარაძე, თ.ქორქია, ვ.უგრეზელიძე, რ.ჭყელია, მ.თათარიშვილი, ა.დოლიძე.* იუგლონის იმობილიზაცია ორგანულ და არაორგანულ სარჩულებზე 464
- ვ.გვახარია, ს.ცაბაძე, ვ.მაისურაძე, ნ.გელაშვილი, თ.შარაშენიძე.* ნიადაგებისა და წყლების ნავთობით დაბინძურების ხარისხის შესწავლა 471

ქიმიური ტექნოლოგია

- მ.შალამბერიძე, ზ.კოპაძე, ნ.ლომთაძე.* პოლიქლორობრენული წებოების სტრუქტურირების პროცესის კვლევა თერმული ანალიზის მეთოდით* 480
- ი.ლორთქიფანიძე, დ.რამაზაშვილი, ე.ხუნწარია, ნ.ღუარსაბიშვილი, მ.მიქაბერიძე, ლ.ახვლედიანი.* ტიტანის და ვანადიუმის გავლენა ქრომმანგანუმიანი მაღალმტკიცე ფოლადის სულფიდურ დასკლომაზე 481

მსუბუქი მრეწველობის ტექნოლოგია

- ნ.დოლიძე, მ.დათუაშვილი, ლ.ღურსმანაშვილი, ქ.ჩირგაძე.* ძაფების გადაადგილება მაღალ-მოლეკულური ბოჭკოვანი ქსოვილების ნაკერებში* 486
- ნ.დოლიძე, მ.დათუაშვილი, ლ.ღურსმანაშვილი, ქ.ჩირგაძე.* ხელოვნური ბეწვის შედუღებითი ნაკერის სიმტკიცის გაზრდის მეთოდები* 489

ინფორმაცია

- ინფორმაცია ავტორებისათვის 490

* რეზიუმე

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

R.Gigauri, G.Chachava, M.Gverdtsiteli, I.Laperashvili. Extraction of Arsenic from Wastes* 397

ELECTROCHEMISTRY

G.Agladze, G.Tsurtsunia, V.Kveselava, P.Nikoleishvili, N.Kochiashvili, S.-G.Park, K.-S.Kang, T.-I.Kim. Voltammetry of Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrode* 403

ORGANIC CHEMISTRY

M.Chkaidze, M.Khachidze, I.Jinikashvili, G.Kvartskava, M.Tsitsagi. Extraction of Grape Seed Oil from Georgian Sorts of Grape Seeds by Using Supercritical Carbon Dioxide* 406

R.Gakhokidze, N.Sidamonidze, T.Samsonia, N.Bogveradze, M.Ramishvili. Synthesis of Some Dibenzopentalane-Glycosides* 412

N.Samsonia, J.Kereselidze, Sh.Samsoniya, L.Baramidze. The Study of Formation Reaction Mechanism of 1,4-Diketone from Silicone Enole Ether* 415

N.Samsonia, J.Kereselidze, Sh.Samsoniya, L.Baramidze. The Quantitative Description of Nitration of Some 2,3-Dimethylindoles* 418

PHYSICAL CHEMISTRY

A.Sarukhanishvili, A.Gogishvili, D.Eristavi, M.Gugeshidze. About Thermodynamics of Interaction of Several Minerals With Environmental Reagents* 424

D.Ioseliani, T.Naskidashvili, N.Kalabegashvili, M.Burdjanadze, M.Vacheishvili. Oxidation of p-Xylol on Metal-Containing Clinoptilolites and Industrial (Secondary) Catalysts 425

T.Andronikashvili, L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili. Peculiarities of Application of Zeolites in Gas-Chromatography* 441

A.Dolidze, D.Ioseliani, G.Balarjishvili, L.Dolidze, N.Kalabegashvili, L.Samkharadze. Acetylation of Isobutyl Alcohol on Heterogeneous Catalyst* 443

MATHEMATICAL CHEMISTRY

T.Lobdzanidze, K.Kupatadze, M.Gverdtsiteli. Investigation of the Correlation "Structure-Properties" within the Scope of ANB- and EP-Matrices Methods* 446

T.Lobdzanidze, G.Lekishvili, M.Gverdtsiteli. Algebraic-chemical Investigation of N-alkyl-substituted Anilines within the Scope of Pseudo-ANB-Matrices Method* 448

N.Kupatadze, M.Kvernadze, E.Markarashvili, M.Gverdtsiteli. Theoretical Investigation of Esters within the Scope of Quasi-ANB-Matrices method* 450

PHARMACOCHEMISTRY

E.Kemertelidze, A.Skhirtladze, K.Shalashvili. Polyphenolic Compounds of Cultivated *Cotinus coggygia* Scop. Leaves* 460

CHEMICAL ECOLOGY

A.Dolidze, I.Mikadze, M.Stepanishvili, K.Qochiashvili, R.Uridia. About Application of Phytoremediation for Refinement of Soils Polluted by Pesticides* 463

* Summary

<i>N.Kavtaradze, T.Korkia, V.Ugrekheldze, R.Chedia, M. Tatarishvili, A.Dolidze.</i>	470
Immobilization of Juglone in Organic and Inorganic Supporters*	
<i>V.Gvakharia, S.Tsabadze, G.Maisuradze, N.Gelashvili, T.Sharashenidze.</i>	475
Determination of Pollution Degree of Soil and Water Contaminated with Petroleum*	
<u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u>	
<i>M.Shalamberidze, Z.Kopadze, N.Lomtadze.</i>	480
Study of Polychloroprene Glue Structuring Process by Method of Thermal Analysis*	
<i>I.Lordkipanidze, D.Ramazashvili, E.Khuntsaria, N.Luarsabishvili, M.Mikaberidze, L.Akhvlediani.</i>	483
Influence of Vanadium and Titanium on Sulphide Cracking of Chromium–Manganese High–Strength Steel*	
<u>INDUSTRIAL TECHNOLOGY</u>	
<i>N.Dolidze, M.Datuashvili, L.Lursmanashvili, K.Chirgadze.</i>	486
Research of Strike Strings of High-Molecular Fibers Seams*	
<i>N.Dolidze, M.Datuashvili, L.Lursmanashvili, K.Chirgadze.</i>	489
Methods to Enhance Durability of Welded Seam in Artificial Fur*	
INFORMATION	490
INFORMATION for AUTHORS	491

* Summary



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р.Д.Гигаური, Г.Н.Чачава, М.И.Гвердцители, И.А.Лаперашвили.* Экстракция мышьяка из производственных остатков 397

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Г.Р.Агладзе, Г.С.Цурицумия, В.М.Квеселава, П.О.Николеишвили, Н.Д.Кочиашвили, С.-Г.Парк, К.-С.Канг, Т.-И.Ким.* Вольтамперометрия восстановления кислорода до пероксида водорода на газдиффузионном электроде 398

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М.Ш.Чхаидзе, М.М.Хачиде, М.В.Джсиникашвили, Г.Р.Кварцхава, М.В.Цицаги.* Экстракция масел суперкритическим диоксидом углерода из выжимок семян грузинских сортов винограда* 406

- Р.А.Гахокидзе, Н.Н.Сидамонидзе, Т.Г.Самсониа, Н.Р.Богверадзе, М.А.Раишвили.* Синтез некоторых дибензопенталан-гликозидов* 412

- Н.Ш.Самсониа, Дж.А.Кереселидзе, Ш.А.Самсониа, Л.В.Барамидзе.* Изучение механизма реакции образования 1,4-дикетона из силилового эфира енола 413

- Ш.А.Самсониа, Дж.А.Кереселидзе, М.А.Циколиа, Н.М.Яшвили.* Количественная оценка нитрования некоторых 2,3-диметилиндолов 416

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А.В.Саруханишвили, А.Р.Гогшвили, Д.В.Эристави, М.К.Гугешидзе.* К вопросу термодинамики взаимодействия ряда минералов с реагентами окружающей среды 419

- Д.К.Иоселиани, Ц.И.Наскидашвили, Н.Г.Калабегашвили, М.Н.Бурджанадзе, М.Г.Вачеишвили.* Окисление п-ксилола на металлодержателем клиноптилолите и промышленных (вторичных) катализаторах* 427

- Т.Г.Андроникашвили, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхалава, М.Г.Зауташвил.* Особенности применения цеолитов в газовой хроматографии 428

- А.В.Долидзе, Д.К.Иоселиани, Г.И.Баларджошвили, Л.А.Долидзе, Н.Г.Калабегашвили, Л.О.Самхарадзе.* Ацетилирование изобутилового спирта на гетерогенных катализаторах 442

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т.Э.Лобджанидзе, К.Т.Купатадзе, М.И.Гвердцители.* Исследование корреляции «структура-свойства» в рамках методов ПНС- и ЭП-матриц 444

- Т.Э.Лобджанидзе, Г.Н.Лекишвили, М.И.Гвердцители.* Алгебро-химическое исследование N-алкилзамещенных анилинов в рамках метода ПНС-матриц 447

- Н.О.Купатадзе, М.С.Квернадзе, Э.Г.Маркарашвили, М.И.Гвердцители.* Теоретическое исследование сложных эфиров в рамках метода квази-ПНС-матриц 449

ФАРМАКОХИМИЯ

- Э.П.Кемертелидзе, А.В.Схиртладзе, К.Г.Шалашвили.* Полифенольные соединения листьев культивируемой *Cotinus coggygria* Scop. – скуппии 451

* Резюме



ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Р.З.Уридия. О применении фиторемедиации для очистки загрязненных пестицидами почв* 463

Н.А.Кавтарадзе, Т.В.Коркия, В.Д.Угрехелидзе, Р.В.Чедия, М.З.Татаршвили, А.В.Долидзе. Имобилизация юглона на органических и неорганических носителях* 470

В.Г.Гвахария, С.З.Цабадзе, Г.В.Майсурадзе, Н.Э.Гелашвили, Т.В.Шарашенидзе. Изучение и определение степени загрязнения почв и воды нефтью и нефтепродуктами* 475

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе. Исследование процесса структурирования полихлоропреновых клеев методом термического анализа 476

И.Н. Лордкипанидзе, Д.Р. Рамазашвили, Э.М. Хунцария, Н.Н. Луарсабишвили, М.П. Микаберидзе, Л.А. Ахвледиани. Влияние ванадия и титана на сульфидное растрескивание хромомарганцевой высокопрочной стали* 483

ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе. Раздвигаемость тканей из высокомодульных волокон в швах 484

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, И.Д.Чарквиани. Способы повышения прочности сварного искусственного меха 487

ИНФОРМАЦИЯ

490

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

491

* Резюме

არაორბანული ქიმია

წარმოების ნარჩენებიდან დარიშხანის გამოწვლილვა

რომან გიგაური, გიორგი ჩაჩავა, მიხეილ გვერდწითელი, ირინე ლაფერაშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

დარიშხანშემცველი წარმოების ნარჩენები ფერადი და ძვირფასი მეტალების მიღებისას მსოფლიოში მილიონობით ტონა გროვდება, რაც გარემომცველი ფაუნის და ფლორის გაბინძურებას იწვევს. ამიტომ აღნიშნული ანტროპოგენური ნარეგების გაუვნებლობა-უტილიზაცია დღემდე გადაუჭრელი გლობალური პრობლემაა [1, 2].

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა სასაქონლო პროდუქციის მიღების ახალი ხერხის დამუშავება ფერადი და კეთილშობილი მეტალების წარმოების პირობეტალურგიული ნარჩენების ბაზაზე, რომლებიც დარიშხანს შეიცავს ოქსიფორმების სახით.

ამ მიზნით შესწავლილ იქნა 1980-იან წლებში რაჭის სამთო-ქიმიურ ქარხანაში ნოვოსიბირსკიდან და ურალიდან შემოტანილი ნარჩენები.

ქიმიური ანალიზის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ კალის წარმოების ნარჩენები შეიცავდნენ 38.37% დარიშხანს, ხოლო „იუჟურალზოლოტო“ – 60.55%-ს.

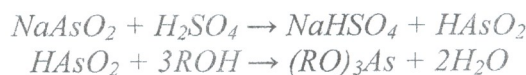
დადგენილ იქნა, რომ „იუჟურალზოლოტო“-ს და „ნოვოსიბირსკი“-ს ნარჩენებიდან დარიშხანის სრული გამოყოფა ხდება ამილისა და იზო-ამილის სპირტებით, თუ გამოყოფილ წყალს სარეაქციო სისტემიდან მოვაცილებთ აზეოტროპული შრობის მეთოდით. ეთერიფიკაციის პროცესის წონასწორობის მარჯვნივ გადასახრელად სპირტებს ვიღებთ თეორიულთან შედარებით 2-ჯერ მეტი რაოდენობით, რითაც შესაბამისი ეთერის გამოსავლიანობა მნიშვნელოვანწილად იზრდება. ნარეგებიდან დარიშხანშემცველი ნივთიერებების გამოყოფას საფუძვლად უდევს შემდეგი რეაქციები:

1. დარიშხანოვანი ანჰიდრიდის მოქმედება სპირტებზე, რასაც მიყვავართ დარიშხანოვანი მჟავას ეთერის წარმოქმნამდე:



სადაც $R = -C_5H_{11}$ და იზო- C_5H_{11} .

2. შესაბამისი ტრიალკილარსენიტები მიიღება აგრეთვე დარიშხანოვანი მჟავებისგანაც, რომელიც წარმოიქმნება გოგირდმჟავას და მეტალთა არსენიტების(III) ურთიერთქმედებით:



3. მეტალთა არსენატები(V) გარდაიქმნება დარიშხანმჟავას ეთერებად შემდგომი თანმიმდევრული რეაქციებით [3]:



სადაც M – ტუტე მეტალია.



ცხრილში 1 მოტანილია გამოსავალი მასალების ჩატვირთვისა და რაფინატების გამოსავლიანობის შედეგები, ასევე მითითებულია დარიშხანის პროცენტული შემცველობაც. ცხრილში 2 მოტანილია დარიშხანის ექსტრაგირების შედეგები.



ამგვარად, დადგენილი იქნა, რომ დარიშხანშემცველი ფერადი და კეთილშობილი მეტალების წარმოების ნარჩენების („იუჟურალზოლოტო“, „ნოვოსიბირსკი“) მაღალი რივის ერთატომიანი ალიფატური სპირტებით დამუშავების შედეგად მიღებულ ექსტრაქტებში დარიშხანის პროცენტული შემცველობა მაქსიმალურია და იცვლება 99.0-99.8%-ის ფარგლებში.

ექსპერიმენტული ნაწილი

დინა-სტარკის დამჭერიან მრგვალი კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი უწყლო კალციუმის ქლორიდიანი მილით ჩაყარეთ 100 გ „იუჟურალზოლოტო“ (დარიშხანის 60.55% შემცველობით), დავამატეთ 20-25 მლ წყალი და რამდენიმე მლ კონცენტრირებული გოგირდმჟავა, ვიდრე შერევის შედეგად მიღებული ფაფისმაგვარი მასის P_H 3-ის ტოლი არ გახდა. სარეაქციო ნარევეს დავუმატეთ 430 მლ ამილის სპირტი და კოლბის შიგთავსი ვადულეთ 6-7 საათი, წყლის გამოყოფის შეწყვეტამდე.

მიღებული სუსპენზია გაცივების შემდეგ გავფილტრეთ ნახშირმჟავა გაზის ატმოსფეროში წყლის გამქაჩის გამოყენებით, ნალექი რამდენჯერმე ჩავრეცხეთ ამილის სპირტის მცირე რაოდენობით (10-15 მლ) და გავაშრეთ ჰაერზე მუდმივ მასამდე. ჩავატარეთ ანალიზი. მივიღეთ 20.4 გ ნაშთი – რაფინატი, რომელშიც დარიშხანის შემცველობა 0.83% აღმოჩნდა.

ცდა 2-ნ ჩატარებულ იქნა პირველი ცდის ანალოგიურად.

ცხრილიდან 2 ჩანს, რომ დარიშხანის ექსტრაქცია თითქმის რაოდენობრივად მიმდინარეობს და აღემატება 99%-ს.

ცხრილი 1. გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა დარიშხანის გამოსაწვლილად და რაფინატების გამოსავლიანობა

№	გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა						რაფინატების გამოსავლიანობა	
	ნარჩენები			ROH			გ	დარიშხანის შემცველობა, %
	დასახელება	გ	დარიშხანის შემცველობა, %	R	გ	მოლი		
1	„იუჟურალზოლოტო“	100	60.55	C_5H_{11}	430	4.886	20.4	0.83
2	„	100	60.55	იზო- C_5H_{11}	430	4.886	20.2	0.57
3	„	200	60.55	იზო- C_5H_{11}	850	9.659	40.0	0.70
4	„ნოვოსიბირსკი“	100	38.37	C_5H_{11}	280	3.182	50.0	0.51
5	„	100	38.37	იზო- C_5H_{11}	280	3.182	49.7	0.66
6	„	200	38.37	C_5H_{11}	570	6.477	99.5	0.79

ცხრილი 2. პირომეტალურგიული წარმოების ნარჩენებიდან დარიშხანის ექსტრაგირების შედეგები

№	მყარი ფაზის დასახელება	ექსტრაგენტი, ROH		დარიშხანის შემცველობა, %	დარიშხანის გამოწვლილის ხარისხი, %	შენიშვნა
		R	გ			
1	„იუჟურალზოლოტო“	C_5H_{11}	488.8	12.28	99.7	ცხრილის 1 თანმიმდევრობა დაცულია
2	„	იზო- C_5H_{11}	493.3	12.12	99.8	
3	„	C_5H_{11}	979.4	12.28	99.8	
4	„ნოვოსიბირსკი“	იზო- C_5H_{11}	325.2	11.59	99.3	
5	„	იზო- C_5H_{11}	329.0	11.43	99.1	
6	„	C_5H_{11}	652.6	11.65	99.0	



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Падефат Р.* Химия золота. Перевод с англ. под ред. Щелокова Р.Н. Москва: «Мир», 1982, 12 с.
2. *Жумашиев К.К., Милке Э.Г.* Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы. Алма-Ата: «Наука», 1980, 187 с.
3. *Камай Г.Х., Чернокальский Б.Д.* Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка. Реакции и методы исследования органических соединений Москва: «Химия», 1964, т. 13, № 7, с. 126.

EXTRACTION OF ARSENIC FROM WASTES

Roman D. Gigauri, Giorgi N. Chachava, Mikheil I. Gverdsiteli, Irine A. Laperashvili

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Arsenic-containing wastes, imported in Racha's mining-chemical plant from Novosibirsk and Ural, have been studied. It was ascertained that arsenic can be completely extracted by amyl- and iso-amyl alcohols, if isolated water is removed from reaction system by azeotropic drying.

ЭКСТРАКЦИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОСТАТКОВ

Р.Д.Гигаури, Г.Н.Чачава, М.И.Гвердцители, И.А.Лаперашвили

Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Изучены мышьяксодержащие промышленные отходы, ввезенные на Рачинский горно-химический завод из Новосибирска и с Урала. Установлено, что мышьяк может быть полностью экстрагирован с использованием амилового и изо-амилового спиртов, если выделенную воду изолировать от реакционной смеси методом азеотропной сушки.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА
ГАЗДИФфуЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕГ.Р.Агладзе*, Г.С.Цурцумия*, В.М.Квеселава**, П.О.Николеишвили*,
Н.Д.Кочиашвили*, С.-Г.Парк***, К.-С.Канг****, Т.-И.Ким******Грузинский технический университет****Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. И. Агладзе*****Чунгбукский национальный университет, Южная Корея******Siontech Co. Ltd, Южная Корея*

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) изучено восстановление кислорода на газдиффузионном электроде (ГДЭ) в фоновом растворе $0.5 \text{ моль дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ при изменении pH (1-11), а также в концентрированном щелочном растворе ($2 \text{ моль дм}^{-3} \text{ NaOH}$). Установлено, что при восстановлении кислорода в кислых и слабощелочных растворах, в порах катода и в прилегающем к нему слое раствор подщелачивается. Высказано предположение, что подщелачивание происходит за счет одноэлектронного восстановления O_2 до $\text{O}_2^{\bullet-}$, который принимает участие в одновременном процессе протонирования и присоединения электрона с образованием пероксида водорода и OH^- ионов

За последние десятилетия интенсивно изучается катодная генерация пероксида водорода с использованием газдиффузионных электродов, полученных нанотехнологическими методами. Это объясняется, в основном, использованием щелочного раствора пероксида водорода в целлюлозно-бумажном производстве в качестве отбеливателя, а также генерированием с помощью H_2O_2 сильных окислителей – гидроксил-радикалов (т.н. Advanced Oxidation Processes - AOP) для очистки сточных вод, загрязненных различными биологически стойкими органическими примесями [1-10].

Целью работы является получение более подробной информации об электрохимическом поведении некатализованного O_2 -газдиффузионного электрода в растворе $0.5 \text{ моль дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ в широком диапазоне pH методом циклической вольтамперометрии.

Вольтамперометрические измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, управляемого программатором ПР-8, со скоростью линейной развертки потенциала в пределах $5-200 \text{ мВ с}^{-1}$. Электрохимическая ячейка для вольтамперометрических измерений представляла собой цилиндрический стеклянный сосуд с рубашкой для термостатирования, сверху плотно закрывающийся тefлоновой пробкой, в которой закреплялись газоотводная трубка, вспомогательный платиновый электрод, отделяющийся от рабочего раствора стеклянным фильтром, солевой мостик с капилляром Луггина, соединяющий рабочий раствор с насыщенным раствором KCl , в который помещался электрод сравнения $\text{Ag} / \text{AgCl}_{(\text{sat})}$, трубка для подачи аргона с целью деаэрации раствора и термометр. На тыльной стороне электрода помещались две трубки – для подачи кислорода и его отвода с водяным манометром для установления нужного давления газа. В трубку для подачи газа помещалась токоподводящая медная проволока, припаянная к никелевой сетке, на другую сторону которой накладывался газдиффузионный электрод диаметром 20 мм и рабочей площадью 0.3 см^2 . Объем рабочего раствора составлял 150 мл. Перед вольтамперометрическими измерениями свежеприготовленные растворы в течение 30 мин деаэрировались аргоном.

Растворы для вольтамперометрических исследований готовились на бидистиллированной воде. Гидроксид натрия, сульфат натрия и серная кислота использовались марки

"ХС". Концентрация пероксида водорода определялась методом титрования стандартным раствором перманганата калия. Величина pH раствора замерялась прибором pH -673М.

Катодная волна на вольтамперограмме фонового раствора $0.5 \text{ моль/дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ с pH 1 в атмосфере аргона наблюдалась со значения потенциала -0.9 В (рисунок 1, кривая 1). С дальнейшим увеличением катодного потенциала на электроде начиналось (визуально) выделение газовых пузырьков (H_2). При подаче кислорода катодная волна начиналась с менее отрицательного значения потенциала (-0.5 В) (кривые 2-4). Вольтамперограммы первого и повторных циклов отличались друг от друга заметным увеличением скорости катодной реакции. Во всех циклах между прямым и обратным ходом кривых ($i - E$) наблюдался гистерезис.

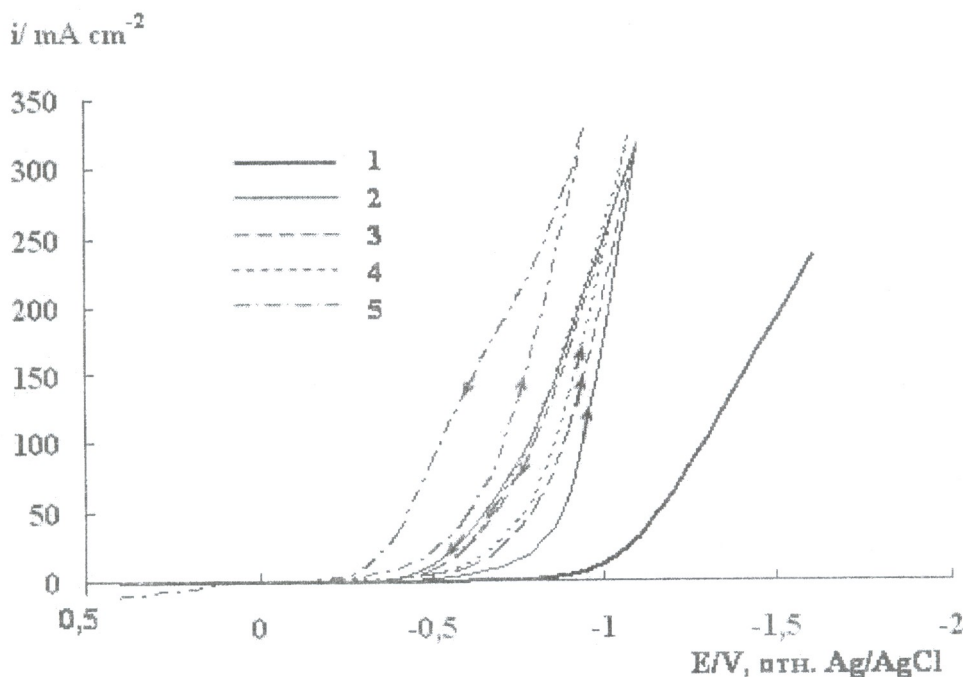


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на газдиффузионном электроде в $0.5 \text{ моль/дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ при pH 1 (25°C), скорость сканирования 50 мВ с^{-1} : 1 – кривая, снятая при подаче Ar в ГДЭ (фоновая кривая); 2-5 – кривые с подачей кислорода: 2 – 1-й цикл ЦВ; 3 – 2-ой цикл ЦВ; 4 – 3-ий цикл ЦВ; 5 – ЦВ, снятая после 30-минутной предварительной поляризации при потенциале -0.8 В

На рисунке 2 (кривые 1, 1', 1'') приведены вольтамперограммы в тех же фоновых растворах при значениях pH 3; 5 и 11, соответственно, с подачей аргона в ГДЭ. Возрастание катодного тока начиналось с потенциала -1.4 В , который соответствовал процессу выделения водорода. При подаче кислорода в ГДЭ вольтамперограмма кривой второго цикла (кривая 3) отличалась от кривой первого цикла (кривая 2) увеличенной катодной плотностью тока. На кривых 2 и 3 рисунка 2, в интервале потенциалов ($-0.5 \text{ В} \div -0.7 \text{ В}$) наблюдалось плато плотности тока, высота которого росла с увеличением длительности поляризации (кривые 4-5). После 5-, 10- и 15-минутной катодной поляризации при контролируемом потенциале -1.0 В на циклических вольтамперометрических кривых (кривые 4, 5 и 6, соответственно), начиная с -0.1 В , наблюдались анодные волны. После 30 мин поляризации (рисунок 3) плато на катодной вольтамперограмме не имело ярко выраженной формы. Формы циклических вольтамперограмм в диапазоне $5-200 \text{ мВ с}^{-1}$ практически не зависят от скорости сканирования потенциала. Перемешивание

раствора уменьшает катодный ток на 5-8%, при этом ток анодной волны значительно падает (рисунок 3, кривые 1 и 2).

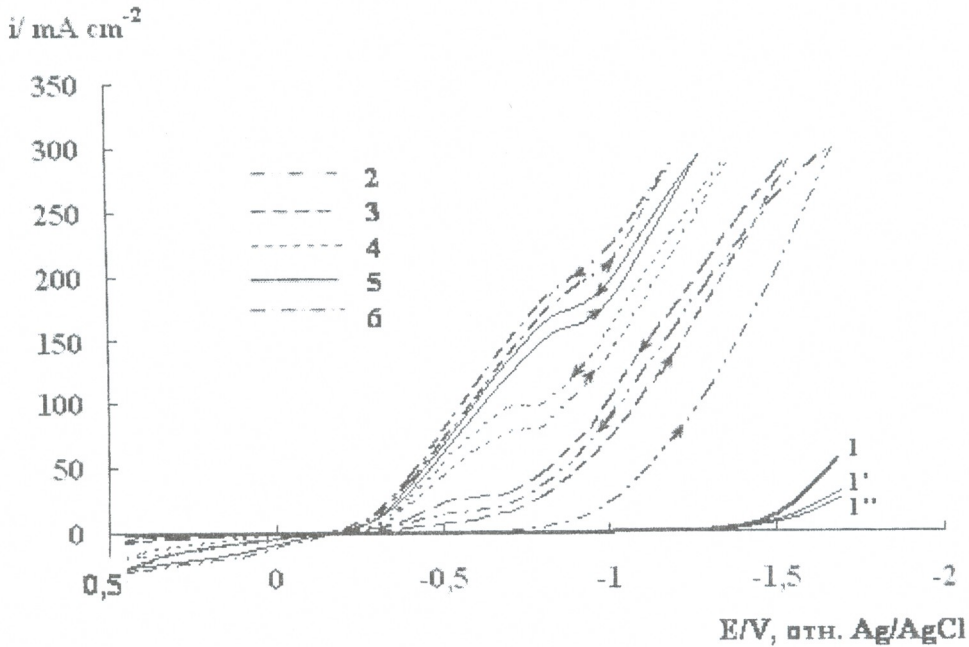


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на газдиффузионном электроде в 0.5 моль/дм⁻³ Na₂SO₄ при pH 3 (25⁰C), скорость сканирования 50 мВ с⁻¹: 1, 1', 1'' – фоновые кривые с подачей Ag в ГДЭ при pH 3, 5 и 11, соответственно; 2-6 – кривые с подачей O₂ при pH 3: 2 – 1-й цикл ЦВ; 3 – 2-ой цикл ЦВ; 4-6 – ЦВ, снятая после 5, 10 и 15-минутной предварительной поляризации, соответственно, при потенциале -1.0 В

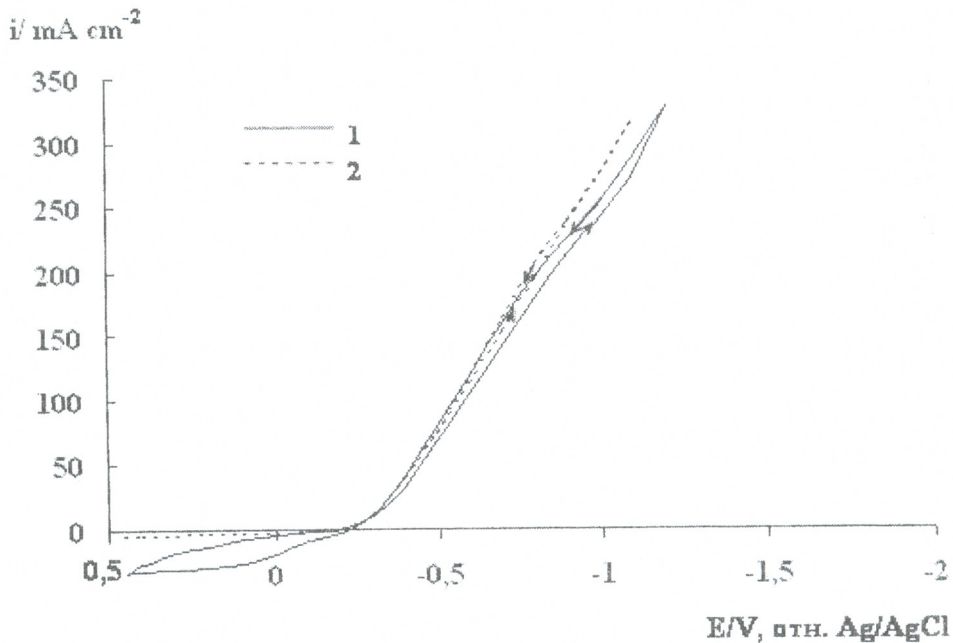


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы на газдиффузионном электроде в 0.5 моль/дм⁻³ Na₂SO₄ при pH 3 (25⁰C) после 30-минутной предварительной поляризации при катодном потенциале -1.0 В, скорость сканирования 50 мВ с⁻¹:

1 – без перемешивания раствора; 2 – с перемешиванием раствора

В концентрированных щелочных растворах (1-2 моль·дм⁻³ NaOH) также, как в кислых и слабощелочных растворах, (*i* - E) кривая I цикла и кривые последующих II и III циклов существенно отличались (рисунок 4). С длительностью поляризации наблюдалось более сильное повышение катодной плотности тока, что указывает на высокую скорость восстановления кислорода в растворах данной концентрации щелочи.

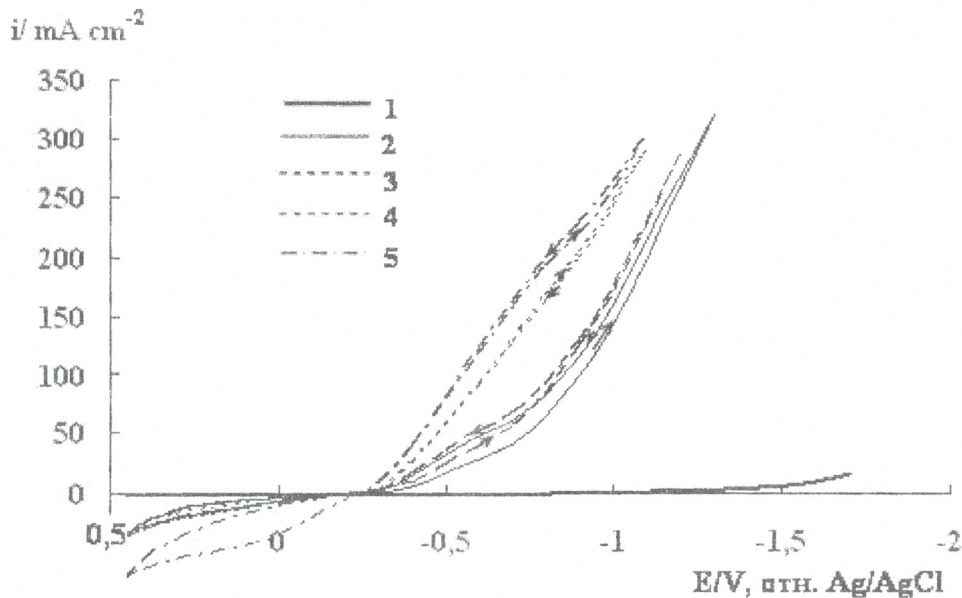
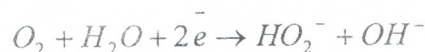


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы на газифузионном электроде в 2 моль·дм⁻³ NaOH при 25⁰С, скорость сканирования 50 мВ с⁻¹: 1 – с подачей Ag в ГДЭ (фоновая кривая); 2-5 – с подачей O₂: 2 – 1-й цикл ЦВ; 3 – 2-ой цикл ЦВ; 4 – кривая, снятая после 10-минутной катодной поляризации при -1.0 В с перемешиванием раствора; 5 – кривая, снятая без перемешивания раствора

Из литературы [11,12] известно, что особенно сильно на кинетику восстановления O₂ влияют химическая структура поверхности углеродистых материалов и промежуточные кислородсодержащие частицы, которые образуются в процессе электровосстановления, прочно адсорбируясь на поверхности электрода или скапливаясь в его микропорах. Ими же электровосстановление O₂ до пероксида водорода на углеродистом материале в кислых средах представлено стадийно с образованием промежуточных гидропероксил- и оксорадикалов со следующей суммарной реакцией:



Из уравнения следует, что электровосстановление кислорода протекает с потреблением протонов, поэтому в порах ГДЭ создается их дефицит. В таком случае, образование H₂O₂ должно происходить по реакции, во время которой в виде побочного продукта получают OH⁻ ионы:



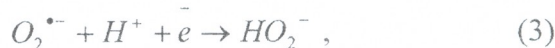
Подтверждением этому служит отмеченный авторами [14] факт окраски индикаторной бумаги в характерный для щелочной среды синий цвет при контакте с ГДЭ,

изъятым из электролитической ячейки после катодной поляризации в растворе с pH 3. Сравнение форм циклических вольтамперограмм, снятых в 2 моль/дм³ NaOH, с кривыми после 30-минутной катодной поляризации ГДЭ в растворе с pH 3 также указывает на изменение механизма реакции в процессе восстановления кислорода. В частности, на кривых обратного хода в тех же областях потенциалов наблюдаются аналогичные катодные и анодные кривые (рисунок 3, кривая 1 и рисунок 4, кривая 5). Значения потенциалов катодных полувольтных кривых 3-5 рисунка 2 близки к термодинамическому стандартному потенциалу реакции $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$, равному -0.56 В [13]. Можно предположить, что катодная волна при восстановлении O_2 связана с образованием адсорбированной промежуточной частицы $O_2^{\bullet-}_{(ads)}$: $O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}_{(ads)}$. что можно подтвердить следующими фактами:

- Перемешивание раствора (pH 3) уменьшает токи катодной и анодной волн, что, по всей вероятности, вызвано уменьшением количества $O_2^{\bullet-}_{(ads)}$ на электроде за счет увеличения скорости реакции протонирования:



или за счет протонирования с одновременным присоединением второго электрона:



после чего происходит образование пероксида водорода по реакции:



- Из уравнений (1-4) следует, что в порах ГДЭ создается дефицит протонов, поэтому, по всей вероятности, в протонировании частиц $O_2^{\bullet-}_{(ads)}$ и присоединении второго электрона участвует вода: $O_2^{\bullet-} + H_2O + e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$, в результате чего в порах и на поверхности ГДЭ образуется щелочная среда.
- В концентрированных щелочных растворах катодные и анодные волны намного выше волн, полученных в кислых растворах, что можно объяснить большей стабильностью $O_2^{\bullet-}_{(ads)}$ частиц в щелочных растворах [14].

Работа проводилась при поддержке международного гранта, предоставленного Корейским институтом промышленных технологий и планирования и Чунбукским национальным университетом (01.06.2006-01.06.2008).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kalu E.E., Oloman C. J. Appl., Electrochem., 20, 932 (1990).
2. Brillas E., Mur E., Casado J. J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, p. 49.
3. Alcaide F., Brillas E., Cabot P.L., Casado J. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, p. 3444.
4. Harrington T., Pletcher D. J. Electrochem. Soc., 1999, v. 146, p. 2983.
5. Pletcher D. Acta Chem. Scand., 1999, v. 53, p. 745.
6. Brillas E., Colpe J. C., Casado J. Water Res., 2000? v. 34, p. 2253.
7. Agladze G.R., Tsursumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J. Appl. Electrochem., 2007, v. 37, p. 385.
8. Agladze G.R., Tsursumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J. Appl. Electrochem., 2007, v. 37, p. 985.
9. Alcaide F., Brillas E., Cabot P.L. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149 (2), p. 64.

10. Agladze G.R., Tsurtsunia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J. Appl. Electrochem., 2007, v. 37, p. 375.
11. Kinoshita K. Electrochemical Oxygen Technology. NY: J. Willey & Sons, 1992, p. 19-66.
12. Rondin J. P., Yeager E. J. Electroanal. Chem., 1975, v. 58(2), p. 313.
13. Latimer W.M. Oxidation Potentials (Russian Edition). Moscow: Inostrannaya Literatura, 1954, p. 400.
14. Sawyer D.T., Gibian M.Y. Tetrahedron, 1979, v. 35, No 12, p. 1471.

ჟანგბადის აღდგენის ვოლტამპერომეტრია გაზდიფუზიურ ელექტროდზე

გიორგი აგლაძე*, გიგლა წურწუმია*, ვალენტინა კვესელავა**, პაატა ნიკოლეიშვილი*, ნიკოლოზ კოჩიაშვილი*, სოო-გილ პარკი***, კიუნგ-სეოკ კანგი****, ტაე-ილ კიმი*****

*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

***ჩუნგბუკის ნაციონალური უნივერსიტეტი, სამხრეთ კორეა

****Siontech Co. Ltd, სამხრეთ კორეა

რეზიუმე

ციკლური ვოლტამპერომეტრიის მეთოდით შესწავლილია ჟანგბადის აღდგენა გაზდიფუზიურ ელექტროდზე 0.5 მოლი დმ⁻³ Na₂SO₄-ის ფონურ ხსნარში pH 1-11 და 2 მოლი დმ⁻³ NaOH-ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჟანგბადის აღდგენის დროს მჟავა და სუსტ ტუტე ხსნარებში კათოდის ფორებში და მასთან მიმდებარე ფენაში ხდება ხსნარის გატუტიანება. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ გატუტიანება განპირობებულია O₂-ის O₂^{•-}-მდე ერთელექტრონიანი აღდგენით, რომელიც მონაწილეობს პროტონირების და მეორე ელექტრონის მიერთების ერთდროულ პროცესებში წყალბადის პეროქსიდისა და OH⁻ იონების წარმოქმნით.

VOLTAMMETRY OF OXYGEN REDUCTION ON GAS-DIFFUSION ELECTRODE

Giorgi Agladze*, Gigla Tsurtsunia*, Valentina Kveselava**, Paata Nikoleishvili*, Nikoloz Kochiashvili*, Soo-Gil Park***, Kiung-Seok Kang****, Tae-Il Kim*****

*Georgian Technical University

**R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

***Chungbuk National University, South Korea

****Siontech Co. Ltd, South Korea

SUMMARY

An oxygen reduction has been studied by method of cyclic voltammetry on gas-diffusion electrode in background solution of 0.5 mole·dm⁻³ Na₂SO₄ at pH 1-11 and in the presence of 2 mole·dm⁻³ NaOH. It was established that at oxygen reduction in acid and weak alkaline solutions in cathode pores and in adjacent layer, an alkalization of the solution is observed. This phenomena can be explained by single-electron reduction of O₂ to O₂^{•-}, which participates in simultaneous process of protonation and electron attachment by formation of hydrogen peroxide and OH⁻ ions.



ქართული ჯიშის ყურძნის წიპწიდან ზეთის ექსტრაქცია სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდით

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

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

საქართველოში, ღვინის მწარმოებელ ქვეყანაში, სადაც ვენახების საერთო ფართობი 37419 ჰა-ია, ყურძნის ნარჩენის უტილიზაცია მნიშვნელოვანი პრობლემაა. ღვინის წარმოების ნარჩენი კანის, ღეროსა და წიპწის სახით შეადგენს წარმოების 20%-ზე მეტს. ეფექტური დამუშავების გარეშე ნარჩენმა შეიძლება გამოიწვიოს გარემოსთან დაკავშირებული ცვლილებები: ნიადაგის გამოფიტვა გამოტუტვის გამო და გრუნტის წყლების დაბინძურება მყრალი სუნით, აგრეთვე მაღალი მგრძობელობა ინფექციებისადმი, რადგან იზიდავს ფრინველებსა და მწერებს.

ყურძნის წიპწიდან შესაძლებელია სარგებლის მიღება. ყურძნის ნარჩენიდან გამოყოფილი ძვირფასი პროდუქტია ყურძნის წიპწის ზეთი. ყურძნის წიპწის ზეთი არის ღვინის წარმოების ჭარბი მეორადი პროდუქტი – მცენარეული ზეთი. მას აქვს მაღალი საკვები ღირებულება – მდიდარია E ვიტამინით, მონო და პოლიუჯერი ცხიმოვანი მჟავებით, რომელთაგანაც 70% მოდის მნიშვნელოვან ცხიმოვან მჟავაზე – ლინოლენის მჟავაზე. ყურძნის წიპწის ზეთი ძირითადად გამოიყენება საჭმელის დასამზადებლად, სალათებში, მარინადებში, სანელებელ ზეთებში, გამოსაცხობად; კოსმეტიკაში: დამწვრობის საწინააღმდეგო ლოსიონებში, მასაჟის ზეთებში, თმის მოსავლელ საშუალებებში, ხელის კრემებში, ტუჩის საცხში. ყველა პროდუქტში ყურძნის წიპწის ზეთი წარმოადგენს უპირატეს კოსმეტიკურ ინგრედიენტს დაზიანებული და დაჭიმული ქსოვილების რეგენერაციის თვისებით, კანის დატენიანების უკეთეს კონტროლთან ერთად. მას შეუძლია კანის დახმარება ეპითელიუმისა და ნერვული უჯრედების ნორმალური სტრუქტურის შენარჩუნებაში (გაუმჯობესებაში) უჯრედის მემბრანაზე ზემოქმედების გზით.

ყურძნის წიპწის ზეთს აქვს შედარებით მაღალი წვის ტემპერატურა, დაახლოებით 216°C, ამიტომ შესაძლებელია მისი უსაფრთხოდ გამოყენება მაღალ ტემპერატურაზე პროდუქტების მრავალჯერადად შესაწვავად. მისი მეტაბოლური ენერჯის სიმკვრივე 120 კკალორიაა 1 სუფრის კოვზზე (34კვ/მლ) და რადგან შესაწვავად საჭიროა ნაკლები ზეთი, მისი ხმარება დაშვებულია დაბალცხიმოვან დიეტებში.

ყურძნის წიპწის ზეთი ცნობილია როგორც ანტიოქსიდანტების უხვი შემცველობით, ასევე ქოლესტერინის დაბალი დონით. 1993 წელს ამერიკულ კოლეჯში კარდიოლოგთა სამეცნიერო სესიაზე ნაფ-მა და კოლეგებმა წარმოადგინეს გამოკვლევა, რომლის მიხედვითაც 56 ქალსა და მამაკაცში, რომლებიც ყოველდღიურად მოიხმარდნენ 43 გ ყურძნის წიპწის ზეთს, მაღალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების (მსლ) დონე გაიზარდა 13 %-ით და დსლ-ის დონე შემცირდა 7 %-ით. მთლიანად, ქოლესტერინი/მსლ შეფარდება შემცირდა 15,6 %-ით და დსლ/მსლ შეფარდება შემცირდა 15,3 %-ით, რაც შესაძლებელია მნიშვნელოვანი იყოს გულის შეტვის რისკის შემცირების თვალსაზრისით.

საქართველოში ყურძნის წიპწიდან ექსტრაქტების მისაღებად გამოყენებულია მხოლოდ ტრადიციული გამხსნელები. “სამტრესტი”-ს მონაცემებით ყურძნის ნარჩენის გადამუშავება საქართველოში არ ხდება. მხოლოდ მის ნაწილს იყენებენ ეთილის სპირტის სახეობად და ცხოველების საკვების დასამზადებლად. ზეთის მისაღებად 1968-1970 წლებში უთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში ბენზინის ფრაქციის გამოყენებით მიღებული და შესწავლილი იქნა “რქაწითელი”-ს, “ციცქა”-ს და “ცოლიკაური”-ს ყურძნის წიპწიდან ზეთის მიღება. ეს

საქართველოს მცენიერებათა პროფესიული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია

ზეთი გამოიყენებოდა პარფიუმერულ-კოსმეტიკურ ფაბრიკა “ივერია”-ში ფეხის კრემის “უნისი“-ს წარმოებაში.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყენებით ყურძნის წიპწიდან ზეთის გამოყოფა და პროცესის ოპტიმალური პირობების დადგენა. ამ მეთოდით მიღებული პროდუქტი ეკოლოგიურად სუფთაა და კვალის სახითაც კი არ შეიცავს ორგანულ გამხსნელს.

საღვინე ყურძნის ჯიში და წარმომავლობა გავლენას ახდენს ყურძნის წიპწაში ზეთის შემცველობასა და შემადგენლობაზე.

შერჩეულ იქნა საქართველოში ყველაზე მეტად გავრცელებული საღვინე ყურძნის ჯიშები – “რქაწითელი” და “საფერავი”.

შესწავლილ იქნა ყურძნის ზეთის გამოსავლის დამოკიდებულება ექსტრაქციის წნევაზე, ტემპერატურასა და დროზე. ექსპერიმენტი ჩატარდა 100, 150, და 200 ატმ წნევის პირობებში. წნევის 100-დან 150 ატმ- მდე გაზრდა იწვევს გამოსავლის მკვეთრ ზრდას. 150-დან 200 ატმ-დე გამოსავალი მცირედ იზრდება. ამიტომ ოპტიმალურ წნევად შერჩეულ იქნა 150 ატმ წნევა, ოპტიმალურ ტემპერატურად 40°C, ოპტიმალურ დროდ კი 3 სთ-იანი ექსტრაქცია. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ მეთოდმა საშუალება მოგვცა მიგველო ზეთი 90%-ზე მეტი გამოსავლით.

სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდით მიღებული ზეთი არ საჭიროებს რაფინირებას.

სუპერკრიტიკული ნახშირბადის დიოქსიდით ექსტრაქციის მეთოდს ტრადიციული ორგანული გამხსნელით, ექსტრაქციის მეთოდთან შედარებით აქვს შემდეგი უპირატესობა:

ტექნოლოგიურად უფრო მარტივია; მეთოდი ითვალისწინებს ერთსტადიან პროცესს, მაშინ როცა კლასიკური ექსტრაქციის მეთოდი მოითხოვს დამატებით ორ ენერგოტევად პროცესს – დისტილაციას და რაფინირებას.

ექსპერიმენტული ნაწილი

“რქაწითელისა” და “საფერავის” ყურძნის დაწურვის შემდეგ ნარჩენი ირეცხება ცხელი წყლით შაქრების მოსაცილებლად. შემდეგ ხდება მისი გაშრობა ღუმელში და დაქუცმაცება ელექტროსაფქვაკაში. 100-100 გ რქაწითელისა და საფერავის დაფქვილი წიპწა თავსდება ექსტრაქტორში. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ექსპერიმენტის პირობები და შედეგები

წიპწა	წნევა, ატმ	ტემპერატურა, °C	გამოსავალი, გ
რქაწითელი	150	40	16
		60	9
		70	5
საფერავი	150	40	15
		60	8
		70	5

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Khorassani M., Taylor L. Sequential Fractionation of Grape Seeds into Oils, Polyphenols and procyanidins via a Single System Employing CO₂-Based Fluids. J. Agric. Food Chem., 2004, v. 52, p. 2440-2444.

2. A. Molero Gomez, C. Pereyra Loez, E. Martinez de la Ossa. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. *The chemical Engineering Journal* 61 (1996) 227-231.
3. Saito M., Hosoyama H., Ariga G. Antiulcer Activity of Grape Seed Extract and procyanidins. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, v. 46, p. 1460-1464.
4. Gao Y., Simandi B. Study on The Extraction of Food Natural Colours Using Supercritical Carbon Dioxide, *China Food Additives*, N2, 13-17 (1995).

EXTRACTION OF GRAPE SEED OIL FROM GEORGIAN SORTS OF GRAPE SEEDS BY USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Mariam Chkaidze, Miranda Khachidze, Irma Jinikashvili, Giorgi Kvartskava, Mzia Tsitsagi

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Utilization of grape marc, the waste from wine production, is a significant problem for wineries. It is known from the experience of winemaking countries, that the utilization of grape seeds gives even more benefit than winemaking itself. In this work, the extraction of grape seed oil from "Saperavi" and "Rkatsiteli" grape seeds by means of supercritical carbon dioxide as solvent is described. The operating conditions to determine the maximum extraction yield were studied, it is considered that SFE is competitive with conventional liquid extraction because the solvent distillation and oil refining stages can be omitted.

ЭКСТРАКЦИЯ МАСЕЛ СУПЕРКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА ИЗ ВЫЖИМОК СЕМЯН ГРУЗИНСКИХ СОРТОВ ВИНОГРАДА

М.Ш.Чхаидзе, М.М.Хачиде, М.В.Джиникашвили, Г.Р.Кварцхава, М.В.Цицаги

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

РЕЗЮМЕ

На сегодняшний день для виноделов существенной проблемой является утилизация остатков винного производства – выжимок винограда. Из опыта развитых винодельческих стран известно, что утилизация виноградных косточек даёт больше прибыли, чем само виноделие. В данной работе описана экстракция виноградного масла из виноградных косточек «Саперави» и «Ркацители» с использованием суперкритического диоксида углерода в качестве растворителя. Установлены оптимальные условия для достижения максимального выхода экстракта. Отмечено, что экстракция суперкритическими флюидами конкурентноспособна с экстракцией традиционными растворителями, так как не требует дальнейшей обработки – дистилляции и рафинирования.

ზოგიერთი დიბენზოპენტალან-გლიკოზიდის სინთეზი

რამაზ გაზოკიძე, ნელი სიღამონიძე, თამარ სამსონია*, ნატო ბოგვერაძე, მზია რამიშვილი*

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

პროფესორმა რამაზ ლალიძემ დაამუშავა ჩანაცვლებული დიბენზოპენტალანების ("ლალიძის ნახშირწყლები") მიღების ეფექტური ზოგადი მეთოდი. ნაჩვენებია მათი გამოყენების შესაძლებლობა ამინოჰაფთა დამცველ რეაგენტებად პეპტიდურ სინთეზებში მათი ჩართვის მიზნით. ამ ნაერთთა ბაზაზე მიღებულია მთელი რიგი ბიოლოგიურად აქტიური ახალი ნაერთები, რომელთაც ახასიათებთ მკვეთრად გამოხატული ჰიპოტენსიური, ანტიბაქტერიული და სხვა აქტივობა. განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს მათ ბაზაზე ავთვისებიან სიმსივნეთა საწინააღმდეგო ახალი პრეპარატების შექმნის პერსპექტივა. წინასწარი გამოცდების შედეგად დადგენილია, რომ ზოგიერთი მათგანი, ცნობილ პრეპარატებთან შედარებით, მოქმედების სრულიად განსხვავებული მექანიზმებით გამოირჩევა და მათი ღრმა შესწავლა სპეციალისტთა დიდ ინტერესს იწვევს [1].

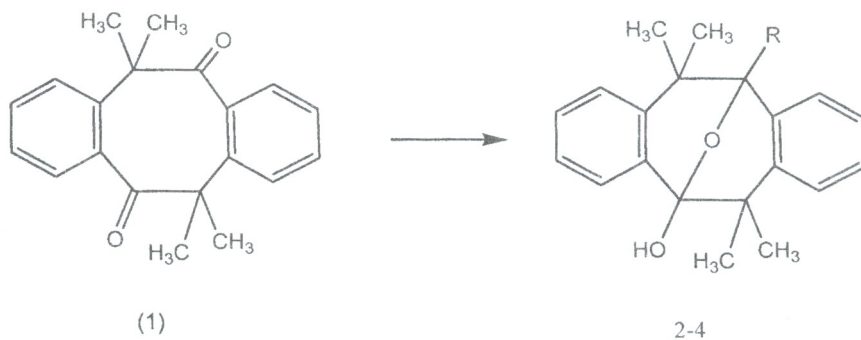
ავთვისებიან სიმსივნეთა მკურნალობის ქიმიურ საშუალებათა შექმნის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს ქიმიკოსთა, ბიოლოგთა და მედიკოსთა კომპლექსური კვლევები, ახალ პრეპარატთა სტრუქტურასა და ბიოლოგიურ აქტივობას შორის კორელაციის დადგენა. დღეისათვის ცნობილი პრეპარატების უმეტესობა არ გამოირჩევა სიმსივნის საწინააღმდეგო მოქმედების მაღალი შერჩევითობით და ახასიათებს მეტ-ნაკლებად გამოხატული გვერდითი მოვლენები.

ამ მონაცემებიდან გამომდინარე ახალ პრეპარატთა ძიება უნდა ითვალისწინებდეს შემდეგი საკითხების გადაჭრას: 1) არსებულ პრეპარატებთან შედარებით მოქმედების განსხვავებული სპექტრის მქონე ნივთიერებების მიღება; 2) არსებულ პრეპარატთა მოდიფიკაცია სიმსივნის საწინააღმდეგო თვისებების გასაძლიერებლად და გვერდითი უარყოფითი მოვლენების შესამცირებლად.

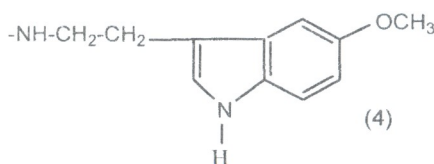
პროფესორ აკაკი გაზოკიძის მიერ მოწოდებულ სამკურნალო საშუალებათა გლიკოზილირების პრინციპი, რომელიც დაფუძნებულია უჯრედულ მემბრანებში ნახშირწყლოვანი ფრაგმენტების აქტიურ ტრანსპორტზე, წარმოადგენს მიზანმიმართული მოქმედების ეფექტური სამკურნალო პრეპარატების შექმნის პრობლემისადმი ახალ მიდგომას [2].

აღნიშნული მოსაზრებებიდან გამომდინარე, ჩვენ მიერ სინთეზირებული იქნა პეტეროციკლების შემცველი გლიკოზიდები.

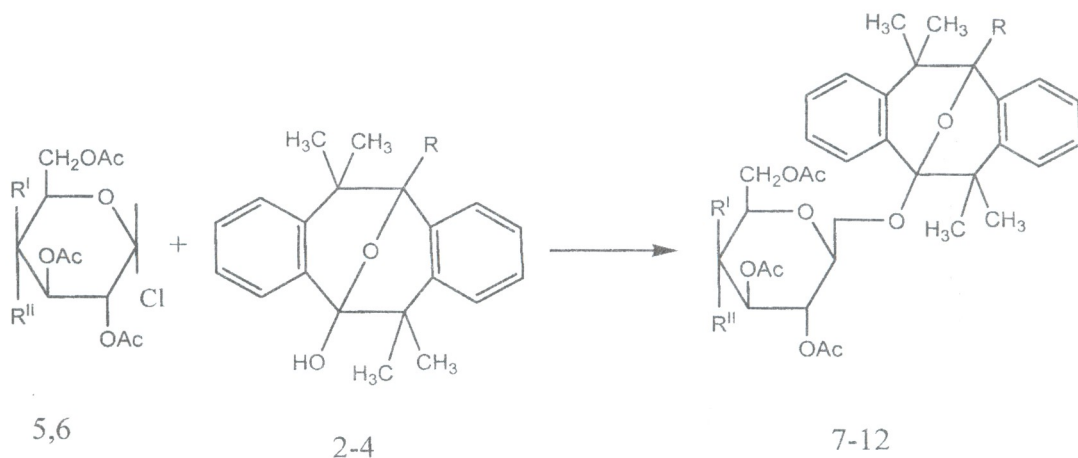
საწყისი პეტეროციკლები სინთეზირებულ იქნა ციკლური დიკეტონის – 1,2,5,6-დიბენზო-3-3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8-ის გამოყენებით (1). როგორც ცნობილია, ციკლური დიკეტონი ადვილად შედის ტრანსანულარული ურთიერთქმედების რეაქციებში ზოგიერთ სტერიულად დაუბრკოლებელ პირველად ამინებთან ოქსა-პეტეროციკლური ნაერთების წარმოქმნით, რომელთა ზოგადი დასახელებაა 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო(3,3,1)ნონან-1-N-ალკილ-5-ოლი [3]. აქედან გამომდინარე, (1)-ის ურთიერთქმედებით ამიაკთან, გლიცინგლიცინის მეთილის ეთერთან და 5-მეთოქსიტრიბტამინთან, მიიღება 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო(3,3,1)ნონან-1-ილ-ამინო-5-ოლი (2), 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო(3,3,1)ნონან-1-N-აცეტილგლიცინის მეთილის ეთერი 5-ოლი (3) და 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო(3,3,1)ნონან-1-N-5-მეთოქსიტრიბტამინ-5-ოლი (4).



R = -NH₂ (2); -NH-CH₂CO-NH-CH₂-COOCH₃ (3);



α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილგლუკოზისა (5) და α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-გალაქტოზის (6) კონდენსაციით აღნიშნულ ადუქტებთან (2-4) ახლადამზადებული ვერცხლის კარბონატის თანაობისას ეთერხსნარში (კენიგს-კნორის მეთოდი) სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ჰეტეროციკლების შემცველი β-გლუკოზიდები (7-9) და β-გალაქტოზიდები (10-12).

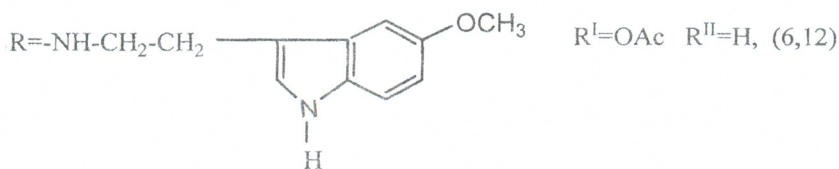


R = NH₂, R^I = H, R^{II} = OAc (5,7)

R = -NH-CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂COOCH₃, R^I = H, R^{II} = OAc (5,8)

R = -NH-CH₂-CH₂- R^I = H, R^{II} = OAc (5,9)

(5,9)



სინთეზირებულ ნაერთთა შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრული მეთოდით, იწ, ბმრ ¹³C და ბმრ ¹H სპექტროსკოპიით.

ცხრილი 1. სინთეზირებულ ნაერთთა მახასიათებლები

მიღებული პროდუქტის №	T გლდ. °C	R* _f	[α] _D ^t CHCl ₃	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნი / გამოთვლი, %			გამოსავლიანობა	
				C	H	N	გ	%
7	115-116	0,72	+52,6 ⁰ (c 0,5 t=18 ⁰)	<u>63,21</u> 63,85	<u>6,34</u> 6,4	<u>2,05</u> 2,2	0,64	58
8	179-180	0,83	+27,2 ⁰ (c 0,32 t=17 ⁰)	<u>60,33</u> 60,92	<u>6,62</u> 6,25	<u>3,33</u> 3,64	0,8	70
9	159-160	0,57	+37,4 ⁰ (c 0,47 t=17 ⁰)	<u>66,38</u> 66,5	<u>6,11</u> 6,4	<u>3,14</u> 3,44	0,31	47
10	128-129,5	0,41	+63,4 ⁰ (c 0,42 t=19 ⁰)	<u>63,51</u> 63,85	<u>6,34</u> 6,4	<u>2,35</u> 2,2	0,54	51,3
11	151-152	0,54	+34,2 ⁰ (c 0,5 t=19 ⁰)	<u>60,59</u> 60,92	<u>6,83</u> 6,25	<u>3,58</u> 3,64	0,40	55,7
12	149-150,5	0,37	+40 ⁰ (c 0,37 t=19 ⁰)	<u>66,01</u> 66,5	<u>6,98</u> 6,4	<u>3,83</u> 3,44	0,39	44,5

ოწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის შემდეგი ზოლები: 1370-1380 სმ⁻¹ (დამახასიათებელია გემ-დიმეტილის ჯგუფებისათვის), ამავე დროს შეინიშნება შთანთქმის პიკები უბნებში 1040-1020 სმ⁻¹, რაც დამახასიათებელია (C-O-C) ეთერული ბმებისათვის, ასევე 1720 სმ⁻¹, 1715 სმ⁻¹ (C=O), 3479 სმ⁻¹ (NH₂). სპექტრში არ შეიმჩნევა შთანთქმა 3200-3300 სმ⁻¹ უბანში, რაც დამახასიათებელია (OH) ჯგუფისათვის.

ბმრ ¹H სპექტრში აღინიშნება სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 7,0-7,5 ვ.მ.მ. (დამახასიათებელია არომატული ბირთვის პროტონებისათვის), 1,43 და 1,45 ვ.მ.მ. – გემოდიმეტილის ჯგუფის 12 პროტონის (4CH₃), ხოლო 3,60 ვ.მ.მ. დამახასიათებელია მეთილის ჯგუფის პროტონებისათვის (3H₁COO CH₃).

ბმრ ¹³C სპექტრში აღინიშნება ნახშირბადის ატომების შემდეგი სიგნალები: 113,8-124,3 ვ.მ.მ. (ერთი ბენზოლის ბირთვის), 119,05-129,6 ვ.მ.მ. (მეორე ბენზოლის ბირთვის), 24,34 და 24,13 ვ.მ.მ. (გემ-დიმეტილის ჯგუფის 2C(CH₃)₂) და 46,52 ვ.მ.მ. და 44,74 ვ.მ.მ. 2C(CH₃)₂.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ოპტიკური ბრუნვის სიდიდეები გაზომილია უნივერსალურ საქარიმეტრზე CU-3-ზე 0V-სპექტრები მიღებულია UR-20 (გღრ) სპექტრომეტრზე კალიუმის ბრომიდში. ბმრ ^{13}C სპექტრები გადაღებულია "BRUKER AC-300" მარკის ხელსაწყოზე, ხოლო ბმრ ^1H სპექტრები "BRUKER AC-360" მარკის ხელსაწყოზე. თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას ვატარებდით L 5/40 მკმ (ჩეხური) ფირფიტებზე და Silufol UV-254-ზე. სვეტის ქრომატოგრაფიას ვატარებდით სილიკაგელზე L40/100 მკმ.

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დი-ბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-ამინი (7). 0,7 გ (0,002 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზისა და 0,77გ (0,0025 მოლი) ნაერთი (2)-ის ხსნარს მშრალ ეთერში ოთახის ტემპერატურაზე ვუმატებდით ახლადდამზადებულ ვერცხლის კარბონატს (0,09 გ). ვურევდით 15-18 საათის განმავლობაში. გაფილტვრისა და აორთქლების შემდეგ წარმოქმნილ სიროფს ვხსნიდით ქლოროფორმში, ვამუშავებდით გააქტივებული ნახშირით, ვფილტრავდით და კვლავ ვაორთქლებდით. წარმოქმნილი ნალექის გადაკრისტალების შემდეგ (პექსანიდან) მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები [7]. გამოსავლიანობა 0,64 გ (58%). $T_{\text{ლ}} 115-116^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} +52,6^{\circ}$ (c 0,5, CHCl_3). $R_f 0,72$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 19:1). ნაპოვნია, %: C 63,21; H 6,34; N 2,05. $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{O}_{11}\text{N}$. გამოთვლილია, %: C 63,85; H 6,4; N 2,2.

0V სპექტრი ($\nu \text{ სმ}^{-1}$): 3479 (NH_2 ვალენტ.); 1689 (NH_2 დეფორმ.); 1370-1380 (გემ-დი-მეთილის ჯგუფები); 1720 (C=O); 586-624 (C-H არომ.); 1040-1120 (C-O-O); 2923-2854 (CH_3). ბმრ ^1H (δ, ვ.მ.ვ.), CDCl_3 . 7,0-7,5 ვ.მ.ვ. (8H, m, არომატული ბირთვის პროტონები); 2,9 (2H, NH_2); 1,43 და 1,45 (გემ-დიმეთილის ჯგუფის პროტონები, s, 12H, (4 CH_3), 4,52 (1H, H-1, d, $I_{1,2} = 8,0$ ჰც); 5,09 (1H, H-2, d.d, $I_{2,1} = 8,0$ ჰც, $I_{2,3} = 10,4$ ჰც); 3,70 (1H, H-3, $I_{3,2} = 10,4$ ჰც, $I_{3,4} = 3,3$ ჰც); 5,18 (1H, H-4, dd, $I_{4,3} = 3,0$ ჰც, $I_{4,5} = 9,5$ ჰც); 3,87 (1H, H-5, d.d.d, $I_{5,4} = 9,5$ ჰც, $I_{5,6} = 5,0$ ჰც, $I_{5,6} = 2,5$ ჰც); 4,11 (1H, H-6¹, d.d, $I_{6,6} = 12$ ჰც, $I_{6,5} = 2,5$ ჰც); 4,22 (1H, H-6², dd, $I_{6,6} = 12$ ჰც, $I_{6,5} = 5,0$ ჰც); 2,10; 2,03; 1,99; 1,95 (12H, 4CO- CH_3 , 4s).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დი-ბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-აცეტილგლიცინის მეთილის ეთერი (8). ანალოგიური გზით 0,7 გ (0,002 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილგლუკოპირანოზის კონდენსაციით 1,09 გ (0,0025 მოლი) ნაერთი (3)-თან ახლადდამზადებულ ვერცხლის კარბონატის (0,09 გ) თანაობისას სინთეზირებულ იქნა (8) ნივთიერება გამოსავლიანობით 0,84 გ (70%). $T_{\text{ლ}} 179-180^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} +27,2^{\circ}$ (c 0,32, CHCl_3), $R_f 0,83$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:2). ნაპოვნია, %: C 60,33; H 6,62; N 3,33. $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{O}_{14}\text{N}_2$. გამოთვლილია, %: C 60,92; H 6,25; N 3,64.

ბმრ ^1H (δ, ვ.მ.ვ.) CDCl_3 : 7,0-7,5 (8H, m, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,68 (3H, s, COO CH_3); 3,20 (1H, s, NH); 8,10 (1H, t, -CO- NH); 1,75-2,07 (12H, 4s, 4CO- CH_3); 3,5-2,5 (4H, 2 H_2); 1,43 და 1,45 (გემ-დიმეთილის ჯგუფები, s, 4 CH_3); 4,43 (1H, H-1, d, $I_{1,2} = 8,0$ ჰც); 5,05 (1H, H-2, dd, $I_{2,1} = 8,0$ ჰც, $I_{2,3} = 9,5$ ჰც); 3,75 (1H, H-3, d.d, $I_{3,2} = 9,5$ ჰც, $I_{3,4} = 3,0$ ჰც); 5,20 (1H, H-4, dd, $I_{4,3} = 3,0$ ჰც, $I_{4,5} = 9,5$ ჰც); 3,84 (1H, H-5, ddd, $I_{5,4} = 9,5$ ჰც, $I_{5,6} = 5,0$ ჰც, $I_{5,6} = 2,5$ ჰც); 4,11 (1H, H-6¹, dd, $I_{6,6} = 12$ ჰც, $I_{6,5} = 2,5$ ჰც); 4,22 (1H, H-6², dd, $I_{6,6} = 12$ ჰც, $I_{6,5} = 5,0$ ჰც).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დი-ბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-5-მეთოქსიტრიპტამინი (9). 0,7 გ (0,002 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-გლუკოპირანოზის კონდენსაციით 1,17 გ (0,0025 მოლი)

ნაერთი (4)-თან ანალოგიურ პირობებში სინთეზირებულ იქნა ქრომატოგრაფიულად სუფთა ნივთიერება (9), გამოსავლიანობით 0,31 გ (47,0%). $T_{\text{ღლ}} 159-160^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} +37,4^{\circ}$ (c 0,47, CHCl_3). $R_f 0,57$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:1). ნაპოვნია, %: C 66,38; H 6,11; N 3,14. $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{N}_2$. გამოთვლილია, %: C 66,5; H 6,4; N 3,44.

ბმრ ^1H (δ , ვ.მ.ნ.) CDCl_3 : 10,7 (1H, s, NH ტრიპტამინის), 7,5-6,8 (11H, m, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,0-2,5 (5H, m, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH} + \text{NH}$); 3,63 (3H, s, COO CH_3); 3,20 (1H, s, NH), 8,10 (1H, t, $-\text{CO}-\text{NH}$); 1,75-2,07 (12H, 4s, $4\text{CO}-\text{CH}_3$); 3,5-2,5 (4H, 2H_2); 1,32 და 1,41 (გემ-დიმეტილის ჯგუფის პროტონები); 4,46 (1H, H-1, d, $I_{1,2} = 8,0$ ჰც); 5,09 (1H, H-2, dd, $I_{2,1} = 8,0$ ჰც, $I_{2,3} = 9,5$ ჰც); 3,70 (1H, H-3, dd, $I_{3,2} = 9,5$ ჰც, $I_{3,4} = 3,0$ ჰც); 5,13 (1H, H-4, dd, $I_{4,3} = 3,0$ ჰც, $I_{4,5} = 9,5$ ჰც); 3,84 (1H, H-5, ddd, $I_{5,4} = 9,5$ ჰც, $I_{5,6}^1 = 5,0$ ჰც, $I_{5,6}^2 = 2,5$ ჰც); 4,11 (1H, H-6¹, dd, $I_{6,6}^1 = 12$ ჰც, $I_{6,5}^2 = 2,5$ ჰც); 4,20 (1H, H-6², dd, $I_{6,6}^2 = 12,0$ ჰც, $I_{6,5}^1 = 5,0$ ჰც); 1,96; 1,98; 2,02; 2,08 (12H, 4s, 4COCH_3).

ანალოგიურად იქნა სინთეზირებული α -ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გალაქტოზიდან ჰეტეროციკლების შემცველი β -გალაქტოზიდები.

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეტილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-ამინი (10). კონდენსაცია ჩატარებულ იქნა ანალოგიური მოლური თანაფარდობით, როგორც გლუკოზის წარმოებულის (7) სინთეზის დროს. გამოსავლიანობა 0,54 გ (51,3%). $T_{\text{ღლ}} 128-129,5^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}}^{19} +63,4^{\circ}$ (c 0,42, ქლოროფორმი), $R_f 0,41$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3-2). ნაპოვნია, %: C 63,51; H 6,34; N 2,35. $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{O}_{11}\text{N}$. გამოთვლილია, %: C 63,85; H 6,4; N 2,2.

ბმრ ^{13}C (δ , მ.ნ.) CDCl_3 : 104,4; 80,8; 84,5; 76,9; 72,3; 71,6 (C_{1-6}); 168,5-170,0 ($\text{C}=\text{O}$); 13,9-24,7(4COCH_3); 124,39; 120,5; 133,93; 113,87 ($\text{C}_1^1 - \text{C}_4^1$ ბენზოლის ერთი ბირთვი); 121,37; 129,69; 119,05; 125,73 ($\text{C}_1^{11} - \text{C}_4^{11}$ ბენზოლის მეორე ბირთვი); 46,52 და 44,74 $2\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 24,34 და 34,13 $2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ გემ-დიმეტილის ჯგუფები); 157,9; 138,5; 60,0; 46,5; 153,4; 134,7; 65,5; 44,74 (ციკლოქტანური რგოლის C_{1-8}).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეტილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-აცეტილგლიცინის მეთილის ეთერი (11). კონდენსაცია ჩატარებულ იქნა ანალოგიური მოლური თანაფარდობით, როგორც გლუკოზის წარმოებულის (8) სინთეზის დროს. გამოსავლიანობა 0,40 გ (55,7%). $T_{\text{ღლ}} 151-152^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}}^{19} +34,2^{\circ}$ (c 0,5, CHCl_3). $R_f 0,54$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3 : 2). ნაპოვნია, %: C 60,59; H 6,83; N 3,58. $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{O}_{14}\text{N}_2$. გამოთვლილია, %: C 60,92; H 6,25; N 3,64.

ბმრ ^1H (δ , ვ.მ.ნ.) CDCl_3 : 7,0-7,5 (8H, m, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,60 (3H, s, COO CH_3); 3,20 (1H, s, NH), 2,0-3,0 (4H, 2H_2); 8,18 (1H, t, $\text{CO}-\text{NH}$); 1,43 და 1,45 (გემ-დიმეტილის ჯგუფები, s, 4CH_3); 5,67 (1H, H-1, d, $I_{1,2} = 8,3$ ჰც); 5,31 (1H, H-2, d.d, $I_{2,1} = 8,0$ ჰც, $I_{2,3} = 10,4$ ჰც); 5,05 (1H, H-3, d.d, $I_{3,2} = 10,4$ ჰც, $I_{3,4} = 3,4$ ჰც); 5,40 (1H, H-4, d.d, $I_{4,3} = 3,4$ ჰც, $I_{4,5} = 9,5$ ჰც); 4,01 (1H, H-5, d.d.d, $I_{5,4} = 9,5$ ჰც, $I_{5,6}^1 = 5,0$ ჰც, $I_{5,6}^2 = 2,5$ ჰც); 4,11 (1H, H-6¹, dd, $I_{6,6}^1 = 12$ ჰც, $I_{6,5}^2 = 2,5$ ჰც); 4,22 (1H, H-6², dd, $I_{6,6}^2 = 12,0$ ჰც, $I_{6,5}^1 = 5,0$ ჰც); 2,0-2,14 (12H, 4s, $4\text{CO}-\text{CH}_3$).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეტილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-5-მეთოქსიტრიპტამინი (12). სინთეზი ჩატარებულ იქნა ანალოგიური მოლური თანაფარდობით, როგორც (9) ნივთიერებების სინთეზის დროს. გამოსავლიანობა 0,39 გ (44,5%). $T_{\text{ღლ}} 149-150^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} +40^{\circ}$ (c 0,37, CHCl_3), $R_f 0,37$ (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:2). ნაპოვნია, %: C 66,01; H 6,98; N 3,83. $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{N}_2$. გამოთვლილია, %: C 66,5; H 6,4; N 3,44.

ბმრ ^{13}C (δ , m.n.) CDCl_3 : 101,6; 70,8; 72,4; 68,6; 75,8; 62,6 (C_{1-6}); 169,5-172,5 ($\text{C}=\text{O}$); 18,0-23,0 (4COCH_3); 28,4-34,0 (2CH_2); 46,52 და 44,74 $2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 22,12 და 28,0 $2\text{C}(\text{CH}_3)_2$



(გემ-დიმეტილის ჯგუფები); 122,4; 118,2; 131,8; 110,6 (C_{1-4}^{1-1} ბენზოლის ერთი ბირთვი); 120,6; 128,8; 118,42; 124,9 (C_{1-4}^{11-11} ბენზოლის მეორე ბირთვი); 161,69; 134,7; 153,4; 46,52; 162,63; 138,5; 157,97; 44,74 (ციკლოქტანური რგოლის C_{1-8}).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Лагудзе Р.М.* Синтез и превращения замещенных дибензопенталанов и аралкилгалогенидов. Тбилиси: «Мецნიერება», 1984.
2. *ნებიერიძე ნ., ბოლქვაძე ნ., ბოჭორიძე ლ., ცინცაძე ვ., გვერდწითელი მ.* აკაკი გახოკიძე თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2004.
3. *კირიაკიძე ა., ლურსმანაშვილი მ., აბესაძე ი., დოლოძე ა.* 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრაამეთილციკლოქტანდიონ-4,8-ის საფუძველზე ოქსა-ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზი და კვლევა. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 2003, № 3-4, გვ. 60-62.

SYNTHESIS OF SOME DIBENZOPENTALANE-GLYCOSIDES

Ramaz Gakhokidze, Neli Sidamonidze, Thamar Samsonia*, Nato Bogveradze, Mzia Ramishvili*

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

SUMMARY

Condensation reaction of α -chloro-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucopyranose and α -chloro-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-galactopyranose with dibenzopentalanes has been studied. The new derivatives of 1-2-trans-glycosides are synthesized. Their structure was proved by physico-chemical methods of analysis.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИБЕНЗОПЕНТАЛАН-ГЛИКОЗИДОВ

Р.А.Гахокидзе, Н.Н.Сидамонидзе, Т.Г.Самсониа*, Н.Р.Богверадзе, М.А.Рамишвили*

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

РЕЗЮМЕ

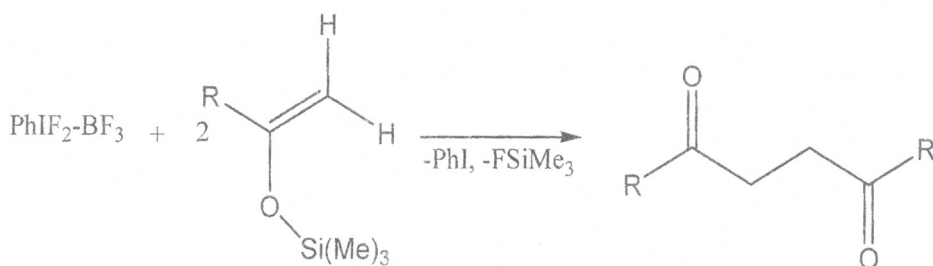
Изучены реакции конденсации α -хлор-2,3,4,6-тетра-0-ацетил-D-глюкопиранозы и α -хлор-2,3,4,6-тетра-0-ацетил-D-галактопиранозы с дибензопенталанами. Строение синтезированных соединений подтверждено физико-химическими методами анализа.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 1,4-ДИКЕТОНА ИЗ СИЛИЛОВОГО ЭФИРА ЕНОЛА

Н.Ш.Самсониа, Дж.А.Кереселидзе, Ш.А.Самсониа, Л.В.Барамидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив.Джავахишвили

Для образования новой связи углерод-углерод в последнее время успешно используются органические производные йода [1,2]. В частности известно, что комплекс $\text{PhIF}_2\text{-BF}_3$, получаемый взаимодействием эквимольных количеств дифториодбензола и эфира трёхфтористого бора, реагирует с силиловыми эфирами енолов с образованием 1,4-дикетонов [3]:



Эта реакция протекает при низких температурах и её механизм является достаточно сложным.

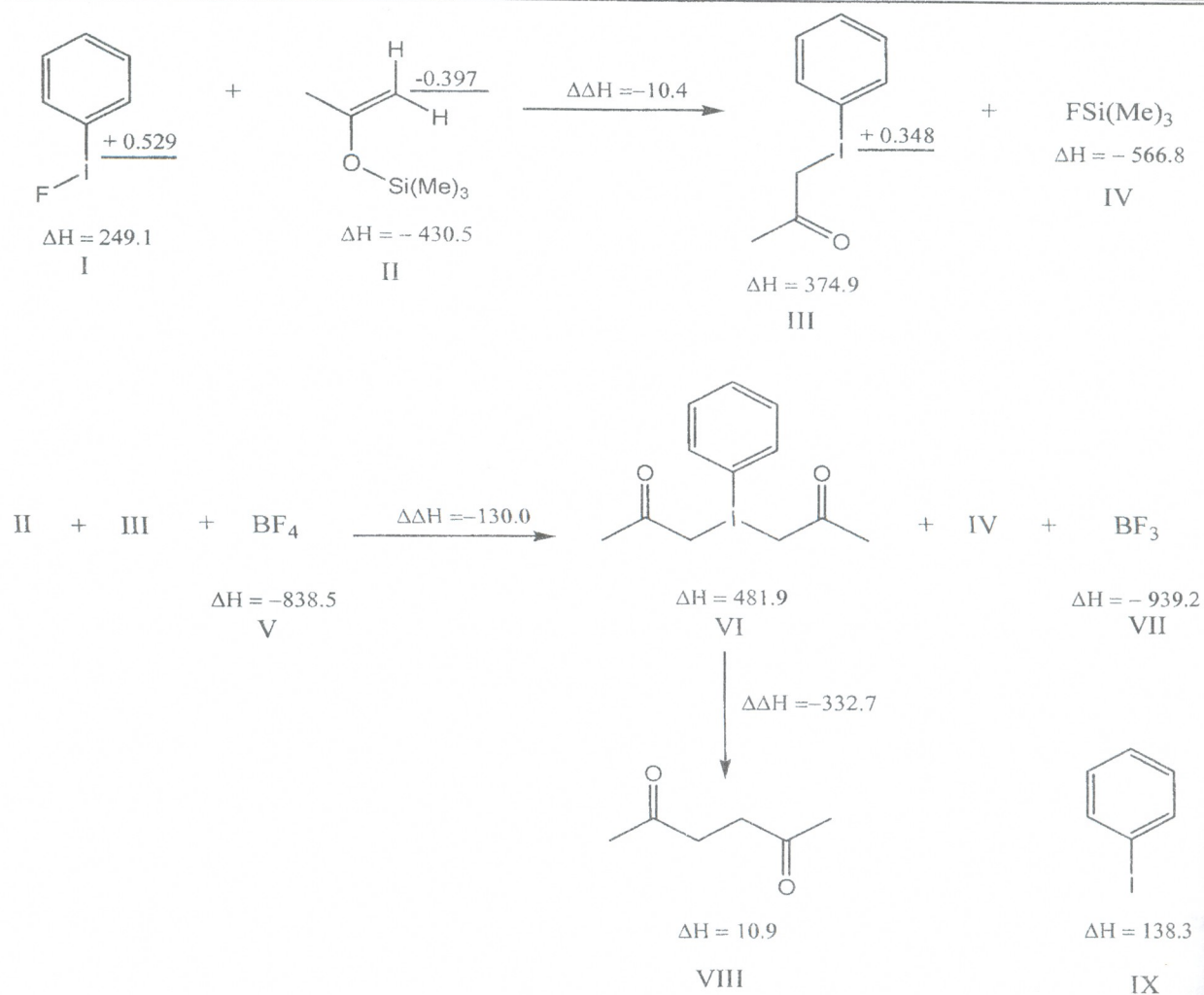
С целью наглядной интерпретации механизма рассмотренной реакции квантовохимическим полуэмпирическим методом MNDO [4], с частичной оптимизацией геометрии, были рассчитаны энергетические и электронные индексы реагентов, интермедиатов и продуктов реакции. На основании значений энтальпии $-\Delta H$ (кдж/моль) построена возможная схема изучаемой реакции.

Реакция начинается с взаимодействия катиона фториодбензола (I) с триметилсилиловым эфиром енола (II). Енольный углеродный атом с высокой электронной плотностью ($q_C = -0.397$) атакует положительно заряженный атом иода ($q_I = +0.529$) и одновременно разрывается слабая связь Si-O ($P_{\text{Si-O}} = 0.736$). В результате енольная форма переходит в кетонную и замещает атом фтора, образуя ацетонилиодбензол (III) и триметилфторсилан (IV).

Этот процесс протекает достаточно легко с выделением энергии ($\Delta H = -10.4$ кдж/моль).

Предполагается, что ацетонилиодбензол (III) в комплексе с четырёхфтористым бором (V), т.н. иодониевая соль, является основным интермедиатом изучаемой реакции [1,2]. В дальнейшем этот комплекс, реагируя с новой порцией триметилсилилового эфира енола (II), присоединяет последний в кетонной форме и передаёт атом фтора эфирному остатку. В результате образуются диацетонилиодбензол (VI), триметилфторсилан (IV) и трёхфтористый бор (VII). На этой стадии выделяется энергия 130 кдж/моль.

Диацетонилиодбензол (VI) с высоким значением энтальпии ($\Delta H = 481.9$ кдж/моль), является нестабильным интермедиатом и с выделением достаточно большого количества энергии ($\Delta H = -332.7$ кдж/моль) разлагается на иодбензол (IX) и ацетонилацетон (VIII). Получение 1,4-дикетона (VIII) в качестве продукта реакции и является следствием образования новой связи C-C.



В результате энергетического и зарядного контроля процесса протекания рассматриваемой реакции можно заключить, что на первой стадии в реакцию вступает фториодфениловый фрагмент (I) комплекса $\text{PhIF}_2\text{-BF}_3$, а анион четырёхфтористого бора (V) в реакцию подключается на второй стадии, когда происходит повторное взаимодействие с триметилсилиловым эфиром енола (II).

В целом, как показывает изменение энтальпии отдельных стадий, реакция является экзотермической, что и обуславливает её протекание при низких температурах.

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Moriarty R., Prakash O., Dunkan M. J. Chem. Soc., Perkin Trans, I, 1987, №3, p. 559-561
2. Zhdankin V., Mullikin M., Tukwinski R., Berglund B., Caple R., Zefirov N., Koz'min A. J. Org. Chem., 1989, v. 54, №11, p. 2605-2608.
3. Зефирова Н.С., Самсония Н.Ш., Кутателадзе Т.Г., Жданкин В.В. ЖОрХ, 1991, т. 27, вып.1, с. 220-222.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4899.

THE STUDY OF FORMATION REACTION MECHANISM OF 1,4-DIKETONE FROM SILICONE ENOLE ETHER

Nino Samsonia, Jumber Kereselidze, Shota Samsoniya, Lia Baramidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The scheme of formation reaction mechanism of 1,4-diketone from silicone enole ether by quantum chemical semiempirical method MNDO has been studied.

ენოლის სილილური ეთერიდან 1,4-დიკეტონის წარმოქმნის რეაქციის
მექანიზმის შესწავლა

ნინო სამსონია, ჯუმბერ კერესელიძე, შოთა სამსონია, ლია ბარამიძე

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ნახევრადემპირიულ კვანტურ-ქიმიური MNDO მეთოდით აგებულ იქნა ენოლის სილილური ეთერიდან 1,4-დიკეტონის წარმოქმნის რეაქციის მექანიზმი.

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НИТРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ
2,3-ДИМЕТИЛИНДОЛОВ**

Ш.А.Самсония, Дж.А.Кереселидзе, М.А.Циколиа, Н.М.Яшвили

Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили

Зависимость реакционной способности бензольного кольца индола от его электронного строения является надёжным критерием для количественного описания электрофильного замещения, в том числе нитрования. С целью региоселективного анализа нитрования 5-, 6- и 7-метил- и 5-, 6- и 7-метокси-2,3-диметилиндолов (Ia,б – IIIa,б) квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [1], были рассчитаны значения полного и π -электронного зарядов этих соединений. Расчёты проведены как для основного состояния, так и для протонированных форм, так как нитрование проводилось в кислой среде [2].

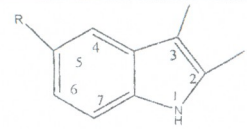
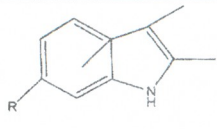
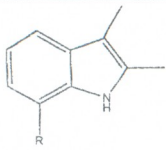
В таблице представлены полные и π -электронные заряды на углеродных атомах бензольного кольца 5-, 6- и 7-производных 2,3-диметилиндолов (Ia,б – IIIa,б) в основном и в протонированных по положению 2 и 3 состояниях, также приведены экспериментальные данные [2] выходов основных продуктов нитрования.

Нитрование 2,3-диметилиндолов замещённых в положении 5 бензольного кольца индола приводит к образованию соответствующих двух изомерных 4- и 6-нитроиндолов с преобладанием последних [2]. Это соответствует с расчётами для 2,3,5-триметилиндола (Ia), протонированного по положению 3, в котором значение полного и π -электронного зарядов в положении 6 заметно больше, чем в остальных 4- и 7- положениях. Это не наблюдается для основного и протонированного по положению 2 состояний, в которых высокие значения электронных зарядов имеются на атомах C(7). Для 2,3-диметил-5-метоксииндола (Iб) во всех выше указанных трёх состояниях, полные и π -электронные заряды преобладают в положении 4, что находится в противоречии с экспериментальными данными.

Согласно ранее полученных результатов [2] при нитровании 2,3-диметил-6-метоксииндола (IIб) образуются 7- и 5-нитросоединения с преобладанием последнего, что согласуется с расчётами для структур IIa,б в основном состоянии и для IIa протонированного по положению 3, в которых преобладают полные электронные заряды в положении 5, однако для соединения IIб в этом же состоянии и для обоих соединений IIa,б, в протонированном состоянии по положению 2, преобладают полные и π -электронные заряды в положении 7, что не соответствует экспериментальным данным.

В 2,3-диметилиндолах с метил- и метоксигруппой в положении 7 (IIIa, IIIб), в тех же условиях, что и для 5- и 6-производных, нитрование идёт по-разному [2]. В частности, 2,3-диметил-7-метоксииндол (IIIб) в основном даёт 6-нитропроизводное, а 2,3,7-триметилиндол (IIIa) – 5- и 6-нитропроизводные с равным содержанием. По расчётным данным высокие значения полного и π -электронного зарядов находятся для IIIб в положении 6 в основном и в протонированном по положению 3 состояниях, в отличие от протонированного по положению 2 состояния. Для IIIa высокие значения полного и π -электронного зарядов находятся в положении 6 в протонированном по положению 3 состоянии и в положении 5 в основном и протонированном по положению 2 состояниях.

Таблица 1. Полные и π -электронные заряды на углеродных атомах

Соединение							
		Ia	Iб	IIa	IIб	IIIa	IIIб
Состояние соединения	Углеродные атомы бензольного кольца	Преобладает нитрование в положении					
		6		5		5/6	6
Основное	C(4)	-0.084 (+0.004)	-0.155 (-0.070)	-0.079 (-0.013)	-0.052 (+0.034)	-0.086 (+0.008)	-0.103 (0.010)
	C(5)	—	—	-0.160 (-0.048)	-0.219 (-0.109)	-0.157 (+0.040)	-0.136 (-0.028)
	C(6):	-0.109 (-0.004)	-0.130 (-0.036)	—	—	-0.117 (-0.008)	-0.172 (-0.064)
	C(7)	-0.148 (-0.067)	-0.120 (-0.043)	-0.149 (-0.075)	-0.182 (-0.120)	—	—
Протонированное по положению 3	C(4)	-0.086 (+0.021)	-0.171 (-0.069)	-0.070 (+0.039)	-0.046 (+0.054)	-0.083 (+0.029)	-0.114 (-0.001)
	C(5)	—	—	-0.091 (+0.054)	-0.117 (+0.009)	-0.075 (+0.072)	-0.041 (+0.098)
	C(6):	-0.114 (+0.019)	-0.143 (-0.029)	—	—	-0.107 (+0.025)	-0.181 (-0.056)
	C(7)	-0.063 (+0.036)	-0.035 (+0.055)	-0.082 (+0.016)	-0.171 (-0.079)	—	—
Протонированное по положению 2	C(4)	-0.045 (+0.055)	-0.160 (-0.070)	-0.023 (+0.084)	+0.015 (+0.121)	-0.034 (+0.074)	-0.070 (+0.032)
	C(5)	—	—	-0.165 (-0.019)	-0.222 (-0.080)	-0.152 (-0.005)	-0.116 (+0.017)
	C(6)	+0.037 (+0.198)	+0.031 (+0.077)	—	—	+0.025 (+0.182)	-0.076 (+0.068)
	C(7)	-0.220 (-0.115)	-0.202 (-0.101)	-0.242 (-0.143)	-0.288 (-0.208)	—	—

R = а) CH₃; б) OCH₃

В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что для количественного описания нитрования метилпроизводных 2,3-диметилиндола в основном и протониро-



ванном по положению 3 состояниях могут служить величины полного и π -электронного заряда, тогда как, для метоксипроизводных соответствие с экспериментальными данными наблюдается не всегда.

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.J.S. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v.107, №13, p. 3902
2. Ямашкин С.Я., Юровская М.А. Химия Гетероцикл. Соед., 1999, №12, с.1630

THE QUANTITATIVE DISCRPTION OF NITRATION OF SOME 2,3-DIMETHYLINDOLES

Shota Samsoniya, Jumber Kereselidze, Maia Tsikolia, Nino Iashvili

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The total and π -electrone charges on carbon atoms of 5-, 6- and 7-derivatives of the 2,3-dimethylindoles' benzene ring have been calculated by application of semiempirical quantum-chemical AM1 method. The possibility of regioselectivity of nitration of the investigated compound was shown by charge control.

ზოგიერთი 2,3-დიმეთილინდოლის ნიტრირების რაოდენობითი აღწერა

შოთა სამსონია, ჯუმბერ კერესელიძე, მაია ციკოლია, ნინო იაშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა 2,3-დიმეთილინდოლის 5-, 6- და 7-წარმოებულებში ბენზოლის ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე სრული და π -ელექტრონული მუხტები. მუხტის კონტროლის საშუალებით ნაჩვენებია იქნა ნიტრირების რეგიოსელექტურობის შესაძლებლობა.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К ВОПРОСУ ТЕРМОДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЯДА МИНЕРАЛОВ С
РЕАГЕНТАМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.В.Сарухანიшвили, А.Р.Гогошвили, Д.В.Эристави, М.К.Гугешидзе

Грузинский технический университет

В работе предоставлены результаты расчета термодинамических параметров взаимодействия основных типоморфных минералов ультраосновных пород с водой, углекислотой и кислородом, имитирующих экзогенные процессы. На основе анализа полученных результатов предлагаются своеобразия поведения минералов при воздействии на них реагентов окружающей среды в зависимости от состава минералов и реагентов при атмосферном давлении и 298,15К. Предполагается, что наиболее склонными к выветриванию являются минералы, содержащие элементы переменной валентности при сочетании различных реагентов окружающей среды. Предполагается использовать полученные сведения для построения термодинамической модели экзогенных процессов.

Метасоматизм горных пород является одной из областей физической химии минералов, который вызывает по сей день весьма противоречивые суждения, хотя и изучался со многих, значительно различающихся точек зрения. Более или менее обоснованным является заключение, что выветривание с геохимической точки зрения следует рассматривать с позиций теории растворов, непосредственно приложив ее к сложным соединениям, образующимся при воздействии вод на магматические породы. Эти соединения подвергаются химическому воздействию атмосферных ингредиентов, в основном циркулирующих вод и углекислоты, а качественный состав продуктов взаимодействий зависит от многих факторов, в том числе от концентрации ионов гидроксония в циркулирующих водах, температуры, давления, физико-географических и климатических особенностей того или иного региона расположения горных пород.

Наибольшей сложностью экспериментального исследования проблем выветривания является длительность этого процесса, что затрудняет аналитическую фиксацию образования того или иного продукта взаимодействия среды с минеральными образованиями, т.к. для этого требуется не один десяток, а сотни лет.

Большинство исследователей для понятия сути процессов выветривания прибегают к экстремальным условиям воздействия окружающей среды на горные породы. Не отрицая целесообразности такого подхода нельзя не отметить, что заключения по результатам подобных исследований нередко в той или иной мере не корректны. Основной причиной этого является то, что экстремальные, в основном гидротермальные, условия дают, как правило, искаженную картину низкотемпературных процессов взаимодействия "среды обитания" с породой (минералами).

Представляется целесообразным в изучении вопросов низкотемпературного воздействия среды на породу (минералы) активно использовать термодинамические модели, создающие возможность без натуральных исследований получать близкие к реальным результаты.

В физической химии минералов существует практика использования методов термодинамики при объяснении тех или иных явлений минералообразования. Существует довольно объемная база данных по стандартным мольным значениям основных термодинамических параметров образования минералов из элементов и оксидов (например, [1,2]). Эта база позволяет рассчитать изменения вышеуказанных параметров при экзогенных процессах и по полученным данным судить о термодинамической возможности последовательности протекания их. Без этих данных невозможно построение термодинамической модели, а следовательно, понятия сути процесса выветривания и связанного с ним явления минералообразования.

Настоящая работа представляет собой начальную стадию устремления авторов к созданию термодинамической модели выветривания и ставит целью выяснение вопроса термодинамической вероятности взаимодействия ряда породообразующих минералов ультраосновных пород с ингредиентами реагентов выветривания – водой, углекислотой и кислородом.

По данным [3] основными типоморфными минералами ультраосновных пород являются минералы, представляющие кристаллохимические группы островных и цепочечных силикатов, а именно минералы групп оливина и пироксенов. Представители этих групп были выбраны в качестве объекта исследования.

При рассмотрении вопроса выветривания этих минералов, процессы взаимодействия их с агрессивными реагентами сводятся к химическим при атмосферном давлении и температуре 298,15К, а продукты взаимодействий представляются в твердом состоянии.

Термодинамическая оценка процессов взаимодействия производилась на основе сути функций состояния, основного закона термодинамики и соотношения между изобарным потенциалом реакции и константой равновесия [4]:

$$\Delta M_{T,p}^0 = \sum nM_{f,пр}^0 - \sum nM_{f,реаг}^0$$

$$\Delta G_{T,r} = \Delta H_{T,r}^0 - T\Delta S_{T,r}^0; \quad \lg K_p = -\frac{\Delta G_{T,r}^0}{2.303RT}$$

где $\Delta M_{T,p}^0$ и $\Delta G_{T,p}^0$ – изменение любой функции состояния и свободной энергии Гиббса в результате реакции (r) при температуре T и давлении 1 атм, соответственно; $M_{f,пр}^0$ и $M_{f,реаг}^0$ – стандартные мольные величины любой функции состояния образования продуктов (пр) и исходных веществ (реаг) реакции, соответственно; $\Delta H_{T,T}^0$ и $\Delta S_{T,p}^0$ – изменение энтальпии и энтропии в результате реакции при температуре T и давлении 1 атм, соответственно; n – стехиометрические коэффициенты; K_p – константа равновесия, R – универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов с указанием соответствующих процессов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры взаимодействия типоморфных минералов ультраосновных пород с реагентами среды

Взаимодействия	Термодинамические параметры				Примечание
	$\Delta H_{298,p}^0$ ккал / моль	$\Delta S_{298,p}^0$ кал / моль.К	$\Delta C_{p,298}$ кал.моль / К	$\Delta G_{298,p}^0$ ккал / моль	
1	2	3	4	5	6
1. Fo+2H ₂ O → 2Bru+2Q	-3.09	-16.05	-17.56	0.795	
2. E _n +H ₂ O → Bru+Q	-0.21	-7.87	-8.56	2.136	
3. Fo+H ₂ O+CO ₂ → Bru+Mg+Q	-19.17	-49.91	-8.03	-4.287	
4. 2En+H ₂ O+CO ₂ → Bru+Mg+2Q	-15.59	-49.60	-8.02	-0.800	
5. Fa+ 2H ₂ O → 2Ama+Q	-3.62	-13.20	-10.73	7.556	
6. Fs+ H ₂ O → Ama+Q	1.95	-8.2	-	4.395	Нет надежных данных по Cp ₂₉₈ для FeSiO ₃
7. Fa+ H ₂ O+CO ₂ → Ama+Sid+Q	-12.82	-48.72	-4.91	1.706	
8. 2Fs+ H ₂ O+CO ₂ → → Ama+Sid+2Q	-12.54	-48.92	-	0.992	см, №8
9. Fa+1.5H ₂ O+0.25O ₂ → Ama+G ₀ +Q	-29.35	-26.65	-8.89	-21.404	
10. Fa+H ₂ O+0.5O ₂ → 2G ₀ +Q	-63.01	-24.84	-5.291	-55.604	

11.	$2Fs+1.5H_2O+0.25O_2 \rightarrow Ama+G_0+2Q$	-29.67	-26.84		-21.667	см, 6 и 8
12.	$2Fs+H_2O+0.5O_2 \rightarrow 2G_0+2Q$	-62.73	-25.04		-55.260	см, 6,8,11
13.	$Tf+2H_2O \rightarrow 2Pcr+Q$	-2.09	-18.50		3.426	Нет сведений по Cr_{298} для $Mn(OH)_2$
14.	$Ro+H_2O \rightarrow Pcr+Q$	-1.03	-6.05		0.779	Нет сведений по Cr_{298} для $Mn(OH)_2$
15.	$Tf+H_2O+CO_2 \rightarrow Pcr+Rod+Q$	-19.77	-48.64		-5.272	Нет сведений по Cr_{298} для $Mn(OH)_2$
16.	$2Ro+H_2O+CO_2 \rightarrow Pcr+Rod+2Q$	-19.73	-40.92		-7.534	Нет сведений по Cr_{298} для $Mn(OH)_2$
17.	$Tf+1.5H_2O+0.25O_2 \rightarrow Pcr+Man+Q$				-15.511	В справочной литературе сведения
18.	$Tf+H_2O+0.5O_2 \rightarrow 2Man+Q$				-34.04	по $\Delta G_{f,298}$ для $MnO(OH)$
20.	$2Ro+1.5H_2O+0.25O_2 \rightarrow Pcr+Man+2Q$				-17.379	В справочной литературе сведения
	$2Ro+H_2O+0.5O_2 \rightarrow 2Man+2Q$				-35.911	по $\Delta G_{f,298}$ для $MnO(OH)$
21.	$Di+2H_2O \rightarrow Por+Bru+2Q$	10.20	-12.6	-15.31	13.927	
22.	$Di+H_2O+CO_2 \rightarrow Cc+Bru+2Q$	36.65	-44.96	-7.15	50.054	
23.	$Di+H_2O+CO_2 \rightarrow Por+Mag+2Q$	-4.98	-46.49	-6.40	8.883	
24.	$Ged+2H_2O \rightarrow Ama+Por+2Q$	12.50	-12.38		16.187	Нет сведений по Cr_{298} для Ged
25.	$Ged+H_2O+CO_2 \rightarrow Cc+Ama+2Q$	-14.76	-44.71		-1.431	Нет сведений по Cr_{298} для Ged
26.	$Ged+H_2O+CO_2 \rightarrow Por+Mag+2Q$	-3.95	-44.90		9.443	Нет сведений по Cr_{298} для Ged
27.	$In+2H_2O \rightarrow Por+Pir+2Q$	-2176 +2.74	-1335		-17.779 6.721	Расхождение в значениях ΔH_f^0 и ΔG_f^0 для Jn
28.	$Ged+1.5H_2O+0.25O_2 \rightarrow Por+Go+2Q$	-20.82	-22.82		-14.014	Нет сведений по Cr_{298} для Ged
29.	$Ged+0.5H_2O+0.25O_2+CO_2 \rightarrow Cc+Go+2Q$	-48.07	-55.73		-31.455	Нет сведений по Cr_{298} для Ged
30.	$In+H_2O+CO_2 \rightarrow Cc+Pir+2Q$	-49.06 -24.56	-45.84		-35.393 -10.898	см,27
31.	$In+H_2O+CO_2 \rightarrow Pod+Ror+2Q$	-39.45 -14.95	-44.03		-26.333 -1.833	см,27
32.	$In+1.5H_2O+0.25O_2 \rightarrow Por+Man+2Q$				-36.310 -11.810	см,27 для Man нет данных о ΔH_f^0 и S^0
33.	$In+0.5H_2O+0.25O_2+CO_2 \rightarrow Cc+Man+2Q$				-53,925 -29,424	Для Jn два отличающихся ΔH_f^0 и ΔG_f^0 для Man только
34.	$2Ja+2H_2O \rightarrow 2NH+Be+4Q$	-30,55	-3,35	-10,10	31,549	
35.	$2Ja+2H_2O \rightarrow Ka+Na_2O+2Q$	61,84	-10,77	-16,05	65,051	
36.	$2Ja+2H_2O+CO_2 \rightarrow So+Ka+2Q$	-14,90	-47,57	-14,58	-0,715	
37.	$Aeg+2H_2O \rightarrow NH+FH+2Q$	15,62	-13,87	-16,82	19,756	
38.	$Aeg+H_2O \rightarrow NH+Go+2Q$	11,48	-7,69	-5,20	13,768	
39.	$2Aeg+H_2O+CO_2 \rightarrow So+2Go+4Q$	-27,65	-48,24	-3,15	-13,270	
40.	$Ja+2H_2O \rightarrow NH+Be+2Q$	14,79	-1,68	-5,05	15,284	
41.	$2Ja+H_2O+CO_2 \rightarrow So+2Be+4Q$	-9,51	-36,21	-2,90	-6,677	

Условные обозначения: Aeg – эгерин, $NaFeSi_2O_6$; Ama – амакит, $Fe(OH)_2$; Be – бемит, $Al_2O_3 \cdot H_2O$; Bru – брусит, $Mg(OH)_2$; Cc – кальцит, $CaCO_3$; Di – диопсид, $CaMgSi_2O_6$; Fa – фаялит, Fe_2SiO_4 ; FH – $Fe(OH)_3$; Fo – форстерит, $MgSiO_3$; Fs – форстерит, $FeSiP_3$; Ged – геденбергит, $CaFeSiO_6$; Go – гетит, $FeO(OH)$; In – иогансенит, $CaMnSi_2O_6$; Ja – жадеит, $NaAlSi_2O_6$; Ka – каолинит, $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$; Mag – магнетит, $MgCO_3$; Man – манганит, $MnO(OH)$; NH – NaOH; Pir – пирохойт, $Mn(OH)_2$; Por – порландит, $Ca(OH)_2$; Q – кварц, $\beta-SiO_2$; Rod – родохрозит, $MnCO_3$; Sid – сидерит, $FeCO_3$; So – сода, Na_2CO_3 ; Tf – тефроит, Mn_2SiO_4 .



Анализ результатов расчета, приведенных в таблице, приводит к двум основным выводам:

- наиболее склонны к воздействиям с реагентами окружающей среды силикаты, содержащие поливалентные элементы;
- наиболее агрессивно воздействие на типоморфные минералы ультраосновных пород сочетаний двух или более реагентов окружающей среды.

Оба вывода находятся в хорошем соответствии со сведениями, представленными в литературе, посвященной вопросам сути экзогенных процессов, полученных без привлечения средств термодинамики.

Частные выводы могут быть получены сравнением величин $\Delta G^0_{298, r}$ и констант равновесий, приняв к сведению, что обычно при $K_p \geq 10^{-4}$ реакции необратимы, при $K_p \leq 10^{-4}$ – невозможны, а в пределах $K_p \leq 10^{-4} \div K_p \geq 10^4$ – процессы могут протекать в обоих направлениях, по величине K_p можно судить о преимущественном направлении реакции.

Сравнивая величины $\Delta G^0_{298, r}$ однотипных минералов, например Fo, Fa, Tf, можно прийти к выводу, что при воздействии двух молекул воды при условиях принятых нами, наименее склонен к взаимодействию с водой фаялит ($\Delta G^0_{298, p}$ 7,556 ккал/моль), затем тефроит (3,426 ккал/моль) и форстерит (0,795 ккал/моль). Подобная же закономерность наблюдается и в случае воздействия на те же минералы одновременно H_2O и CO_2 , с той только разницей, что форстерит и тефроит “выщелачиваются” примерно в равной степени. Расчет $lg K_p$ показывает, что изменение свободной энергии реакции с участием Fo и Tf составляет -4,287 и -5,272, что свидетельствует к приближению реакций 3 и 15 к необратимости (см. таблицу 2).

Таблица 2. Результаты расчета $lg K_p$ реакций

№№ реакций	$lg K_p$	№№ реакций	$lg K_p$	№№ реакций	$lg K_p$	№№ реакций	$lg K_p$
1	-0,58	11	+15,88	21	-10,21	31	+19,30 +1,34
2	-1,57	12	-40,50	22	-36,68	32	+26,61 +8,66
3	+3,14	13	-2,51	23	-6,51	33	+39,52 +21,56
4	+0,59	14	-0,51	24	-11,86	34	+23,12
5	-5,54	15	+3,86	25	+1,05	35	+47,67
6	-3,22	16	+5,52	26	-6,92	36	+0,52
7	-1,25	17	+11,37	27	+13,03 -4,93	37	-14,48
8	-0,72	18	+24,95	28	-10,27	38	-10,09
9	+17,89	19	+12,74	29	+23,05 +25,94	39	+9,73
10	+40,75	20	+26,32	30	+7,99	40	-11,20
						41	+4,89

Большая “устойчивость” железосодержащего силиката проявляется и при переходе к соединениям типа метасиликатов, на что указывает сравнение значений $\Delta G^0_{298, p}$ и $lg K_p$ реакций 4,6,8,12,14,16.

Резко уменьшается устойчивость островых минералов групп бинарных пироксенов*, содержащих поливалентные элементы (Fe, Mn), при воздействии на них воды

* Родонит, по ряду сведений, например [5], относится не к цепочечным, а кольцевым силикатам.

и кислорода. Значения $\lg K_p$ этих реакций (9,11,17-20) явно указывает на необратимость процессов с образованием Go, Ama, Pir, Man.

Пироксены сложных составов проявляют тенденцию, установленную в случае бинарных силикатов. Сравнение реакций 21,24,27 приводит к выводу, что наибольшую стойкость к воздействию воды проявляет железосодержащий пироксен (Ged). Справедливым для этой группы минералов, содержащих по два двухвалентных катионов, оказывается и заключение о необратимости процессов воздействия воды и кислорода в случае наличия в силикатах иона с переменной валентностью (реакции 28-33).

Анализ информации, представленной в таблицах, обнаруживает и ряд явлений, ранее не отмеченных. Выясняется, что реакция 22 термодинамически менее выгодна, чем 23. При неизменности реагентов, реакции различаются продуктами взаимодействия и образование Por , Mag и $2Q$ более вероятны, чем Co , Brn и $2Q$, так же как в случае иоганнсенита, с той разницей, что вместо Ama получается Pir (реакции 30 и 31).

В случае сложных пироксенов, которые являются, по видимому, результатом группового изоморфизма $R_1^{2+} + R_2^{2+} \leftrightarrow R^+ + R^{3+}$, где R_1 и R_2 – два различных двухвалентных иона, а R^+ и R^{3+} – два разновалентных (Ja и Aeg), термодинамически наиболее выгодны по сравнению с другими (35,39 и 41 реакции), а среди них 39. Интересно, что во всех реакциях образуется карбонат натрия, а необратимыми процессами являются реакции, в которых наряду с So выделяются Go и Ve , родственные друг другу минералы.

Очевидно, что на основе сведений, представленных в данной работе, делать обобщающие выводы не столь уж корректно. Однако, нельзя не отметить, что применение термодинамических средств для оценки экзогенных процессов может привести к вполне обоснованным заключениям, касающихся последовательности выделения тех или иных продуктов в условиях воздействия на породообразующие минералы многочисленных, самых разнообразных факторов.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Карлов И.К., Кашик С.А. Панпура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Москва: «Наука», 1968, 144 с.
2. Глушко В.П. (редактор). Термодинамические константы веществ. Вып. I-X. Москва: ВИНТИ, 1965-1981.
3. Богатиков О.А. и др. Средние химические составы магматических пород. Справочник. Москва: «Недра», 1987, 152 с.
4. Зимон А.Д. Физическая химия. Москва: «Агар», 2003, с.12-96.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Москва: «Химия», 1970.
6. Винчел А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Москва: «Мир», 1967, с. 354-355.

რიბი მინერალების გარემოს რეაგენტებთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკის საკითხების შესახებ

არჩილ სარუხანიშვილი, ანა გოგიშვილი, დიმიტრი ერისთავი, მაია გუგეშიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ნაშრომში ულტრაფუძე ქანების ძირითადი ტიპომორფული მინერალების წყალთან, CO₂-სა და O₂-თან ეკზოგენური პროცესების მსგავს ურთიერთქმედებათა პარამეტრების გაანგარიშების შედეგებია წარმოდგენილი. მათი ანალიზის საფუძველზე შემოთავაზებულია გარემოს რეაგენტებთან მინერალების ურთიერთქმედების თავისებურებანი მინერალთა შედგენილობასთან დამოკიდებულებაში სტანდარტულ პირობებში. ნაგარაუდევია, რომ გამოფიტვისადმი მეტად მიდრეკილი არის მინერალები, რომლებიც ცვალებადი ვალენტობის ელემენტებს შეიცავენ. განზრახულია მიღებული შედეგები გამოყენებული იქნას ეკზოგენური პროცესების თერმოდინამიკური მოდელის აგებისას.

ABOUT THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF SEVERAL MINERALS WITH ENVIRONMENTAL REAGENTS

Archil Sarukhanishvili, Ana Gogishvili, Dimitri Eristavi, Maia Gugeshidze

Georgian Technical University

SUMMARY

The paper deals with the results of computations of thermodynamic parameters of interaction of the main typomorphic minerals of ultra-major rocks with water, carbonic acid and oxygen, imitating exogenous processes. On the base of the analysis of the obtained results the peculiarities of behavior of minerals are offered suffered by the minerals under the effect of environmental reagents, taking into consideration the composition of minerals and reagents, at atmospheric pressure and 298,15K. We suppose that minerals, consisting of elements of variable valency in combination with various environmental reagents are most disposed to weathering. The obtained data will be used for construing thermodynamic model of exogenous processes.

PHYSICAL CHEMISTRY

OXIDATION OF P-XYLOL ON METAL-CONTAINING CLINOPTILOLITES AND INDUSTRIAL (SECONDARY) CATALYSTS

Dali Ioseliani, Tsiala Naskidashvili, Neli Kalabegashvili, Manana Burdjanadze,
 Mzia Vacheishvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide is one way to solve problems of purity of the environment and its purification as well as to remove a sources of the pollution. Usually, for this purpose, catalytic systems, containing noble metals at various carriers are used [1-3].

In this paper a transformation of the vapour of p-xylyl on metal-containing catalysts, prepared on the basis of natural clinoptilolite (CLX) and industrial spent (secondary) catalysts, has been considered. Experimental conditions, preparation and physical-chemical characteristics of some catalysts were described in paper [4]. Identification of liquid and gaseous products was carried out by chromatographic method. A course of reaction was judged from the degree of p-xylyl transformation and by the concentration of resultant CO₂.

Experimental results for catalytic oxidation of p-xylyl are listed in the table 1. It is evident that the character of the behaviour is identical for all catalysts, namely, an increase of reaction temperature leads to the growth of p-xylyl conversion.

Tab. 1. Results of p-xylyl oxidation of metal-containing clinoptilolites and industrial (secondary) catalysts at volumetric velocity

Catalyst		Type	Content of basic element in catalyst	
			Element	%
1.	Co/CLX	ion exchange	Co	5,5
2.	Co/CLX	impr.	Co	5,5
3.	Fe/CLX	ion exchange	Fe	5,0
4.	Fe/CLX	impr.	Fe	5,0
5.	CoFe/CLX	impr.	Co, Fe	5,0
6.	NiCr	industrial	Ni	23-40
7.	NiAlCr	industrial	Ni	25-48
8.	АПК	industrial	Pd	2,0
9.	ГИАП	industrial	Ni	6-8

Catalyst	Common conversion of p-xylyl			Content of CO ₂ in product, % from theoret		
	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C
Co/CLX	35,1	49,0	55,4	27,3	40,1	44,5
Co/CLX	31,0	40,3	54,2	24,8	36,0	43,7
Fe/CLX	50,4	54,7	70,3	32,1	35,2	48,2
Fe/CLX	42,5	44,4	56,7	30,1	34,5	39,3
CoFe/CLX	30,8	46,0	52,1	18,2	25,0	31,0
NiCr	36,2	51,5	53,4	22,3	36,3	40,9
NiAlCr	25,3	36,3	46,6	21,4	32,7	39,0
АПК	80,0	86,2	95,5	64,9	90,4	94,5
ГИАП	39,6	53,1	57,0	40,0	44,4	58,1



From obtained data it follows that the most active in the process of p-xylol conversion is an industrial (secondary) catalyst with a precious metal(see sample No:8), which involves Pd as an active component and which is more active in the reaction of hydrocarbons oxidation.

An investigations have shown that at tested metal containing clinoptilolites a deep oxidation of p-xylol is mainly occurred. The reduction of partial pressure has become possible by means of the heating of the catalysts directly in the reactor before of each experiment for a 2-3 hours at 450°C in air flow. In this case an amount of adsorbed oxygen is increased and oxygen molecules occupy a considerable amount of adsorption centers on the surface of clinoptilolite, producing, thereby, oxidation centers on the surface and in the crooked upper layers of clinoptilolite. It is suggested that x-pylol molecule is initially adsorbed on the surface of zeolite and make contact with an adsorbed oxygen. Thereafter a partial oxidation is occurred and thereupon the molecules pass into zeolite volume, where reoxidized up to CO₂ and H₂O.

It should be noted that a reaction proceed in the direction of partial oxidation, too; aromatic aldehydes and organic acids are the products of partial oxidation(see samples No: 2, 5,6,7). Partial oxidation of p-xylol may be explained by the fact that a clinoptilolite more readily adsorbs a nitrogen from the air than an oxygen [5]. Probably an adsorbed nitrogen is located on those centers of above-mentioned catalysts, on which an oxygen is due to be placed and an adsorbed molecule of p-xylol is no longer be subjected to further oxidation.

Summarizing the data of the table we can conclude that in oxidation reaction of p-xylol the catalysts, prepared by ion-exchange method, are more active than catalysts produced by impregnation method. It can be suggested that with an impregnation of the cations, an access of p-xylol molecules to acid centers is decreased, since the cations are located in the channels and hinder to the penetration of x-pylol molecules. Moreover, from the obtained data it follows that an impregnation of clinoptilolite simultaneously by the cations of various metals(see sample No:5,6,7), only impairs its activity in p-xylol transformation in these cases, A low catalytic activity of bimetallic catalysts (see sample No:6 and No:7), probably, is due to the introduction of a large amount of Ni into the catalyst, too. It seems likely that the cations of Ni in the catalysts occupy such places after an impregnation, that hinder to the penetration of p-xylol molecules.

As it is evident from an obtained data, an industrial spent catalyst АПК (Pd/AL₂O₃) is a best catalyst for deep oxidation of p-xylol.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Alkhazov T.G., Margolis L.Ya.* Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshestv. M., Khimia, 1985,38,138.
2. *Tomas Ch.* Promishlennii kataliticheskie protsessi i effektivnie katalizatori. M., Mir, 1973,171, 173.
3. *Vlasenko V.M., Vofson V.Ya., Soloviev S.A.* Zhurn. prom. Khimii, 1985, V58,10,2263.
4. *Ioseliani D.K., Kalabegashvili N.G., Naskidashvili Ts.I., Burdzhanaдзе M.N., Giorgadze N.G.*, Proc. Georg. Acad. of sciences, chem..ser. 2006, v32, No:1-2, pp.89-92.
5. *Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D.*, Prirodnie zeoliti. M.,Khimia ,1985, 223p.

პ-ქსილოლის დაჟანგვა ლითონუმცველი კლინოპტილოლიტის და სამრეწველო (ნამუშევარი) კატალიზატორების თანაობისას

დალი იოსელიანი, ციალა ნასყიდაშვილი, ნელი ყალაბეგაშვილი, მანანა ბურჯანაძე,
 მზია ვაჩიშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია პ-ქსილოლის კატალიზური დაჟანგვა ბუნებრივი ცეოლიტის კლინოპტილოლიტის ბაზაზე იონმიმოცვლის და დაფენის მეთოდებით მომზადებულ რკინის და კობალტის ფორმის და ქ. რუსთავის ს/ს "ენერჯი-ინვესტის" ქიმიურ საამქროებში ნამუშევარი (მეორადი) კატალიზატორების თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნულ კატალიზატორებზე ძირითადად მიმდინარეობს პ-ქსილოლის ღრმა კატალიზური დაჟანგვა; იონმიმოცვლის მეთოდით მომზადებულმა კატალიზატორებმა გამოამჟღავნეს უფრო მაღალი აქტივობა დაფენის მეთოდით მომზადებულ კატალიზატორებთან შედარებით. დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები. პ-ქსილოლის მაქსიმალური ღრმა კატალიზური დაჟანგვა აღინიშნა სამრეწველო ნამუშევარ Pd შემცველ კატალიზატორებზე.

ОКИСЛЕНИЕ П-КСИЛОЛА НА МЕТАЛСОДЕРЖАЩЕМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ И ПРОМЫШЛЕННЫХ (ВТОРИЧНЫХ) КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.К.Иоселиани, Ц.И.Наскидашвили, Н.Г.Калабегашвили, М.Н. Бурджанадзе
 М.Г.Вачеишвили

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

РЕЗЮМЕ

Изучено каталитическое окисление п-ксилола на железо- и кобальт-содержащих катализаторах, приготовленных на основе природного цеолита – клиноптилолита ионообменным и пропиточным методами, также на промышленных отработанных (вторичных) катализаторах. Показано, что на изученных катализаторах в основном протекает глубокое каталитическое окисление п-ксилола. Катализаторы, приготовленные ионообменным методом, проявили более высокую активность, чем катализаторы, полученные методом пропитки. Установлены оптимальные условия реакции. Максимальное глубокое каталитическое окисление п-ксилола было достигнуто в присутствии Pd содержащего промышленного катализатора АПК.



ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т.Г.Андроникашвили, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхალავა, М.Г.Зауташвили

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

Показана возможность повышения эффективности использования цеолитов в практике газовой хроматографии за счёт их катионной модификации, заполнения ими хроматографических колонок в варианте поверхностно-слоистого заполнения, а также подбором „активных“ газов-носителей. Установлено, что мезопористые адсорбенты семейства M41S могут быть использованы для разделения смесей: C_5-C_{10} предельных углеводородов, C_1-C_8 одноатомных спиртов, ароматических углеводородов, изомеров различных органических соединений, полициклических углеводородов с большой молекулярной массой. Исследованы селективные свойства силикалитов и их катионообменных модификаций по отношению к пара- изомерным соединениям. Показана целесообразность их использования в сочетании с вариантом газо-жидкостной хроматографии для разделения сложных смесей, состоящих из изомеров производных ароматических углеводородов. В настоящее время наблюдается некоторая ограниченность использования цеолитов в газовой хроматографии. Это ограничение в дальнейшем может быть преодолено путём синтеза новых типов цеолитов и цеолитоподобных материалов, обладающих селективностью по отношению к определённым соединениям или чётко выраженным молекулярно-ситовым эффектом.

Разделение изомерных ксилолов, этилтолуолов и других производных ароматических углеводородов на насадочных колонках с обычными, традиционными неподвижными фазами является сложной, трудноосуществимой задачей, что обусловлено близкими величинами времен удерживания соединений с радикалами в мета- и пара- положении [1].

Среди адсорбентов, используемых в практике газовой хроматографии, цеолиты занимают определённое место. По определению Д.Брека - цеолиты представляют собой кристаллические водные алюмосиликаты, содержащие в качестве катионов элементы первой и второй групп периодической системы, в частности натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий [1]. В отличие от большинства адсорбентов, для цеолитов характерны два свойства.

Наличие в структуре каркаса цеолитов, так называемых, “входных окон” строго определённых размеров, позволяющих поглощать молекулы веществ только определённых размеров и не адсорбировать более крупные молекулы, что послужило причиной возникновения второго названия цеолитов - молекулярные сита.

Вторая особенность цеолитов - это присутствие в них катионов, способных к ионному обмену, что способствует изменению их селективности по отношению к адсорбированным молекулам. Степень же разделения в хроматографических процессах, в основном, определяется селективностью насадки [2]. Согласно классификации академика М.М. Дубинина, цеолиты относятся к тонко- или микропористым сорбентам со средним диаметром пор менее 3 нм (30\AA) [3]. Впервые цеолиты, как адсорбенты, в газовой хроматографии были использованы около 50 лет тому назад [4,5]. Чешский учёный Я.Янак применил натриевый цеолит, известный под коммерческим названием Alusil и ряд его катионзамещённых форм для разделения C_1-C_7 углеводородных смесей [4]. Работа [5] посвящена возможности использования природного цеолита натролита для разделения смеси C_3-C_7 н-углеводородов.

В обзорных статьях 70-80 годов XX столетия показано, что цеолит в газовой хроматографии могут быть использованы не только как адсорбенты, но и как молекулярные сита [6-8].

В первом случае все работы могут быть подразделены на следуюшие восемь подгрупп в зависимости от компонентного состава разделяемых смесей:) бинарные

смеси, состоящие из кислорода и азота; 2) смеси, состоящие из водорода, кислорода, азота, метана и оксида углерода; 3) те же смеси, но содержащие диоксид углерода или другие соединения, прочно сорбирующиеся на цеолитах; 4) смеси инертных газов; 5) смеси, состоящие из кислорода и аргона; 6) смеси изотопов водорода, кислорода, азота; 7) смеси углеводородных газов; 8) низкокипящие жидкие углеводородные смеси.

Во втором случае работы, где молекулярно-ситовые свойства цеолитов используются в сочетании с газо-жидкостной хроматографией, когда имеется вероятность перекрытия отдельных хроматографических зон и ухудшения чёткости разделения. Для этого используются системы из двух последовательно соединённых колонок, заполненных соответственно цеолитом и стационарной фазой.

В настоящей статье рассмотрены и проанализированы работы, выполненные в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, цель которых заключалась в выявлении новых возможностей более эффективного применения синтетических цеолитов в практике газовой хроматографии. Условно эти работы могут быть подразделены на четыре подгруппы:

1. Цеолиты в варианте объёмного заполнения хроматографических колонок;
2. Цеолиты в варианте поверхностно-слоистого заполнения хроматографических колонок;
3. Использование мезопористых адсорбентов, близких по свойствам цеолитам, для разделения смесей органических соединений со значительным объёмом молекул и наличием функциональных групп;
4. Использование цеолитов в сочетании с вариантом газо-жидкостной хроматографии для разделения смесей изомерных соединений, производных бензола.

1. Цеолиты в варианте объёмного заполнения хроматографической колонки

В этом параграфе сгруппированы работы, свидетельствующие о значительной роли природы, плотности распределения катионов в каркасе цеолита, а также типа цеолита на его хроматографические свойства.

В работе [9] приведены величины удерживаемых объёмов оксида углерода и некоторых углеводородных газов на цеолите типа X (исходная форма NaX) и полученным из этой формы водородных форм с различным содержанием катионов натрия. Водородные формы были получены из натриевой формы путём её перевода реакцией ионного обмена, с последующим термическим разложением при 300 °C по следующей схеме: $\text{NH}_4\text{X} \rightarrow \text{HX} + \text{NH}_3$

Полученный порошок цеолита таблетировался без связующего, прокаливался при температуре 300 °C, затем измельчался и отбиралась фракция зернением 0,5-1,0 мм (15-30 меш.), которая помещалась в хроматографическую колонку. Сорбент в хроматографической колонке активировался нагреванием при 300 °C в течение 4-5 часов в токе сухого азота. Процент замещения ионов натрия ионами аммония составлял 35% и 75% (таб. 1).

Таб. 1. Величины удерживаемых объёмов метана, оксида углерода, этана и этилена на цеолите NaX и его водородных формах

Компонент	Температура нагрева колонки, °C	NaX	HX 35%	HX 75%
Метан	25	25.9	14.6	3.9
Оксид углерода	25	63.8	27.0	4.9
Этан	80	56.6	29.2	8.1
Этилен	120	242.3	85.0	11.2

Как видно из этой таблицы, уменьшение количества катионов на элементарную ячейку цеолита оказывает значительное влияние на величину удерживаемых объёмов исследуемых соединений. Снижение этих величин составляет в ряде случаев 90 - 95%, что в конечном итоге сказывается на процесс хроматографирования. Природа катионов, входящих в состав цеолитов, оказывает воздействие как на селективность удерживания отдельных компонентов в процессе хроматографирования, так и на последовательность элюирования из хроматографической колонки. На рисунке 1 приведена хроматограмма разделения смеси водород-метан-оксид углерода на цеолите типа X с катионами различных металлов, иллюстрирующая вышесказанное [10, 11]. Для литиевой и натриевой форм цеолита имеет место следующая последовательность элюирования : метан - оксид углерода. При этом на форме с высоким содержанием лития для оксида углерода наблюдается более высокое значение удерживаемого объёма, чем для NaX. На калийсодержащем цеолите с низким содержанием калия, хотя удерживаемый объём оксида углерода несколько выше метана, разделения этих компонентов не происходит. На образце с высокой степенью замещения иона натрия на калий, имеет место частичное разделение этих компонентов, но с обратной последовательностью вымывания. На рубидий- и цезийсодержащих цеолитах происходит разделение этих компонентов также с обратной последовательностью элюирования даже при небольших степенях замещения натрия. Хорошее разделение этой смеси свойственно для цезиевой формы.

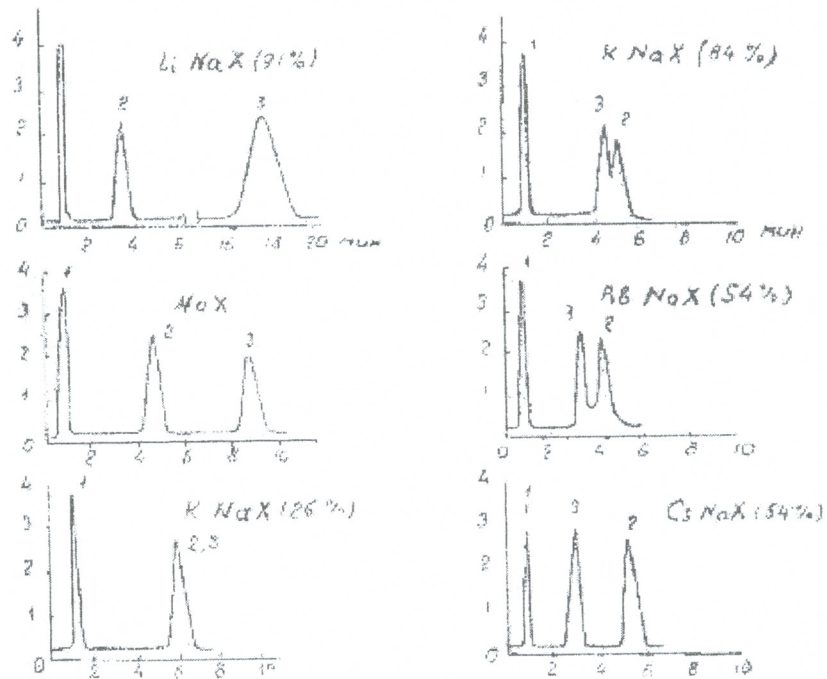


Рис. 1. Влияние природы и степени замещения катионов в цеолите типа X на порядок вымывания метана-оксида углерода: 1. водород, 2. метан, 3. оксид углерода. Газ-носитель – воздух, скорость 100 мл/мин. Температура нагрева колонки - 25°C.

Природа катиона цеолита оказывает существенное влияние также на последовательность элюирования C_1-C_4 углеводородных газов при их хроматографировании. Так, на цеолитах LiX и NaX при температуре нагрева колонки $180^{\circ}C$ они элюируются в последовательности: метан-этан-этилен-пропан-бутан-пропилен, а для KX, RbX и CsX характерна следующая последовательность: метан - этан - этилен - пропан - пропилен - бутан - бутилен.

Найдено, что цеолиты типа X, содержащие катионы щелочных металлов проявляют по отношению к предельным углеводородным газам C_1-C_4 , в зависимости от природы катионов, следующую селективность (активность): $Li < Na < K < Rb < Cs$, по отношению к оксиду углерода $Rb < K < Cs < Na < Li$, а к этилену: $Rb < Cs < K < Na < Li$ [11]. Как видно из приведённых выше данных, для насыщенных углеводородов, селективность возрастает с утяжелением катионов, входящих в состав цеолитов. Это вызвано тем, что поляризуемость катионов возрастает с ростом радиусов и, следовательно, дисперсионные силы, в основном, определяют взаимодействия насыщенных углеводородов с цеолитом.

В случае ненасыщенных углеводородов и оксида углерода, характеризующихся наличием π -электронов и дипольных моментов, помимо дисперсионных проявляются, так называемые, специфические взаимодействия, которые особенно сильны с катионами малых размеров (Li, Na), имеющих высокую плотность положительного заряда. Исключение из этого ряда составляет цезий, что обусловлено сравнительно большим вкладом дисперсионных сил под воздействием этого катиона.

Определена селективность цеолитов типа X и Y с катионами щелочно-земельных металлов по отношению к C_1-C_4 насыщенным углеводородам. Изменение селективности катионмодифицированных форм этих цеолитов происходит в такой же последовательности как и в случае катионов щелочных металлов, т.е. с утяжелением катиона-заместителя она возрастает: $Mg < Ca < Sr < Ba$ [12,13]. Однако, при хроматографировании оксида углерода и этилена, наибольшую селективность проявляет Sr- замещённая форма цеолита, вместо предполагаемых Mg или Ca - содержащих форм. Вероятно это связано с большей гидрофильностью катионов магния и кальция, которые полностью не обезвоживаются в хроматографической колонке при их активации.

Особое взаимодействие с молекулами соединений, имеющих π -связи, дипольные и квадрупольные моменты проявляют цеолиты, которые модифицированы катионами кадмия и серебра [14]. Так например, при разделении смеси C_1-C_4 углеводородных газов на цеолитах, модифицированных катионами серебра, легко элюируются предельные углеводороды, что касается ненасыщенных, то они прочно фиксируются этой формой цеолита. Этот же эффект, но более ослабленный, наблюдается на кадмийзамещённой форме цеолита, на которой прочно фиксируется пропилен и бутилен; при температуре же нагрева колонки $200^{\circ}C$, после бутана вымывается этилен, для которого характерен размытый пик на хроматограмме. Этот эффект, по всей видимости, можно объяснить образованием двух комплексов различной стабильности в системе: $C_2H_4-Ag^+$ (Cd^{2+}). Так, на AgX при взаимодействии с этиленом перекрываются две орбитали: заполненная π -орбиталь этилена с вакантной $5sp$ -орбиталью иона серебра и заполненная $4d$ -орбиталь иона серебра с вакантной π^* -орбиталью этилена (более стабильный комплекс). В случае CdX происходит взаимодействие только в результате перекрытия соответственно π - и $5sp$ -орбиталей (менее стабильный комплекс) [14].

Введение катионов серебра в высококремнистые цеолиты, с соотношением SiO_2/Al_2O_3 выше 5 (цеолит типа L, эрионит и морденит), также способствуют возрастанию селективности по отношению к соединениям, которым свойственно наличие π -связей, дипольных и квадрупольных моментов, но не в такой степени как для цеолита типа X. По всей видимости, это связано с меньшей заселённостью катионами элементарной ячейки цеолита [15].

Выявлен весьма интересный факт, характерный только для высококремнистых цеолитов, содержащих катионы серебра [15]. Как известно, цеолиты с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов способны разделять бинарную смесь кислород-азот с указанной последовательностью элюирования компонентов. Выше 100⁰С нагрева хроматографической колонки эта смесь не разделяется, причём это характерно для всех типов цеолитов [6,7]. Однако, если “насытить” парами насыщенных (гексан, гептан или октан) или ненасыщенных углеводородов (начиная с пропилена) высококремнистые цеолиты, содержащие катионы серебра, то при температуре нагрева хроматографической колонки 200–300⁰С происходит разделение азота-кислорода или аргона – кислорода, в указанной последовательности элюирования. При этом этот эффект проявляется лишь до полного вымывания углеводородов из хроматографической колонки, далее разделительная способность по отношению к вышеуказанным соединениям сводится к нулю [15].

На чистоту и селективность разделения отдельных пар соединений при их хроматографическом разделении большое влияние оказывает как природа катиона, так и тип цеолита [8]. В таблице 2 в качестве примера приведены коэффициенты селективности разделения смеси кислород-азот на цеолите типа Y, содержащем катионы щелочных металлов и серебра.

Таб. 2. Коэффициенты селективности разделения (K_c) пары O_2-N_2

Цеолит	LiX	NaY	KY	RbY	CsY	AgY
K_c	0.33	0.42	0.32	0.27	0.23	0.89

В представленных табличных данных чётко прослеживается зависимость величины коэффициента селективности от природы замещающего катиона: она сравнительно высока для цеолитов с катионами малых размеров (Li, Na) и занижена для цеолитов с крупными катионами (K, Rb, Cs). Наибольшая разделительная способность свойственна цеолитам, содержащим катионы серебра, за счёт его способности к специфическим взаимодействиям с соединениями, характеризующимися наличием дипольных моментов (N_2).

В таблице 3 приведены коэффициенты селективности этой смеси, иллюстрирующие воздействие двух факторов: природы катиона и типа цеолита на полноту разделения пары кислород-азот.

Таб. 3. Коэффициенты селективности разделения (K_c) пары кислород-азот на цеолитах различных типов

Цеолит	NaX	NaY	NaL	NaE	NaM	CaM	SiM
K_c	0.50	0.42	0.30	0.24	0.57	0.81	0.84

Найдено, что наилучшее разделение этой пары соединений, имеет место на наиболее узкопористом и высококремнистом цеолите - мордените по сравнению с другими типами цеолитов, содержащими катионы натрия. Кроме того найдено, что замещение натрия в мордените катионами кальция и стронция почти вдвое повышает коэффициент селективности разделения этой бинарной смеси.

2. Цеолиты в варианте поверхностно-слоистого заполнения хроматографической колонки

С целью повышения эффективности и расширения использования цеолитов в практике газовой хроматографии, был применен вместо объёмного заполнения колонки метод, разработанный в 60-х годах прошлого столетия К. Бомбаухом, по

სლოიანო ჯაბილნაფიეროქრომატოგრაფიკური კოლონოქ [16]. მეთოდი სოსოიტი ვ თო, ქო აქტიური აგენტი ნანოსიტი ვ ვიდე თონკოიზმელქონი პუდრი ნა თვერდი ნოსიტი (პოხობნო ნეპოხოვინი ჯიდიქოი ვ გო-ჯიდიქოიანი ქრომატოგრაფიი), ქო პოხოვლიეტი პოლოქოტი მესირიქინი კრივიე რაზდელენიე პრი მესირიქი თემპერატური ნაგრევი ქრომატოგრაფიკური კოლონოქი ს მესირიქი პროხოვოლოქილნოქიე ანალიზი, ქემ ვ სლუქეიე აბქემნიო ჯაბილნაფიერი. კრომიე თოგო, პრიმენენიე აიგო მეთოდი პოხოვლიეტი რასირიქიე ასორტიმენტი რაზდელენიე მესირიე .

პოხოვანი, ქო პრი ნანოსენიე ქეოლიტი თიპა X, ვ რაზლიქინი კოიონოობმენნიე მოდიფიკოქინიე ნა თვერდი ნოსიტი ქრომატონ N-AW პოხოვლიეტი უმენქიტი ველიქინიე უდერჯივანე მბქემოვ C_1-C_4 უღვლოვორონნიე გოვო ვ 3-4 როვი ს მესირიქიე სიმესირიქიოქი სოოქვესტვნიე პიქოვ ნა ქრომატოგრამიე, ქემ ვ სლუქეიე იქოლხოვნიე აიგო ქეოლიტოვ ვ ვარიანტი აბქემნიო ჯაბილნაფიეროქრომატოგრაფიკური კოლონოქი [17].

ვ ნოსოქიე ვრეიე პრაქტიკური მესირიქი მუო როვოტი პო იქოლხოვნიე ვლიენიე დისპერსნიოქი აქტიური აგენტი სოიქოქოქიე, ნანოსიმიო ნა თვერდი ნოსიტი, ნა ხარაქერი რაზდელენიე ანალიზირიქიე მესირიე სოოქვესტვნიე ქრომატოგრაფიკური კოლონოქი. ვ როვოტი [18] პოხოვნიე ვლიენიე დისპერსნიოქი აქტიური აგენტი (ქეოლიტი NaX) სოიქოქოქიე ნა რაზდელენიე დუიქი მოდელოქი სისემი, სოსოქიქიე იქო უღვლოვორონნიე გოვო: მეთანი-ეთანი-ეთილენ-პროპანი-პროპილენ-ბუტანი (მესირიქი №1) სოიქოქიე ნ-პრედელიქნიე უღვლოვორონნიე C_5-C_9 : პენტანი-გექსანი-გეპტანი-ოქტანი-ნონანი (მესირიქი №2). თვერდი ნოსიტი სლუქიქი ქრომოსოიბი W, ჯერნიემ 0,25 - 0,315 მმ (ტობ.4).

ტობ. 4. ვლიენიე დისპერსნიოქი ქეოლიტი, ნანოსენიე ნა თვერდი ნოსიტი, ნა ველიქინიე კრიტერიე რაბონორნიოქი რაზდელენიე დუიქი მოდელოქი სისემი.

რაზერი ქოქიქი აქტიური აგენტი (ქეოლიტი NaX), μm	გუბინი პრონიქნოვენი ქოქიქი ქეოლიტი ვ თვერდი ნოსიტი, μm	კოიქოქოქი ნანოსენიე ქეოლიტი, %	კრიტერიე რაბონორნიოქი რაზდელენიე, Δ	
20	15-20	8	0.085	0.240
15	15-30	14	0.205	0.330
10	20-45	21	0.380	0.480
8	25-65	30	0.470	0.505
5	25-65	32	0.483	0.525

კოკ ვიდიო იქი ტობიქინიე დონიქნი, ს უვლიქინიე დისპერსნიოქი ქეოლიტი, სოიქოქოქიე სოიქოქოქიე სოიქოქოქიე პრონიქნოვენი აქტიური აგენტი ვ თვერდი ნოსიტი, კრიტერიე რაბონორნიოქი რაზდელენიე, ხარაქერიქოქიე სტეპენი რაზდელენიე მნოგოკომპონენტიანი მესირიქი დიე პერივი მესირიქი ვოქოქიეტი სოოქვესტვნიე პრი მესირიქიე სოიქოქიე ვოქოქიე სოიქოქიე \approx ვ 2 როვი; ეფექტივნიოქი კოლონოქი პო ეტანი, ქიშო თეორეტიკური თარელოქი ვ დუი როვი (დიე აბქემნიო ჯაბილნაფიერი N რაბონო 520, ა დიე ქეოლიტი დისპერსნიოქი 8-5 μm სოოქვესტვნიე 1020-1183). ვ რანიქი როვოტი [19] პრივოდენიე დონიქნიე პრივოდენიე გოვი ქო-ნოსიტი ნა ველიქინიე უდერჯივანიე მეთანი ვ პროქესიე სოიქოქიე ქრომატოგრაფირივანიე ნა კოლონოქი, ჯაბილნაფიერი გრანულიე აქტივიროვანიე უღვი. ვ როვოტი [20] პოხოვნიე, ქო პრი ჯაბილნაფიერი კოლონოქი ქეოლიტი NaY (აბქემნიო ჯაბილნაფიერი), როლქი გოვი ქო-ნოსიტი ნა ხარაქერი რაზდელენიე შესტი კომპონენტიანი მესირიქი ვესირიქი სნიქნიქი: თაკ, იქოლხოვნიე გელიე ვ კოქოქიე გოვი-ნოსიტი პოხოვლიეტი რაზდელიე ქეტიე კომპონენტი; აზოტი - თოქოქი დუი, ა დიოქსიდი უღვლოვორონი - ვესი შესტი კომპონენტი (სმ. რისუნიქი 2). ექი ვ მესირიქი სტეპენი აიგო ეფექტი პროვიქიქიეტი პრი იქოლხოვნიე აიგო ქეოლიტი ვ ვარიანტი პოხოვნიე სლოიანი ჯაბილნაფიერი ქრომატოგრაფიკური კოლონოქი [21]. ეფექტივნიოქი ქრომატოგრაფიკური კოლონოქი, პრივოდენიეტი პო ქიშო თეორეტიკური თარელოქი (პო პროპანი) პრი იქოლხოვნიე ვ კოქოქიე გოვი-ნოსიტი გელიე ვ აბქემნიო ჯაბილნაფიერი რაბონო 208, პოხოვნიე სლოიანი - 474, ა პრი იქოლხოვნიე დიოქსიდი უღვლოვორონი სოოქვესტვნიე - 372 სოიქოქი 800.

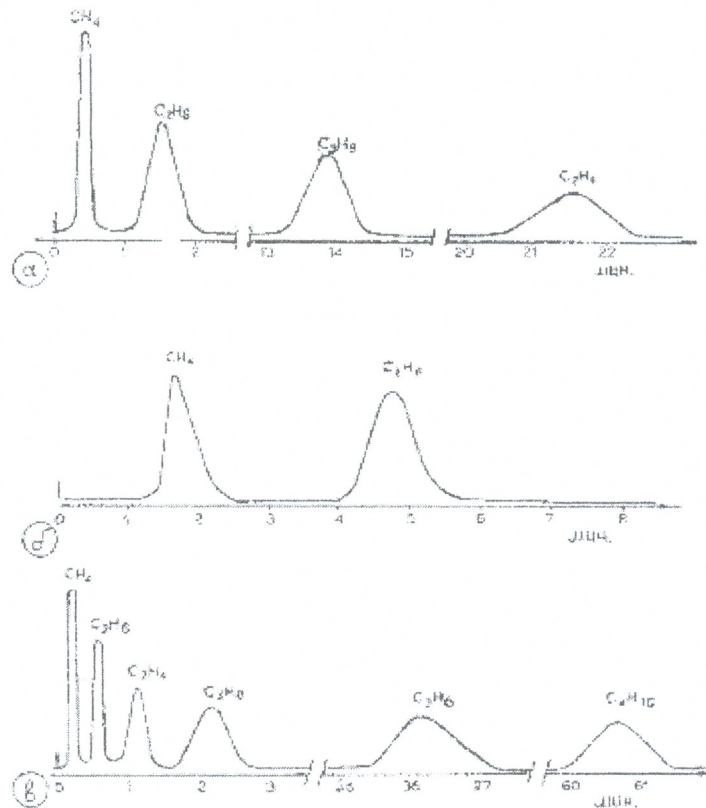


Рис. 2. Хроматограмма разделения C_1 - C_4 углеводородных газов на адсорбенте NaY. Температура колонки $20^{\circ}C$; газ-носитель: а) гелий, б) азот, в) диоксид углерода

Показано, что в отличие от объёмного заполнения хроматографических колонок цеолитами, при использовании их в поверхностно-слойном заполнении (NaY) и газ-носителя диоксида углерода могут быть разделены модельные смеси, состоящие из: 1) пентана-гексана-гептана-октана-нонана и декана; 2) одноатомных спиртов C_2 - C_8 ; 3) диэтилэфира-диизопропилэфира-дибутилэфира; 4) диметилкетона-метилэтилкетона-метилбутилкетона [22]. Последние две смеси разделяются на цеолите NaY, но с худшими параметрами.

3. Использование мезопористых адсорбентов для разделения смесей органических соединений со значительным объёмом молекул и функциональными группами

Впервые исследована возможность применения в газо-адсорбционной хроматографии адсорбентов семейства M41S. Размеры или, вернее, поперечный диаметр каналов в этих материалах, в зависимости от условий синтеза может меняться в диапазоне от 15 до 100\AA . Химический состав этих адсорбентов в некотором приближении следующий (вес.%): Na - 2,70; Al-3,03; Si -42,50 ; C < 3,00; N < 0,05; Si/ Al = 30.

В наших экспериментах исследовался адсорбент, диаметр каналов которого составлял $\approx 40\text{\AA}$, по своей структуре он может быть отнесён к молекулярным ситам. Во всех работах, выполненных в лаборатории хроматографии этот адсорбент использовался в хроматографических колонках в варианте поверхностно-слойного заполнения, т.е. тонко измельчённая фракция наносилась на твёрдый носитель (Целит-545, зерном 50-60

მეშ.). В одной из первых работ [23] предпринята попытка разделения модельных систем, состоящих из моноциклических (бензола, пиридина, изомеров пиколина); бициклических (нафталина, хинолина, изохинолина, метилхинолина); ароматических углеводородов. Набивкой хроматографической колонки служил адсорбент семейства M41S в исходной, натриевой форме. В последующих работах [24,25] показана возможность разделения изомеров пиколина с использованием мезопористых адсорбентов, модифицированных катионами Cd^{2+} , Tl^{3+} и Ag^{+} , полученных путём реакций ионного обмена с водными растворами соответствующих солей. Найдено, что критерии равномерности разделения (Δ) четырёхкомпонентной смеси бензол- α -пиколин- β -пиколин- γ -пиколин на $CdMA=0,073$; на $TlMA=0,095$. На исходной форме, где из трёх изомеров пиколина могут быть разделены только α -пиколин-(β -пиколин+ γ -пиколин) с критерием равномерности 0,047 [24]. Прирост Δ в% по отношению к исходной форме составляет соответственно 49,3; 54,1 и 64,0%. Температура нагрева колонки $230^{\circ}C$, газ-носитель – азот. Разделение изомеров ароматических соединений является сложной аналитической задачей и, в основном, осуществляется с помощью газо-жидкостной хроматографии.

В работах [25,26] показана возможность разделения отдельных триад, состоящих из изомеров дибромбензола, нитротолуола и нитрофенола с помощью мезопористых адсорбентов как на исходных, натриевых формах, так и на формах, модифицированных катионами кадмия, таллия и серебра. Разделение вышеуказанных смесей осуществлялось в хроматографических колонках в изотермическом режиме при $180^{\circ}C$. Установлено, то для каждой триады имеет место следующая последовательность элюирования компонентов: орто – мета – пара-, что не может быть связано с молекулярно – ситовым эффектом адсорбента, а лишь с конфигурацией пара-изомеров, которые прочнее удерживаются поверхностью этой твёрдой насадки. Кроме того, изомеры в орто- положении элюируются ранее мета-изомеров, что не характерно при разделении этих смесей в варианте газо-жидкостной хроматографии. Найдено, что времена удерживания всех анализируемых соединений повышаются в зависимости от природы катионов адсорбента в последовательности: $Na < Cd < Tl < Ag$, что, по видимому, вызвано способностью катионов кадмия, таллия и серебра к образованию нестабильных комплексов различной прочности. Наилучшие результаты по разделению этих триад получены на серебряных формах адсорбентов; так, например, для триады нитротолуола при разделении системы бензол-о.нитротолуол-м.нитротолуол-п.нитротолуол критерий равномерности разделения равен 0,650; для таллиевой формы - 0,580; для кадмиевой - 0,470 и для исходной (натриевой) - 0,450. Прирост этого показателя на катионмодифицированных формах в % по сравнению с исходной формой составляет: 96,3%, 86,7% и 81,3% соответственно. Коэффициенты разделения, а также полнота разделения отдельных бинарных смесей в этих триадах значительно выше по сравнению с качеством разделения этих же смесей при использовании метода газо-жидкостной хроматографии [27,28]. На исследованных адсорбентах были разделены также смеси C_5-C_{10} предельных углеводородов и C_1-C_8 одноатомных спиртов; наилучшее разделение имело место при использовании мезопористого адсорбента, содержащего катионы серебра [25,29]. Аналогичные результаты получены при разделении смеси ароматических углеводородов в системе: бензол - толуол - этилбензол - мезитилен - псевдокумол [25,30]. В работах, выполненных в 2000-2002 годах [25,31,32], приведены примеры разделения сложных смесей полициклических углеводородов с содержанием углерода в молекуле от 20 до 27, с температурой плавления до $180^{\circ}C$ и некоторых производных адамантана на мезопористых адсорбентах семейства M41S.

В таблице 5 приведены величины времён удерживания (t_R) и коэффициентов асимметрии (K_a) полициклических углеводородов на исходной и модифицированных формах мезопористого адсорбента. Температура нагрева хроматографической колонки

250⁰С.

Из полученных данных следует, что порядок элюирования анализируемых веществ не зависит от их температуры плавления, а определяется спецификой геометрической конфигурации их молекул. Так, о-изомеры с общей формулой C₂₄H₃₀, для которых характерны более высокие температуры плавления, чем для соответствующих м- и п-соединений, элюируются из хроматографической колонки ранее, чем последние.

На рисунке 3 приведена хроматограмма разделения девятикомпонентной смеси полициклических углеводородов при температуре нагрева хроматографической колонки 250⁰С. Из этой хроматограммы явствует, что модификация исходной формы адсорбента катионами кадмия и, особенно, таллия улучшает разделение вышеуказанных смесей. Разделение в тех же условиях смеси адамантанов, а именно: бензола - бромадамантана - 2-гидрокси,2-этиниладамантана - 1-метил,3-м.ксилоладамантана показало, что степень их разделения улучшается в зависимости от природы катиона, входящего в состав адсорбента, в следующей последовательности: Na<Cd<Tl с соответствующими величинами критерия равномерности разделения $\bar{\Delta}=0,19; 0,21; 0,27$.

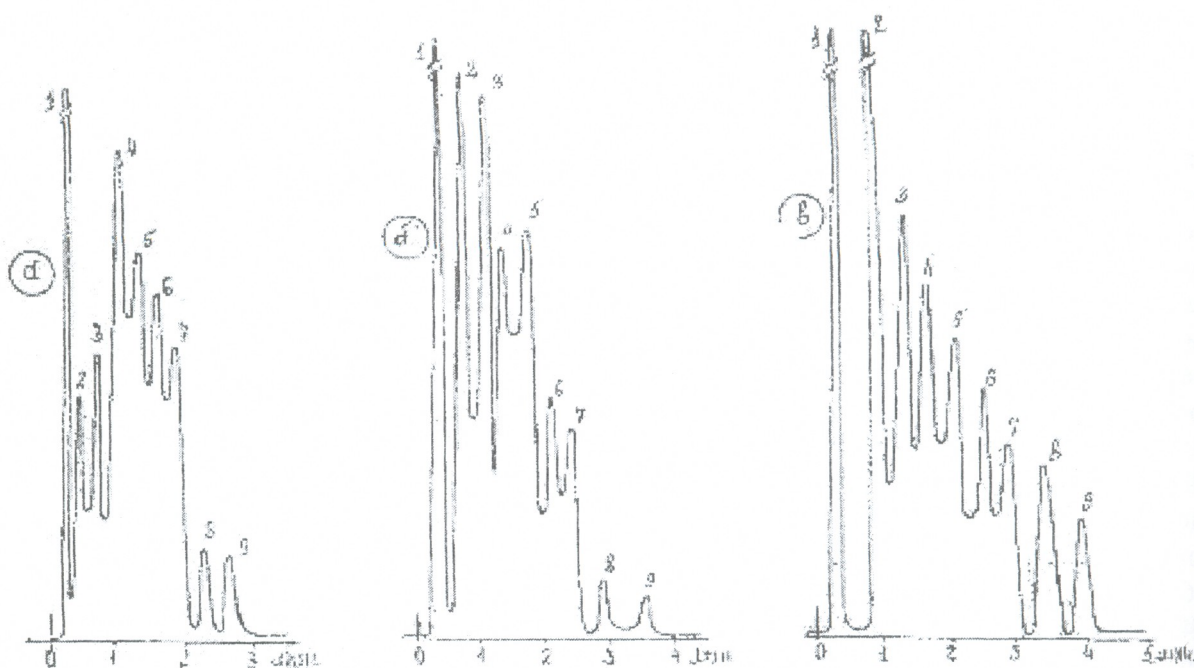


Рис. 3. Хроматограмма разделения девятикомпонентной смеси полициклических углеводородов: а) на исходном мезопористом адсорбенте (МА) и его модифицированных формах: б) Cd²⁺-МА; в) Tl³⁺-МА. Температура хроматографической колонки 250⁰С.

1. C₆H₆, 2. C₂₀H₂₂, 3. C₂₃H₂₆, 4. о-C₂₄H₃₀, 5. м-C₂₄H₃₀, 6. р-C₂₄H₃₀, 7. C₂₆H₃₂, 8. м-C₂₇H₃₄, 9. р-C₂₇H₃₄.

Таким образом, исследование синтезированных мезопористых адсорбентов семейства M41S* и их модифицированных форм показало новые возможности их использования для хроматографического анализа трудноразделяемых смесей ряда полициклических соединений.

* Образцы исходных форм мезопористых адсорбентов M41S были синтезированы в лаборатории физической химии ИФОХ

Таб. 5. Времена удерживания (t_R) и коэффициенты асимметричности (K_a) полициклических углеводородов на исходной и модифицированных формах мезопористого адсорбента.

Сорбат	Темп. плавл., °C	Название	Исходная форма мезопористого адсорбента (МА)		Модифицированная форма мезопористого адсорбента			
			t_R	K_a	Cd ²⁺ -МА		Ti ³⁺ -МА	
					t_R	K_a	t_R	K_a
C ₂₀ H ₂₂	83-84	5,5,10,10-тетраметил-46,56,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден	26	0.75	29	0.70	35	0.67
C ₂₃ H ₂₆	1 68-169	10,10,-диметил-46,5,96,10-тетрагидроинден-5,1-циклогексан	33	0.72	50	0.67	52	0.64
o-C ₂₄ H ₃₀	147-148	2,3,5,7,8,10,10-октаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден	66	0.73	73	0.68	75	0.65
m-C ₂₄ H ₃₀	116-117	2,4,5,5,6,8,10,10-октаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден	71	0.73	79	0.67	108	0.63
p-C ₂₄ H ₃₀	136-137	1,4,5,5,6,9,10,10-октаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден	88	0.70	91	0.66	118	0.60
C ₂₆ H ₃₂	118-119	1,3,7,9,10,10-гексаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден-5,1-циклопентан	102	0.68	104	0.67	123	0.65
C ₂₆ H ₃₄	150-151	1,4,7,9,10,10--гексаметил-5,10-дизтил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден	158	0.67	160	0.64	164	0.62
m-C ₂₇ H ₃₄	137-140	1,3,7,9,10,10- гексаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден-5,1-циклогексан	279	0.57	297	0.55	300	0.53
p-C ₂₇ H ₃₄	179-180	1,4,6,9,10,10- гексаметил-46,5,96,10-тетрагидроиндено (2,1a) инден-5,1-циклогексан	341	0.55	356	0.52	359	0.50

4. Использование цеолитов в сочетании с вариантом газо-жидкостной хроматографии для разделения смесей изомерных соединений, производных бензола

В качестве адсорбентов для избирательного поглощения п-изомеров производных бензола были исследованы молекулярные сита семейства пентасила : силикалит-1, аналог ZSM-5 и силикалит-2, аналог ZSM-11 [33]. Для этих цеолитов характерна идеализированная формула элементарной ячейки следующего состава: $Na_n(Al_nSi_{96-n}O_{192})_{p=3}$ [34].

Эти цеолиты относятся к очень высококремнистым материалам и, в отличие от обычных цеолитов, они гидрофобны. Оба эти цеолита практически идентичны по структуре. Основное различие состоит в том, что для силикалита-1 характерно наличие двух систем каналов с кислородными кольцами, которые имеют как круговую, так и эллипсоидальную конфигурацию, а у силикалита-2 все кольца эллипсоидальной формы с размерами 0,54x0,56 нм, в отличие от силикалита - 1 с размерами колец 0,51x0,56 нм [34]. Также в качестве селективных адсорбентов по отношению к пара-изомерам органических соединений исследованы алюмофосфатные соединения, обладающие молекулярно-ситовым эффектом: $AlPO_4-5$ с диаметром каналов - 0,8 нм и $AlPO_4-11$ - 1,1 нм [33].

Осуществлено разделение смеси изомеров ксилола с использованием сочетания силикалита и варианта газо-жидкостной хроматографии. Силикалит - пористый кристаллический кремнезём не содержащий ионов алюминия $Si/Al=\infty$, характеризуется способностью поглощать бензол и пара-ксилол и не адсорбировать о- и м-ксилолы. Этот материал в поверхностно-слоином варианте помещался в верхнюю часть хроматографической колонки с высотой слоя 0,07 м, остальная часть трёхметровой колонки заполнялась стационарной фазой 1,2,3 трис(2-цианэтокси)пропаном, которая



служила для разделения орто- и мета-ксилолов. При нагреве колонки до 150°C , вышеуказанная смесь была полностью разделена со следующей последовательностью элюирования компонентов: мета-орто-пара изомеры в виде симметричных кривых разделения. Время анализа этой смеси составила в среднем 8,5 мин.

В тех же условиях была разделена смесь, состоящая из изомеров монофтортолуола и монохлортолуола [36]. Предварительно было показано, то с использованием только силикалита разделяются пара-изомеры названных соединений со следующим порядком элюирования: п.фтортолуол-п.ксилол-п.хлортолуол. При этом, орто- и мета-изомеры этих соединений элюируются из колонки не разделяясь. На комбинированных колонках, заполненных соответственно силикалитом и неподвижной фазой, при температуре хроматографической колонки 80°C была разделена десятикомпонентная смесь изомерных соединений со следующей последовательностью элюирования: бензол - о.фтортолуол - м.фтортолуол - п.фтортолуол - м.ксилол - о.ксилол - п.ксилол - о.хлортолуол - м.хлортолуол - п.хлортолуол. Продолжительность анализа составляла 78 мин. С целью сокращения продолжительности анализа указанная смесь анализировалась на данной колонке с программированием температуры, т.е. после элюирования п-ксилола, температура колонки повышалась от 80°C до 120°C со скоростью $8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Этот приём позволил сократить продолжительность анализа на 24 минуты.

Авторами работы [37] показано влияние природы газа-носителя, а именно He, N_2 , Ar и CO_2 на характер разделения более сложной смеси изомеров, содержащей дибромбензол, дихлорбензол и крезол. На комбинированной колонке при температуре 160°C разделяется 16 компонентная смесь со следующей последовательностью элюирования соединений: бензол - м.ксилол - о.ксилол - п.ксилол - о.хлортолуол - м.хлортолуол - м.дихлорбензол - п.хлортолуол - о.дихлорбензол - п.дихлорбензол - о.дибромбензол - п.дибромбензол - м.дибромбензол - о.крезол - м.крезол - п.крезол. Использование в качестве газа-носителя диоксида углерода позволило наиболее чётко разделить эту смесь с более симметричными кривыми разделения, чем это имело место при использовании в качестве газа-носителя гелия. Отмечено также, что в зависимости от природы газа-носителя существенно сокращается и продолжительность анализа в следующей последовательности: $\text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{CO}_2$, т.е. с утяжелением молекулярной массы.

В работе [38] на примере разделения триад изомеров ксилола, хлортолуола и дихлорбензола исследована селективная способность по отношению к пара-изомерам трёх образцов силикалита-1 с различным соотношением Si/Al и алюмофосфатных материалов типа $\text{AlPO}_4\text{-5}$ и $\text{AlPO}_4\text{-11}$, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами. Показано, что селективность по отношению к пара-изомерам возрастает у силикалитов с возрастанием соотношения Si/Al и наиболее высокая для силикалита с соотношением $\text{Si}/\text{Al} \rightarrow \infty$. Алюмофосфаты проявляют меньшую селективность по отношению к пара-изомерам, чем силикалиты, за исключением $\text{AlPO}_4\text{-11}$, который проявляет особо высокую селективность в системе изомеров дихлорбензола к пара-изомеру.

В работе [39] приведены результаты исследований по разработке суперселективного адсорбента на основе силикалита-2, модифицированного методом ионного обмена из растворов соответствующих солей катионами кадмия, таллия и серебра. Тестовыми системами служили смеси изомеров ксилола, хлортолуола и дихлорбензола. Показано, что в отдельных триадах изомеров, селективность по отношению к пара-изомерам растёт в зависимости от природы катиона в следующем порядке: $\text{Na} < \text{Cd} < \text{Tl} < \text{Ag}$. По отношению к исходной, натриевой, форме прирост селективности в % для п-ксилола составляет соответственно 35, 75 и 88; для п-хлортолуола 33,157 и 183; для дихлорбензола -37,179,197%. Увеличение селективности адсорбента по отношению к пара-изомерным соединениям, вероятно, можно объяснить воздействием двух факторов: молекулярно-ситовым эффектом адсорбента и

возможностью комплексообразования исследуемых соединений с катионами кадмия, таллия и серебра. Повышение же в некоторой степени времён удерживания и асимметричность пиков на хроматограмме для орто- и мета-изомеров объясняется только эффектом комплексообразования (создание комплексов различной стабильности), который имеет место и в газо-жидкостной хроматографии, когда в качестве стационарных фаз используются жидкости, содержащие вышеприведённые катионы [40].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что применение цеолитов внесло определённый вклад в развитие газовой хроматографии в различных её вариантах.

Однако, в настоящее время их использование в практике газовой хроматографии несколько ограничено. Это ограничение может быть преодолено в дальнейшем путём синтеза новых типов цеолитов и цеолитоподобных материалов, обладающих как селективностью к определённым соединениям, так и чётко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами, а именно:

1. Синтезом микро- и мезопористых материалов с молекулярно-ситовым эффектом, обусловленным наличием пор "входных окон", отличающихся друг от друга диаметрами в пределах 0,1 - 0,3 нм, как это имеет место в катионообменных формах цеолитов типа А или X;

2. Выращивание цеолитов на внутренних стенках стеклянных капилляров, предназначенных для использования в капиллярной хроматографии, в основном, для разделения изотопов различных газов и легко летучих соединений.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир, 1976, 781с.
2. *Берёзкин В.Г.* Высокоэффективная газовая хроматография. Москва: Знание, 1987, 48с.
3. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. Москва: Воен.акад. хим. защиты, 127с.
4. *Janak J.* Vapour Phase Chromatography, London, Butterworths, 1957, p. 247.
5. *Андроникашвили Т.Г., Кузьмина Л.П.* Заводская лаборатория, 1956, № 12, с.1403-1406.
6. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г.* Успехи хроматографии. Москва: Наука, 1972, с. 226-235.
7. *Андроникашвили Т.Г.* Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева: Химия, 1983, т.28, № 1, с. 96-100.
8. *Andronikashvili T.G., Tsitsishvili G.V.* Journal of Chromatography, 1984, v. 292, p. 3-8.
9. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Сабелашвили Ш.Д., Бежашвили К.А.* Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1972, с. 122-132.
10. *Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д.* Сообщения АН ГССР, 1969, т.56, № 1, с.113-116.
11. *Andronikashvili T.G., Tsitsishvili G.V., Sabelasvili Sh.D.* Journal of Chromatography, 1971, v.58, p. 47-54.
12. *Tsitsisvili G.V., Andronikashvili T.G., Chumburidze T.A.* Chromatographia, 1973, v.6, № 8/9, p. 47-54.
13. *Andronikashvili T.G., Tsitsishvili G.V., Laperashvili L.Ya.* Chromatographia, 1975, v.8, № 5, p. 223-227.
14. *Tsitsisvili G.V., Andronikashvili T.G.* Journal of Chromatography, 1971, v. 58, p. 39-45.
15. *Tsitsisvili G.V., Andronikashvili T.G., Sabelasvili Sh.D. Osipova N.A.* Journal of Chromatography, 1977, v.130, p. 13-22.
16. *Bombagh K.* Nature, London, 1963, № 197, p. 1102-1103.
17. *Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G.* Journal of Chromatography, 1984, v. 286, p.



3-10.

18. *Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Eprikashvili Z.G.* Chromatographia, 1997, v. 286, p. 3-10.
19. *Шингляр М.* Газовая хроматография в практике. Москва: Химия, 1964, 195 с.
20. *Andronikashvili T.G., Berezkin V.G., Laperashvili L.Ya., Nadiradze N.A.* Journal of Chromatography, 1984, v. 288, p. 95-103.
21. *Andronikashvili T.G., Berezkin V.G., Laperashvili L.Ya., Nadiradze N.A.* Journal of Chromatography, 1985, v. 331, p. 402-405.
22. *Andronikashvili T.G., Berezkin V.G., Nadiradze N.A., Laperashvili L.Ya.* Journal of Chromatography, 1986, v. 365, p. 269-277.
23. *Андроникашвили Т.Г., Цицишвили В.Г., Эприкашвили Л.Г., Долаберидзе Н.М., Зауташвили М.Г.* Известия АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 1-2, с. 71-75.
24. *Зауташвили М.Г., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г.* Georgian Engineering News, 2000, № 1, с. 128-130.
25. *Зауташвили М.Г., Эприкашвили Л.Г., Цинцадзе Г.В., Куциава Н.А.* Журнал хроматографічного товариства. Киев, 2002, т. 2, № 4, с. 15-21.
26. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г., Дзаганя М.А.* Известия АН Грузии, сер. хим., 2002, т. 28, № 1-2, с. 101-108.
27. *Иванюк Е.Г., Колиевская Ю.А.* Заводская лаборатория. 1977, № 2, с. 157-158.
28. *Герштейн Н.А., Березовский Г.А., Якобсон Г.Г.* Известия Сибирского отделения АН СССР, сер. хим., 1964, вып. 1, с. 111-116.
29. *Андронікашвілі Т.Г., Цицишвілі В.Г., Еприкашвілі Л.Г., Долаберідзе Н.М., Зауташвілі М.Г.* Праці Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії, м.Львів, 5-7 червня 2000 року, с. 18-22.
30. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г., Дзаганя М.А.* Известия АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, № 1-2, с. 97-103.
31. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г., Чавчанидзе Д.Г.* Известия АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, № 1-2, с. 89-93.
32. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Цицишвили В.Г., Долаберидзе Н.М., Зауташвили М.Г.* Тезисы докладов IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции", 2001, Москва, с. 157.
33. *Dyer A.* An introduction to Zeolite Molecular Sieves. New York, J. Sohn Wiley a Sons Ltd., 1988, 149 p.
34. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. Москва: Мир, 1985, 420 с.
35. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г.* Доклады АН СССР, 1988, т. 301, № 6, с. 1401-1403.
36. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Пирцхалава Н.В., Виткевич З.* Доклады АН СССР, 1991, т. 318, № 4, с. 901-904.
37. *Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Dzagania M.A., Zautashvili M.G.* Chromatographia, 1999, v. 50, № 1/2, p. 57-60.
38. *Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Pirtskhalava N.V., Kirov G.N., Valtchev V.P.* Chromatographia, 1994, v. 38, № 9/10, p. 613-616.
39. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Пирцхалава Н.В., Зауташвили М.Г.* Журнал аналитической химии. 2007, т. 62, № 1, с. 18-22.
40. *Берёзкин В.Г.* Химические методы в газовой хроматографии. Москва: Химия, 1980, 256 с.

აირად ქრომატოგრაფიაში ცეოლითების გამოყენების თავისებურებანი

თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, ლუბა ეპრიკაშვილი, ნინო ფირცხალავა, მარინე ზაუტაშვილი
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნაჩვენებია აირად ქრომატოგრაფიაში ცეოლითების გამოყენების ეფექტურობის ზრდის შესაძლებლობები, რაც განპირობებულია ცეოლითის კათიონური მოდიფიკაციით, მათი გამოყენებით ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტების ვარიანტში, აგრეთვე “აქტიური” აირ-მატარებლების შერჩევით. დადგენილია, რომ M41S ოჯახის მეზოფორული ადსორბენტების გამოყენება მიზანშეწონილია შემდეგი ნარევების დასაყოფად: C₅-C₁₀ ნაჯერი ნახშირწყალბადები, C₁-C₈ ერთატომიანი სპირტები, არომატული ნახშირწყალბადები, სხვადასხვა ორგანული ნაერთების იზომერები, მაღალი მოლეკულური მასის პოლიციკლური ნახშირწყალბადები. გამოკვლეულია სილიკალიტებისა და მათი კათიონმიმოცვლითი მოდიფიკაციების სელექტიური თვისებები პარა-იზომერული ნაერთების მიმართ. ნაჩვენებია მათი გამოყენების მიზანშეწონილობა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის ვარიანტთან შერწყმით ისეთი რთული ნარევების დასაყოფად, რომლებიც შედგებიან არომატული ნახშირწყალბადების წარმოებულების იზომერებისგან. დღეისათვის აირად ქრომატოგრაფიაში ცეოლითების გამოყენება გარკვეულწილად შეზღუდულია. მომავალში ეს შეზღუდვა შეიძლება მოიხსნას ისეთი ახალი ტიპის ცეოლითებისა და ცეოლითისმაგვარი მასალების შექმნით, რომლებიც ამორჩეული იქნებიან სელექტურობით გარკვეული ნაერთების მიმართ ან მკვეთრად გამოხატული მოლეკულურ-საცრული ეფექტით.

PECULIARITIES OF APPLICATION OF ZEOLITES IN GAS-CHROMATOGRAPHY

Teimuraz Andronikashvili, Luba Eprikashvili, Nino Pirtskhalava, Marine Zautashvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Possibility of increase in effective use of zeolots in gas-chromatography at the expense of cation-exchange modification, packing of chromatographic column with surface-layered filling and choice of the “active” carrier gases has been shown. It has been established that mezoporous adsorbent of M41S family might be used for the separation of the mixtures: C₅-C₁₀ saturated hydrocarbons, C₁-C₈ mono-atomic alcohols; aromatic hydrocarbons; isomers of different organic compounds; polycyclic hydrocarbons with high-molecular mass. Selective property of silicalites and their action-exchange modifications have been studied in relation with para-isomeric compounds. Expedience of their use in combination with gas-liquid chromatography for the separation of the complex mixtures of isomers of the aromatic hydrocarbons derivatives has been shown. Some restrictions in the use of zeolites in gas-chromatography has been observed at present. These restrictions might be overcome by synthesis of new types of zeolites and zeolite-similar materials offering selectivity in relation to the certain compounds or well defined molecular sieve effect.



АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

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

Необходимость разработки экологически приемлемых технологий обусловлена возможностью замены токсических или опасных реагентов и растворителей, что способствует уменьшению отходов и негативного влияния на окружающую среду [1-3]. Указанное можно достичь применением более «чистых» каталитических методов, в частности, в тонком органическом синтезе. Один из наиболее распространенных процессов – ацелирование, обычно проводится с использованием ацелилхлорида, либо уксусного ангидрида и избытка кислоты Люиса в среде хлорированных углеводородов. Последнее обстоятельство, с точки зрения экологии, наиболее опасное. В то же время, для ацелирования на гетерогенном цеолитном катализаторе в качестве ацелилирующего агента применяется уксусный ангидрид, а растворитель не требуется, при этом не образуется и хлористый водород. В качестве ацелилирующего агента предпочтительнее использовать вещество, отличное от уксусного ангидрида, применение которого, по известным причинам, строго регламентируется.

С другой стороны, интерес к различным аспектам химии эфиров неуклонно возрастает ввиду их широкого применения в различных областях науки и техники. Одним из методов получения сложных эфиров является переэтерификация [4]. В ряде случаев синтез сложных эфиров путем переэтерификации в присутствии кислотных реагентов более предпочтителен [5]. В работе [6] система $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ / силикагель была применена для этерификации, переэтерификации и ацелирования. Показано, что сложные эфиры были получены с весьма высоким выходом – в диапазоне 65-92%.

Наша заинтересованность в подборе новых каталитических систем для реакции ацелирования была связана с экологически приемлемыми условиями (исключение хлорсодержащих растворителей, образование сравнительно малого количества отходов при гетерогенном катализе, применение в качестве ацелилирующего агента этилацетата вместо уксусного ангидрида), а также с испытанием каталитических свойств различных природных цеолитов. В качестве модельной реакции было выбрано ацелирование изобутилового спирта этилацетатом на природной, водородной и железосодержащей формах клиноптилолита, а для сравнения – на AgNaX . Реакция проводилась в стационарной и проточной системах:



Максимальный выход (80%) целевого продукта – 2-метилпропилового эфира уксусной кислоты при 100%-ной селективности получен при 150°C и объемной скорости 1,0 ч⁻¹ в присутствии катализатора водородной формы клиноптилолита, пропитанного $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. На других катализаторах, указанных выше, получены также приемлемые результаты. На основе итогов модельной реакции можно утверждать, что подбором гетерогенных каталитических систем, температуры, объемной скорости и ацелилирующего агента возможен синтез различных сложных эфиров с высоким выходом, что очень важно для получения перспективных биологически активных веществ, аналогов природных соединений, лекарственных активных начал и др.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на основе природного цеолита – клиноптилолита Дзегвского месторождения, водородную форму (НКл) которого получали обработкой исходного цеолита раствором 0,1N HCl в течении 30 минут, фильтровали, промывали дистиллированной водой до удаления ионов хлора и высушивали в термостате. Fe(ClO₄)₃/НКл получали пропиткой НКл свежеприготовленным раствором перхлората железа в соотношении 1:10. Полученный катализатор высушивали, прессовали и фракционировали.

Реакции в проточной системе проводились в кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Объем катализатора во всех опытах составил 1 см³ фракции 1-2 мм, смешанной с 2 см³ битого стекла той же фракции, с целью предотвращения перегрева катализатора. Катализаторы предварительно нагревали при 200⁰C в течении 2 часов, а затем, после стабилизации температурного режима реакции, подавали реакционную смесь – стехиометрическое количество изобутилового спирта и этилацетата. Температурный интервал 150-200⁰C при объёмных скоростях 1,0 - 5,0 ч⁻¹.

Реакции в стационарной системе проводили в колбе с обратным холодильником. К раствору изобутилового спирта (6 мл) и этилацетата (5мл) добавляли порошкообразный Fe(ClO₄)₃ Кл и смесь перемешивали при кипячении в течении 3 часов. По завершении реакции смесь фильтровали, в фильтрате определяли количество целевого продукта – 2-метилпропилового эфира уксусной кислоты.

Анализ катализата проводили на GC/MS-HP-5973 с программированием температуры на колонке HP-5MS, газ-носитель – гелий (скорость 0,9 м./сек). 2-метилпропиловый эфир уксусной кислоты даёт сигнал при 4.030.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Шелдон P.A. Российский химический журнал, 2000 (2), т. X, с. 9.
2. Anastas P.T., Wagner J.C. Green Chemistry. Theory and Practice. Oxford Univ. Press., 1998.
3. Anastas P.T., Williamson T.C. Green Chemistry. Chemical Synthesis and Processes. Oxford Univ. Press., 1998.
4. Otega Y. Chem Rev., 1993, v. 93, p. 1449.
5. Charan S.P., Subbzao Y.T., Dantale S.W., Sirappa R. Synth. Commun., 2001, v. 31, p. 289.
6. Salechi P., Khodaei M.M., Ghazeghani S.B., Plottlagh A.R. J. Org. Chem., 2003, v. 39, No 6, p. 843.

იზობუტილის სპირტის აცეტილირება კატალიზატორზე

ავთანდილ დოლიძე, დალი იოსელიანი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ლიპარიტ დოლიძე, ნელი ყალაბეგაშვილი, ლია სამხარაძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

აცეტილირების რეაქციაში, სახიფათო გამხსნელების გამოყენებისა და ქლორწყალბადის გამოყოფის გამოსარიცხად, შემუშავებულია იზობუტილის სპირტის ეთილაცეტატით აცეტილირების პროცესი რკინაშემცველ ბუნებრივ ცეოლითზე. ნაჩვენებია, რომ სამიზნო პროდუქტის – მმარმჟავის 2-მეთილპროპილეთერის მიღება მაქსიმალური გამოსავლით (80%) შესაძლებელია 150⁰C ტემპერატურისა და 1,0 სთ⁻¹ მოცულობითი სინქარის პირობებში, აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას.

ACETYLATION OF ISOBUTYL ALCOHOL ON HETEROGENEOUS CATALYST

Avtandil Dolidze, Dali Ioseliani, Gulnara Balarjishvili, Liparit Dolidze, Neli Kalabegashvili, Lia Samkharadze
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Acetylation of isobutyl alcohol on heterogeneous catalyst, iron-containing natural zeolite, has been elaborated in purpose to avoid application of dangerous solvents and emission of hydrogen chloride. Highest yield (80%) of target product – 2-methylpropyle ester can be obtained at conditions of 150⁰C and 1,0 hour⁻¹ space velocity, using above mentioned catalyst.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВА» В РАМКАХ МЕТОДОВ ПНС- И ЭП-МАТРИЦ

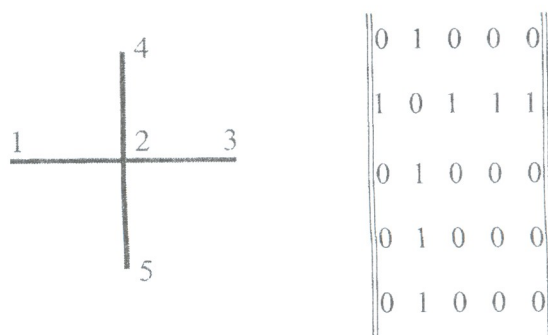
Т.Э.Лобджანიძე, К.Т.Купатадзе, М.И.Гвердцители

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Теория графов широко используется для решения многих важных задач естественных наук – физики, химии, биологии [1-2]. Граф $G(v, x)$ является фигурой, которая состоит из конечного множества V – содержащих p вершины и конечного множества X содержащего по-разному соединенные пары вершин (u, v) ; соединенные вершины $q(u, v)$ называются ребрами.

Графу можно сопоставить определенную молекулу – точнее, структуру молекулы можно выразить при помощи графа. В таком случае граф называется молекулярным [3-4].

Матрица смежности часто используется для алгебраической характеристики молекулярного графа. Матрица смежности квадратная, её диагональными элементами являются 0, недиагональными 0 или 1 (если две вершины связаны – 1, если не связаны – 0). Ниже приведен граф и соответствующая матрица смежности:



ПНС- и ЭП-матрицы являются модифицированными матрицами смежности [5]. Диагональными элементами ПНС-матриц являются порядковые номера химических элементов, входящих в молекулу, недиагональными элементами – кратности химических связей (аббревиатура ПНС: порядковый номер-связь). Для любой трехатомной молекулы ABC, соответствующая ПНС- матрица имеет вид:

$$\begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ A & B & C \end{matrix} & \\ \begin{matrix} Z_A & \Delta_{AB} & \Delta_{AC} \\ \Delta_{AB} & Z_B & \Delta_{BC} \\ \Delta_{AC} & \Delta_{BC} & Z_C \end{matrix} & \end{matrix}$$

где: Z_A, Z_B, Z_C порядковые номера химических элементов A, B, C ;
 $\Delta_{AB}, \Delta_{BC}, \Delta_{AC}$ – кратность химических связей $A \sim B, A \sim C, B \sim C$.

Диагональными элементами ЭП-матриц являются значения электроотрицательности химических элементов, входящих в молекулу; недиагональными элементами — полярности химических связей (аббревиатура ЭП: электроотрицательность-полярность).

Для любой трехатомной молекулы ABC соответствующая ЭП-матрица имеет вид:

$$\begin{array}{ccc} & \begin{array}{c} 1 \\ A \end{array} & \begin{array}{c} 2 \\ B \end{array} & \begin{array}{c} 3 \\ C \end{array} \\ \begin{array}{c} \chi_A \\ \mu_{AB} \\ \mu_{AC} \end{array} & \begin{array}{c} \mu_{AB} \\ \chi_B \\ \mu_{BC} \end{array} & \begin{array}{c} \mu_{AC} \\ \mu_{BC} \\ \chi_C \end{array} & \begin{array}{c} \mu_{AC} \\ \mu_{BC} \\ \chi_C \end{array} \end{array}$$

где: χ_A, χ_B, χ_C – электроотрицательности химических элементов А, В, С;
 $\mu_{AB}, \mu_{AC}, \mu_{BC}$ – полярности связей А-В, А-С, В-С.

Топологическими индексами [6] называются алгебраические конструкции, которые характеризуют молекулярные графы (соответственные молекулы) и не зависят от порядка нумерации вершины графа (т.е. атомов в молекуле). Десятичные логарифмы значений детерминантов ПНС- и ЭП-матриц: $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ и $\lg(\Delta_{\text{ЭП}})$ являются топологическими индексами. На основе этих индексов можно на компьютере сконструировать корреляционные уравнения: $p = a \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) + b$ и $p = a' \lg(\Delta_{\text{ЭП}}) + b'$ и провести теоретическое исследование разных классов химических соединений.

Для нормальных (неразветвленных) алканов корреляционные уравнения $S_{298}^0 \sim \lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ имеет вид:

$$S_{298}^0 \sim 7.10 \cdot \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) + 40.37 \tag{4}$$

Коэффициент корреляции r равен: $r=0.999$. Таким образом, по критерию Джаффе [7], корреляция «блестящая».

В случае использования $\lg(\Delta_{\text{ЭП}})$ корреляционные уравнения $S_{298}^0 \sim \lg(\Delta_{\text{ЭП}})$ для нормальных алканов имеет вид:

$$S_{298}^0 = 9.19 \cdot \lg(\Delta_{\text{ЭП}}) + 30.96 \tag{5}$$

Коэффициент корреляции r равен: $r=0.995$. Таким образом, по критерию Джаффе, корреляция «блестящая».

Приведенные результаты позволяют заключить, что $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ и $\lg(\Delta_{\text{ЭП}})$ являются эффективными топологическими индексами для исследования корреляции «структура-свойства».

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Оре О.* Теория графов. Москва: «Наука», 1980.
2. *Харари Ф.* Теория графов. Москва, 1975.
3. *Яцимирский К.Б.* Применение теории графов в химии. Киев, 1975.
4. *Chemical application of Graph Theory.* London, 1976.
5. *Gverdtsiteli M., Gamzinani G., Gverdtsiteli I.* The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi: Tbilisi University Press, 1996.
6. *Gverdtsiteli M.* Physical Organic Chemistry. Tbilisi, 1982.

კორელაცია “აღნაბობა-თვისებები“-ს ბამოკვლევა რნბ-მატრიცების და ეპ-მატრიცების მეთოდების უარბლებში

თეა ლობჯანიძე, ქეთევან კუპატაძე, მიხეილ გვერდსითელი
 ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია განუშტოებელი ალკანების ალგებრულ-ქიმიური კვლევა რნბ-მატრიცების და ეპ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში. კომპიუტერის საშუალებით აგებულია კორელაციული განტოლებები. როგორც გამოთვლებმა აჩვენა, ჯაფეს კრიტერიუმის მიხედვით აღვლილი აქვს ბრწყინვალე კორელაციებს.

INVESTIGATION OF THE CORRELATION “STRUCTURE-PROPERTIES” WITHIN THE SCOPE OF ANB- AND EP-MATRICES METHODS

Thea Lobdzanidze, Kethevan Kupatadze, Mikheil Gverdtsiteli
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The algebraic-chemical investigation of unbranched alkanes was carried out within the scope of ANB-matrices EP-matrices methods. The correlation equations were constructed using a computer. The calculations showed, that according to Japphe’s criterion, the correlations are exalent.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АЛГЕБРО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ В РАМКАХ МЕТОДА ПНС-МАТРИЦ

Т.Э.Лобджანიძე, Г.Н.Лекишвили, М.И.Гвердцители

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

ПНС-матрица представляет собой модифицированный вариант матриц смежности молекулярных графов [1,2]. Диагональными элементами ПНС-матриц являются порядковые номера атомов химических элементов, недиагональными элементами – кратности химических связей [3]. Для произвольной ABC молекулы, ПНС-матрица имеет вид:

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

где: Z_A, Z_B, Z_C порядковые номера химических элементов A, B, C ;
 $\Delta_{AB}, \Delta_{BC}, \Delta_{AC}$ – кратность химических связей $A \sim B, A \sim C, B \sim C$.

Псевдо ПНС-матрица представляет собой модифицированный вариант ПНС-матриц, где некоторые диагональные элементы являются суммами порядковых номеров химических элементов входящих в отдельные структурные фрагменты молекул.

Для N-алкилзамещенных анилинов построена простая модель:



где: R – алкил, X – C_6H_5 . Соответственная псевдо-ПНС-матрица имеет вид:

$$\begin{vmatrix} Z_R & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 7 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 41 \end{vmatrix} \quad (3)$$

Детерминант матрицы (2) можно вычислить по формуле:

$$\Delta = 235 \times Z_R - 41 \quad (4)$$

В таблице 1 приведены значения $T_{\text{кип}}$, d_4^{20} , n_D^{20} и $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ для некоторых N-алкилзамещенных анилинов [4].

Таб. 1. $T_{кип.}$, d_4^{20} , n_D^{20} и $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ для некоторых N-алкилзамещенных анилинов

Соединение	$T_{кип.}$ ($^{\circ}\text{C}$)	d_4^{20}	n_D^{20}	$\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	195	0.989	1.5714	3.33
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	206	0.963	1.5559	3.62
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_7$	222	0.943	1.5417	3.78
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_4\text{H}_9$	238	0.931	1.5334	3.9

Построены корреляционные уравнения: $T_{кип.} \sim \lg(\Delta_{\text{ПНС}})$, $d_4^{20} \sim \lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ и $n_D^{20} \sim \lg(\Delta_{\text{ПНС}})$ [5]. Они имеют вид:

$$T_{кип.} = 72.3052 \cdot \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) - 49.2871 \quad (5)$$

$$d_4^{20} = -1.1013 \cdot \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) + 1.3272 \quad (6)$$

$$n_D^{20} = -0.0663 \cdot \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) + 1.7931 \quad (7)$$

Коэффициенты корреляции r соответственно равны: $r=0.972$; $r=0.998$; $r=0.996$. Таким образом, по критерию Джаффе [6], корреляция (5) удовлетворительная, корреляции (6) и (7) – «блестящие».

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Gastriger I., Engel T.* (Editors) Chemical Informatics. Willey – VCH, 2003.
2. *King R.* (Editor) Chemical Application of Topology and Graph Theory. Moscow, 1987.
3. *Gverdtiteli M., Gamzinani G., Gverdtiteli I.* The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. – Tbilisi, Tbilisi University Press, 1996.
4. Химическая энциклопедия, том 1. Москва, 1988, с. 89.
5. *Gverdtitel M.G., Kobakhidze N.B., Gverdtiteli M.I.* The Correlations “Structure-Properties” in Algebraic Chemistry. Tbilisi: Tbilisi University Press, 1997.

N-ალკილჩანაცვლებული ანილინების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში

თეა ლობჯანიძე, გიორგი ლეკიშვილი, მიხეილ გვერდსიტელი
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

N-ალკილჩანაცვლებული ანილინების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა ჩატარებულ იქნა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში. აგებულია კორელაციული განტოლებები “სტრუქტურა – თვისებები”. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ ადგილი აქვს დამაკმაყოფილებელ კორელაციებს.

ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF N-ALKYL-SUBSTITUED ANILINES WITHIN THE SCOPE OF PSEUDO-ANB-MATRICES METHOD

Thea Lobdzanidze, Giorgi Lekishvili, Mikheil Gverdtiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Algebraic-chemical investigation of N-alkyl-substitued anilines was carried out with n the scope of pseudo-ANB-matrices method. Correlation equations “structure-properties” were constructed. Calculations show, correlations are substisfactory.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
 В РАМКАХ МЕТОДА КВАЗИ-ПНС-МАТРИЦ

Н.О.Купатадзе, М.С.Квернадзе, Э.Г.Маркарашвили, М.И.Гвердцители

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Метод квази-ПНС-матриц является эффективным средством для алгебра-химического исследования органических молекул [1,2].

Квази-ПНС-матрица (ПНС) является модернизированным типом матрицы смежности молекулярного графа. Диагональными элементами ПНС-матриц являются суммы порядковых номеров атомов химических элементов, входящих в структурные фрагменты молекул (т.н. "квази-атомы"); недиагональными – кратности химических связей [3].

Для сложных эфиров $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ разработана простейшая модель:



где: X - обозначает $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}$, R- алкильный радикал. Соответствующая ПНС - матрица имеет вид:

$$\begin{vmatrix} Z_X & 1 \\ 1 & Z_R \end{vmatrix} \quad (2)$$

В таблице 1 приведены температуры кипения - $T_{\text{кип}}$ некоторых сложных эфиров неразветвленных карбоновых кислот и соответствующие значения $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$.

Таб. 1. $T_{\text{кип}}$ некоторых сложных эфиров неразветвленных карбоновых кислот и соответствующие значения $\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$

R	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$	$\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$	R	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$	$\lg(\Delta_{\text{ПНС}})$
CH_3	151,5	2,75	C_5H_{11}	226,2	3,41
C_2H_5	167,0	3,03	C_6H_{13}	245,4	3,49
C_3H_7	187,5	3,20	C_7H_{15}	260,0	3,55
C_4H_9	207,7	3,32	C_8H_{17}	275,2	3,61

На компьютере, с использованием метода наименьших квадратов, построено корреляционное уравнение $T_{\text{кип}} \sim \lg(\Delta_{\text{ПНС}})$. Оно имеет вид:

$$T_{\text{кип}} = 186,1 \lg(\Delta_{\text{ПНС}}) - 400,8 \quad (3)$$

Коэффициент корреляции равен $r = 0,989$. Таким образом, по критериям Джаффе [4], корреляция хорошая.



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Лекишвили Г.Н., Асатиани Л.П.* Молекулярные дескрипторы в химии элементарноорганических соединений. Тбилиси, Изд. ТГУ, 1998
2. *Gverdtsiteli M., Gamzinani G., Gverdtsiteli I.* The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi: Tbilisi University Press, 1996.
3. *Gverdtsiteli M.G., Kobakhidze N.B., Gverdtsiteli M.I.* The Correlations “Structure-Properties” in Algebraic Chemistry. Tbilisi: Tbilisi University Press, 1997.
4. *Gastriger I., Engel T.* (Editors) Chemical Informatics. Willey – VCH, 2003.

რთული ეთერების თეორიული გამოკვლევა ქვაზი-რნბ-მატრიცების
მეთოდების ფარგლებში

ნინო კუპატაძე, მაგული კვერნაძე, ელზა მარქარაშვილი, მიხეილ გვერდსიტელი
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდების ფარგლებში აგებულია და შესწავლილია კორელაციული განტოლება „აღნაგობა – თვისება“. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ აღვლილი აქვს კარგი კორელაცია.

THEORETICAL INVESTIGATION OF ESTERS
WITHIN THE SCOPE OF QUASI-ANB-MATRICES METHOD

Nino Kupatadze, Maguli Kvernadze, Elza Markarashvili, Mikheil Gverdtsiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Correlation equation „Structure-property“ has been constructed and investigated within the scope of quasi-ANB-matrices method. Calculations show, that correlation is good.

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛИСТЬЕВ КУЛЬТИВИРУЕМОЙ *Cotinus coggygia* Scop. – СКУМПИИ

Э.П.Кемертелидзе, А.В.Схиртладзе, К.Г.Шалашвили

Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе

Полифенольные соединения, включающие в себя многочисленные классы природных фенолов, широко используются в различных областях, а издавна в медицине. Однако в последнее десятилетие во всем мире необычайно возрос интерес к ним в связи с антиоксидантными свойствами и проблемой т.н. «оксидативного стресса» для профилактики и лечения ряда заболеваний.

Одним из основных классов полифенолов являются гидролизуемые таниды, из которых готовятся лекарственные препараты танальбин, тансал, микровит и др. [1]. Таниды находят применение также в пищевой, текстильной, кожевенной, химической промышленности.

В бывшем Советском Союзе медицинский танин производился только на Тбилиском химико-фармацевтическом заводе из китайских и турецких галлов. Единственным отечественным сырьем танина являются листья *Cotinus coggygia* Scop. – скумпии и *Rhus coriaria* L. – сумаха [2], однако их природные ресурсы не удовлетворяют потребность в медицинском танине.

Для создания прочной сырьевой базы танина в Институте фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе Академии Наук Грузии проведена работа по интродукции скумпии [3,4]. Разработана соответствующая агрорекомендация и скумпия введена в культуру на Ширакской опытной станции лекарственных растений института фармакохимии. Растение разведено на 2,5 га в шпалерном типе 2x0,5м с площадью питания, с полной механизацией трудоемких процессов. Урожайность с 1 га 7-8-летней плантации составляет 40 центнеров. Листья культивированной скумпии – кондиционное сырье с общим содержанием полифенолов до 25%. Наблюдения показали, что растение это жаро- и морозоустойчивое, хорошо переносит длительные засухи и понижение температуры до минус 25°C. Какие-либо вредители или заболевания на плантациях не обнаружены.

Составлено технико-экономическое обоснование культивированной скумпии в промышленном масштабе, одобренное «Союзлекраспромом» СССР и установлена его значительная экономическая эффективность по сравнению с дикопроизрастающим [3].

В научно-производственном объединении чая, субтропических культур и чайной промышленности (Анасеули, Грузия) установлена полезная пищевая ценность и удовлетворительные вкусовые качества листьев скумпии. Создана композиция «Чай байховый черный с листьями скумпии» с 10%-ным содержанием скумпии. Составлены и утверждены технические условия (ТУ-10-04-25-92), а также инструкция по ее производству (ТИ-10-04-25-92). Выпускаемая продукция реализовывалась через торговую сеть. В процессе приготовления чая из предложенной композиции обычным способом, растворимые в воде танины образуют комплексные соединения с некоторыми радионуклидами, способствуя их связыванию.

Листья скумпии используются при гастритах, язвах желудка, диарее, парадонтитах в качестве противовоспалительного и антимикробного средства. Описана высокая антиоксидантная активность листьев скумпии, произрастающей в Болгарии [5].

Кроме гидролизуемых танинов, листья скумпии содержат флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, ауроны, в частности сульфурин, сульферин и его гликозиды



[6,7]. Из скумпии выделено сложное химическое соединение – дисульфуретин, представляющий собой {2,2'-бис[3,4-дигидроксифенил)-1,2-этенедилиден] бис[6-гидрокси-3(2H)-бензофуранон]}, имеющий высокую антиоксидантную эффективность. В эфирном масле листьев скумпии флоры Греции обнаружены 52 компонента, главными из которых являются монотерпены: α -пинен, лимонен, терпинолон, (E)-кариофилен [9].

Представленная статья посвящена изучению полифенольного состава культивируемой в Грузии скумпии, его изменениям в связи с вегетационным периодом и определению антиоксидантной активности.

Объекты и методы

Листья скумпии *Cotinus coggygia* Scop. предоставлял заведующий Ширакской опытной станции лекарственных растений Института фармакохимии Б.Л.Григолава. Сырье собрано на промышленной плантации 25-30 числа каждого месяца с июня по ноябрь 2003-2006 г. Листья высушивались в тени на воздухе.

Экстрактивные вещества с содержанием полифенолов выделены спирто-водным и водным извлечением листьев. Воздушно-сухое измельченное сырье сбора каждого месяца в отдельности экстрагировали 80% метанолом в соотношении 1:5 и 1:4 при 80°C три раза. Объединенные извлечения после охлаждения фильтровали, спирт отгоняли на вакуум-ротационном испарителе, оставшуюся водную жидкость 3-4 раза обрабатывали хлороформом для удаления липофильных веществ, сгущали, осадок высушивали в вакуум-сушильном шкафу, измельчали и взвешивали.

Воздушно-сухие измельченные листья извлекали горячей водой в соотношении 1:5 и 1:4 три раза. Водные извлечения фильтровали, концентрировали под вакуумом до 1/4 объема, освобождали от липофильных веществ хлороформом, сгущали, остаток высушивали в вакуум-сушильном шкафу, измельчали и взвешивали.

Параллельно проводили по три опыта.

Таким путем получали спирто-водные и водные экстракты листьев скумпии в виде аморфного порошка бледно-коричневого, коричневого и красноватого цвета в зависимости от периода сбора. Полифенольный состав анализировали высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), как это описано ниже. Количественное определение танинов в экстрактах проводили в соответствии с Государственной фармакопеей СССР, XI изд. перманганатным титрованием. Качественный состав флавоноидов изучали бумажным хроматографированием в разных системах растворителей, а количественный – спектрофотометрическим методом.

Выделение отдельных фенольных соединений из экстрактов осуществляли колоночным хроматографированием на Sephadex LH-20 (Pharmacia, Uppsala, Sweden). Для ВЭЖХ были использованы растворители Backer (Backer Millinekrodt, Phillipsburg, NJ): метанол, ацетонитрил, трифторуксусная кислота (ТФК). Воду (18 м Ω) очищали с помощью системы Milli-Q (Millipore Corp., Bedford, MA). Тонкослойное хроматографирование проводили на пластинках Backer F 254. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Brucker DRX-600 (Brucker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Germany).

HPLC-UV и LC-ESI-MS-MS. Качественный ВЭЖХ (HPLC-UV) анализ проводили на хроматографе Agilent 1100, оснащенном помпой G-1312, инжектором G-1328 А, дегазатором G-1322 А, фотодиодным счетным детектором G-1315 А, на обращенно-фазной колонке RP-18, 5 μ m 2.1x150мм (Waters Corp., Milford, MA) с использованием градиентных систем вода+0.05% ТФК (А) и ацетонитрил+0.05% ТФК (В) 0- 0 мин, 10-90%. Скорость элюции 0.1 мл/мин.

1 мг исследуемых образцов растворяли в 1 мл метанола и 20 мкл инж ктировали. Детектирование танидов проводили при 320 нм, а антоцианидинов – при 20 нм. Для разделения применяли градиентные системы А и В: 0-30 мин, 10-20% В, 30-50 мин 20-

30% В. Колонка полупрепаративная 30 см × 7.6 мм μ-Bondapak RP-18 (Waters Corp., Milford, MA) со скоростью подвижной фазы 2 мл/мин.

К концу вегетации листья скумпии приобретают красный цвет и можно полагать, что при этом в растении образуются антоцианидины. Для установления их наличия листья ноябрьского сбора анализировали следующим образом: 1 г в/с измельченного сырья заливали 10 мл этанола, помещали в ультразвуковую баню на 1 час. На второй день фильтровали и объем жидкости доводили до 10 мл 70% этанолом. 100 мкл экстракта переносили в генедорф, прибавляли 70% этанола и антоцианидины определяли на HPLC-UV Agilent 1100 с использованием аналитической колонки Atlantis™ d C₁₈ 5 μm 2.1x150 mm. В качестве мобильной фазы служил А: вода+0.1% ТФК; В: вода+ ацетонитрил 1:1+0.1% ТФК. Инжектировали 20 мкл. Антоцианидины определяли обычным методом (520 нм).

Т	0	18	30	40	50	
В	20	33	40	40	100	где Т – время, В - %.

Процесс продолжался 50 мин. На спектре выявляется лишь один пик антоциана RT-16.372 мин (рис.7).

Оценка антиоксидантной активности проводилась по определению перекисного процесса – малондиальдегида (МДА) в опытах in vitro. МДА определяли известным методом спектрофотометрического анализа тиобарбитуровой кислоты. Инициирование липидно-перекисного процесса происходило под действием ионов Fe²⁺ (FeSO₄). В качестве позитивного контроля использовались ЭДТА и α-токоферол. Определение антиоксидантной активности выполнено научными сотрудниками института фармакохимии М.В.Бостоганашвили и М.А.Малания.

Результаты и их обсуждение

HPLC-MS-MS анализом в 80% метаноловом экстракте листьев скумпии июльского сбора обнаружено 22 основных пика веществ. Колоночным и HPLC хроматографированием из них достигнуто выделение 8 индивидуальных соединений фенольной природы. Для этого 3 г экстракта фракционировали на колонке 100 × 5.0 cm Sephadex LH-20 с применением в качестве мобильной фазы метанола. Дальнейшим хроматографированием на RP-18 в градиентной системе H₂O/MeCN изолированы соединения 1 – 40 мг; 2 – 12 мг; 3 – 13 мг; 4 – 10 мг; 5 – 24 мг; 6 – 20 мг; 7 – 32 мг; и 8 – 60 мг.

Высококчувствительным ЯМР (NMR) и МС (MS) спектральным анализом установлены их структуры:

Соединение 1 – галловая кислота: беловатый порошок; ESIMS *m/z* 193 [M+Na]⁺; ¹H NMR. δ 7.08 (s, H-2 и H-6). Данные ¹³C NMR соответствуют литературным сведениям для галловой кислоты [10].

Соединение 2 – метилгаллат: беловатый порошок; ESIMS *m/z* 207 [M+Na]⁺; ¹H NMR. δ 7.07 (s, H-2 и H-6), 3.84 (s, Me). Данные ¹³C NMR идентичны литературным для метилгаллата [11].

Соединение 3 – диметилдигаллат: беловатый порошок; ESIMS *m/z* 373 [M+Na]⁺; ¹H NMR. δ 7.12 (s, H-2), 7.24 (s, H-6), 7.28 (s, H-2'), 7.42 (s, H-6'), 3.87 (s, Me), 3.89 (s, Me'). Данные ¹³C NMR соответствуют литературным сведениям для данного соединения [12].

Соединение 4 – триметилтригаллат: беловатый порошок; ESIMS *m/z* 539 [M+Na]⁺; ¹H NMR. δ 7.07 (s, H-2), 7.13 (s, H-6), 7.24 (s, H-2'), 7.26 (s, H-6'), 7.29 (s, H-2''), 7.41 (s, H-6''), 3.84 (s, Me), 3.87 (s, Me'), 3.89 (s, Me''). Данные ¹³C NMR идентичны сведениям литературы [12].

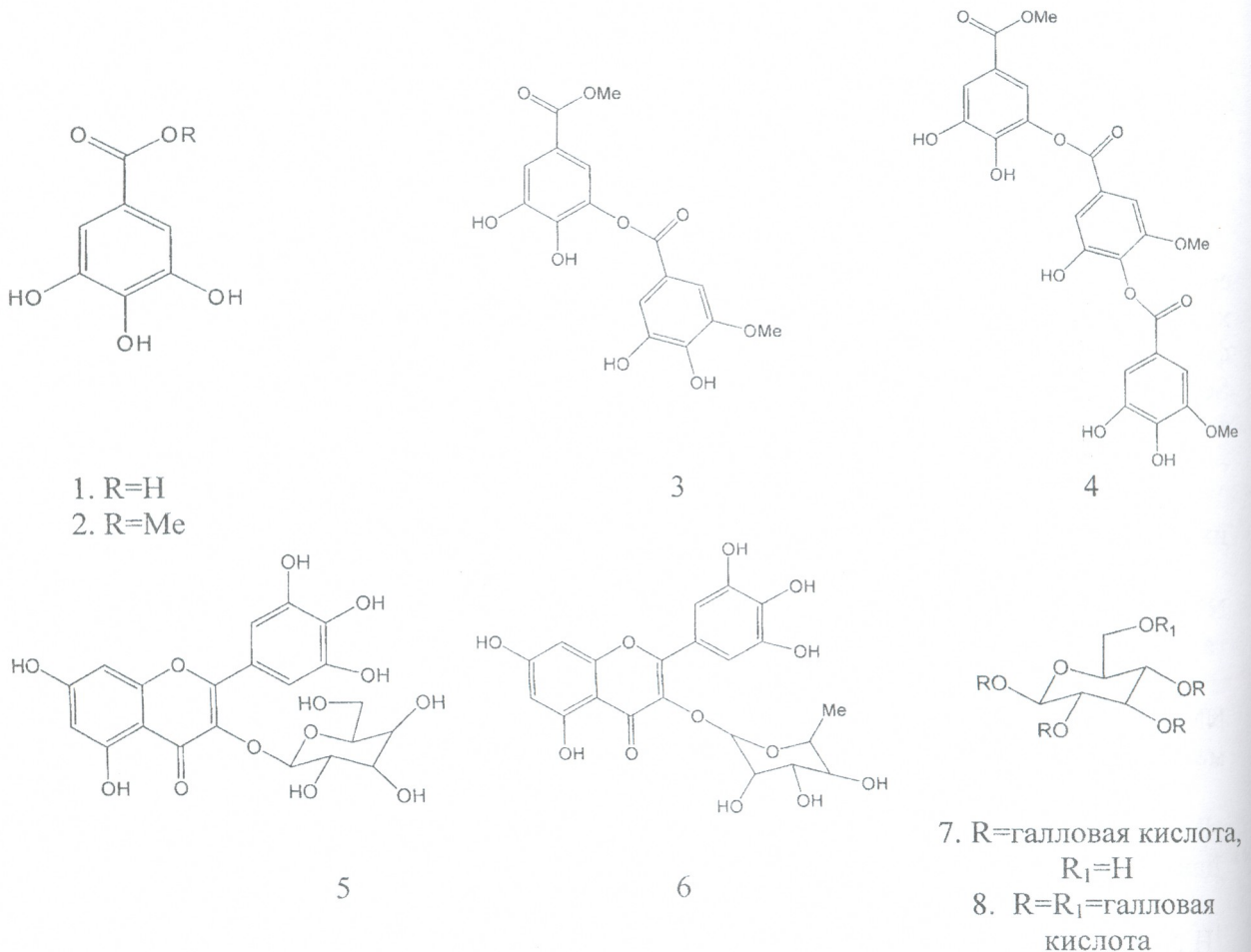
Соединение 5 – мирицетин 3-О-β-D-галактопиранозид: кристаллический порошок; ESIMS *m/z* 503 [M+Na]⁺; MS/MS *m/z* 441 [M-162+Na]⁺; ¹H NMR. δ 6.48 (s, H-6), 6.56 (s, H-

8), 7.02 (s, H-2' и H-6'), 4.42 (d, H-1 Gal), 3.72 (dd, H-2 Gal), 3.68 (dd, H-3 Gal), 3.83 (dd, H-4 Gal), 3.54 (ddd, H-5 Gal), 3.70 (dd, H-6a Gal), 3.77 (dd, H-6b Gal). Данные ^{13}C NMR соответствуют литературным сведениям этого соединения [13].

Соединение 6 – мирицетин 3-O- α -L-рамнопиранозид: кристаллический порошок; ESIMS m/z 487 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; MS/MS m/z 441 $[\text{M}-146+\text{Na}]^+$; ^1H NMR. δ 6.49 (s, H-6), 6.56 (s, H-8), 7.01 (s, H-2' и H-6'), 5.35 (d, H-1 Rha), 4.07 (dd, H-2 Rha), 3.74 (dd, H-3 Rha), 3.57 (dd, H-4 Rha), 4.10 (dd, H-5 Rha), 1.28 (d, Me-6 Rha). Данные ^{13}C NMR соответствуют таковым описанным в литературе для мирицетин 3-O- α -L-рамнопиранозида [13].

Соединение 7 – тетрагаллоил глюкоза: беловатые кристаллы; ESIMS m/z 811 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; MS/MS m/z 659 $[\text{M}-152+\text{Na}]^+$; ^1H NMR. δ 6.90 (s, H-2 и H-6), 6.95 (s, H-2' и H-6'), 7.00 (s, H-2'' и H-6'') 7.08 (s, H-2''' и H-6'''), 6.24 (d, H-1 Glc), 5.58 (dd, H-2 Glc), 5.60 (dd, H-3 Glc), 5.64 (dd, H-4 Glc), 5.93 (ddd, H-5 Glc), 4.22 (dd, H-6a Glc), 4.10 (dd, H-6b Glc). Данные ^{13}C NMR соответствуют таковым описанным в литературе для тетрагаллоил глюкозы [13].

Соединение 8 – пентагаллоил глюкоза: беловатые кристаллы; ESIMS m/z 963 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; MS/MS m/z 811 $[\text{M}-152+\text{Na}]^+$; ^1H NMR. δ 6.92 (s, H-2 и H-6), 6.97 (s, H-2' и H-6'), 7.04 (s, H-2'' и H-6'') 7.08 (s, H-2''' и H-6'''), 7.14 (s, H-2'''' и H-6''''), 6.27 (d, H-1 Glc), 5.61 (dd, H-2 Glc), 5.63 (dd, H-3 Glc), 5.66 (dd, H-4 Glc), 5.94 (ddd, H-5 Glc), 4.55 (dd, H-6a Glc), 4.40 (dd, H-6b Glc). Данные ^{13}C NMR соответствуют таковым для пентагаллоил глюкозы описанным в литературе [13]



Следовательно, из 80% метанолового экстракта листьев скумпии июльского сбора колоночной и ВЭЖХ хроматографией изолированы 8 индивидуальных соединений данные спектра HPLC-UV представлены на рис.1: галловая кислота (1) – RT 5.91 мин; метилгаллат (2) RT 5.35 мин; диметилдигаллат (3) – RT 18.17 мин; триметилтригаллат (4) – RT 15.91 мин; мирицетин 3-О-β-D-галактопиранозид (5) – RT 14.16 мин; мирицетин 3-О-α-L-рамнопиранозид (6) – RT 17.41 мин; тетрагаллоил глюкоза (7) – RT 20.10 мин; пентагаллоил глюкоза (8) – RT 21.5 мин. Выяснилось, что экстракт листьев скумпии кроме изолированных нами галловой кислоты и ее моно-, ди-, три-, тера- и пентапроизводных содержит также гексагаллоил глюкозу (9) – RT 24.33, 24.94 мин; гептагаллоил глюкозу (10) – RT 25.81, 26.46 мин; октагаллоил глюкозу (11) – RT 28.62, 29.28, 30.11 мин. При MS² анализе имеет место отщепление от них остатка галловой кислоты m/z 152. Изолирование и идентификация этих высокомолекулярных танинов является предметом наших дальнейших исследований.

Выделенные из экстракта два флавоногликозида (5) и (6) с m/z 503 [M+Na] и m/z 487 [M+Na] при MS² анализе теряют, соответственно, галактозу m/z 162 и рамнозу m/z 146. Наличие флавоногликозидов в культивированной скумпии небольшое, основное их количество отмечено в июне-июле, а затем уменьшается (рис.1-6).

Методом HPLC/UV проанализирован полифенольный состав экстрактов листьев скумпии в динамике развития растения. Как видно из приведенных на рис 1-6 HPLC/UV спектров, отдельные образцы значительно не отличаются друг от друга. Максимальное число веществ – 23 – отмечено в сентябре. Во всех фазах доминируют галловая кислота и пентагаллоилглюкоза.

Обращает на себя внимание появление незначительного количества антоцианов в виде одного пика в покрасневших листьях скумпии в конце вегетационного периода (рис.8), при сохранении состава танинов производных галловых кислот.

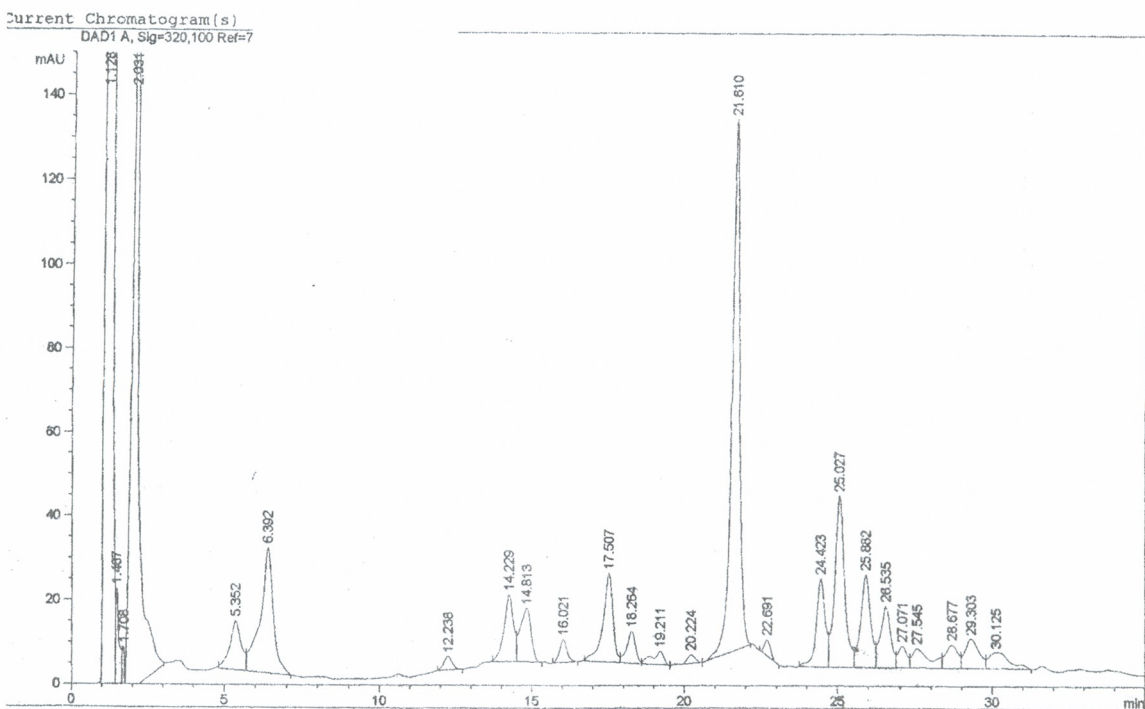


Рис. 1. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygia* июньского сбора

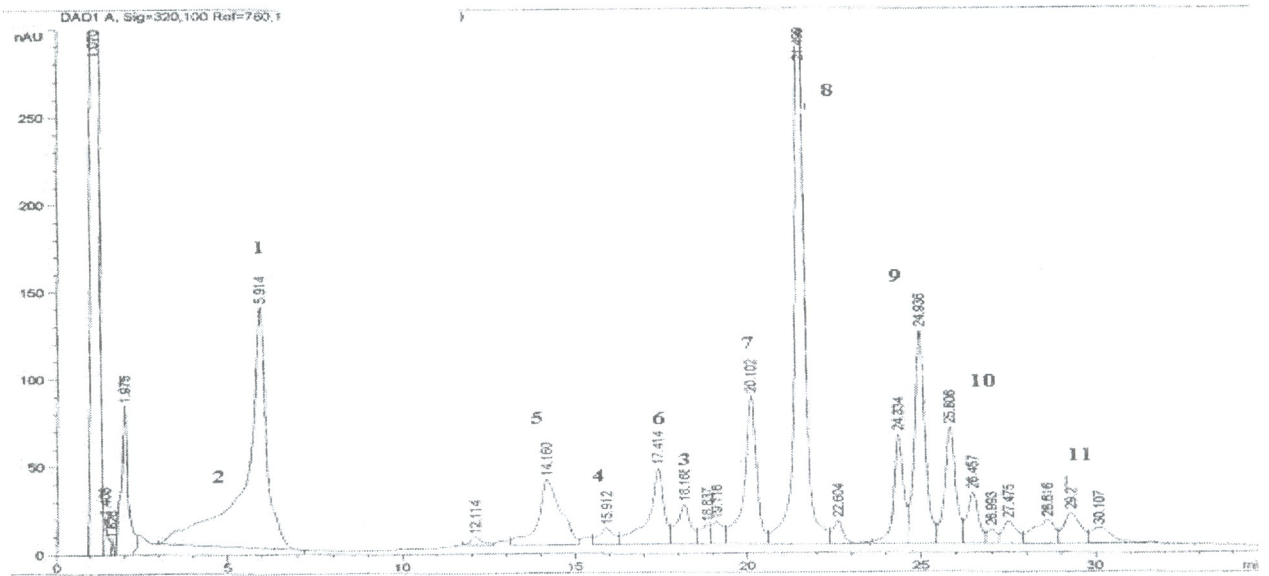


Рис. 2. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygria* июльского сбора

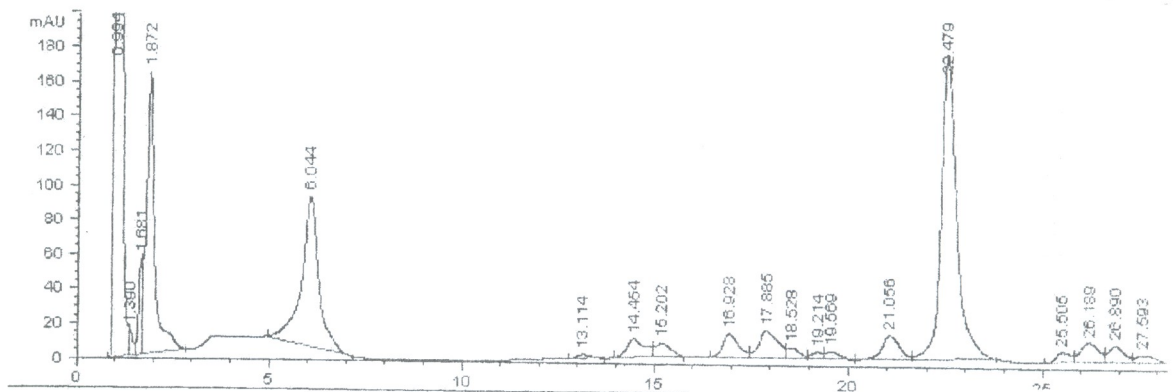


Рис. 3. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygria* августовского сбора

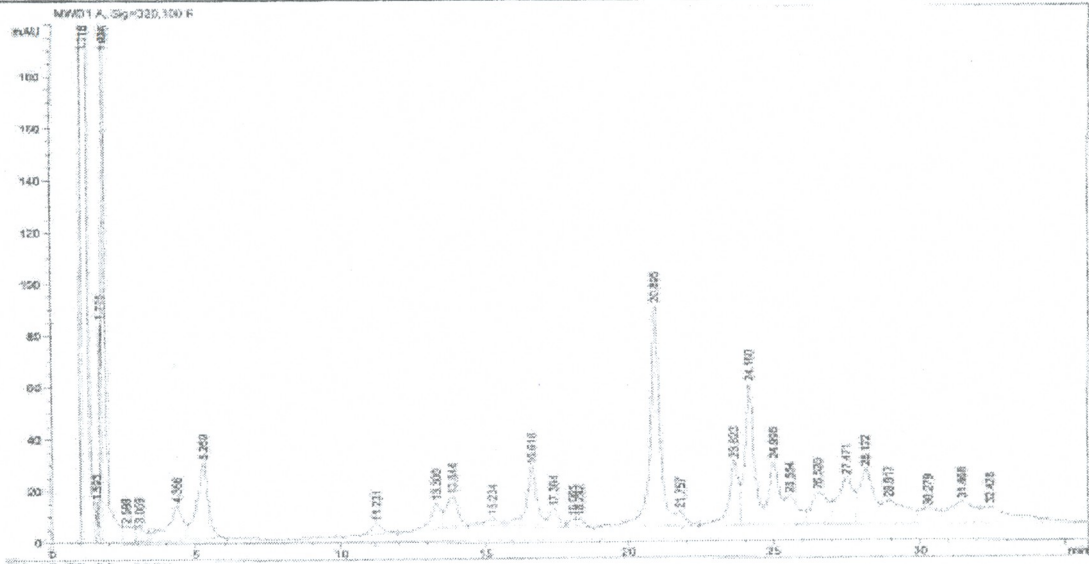


Рис. 4. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygia* сентябрьского сбора

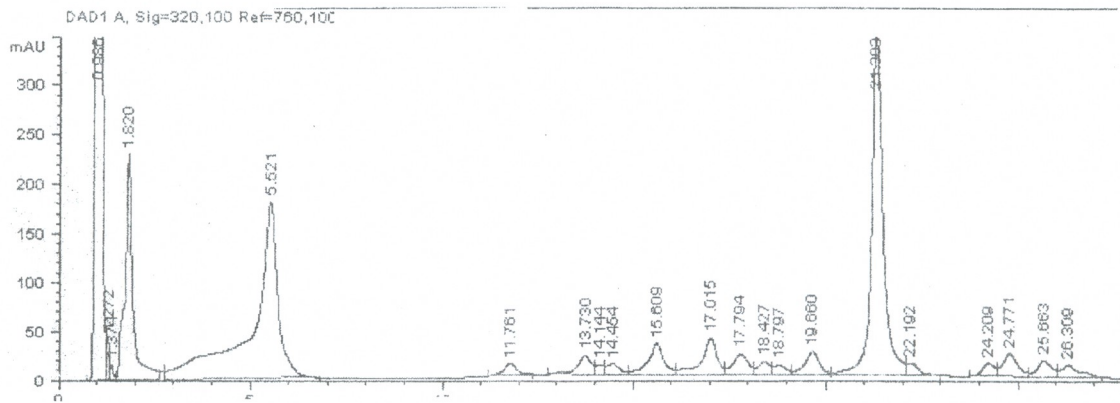


Рис. 5. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygia* октябрьского сбора

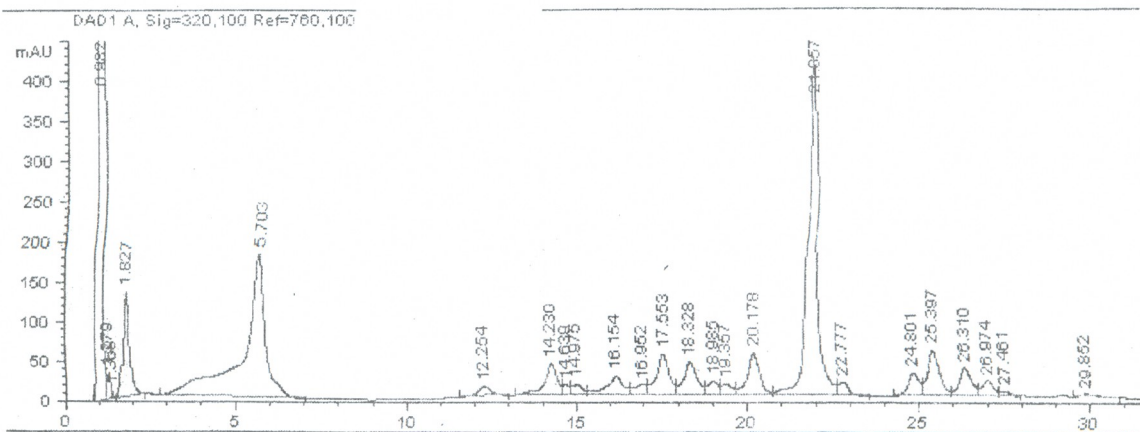


Рис. 6. HPLC/UV спектр экстракта листьев *Cotinus coggygia* ноябрьского сбора

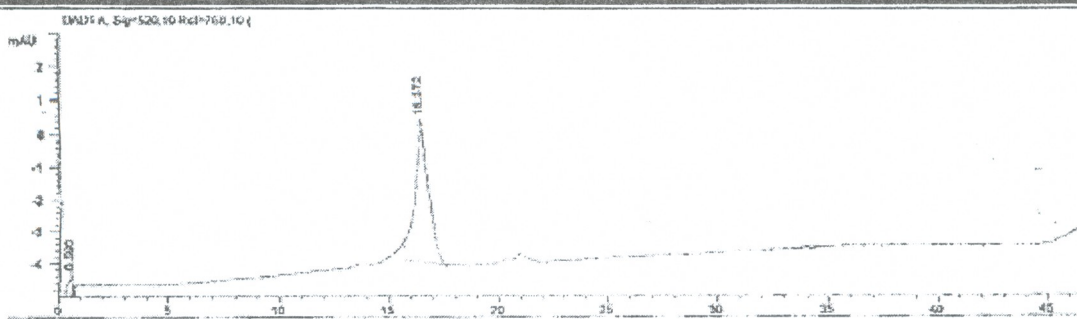


Рис. 7. HPLC/UV спектр антоцианов экстракта листьев *Cotinus coggygria* ноябрьского сбора

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ и танинов из листьев *Cotinus coggygria* – скумпии – по периодам вегетации растения (% от в/с сырья)

Месяц сбора листьев	80% метанольное извлечение			Водное извлечение		
	Экстрактивные вещества	Содержание танинов в экстракте	Выход танинов из листьев	Экстрактивные вещества	Содержание танинов в экстракте	Выход танинов из листьев
Июнь	30,4	60,27	18,44	39,0	76,41	29,80
Июль	37,0	72,74	26,91	34,0	64,43	21,91
Август	44,0	72,74	32,0	33,0	63,1	20,82
Сентябрь	51,0	64,35	32,82	39,0	64,43	25,13
Октябрь	47,0	62,49	29,34	38,0	66,51	25,27
Ноябрь	50,0	51,96	25,98	40,0	70,61	28,24

Данные таблицы 1 указывают на высокий выход экстрактивных веществ из листьев скумпии как в спирто-водном, так и в водном извлечении и составляют 31-50%, имея тенденцию к увеличению от начала до конца вегетационного периода. Содержимое танинов самое низкое в спирто-водном экстракте листьев июньского сбора (18,44%), а во всех остальных случаях оно значительно выше и колеблется в пределах 21-32%.

Количество суммы флавоноидов в 80% метанольном экстракте листьев скумпии, собранных в июне, 0,16%, а в пересчете на листья – 0,06%. На бумажных хроматограммах проявляются лишь два пятна мирицетиновых гликозидов. Других флавоноидов в экстракте не обнаруживается.

Установлена высокая антиоксидантная активность (АОА) экстрактов листьев скумпии, почти в 1,5 раза превышающая АОА препаратов сравнения – ЭДТА и α-токоферола – известного антиоксиданта (Таб. 2). АОА водного экстракта выше, чем водно-спиртового. Эффективность более сильно выражена в первые месяцы вегетации растения, а с сентября она снижается. Это обстоятельство, возможно, обусловлено уменьшением в экстракте полифенолов со свободными гидроксильными группами.

Таблица 2. Относительная антиоксидантная активность (в %) экстрактов листьев скумпии *Cotinus coggygia*

Месяц	80% метанольный экстракт	Водный экстракт
Июнь	109	143
Июль	113	145
Август	136	145
Сентябрь	85	92
Октябрь	80	90
Ноябрь	79	88
ЭДТА*	90	
α-токоферол	97	

* этилендиаминотетрауксунная кислота

Таким образом, доказан богатый полифенольный состав листьев культивированной скумпии. Выделены и охарактеризованы галловая кислота, метилгаллат, диметилдигаллат, триметилтригаллат, тетрагаллоилглюкоза, пентагаллоилглюкоза, мирицетин 3-О-β-D-галактопиранозид, мирицетин 3-О-α-L-рамнопиранозид.

Выявлена высокая антиоксидантная активность экстрактов листьев скумпии.

Высокое содержание полифенольных соединений, интересная биологическая активность и большие сырьевые ресурсы в виде разведенных плантаций открывает значительную перспективу для практического использования листьев культивированной скумпии в медицине и различных областях промышленности.

Авторы выражают большую благодарность проф. К. Пицца – руководителю лаборатории фармакогнозии фармацевтического факультета Университета Салерно (Италия), а также проф. П.Монторо и К.Бассарело за содействие в проведении HPLC/UV/MS и ЯМР исследований.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Москва: “Новая волна”, 2005, изд. XV.
2. Кутателадзе И. Г., Муджури К.С. Сб. трудов ТНИХФИ, 1949, вып. VI, с. 120-132.
3. ჭებერტელაძე ე., ჯორბენაძე ა., ვრიცხოლავა ბ. მეცნიერება წარმოებას. 1976, III, გვ. 143-147.
4. Бузиашвили И.Ш., Комиссаренко Н.Ф., Колесников Д.Г. Растительные ресурсы, 1972, УИИ, вып.2, с. 237-240.
5. Ivanova D., Gerova D., Chervenkov T., Yankova T. J. Ethnopharmacology, 2005, v. 96, p. 145-150.
6. Растительные ресурсы СССР. Ленинград: “Наука”, 1988, с. 20.
7. Young D.A. Amer. J. Bot. 1979, v. 66(5), p. 502-510.
8. Hans J., Westmburg E., Kong Jee, Sang Kook Lee, Harry H.S. Fong, R. B. van Bremen. J. Nat. Prod., 2000, v. 63, p. 1696-1998.
9. Tzakov O., Baros J., Yannitsaros A. Flavours and Fragrance. 2005, v. 20, p. 531-533.
10. Pryce R.J. Phytochemistry, 1972, v. 11, p. 1911.
11. Khalid S. A., Yagi S. M., Khristova P., Duddeck H. Planta Med. 1989, v. 55, p. 556-558.
12. Sakar M.K., Petereit F., Nahrstedt A. Phytochemistry, 1993, v. 33, p. 171-174.
13. Harborne J.B., Mabry T.J. The Flavonoids: Advances in Research. London: Champan and Hall, 1982.



14. Haslam E. Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited. Cambridge: Cambridge University, 1989.

კულტივირებული *Cotinus coggygia* Scop. – თრიმლის ფოთლების პოლიფენოლური ნივთიერებები

ეთერ ქემერტელიძე, ალექსანდრე სხირტლაძე, ქეთევან შალაშვილი
იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია კულტივირებული თრიმლის (*Cotinus coggygia* Scop.) ფოთლების პოლიფენოლების შედგენილობა. მაღალეფექტური სითხოვანი ქრომატოგრაფირების (მესქ) მონაცემებით მათში ხდება არანაკლებ 22 ფენოლური ბუნების ნივთიერების ბიოსინთეზი. მცენარის ფოთლებიდან გამოყოფილი და დახასიათებულია: გალის მჟავა, მეთილ გალატი, დიმეთილ გალატი, ტრიმეთილ გალატი, ტეტრაგალოილ გლუკოზა, პენტაგალოილ გლუკოზა; აგრეთვე, ფლავონგლიკოზიდები: მირიცეტინ 3-O-β-D-გალაქტოპირანოზიდი და მირიცეტინ 3-O-α-L-რამნოპირანოზიდი. პოლიფენოლების ჯამში აღნიშნულია მაღალმოლეკულური ნივთიერებების – ჰექსა-, ჰეპტა-, ოქტაგალოილ გლუკოზის არსებობა. ვეგეტაციის პერიოდთან დაკავშირებით თრიმლის ფოთლებში პოლიფენოლების შემცველობა მნიშვნელოვნად არ იცვლება. თანხების საერთო რაოდენობა მცენარის ფოთლებში 21-32%-ის ფარგლებში მერყეობს. ყველა ფაზაში გალის მჟავა და პენტაგალოილ გლუკოზა დომინირებენ. ვეგეტაციის ბოლოს თრიმლის გაწითლებულ ფოთლებში მესქ-ზე ანტოციანების პიკი მჟავაზნდება. კულტივირებული თრიმლის ფოთლები მაღალი ანტიოქსიდანტური აქტივობით ხასიათდებიან

POLYPHENOLIC COMPOUNDS OF CULTIVATED *Cotinus coggygia* Scop. LEAVES

Ether Kemertelidze, Alexandre Skhirtladze, Kethevan Shalashvili
Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry

SUMMARY

Polyphenolic composition of the leaves of cultivated *Cotinus coggygia* Scop. has been studied. According to HPLC data at least 22 phenolic compounds are biosynthesized in the leaves. Gallic acid, methyl gallate, dimethyl gallate, trimethyl gallate, tetragalloyl glucose, pentagalloyl glucose as well as flavonglycosides: myricetin 3-O-β-D-galactopyranoside, myricetin 3-O-α-L-rhamnopyranoside are isolated from the leaves and characterized. The presence of high-molecular compounds: hexa-, hepta-, and octagalloyl glucose, pentagalloyl glucose in crude polyphenols is also confirmed. Polyphenolic composition of *C. coggygia* leaves does not change significantly over the vegetation period. Concentration of common tannins varies from 21% to 32%. In all vegetation phases gallic acid and pentagalloyl glucose predominate. At the end of vegetation anthocyanins are detected. The leaves of cultivated *C. coggygia* are characterized by high antioxidant activity.

ამსტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგების ბასუფთავებისათვის ფიტორემედიაციის გამოყენების შესახებ

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, მაია სტეფანიშვილი, ქეთევან ქოჩიაშვილი,
რუსუდან ურიდია

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ეკოსისტემაში გამოუსადეგარი პესტიციდების მიწოდების წყაროს წარმოადგენს შხამქიმიკატების ძველი საწყობები, ნაგავსაყრელები, სასოფლო-სამეურნეო ავიაციის აეროდრომები. როგორც გამოკვლევებმა აჩვენა, გაუქმებული საწყობების ირგვლივ, ნიადაგში აკრძალული ქლორორგანული პესტიციდების კონცენტრაცია დასაშვებ ნორმატივებს აღემატება 100-ჯერ. აქედან გამომდინარე, შხამქიმიკატების საწყობის ირგვლივ ნიადაგის სანიტარული ზონა წარმოადგენს მდგრადი პესტიციდებით გარემოს დაბინძურების წყაროს და საჭიროებს გასუფთავებას.

მოსავლის გაზრდის მიზნით გასული საუკუნის შუა წლებიდან პესტიციდების მზარდმა გამოყენებამ გამოიწვია გარემოზე ნეგატიური გავლენის გაზრდა, ამიტომ აუცილებელი გახდა ვადაგასული პესტიციდების უტილიზაცია. ამჟამად, მსოფლიოში ვადაგასული პესტიციდების ლიკვიდაცია ხდება მაღალტემპერატურული დაწვით, დახურული ტიპის ღუმელებში გამავალი აირების სამსაფეხურიანი გაწმენდით 1200°C ტემპერატურაზე, რაც განაპირობებს პესტიციდების დაშლას აზოტამდე, ჟანგბადამდე, ნახშირბადის დიოქსიდამდე და წყლის ორთქლამდე და მავნე გამონაბოლქვის მოცილების შედეგად აღარ აბინძურებენ გარემოს. ასეთი სახის მაღალმწარმოებლური ინსენერატორები განლაგებულია დასავლეთ ევროპის განვითარებულ ქვეყნებში და საკმაოდ ძვირია [1].

გარემოში მყოფი მომწამვლელი ორგანული ნივთიერებების და ქიმიური წარმოების ნარჩენების გასაუვნებლყოფად დიდი ხანია წარმატებით იყენებენ სხვადასხვა მიკროორგანიზმებს, რომელთაც შეუძლიათ ნიადაგიდან და წყლიდან სხვადასხვა ქიმიური დამაბინძურებლების დეგრადაცია. გარემოს გასუფთავების ბიორემედიაციული მეთოდი საკმაოდ ფართოდ გამოიყენება ნავთობპროდუქტებით დაბინძურებული ნიადაგების რეაბილიტაციისათვის [2], ხოლო პესტიციდების შემთხვევაში არსებობს გარკვეული შეზღუდვები. ამავე დროს ბევრ მცენარეს აქვს უნარი შებოჭოს მავნე ნივთიერებები და ხელი შეუწყოს დაბინძურებული ნიადაგების გაუვნებლყოფას. მცენარის საშუალებით დაბინძურებული ნიადაგის გასუფთავების ფიტორემედიაციული მეთოდის გამოყენება ჩვეულებრივ შესაძლებელია და ეფექტურია სხვა მეთოდების შემდეგ [3,4,5]. ფიტორემედიაციული ტექნოლოგია დაფუძნებულია მცენარეების უნარზე, განდევნოს ტოქსიკური ნივთიერებები გარემოდან ან გარდაქმნან ისინი უვნებელ ნაერთებად-მეტაბოლიტებად. ფიტოტექნოლოგია გვთავაზობს პესტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგებისათვის ბუნებრივი აღდგენის სტრატეგიას. გასუფთავების ეს მეთოდი პესტიციდების დიდი მარაგისათვის კი არ გამოიყენება, არამედ შესაფერისია მცირედ დაბინძურებული ზონის აღსადგენად.

ფიტორემედიაციის მეთოდის დანერგვა მოითხოვს დაბინძურებული ადგილის დეტალურ გამოკვლევას. უნდა გამოიყოს უბნები, რომლებიც საჭიროებს რემედიაციას. ამ პრობლემის ერთ-ერთ ძირითად ასპექტს წარმოადგენს იმ მცენარეთა შერჩევა, რომლებიც იზრდებიან დაბინძურებულ ნიადაგზე და ამასთან ერთად, უზრუნველყოფენ მნიშვნელოვანი რაოდენობის მდგრადი ქსენობიოტიკების დაგროვებას. ფიტორემედიაციის ერთ-ერთი ძირითადი ტექნოლოგიური მეთოდია ფიტოდეგრადაცია ან ფოტოტრანსფორმაცია. იგი ეყრდნობა მცენარის შესაძლებლობას ნიადაგის მიკროფლორასთან ერთად განახორციელოს ნიადაგის

ორგანული ტოქსიკანტების ფერმენტული გახლეჩვა. ორგანული ნივთიერებების დეგრადაციის პროცესში, ცხადია, ხდება ნიადაგიდან არაორგანული ტოქსიკური დამაბინძურებლების განდევნაც, როგორცაა, მძიმე მეტალები და რადიონუკლიდები.

ფიტორემედიაციული ტექნოლოგია ეფექტურია ალიფატური, არომატული და პოლიციკლური ნახშირწყალბადებით, ასევე პესტიციდებით და სხვა დაბინძურებული ნიადაგის შემთხვევაში. მაღალი ფიტორემედიაციული უნარით გამოირჩევიან ქერი, პირშუშხა, იონჯა. ხეებიდან: მუხა, ჭადრი, კვიპაროსი, ტირიფი. მცენარეები ასევე აქტიურად ახდენენ ორგანული ტოქსიკანტების მეტაბოლიზმს.

ფიტორემედიაციის ტექნოლოგიის დამუშავებისას ძირითად ეტაპს წარმოადგენს შესაბამისი მცენარეების შერჩევა. დღეისათვის ზოგადად დანერგილი მეთოდის არ არსებობს. ამა თუ იმ მცენარის გამოყენება დაფუძნებულია შერჩეულ დაბინძურებულ ტერიტორიაზე მცენარის ზრდის უნარზე. ქსენობიოტიკების დეგრადაციის პროცესის დაჩქარება ნიადაგში შესაძლებელია არა მხოლოდ სპეციალურად შერჩეული მცენარის დარგვით, არამედ, შესაბამისი პირობების შექმნით, მცენარის ინტენსიური ზრდისა და რიზოსფერული მიკრობიოცენოზის მეტაბოლური აქტივობის ამაღლებით. ამის მიღწევა შესაძლებელია ნიადაგის აგროტექნიკური დამუშავებით, მინერალური და ორგანული სასუქების, ბიოლოგიური ან სინთეზური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების, სასოფლო-სამეურნეო და სხვადასხვა სტრუქტურის მქონე მცენარეული ნარჩენების შეტანით.

დაბინძურების გადასვლა ნიადაგიდან მცენარეში დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე, პირველ რიგში კი ნიადაგის ტიპზე.

მოდელირებული ვეგეტაციური ცდების პირობებში შესწავლილია ერთწლიანი მცენარეებით ნიადაგიდან მდგრადი ქლორორგანული პესტიციდების დაგროვების კოეფიციენტი. კერძოდ, ყაბაყში და ლობიოში დღტ-ს შემცველობა გადადის 10-იდან - 90%-მდე. დღტ-ს შემცველობა დამოკიდებულია ექსპერიმენტის ჩატარების პირობებზე. აქედან გამომდინარე, პესტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგის გასაწმენდად შესაძლებელია გამოყენებული იქნას ერთწლიანი მცენარეები.

პესტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგის რეაბილიტაციისათვის, ასევე შესაძლებელია გამოყენებული იქნას კომპოსტირება, რომლის დროსაც ხდება ორგანული პოლუტანტების მიკრობული ტრანსფორმაცია.

პესტიციდებით მცირედ დაბინძურებული ნიადაგის გასუფთავების საუკეთესო მეთოდი - მცენარეებით გადაფარვა. მცენარეების საფარი - წარმოადგენს ეფექტურ გზას პესტიციდების სამარხის, ძველი პოლიგონების იზოლაციისათვის.

ამდენად, ფიტორემედიაციის მეთოდის გამოყენება სასარგებლოა მცირე კონცენტრაციის დაბინძურების შემთხვევაში. მსოფლიო პრაქტიკიდან გამომდინარე, 20 მგ/კგ კონცენტრაციის დაბინძურების შემთხვევაში, შესაძლებელია ეფექტური იყოს ფიტორემედიაცია და ნიადაგის კომპოსტირება მცენარეული ანარჩენებით, ფოთლებით და ა.შ. უნდა აღინიშნოს, რომ პესტიციდების მარაგის შენახვის საწყობები, ასევე მათი ღია დასაწყობების ზონები დაბინძურებულია და საჭიროებს რეაბილიტაციას. მიღებულია, რომ ასეთი ნიადაგები უნდა იქნას ამოღებული სასოფლო-სამეურნეო ბრუნვიდან, ვიდრე დაბინძურების დონე არ მიაღწევს ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციის მნიშვნელობას. ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში, საქართველოში არსებული პირობების გათვალისწინებით, უნდა მოხდეს დაბინძურებული ნიადაგის შეფასება და შეირჩეს რეაბილიტაციის მეთოდი. ბიორემედიაციასთან ერთად, ფინალურ სტადიაზე სასარგებლო იქნება ფიტორემედიაციის გამოყენებაც, თუმცა აქ უნდა იყოს გათვალისწინებული წინასწარი სამუშაოს შედეგები ყველაზე მეტად ეფექტური მცენარეების შესარჩევად. ინსტრუმენტალურ მეთოდებთან ერთად დიდი მნიშვნელობა აქვს მიკრობიოლოგიური ტესტირების მეთოდებს (კერძოდ, ბიომასის ზრდის შეფასება), ნიადაგების რეაბილიტაციის საიმედო ტესტირებისათვის. თითოეული დაბინძურებული ფართობის

რეაბილიტაცია მრავალფაქტორიანი ამოცანაა და საჭიროებს კომპლექსურ მიდგომას ადგილობრივი პირობებისა და შესაძლებლობების გათვალისწინებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Felsot A.S., Racke K.D., Hamilton D.Y.* Rev. Environ. Contam. Toxicol., 2003, v. 177, p. 123-200.
2. *Felsot A.S.* Pesticide Remediation in Soil and Water, Editors – Kearney P.S., Roberts T.R. New York: Wiley, 1998, p. 129-160.
3. *Taylor M.L., Wentz J.A., Dosani M.A., Gallagher W., Greber J.S.* Treating Chlorinated Wastes with the KPEG Process. Project Summary, EPA/600/S2-90/026, USE PA, Cincinnati, OH, 1990.
4. *Tierman T.O., Wagel D.J., Garrett J.H., Van Ness G.F., Silchi J.G., Harden L.A.* Chemosphere, 1998, v. 18, p. 835-841.
5. A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation, Technology. Fact Sheet. EPA 542-F-96-004. National Center for Environmental Publications Information, 1996, Cincinnati, OH.

ABOUT APPLICATION OF PHYTOREMEDIATION FOR REFINEMENT OF SOILS POLLUTED BY PESTICIDES

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Maia StepaniShvili, Ketevan Qochiashvili, Rusudan Uridia
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Possibilities of phytoremediation method by using of annual plants for refinement of polluted by pesticides soils are discussed. Haricot, marrow and other melons and gourds are more optimal for Georgian conditions. Composting by plant wastes and subsequent covering by plants are acceptable for useless pesticide disposals. Selection of rehabilitation method for refinement of polluted soils depends on many factors and local conditions.

О ПРИМЕНЕНИИ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕСТИЦИДАМИ ПОЧВ

А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, М.А.Степанишвили, К.Н.Кочиашвили, Р.З.Уридия
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены возможности применения метода фиторемедиации для обезвреживания почв, загрязненных пестицидами с помощью однолетних растений. В условиях Грузии наиболее оптимальными оказались фасоль, кабачки, а также некоторые бахчевые культуры. Компостирование растительными остатками и последующее покрытие растениями приемлемы для старых захоронений непригодных пестицидов. Выбор метода реабилитации загрязненных почв зависит от многих факторов и местных условий.

ქიმიური ეკოლოგია

იუგლონის იმობილიზაცია ორბანულ და არაორბანულ სარჩულეებზე

ნინო ქავთარაძე, თამარ ქორქია, ვახტანგ უგრეხელიძე, როინ ჭელია, მაია თათარიშვილი,
 ავთანდილ დოლიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

მცენარეების მიერ პროდუცირებული მეორადი მეტაბოლიტები და მათ საფუძველზე სინთეზირებული ნივთიერებები, ფართოდ გამოიყენებიან როგორც სამედიცინო, ასევე სასოფლო-სამეურნეო პრეპარატების წარმოებაში. ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მცენარეულ მეტაბოლიტს წარმოადგენს იუგლონი (5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი), რომელსაც გააჩნია მრავალმხრივი მოქმედების უნარი. იუგლონის საფუძველზე სინთეზირებულია ტეტრაციკლური ანტიბიოტიკები, რომლებიც გამოიყენებიან მთელი რიგი დაავადებების სამკურნალოდ.

იმობილიზაციის არსი მდგომარეობს ორგანულ და არაორგანულ სარჩულეებზე სხვადასხვა დანიშნულების ფუნქციონალური რეაგენტების დაფენაში. იმობილიზაცია ფართოდ გამოიყენება მეტალოკომპლექსურ კატალიზში, სადაც მეტალოკომპლექსი დამაგრებულია წინასწარ მოდიფიცირებულ პოლიმერულ ან სხვა ბუნების მქონე სარჩულეებზე, რომლებსაც გააჩნიათ ისეთი აქტიური ცენტრები, როგორცაა $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NR_2$, $-PR_2$ და სხვ. [1-3]. შესაძლებელია გარკვეული პარალელის გავლება ცოცხალ ორგანიზმში არსებულ მეტალოფერმენტებთან, რომლებიც წარმოადგენენ ბიოპოლიმერებზე დამაგრებულ მეტალოკომპლექსებს და უზრუნველყოფენ მრავალ ბიოქიმიური რეაქციის კატალიზს, ასევე პერსპექტიულია სხვადასხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების (მაგ. ენზიმების) იმობილიზაცია სხვადასხვა სახის სარჩულეებზე [4].

იმობილიზაციისას შესაძლებელია შემდეგი შედეგების მიღწევა: სარჩულს შეუძლია ხელი შეუწყოს სუბსტრატის სასურველ ორიენტაციას დამაგრებულ ფუნქციონალურ ცენტრზე და გაზარდოს რაიმე ქიმიური ან ბიოქიმიური პროცესის სელექტიურობა; ორგანული ფუნქციონალური ჯგუფები (ან ლიგანდები) წარმოქმნიან დონორულ-აქცეპტორულ ან კოვალენტურ ბმას იმობილიზებულ ნივთიერებასთან და განიცდიან სპეციფიურ ზემოქმედებას, რაც ცვლის მათ რეაქციისუნარიანობას და განაპირობებს გარკვეულ სხვაობას იმობილიზებულ და არაიმობილიზებულ ნივთიერებებს შორის; ხშირად სარჩული გარკვეულწილად იცავს იმობილიზებულ აქტიურ რეაგენტებს შემდგომი გარდაქმნებისაგან (დაჟანგვისაგან, აქტიური ცენტრების მოწამვლისაგან და სხვ.).

ნაფთოქინონების იმობილიზაციით სხვადასხვა ტიპის სარჩულეებზე შესაძლებელია ბაქტერიოციდული ქსოვილების, საფენებისა და ფხვნილების მიღება. მსგავსი მასალები ხასიათდებიან პროლონგირების უნარით და გარკვეული დოზით გამოყოფენ აქტიურ ნივთიერებებს გარემოში. ეს შესაძლებელს ხდის გაიზარდოს აქტიური ნივთიერებების მოქმედების დრო პათოგენურ ორგანიზმებზე.

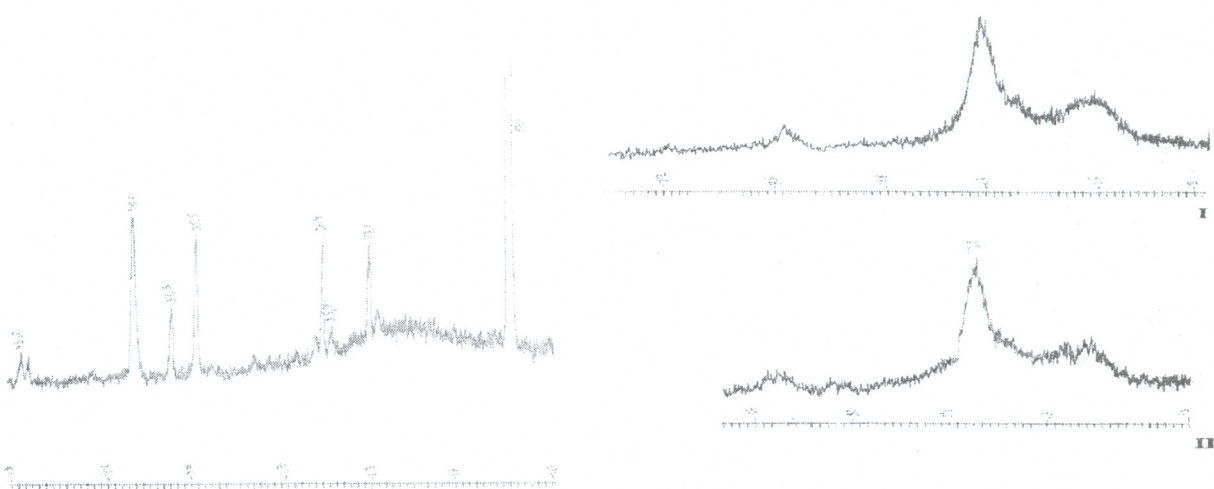
იუგლონის მიღება შესაძლებელია ბუნებრივი ნედლეულიდან ექსტრაქციითა და სინთეზური გზით. იუგლონისა და მისი ნაწარმების გამოყენების ფართო პერსპექტივის გამო აქტუალურია მათი ნაფთალინიდან მიღების ოპტიმაცია [5].

ნაშრომის მიზანია იუგლონის იმობილიზაცია ორგანულ და არაორგანულ სარჩულეებზე მისი გამოყენების შესაძლო სფეროების დასადგენად.

შესწავლილია იუგლონის იმობილიზაცია ცელულოზის ბოჭკოებში, მაღალ დისპერსული ალუმინის ჰიდროქსიდისა და სილიციუმის მჟავის აეროგელებში. იუგლონისა და მისი ნაერთების დამაგრება (იმობილიზაცია) ჩატარებულ იქნა აქტიური ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი ნაერთებით: ჰექსამეთილენდიიზოციანატით, ქლორსილანებით, ალუმინორგანული ნაერთებით და სხვ.

ცელულოზაში $[C_6H_3(OH)_3O_2]_n$ შემავალი ჰიდროქსილის ჯგუფების საშუალებით შესაძლებელია მისი მოდიფიცირება და საექსპლუატაციო თვისებების გაზრდა. აზოტის და გოგირდის შემცველი ზოგიერთი ნაერთები ზრდიან ცელულოზისაგან დამზადებული ნაკეთობების ფოტო- და სიდაპლისადმი მდგრადობას [7]. ამ მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა ცელულოზის ჰიდროქსილის ჯგუფის თვისება ადვილად შევიდეს ჰექსამეთილენდიზოციანატთან რეაქციაში. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია ორი ვარიანტი: ან ორივე იზოციანატის ჯგუფი შეუერთდეს ცელულოზის -OH ჯგუფებს, ან მხოლოდ ერთი. ამ ჯგუფების მეშვეობით იზოციანატი შევა რეაქციაში იუგლონის ჰიდროქსილის ჯგუფთან და მოხდება ქინონის დამაგრება ცელულოზაში.

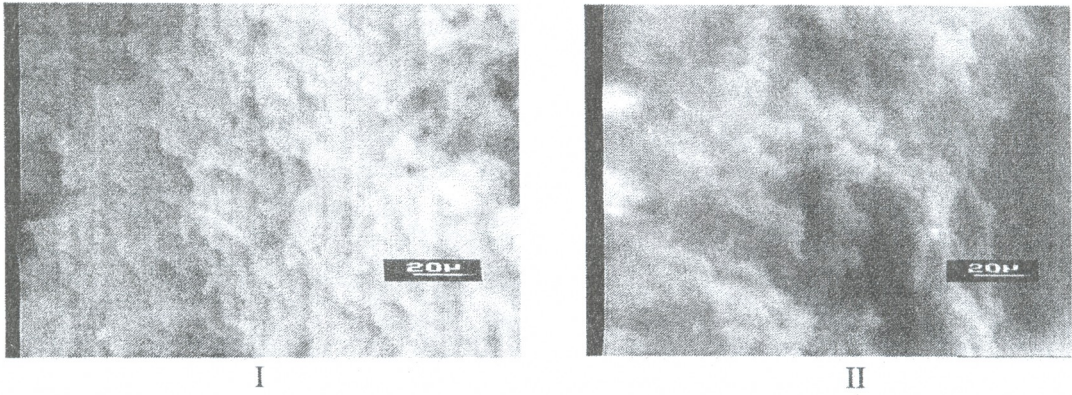
ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემებით დამტკიცებულია, რომ ცელულოზის ბოჭკოს ჰექსამეთილენდიზოციანატით დამუშავებისას 2280 სმ^{-1} უბანში შეიმჩნევა $N=C=O$ -ჯგუფის ინტენსიური შთანთქმის ზოლი (ვალენტური რხევა), ხოლო 1470 სმ^{-1} და 1360 სმ^{-1} უბნებში CH_2 ჯგუფის დეფორმაციული რხევების ზოლი. ცელულოზის ჰიდროქსილის ჯგუფის მოქმედებით იზოციანატის ჯგუფთან წარმოიქმნება $C=O$ და NH ჯგუფები, რომელთა შთანთქმის ზოლები ჩნდება 1680 სმ^{-1} და 4650 სმ^{-1} უბნებში. იუგლონთან ურთიერთქმედების შემდეგ კი ადგილი აქვს იზოციანატის ჯგუფის ($N=C=O$) შესაბამისი შთანთქმის ზოლის გაქრობას. ცელულოზაში იუგლონი გადანაწილებულია მონომოლეკულურად და არა მიკროკრისტალების სახით. ამ ფაქტს ადასტურებს რენტგენულ-დიფრაქციული გამოკვლევაც. იუგლონი კრისტალური ნივთიერებაა (იხ. დიფრაქტოგრამა ნახაზზე 1), ცელულოზაში მისი იმობილიზაციის შემდეგ მიღებული პროდუქტის დიფრაქტოგრამაზე არ ჩანს იუგლონის კრისტალური მესრის შესაბამისი რეფლექსები, რაც მიუთითებს იუგლონის მონომოლეკულურ განაწილებაზე. იუგლონის იმობილიზაციის შედეგად ადგილი აქვს ცელულოზის მიკროკრისტალური სტრუქტურის ნაწილობრივ რღვევას (იხ. ნახაზი 2).



ნახ. 1. იუგლონის დიფრაქტოგრამა

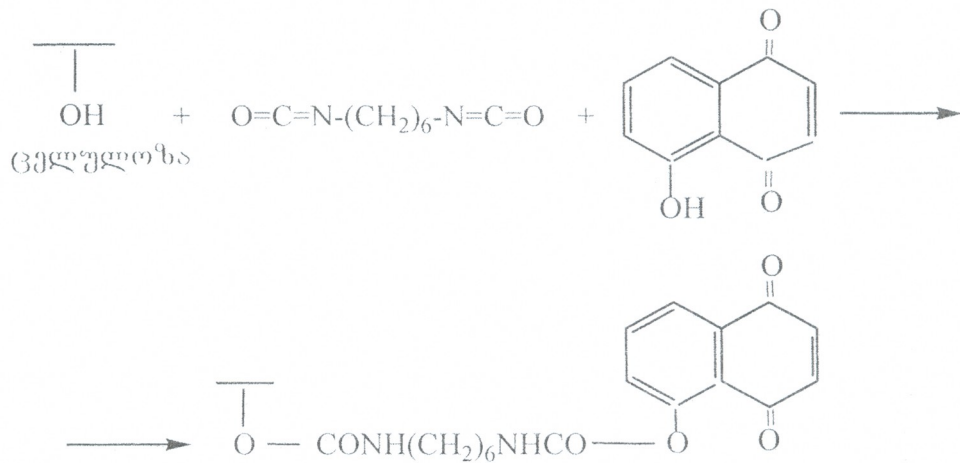
ნახ. 2. მიკროკრისტალური ცელულოზისა (I) და იუგლონიმობილიზებული ცელულოზის (II) დიფრაქტოგრამა

მიღებული მასალის კვლევამ მასკანირებელი ელექტრული მიკროსკოპის მეშვეობით გვიჩვენა, რომ ცელულოზის მარცვლების ზომები და ფორმები ძირითადად შენარჩუნებულია (ნახაზი 3).



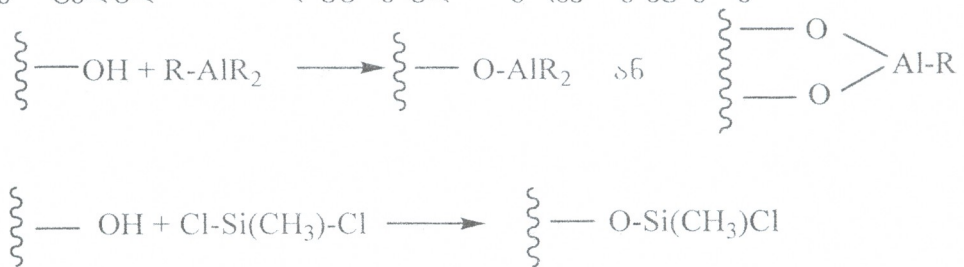
ნახ. 3. კრისტალური ცელულოზის (I) და იუგლონიზებული ცელულოზის (II) მიკროფოტოგრაფია

ცელულოზის ბოჭკოებზე იუგლონი ქიმიურად დაკავშირებულ იქნა შემდეგი შესაძლო სქემის მიხედვით:



ამ მეთოდით შესაძლებელია ~10%-მდე იუგლონის დამაგრება ცელულოზაზე. მიღებულია ყვითელი ფერის ბოჭკოვანი ფხვნილი.

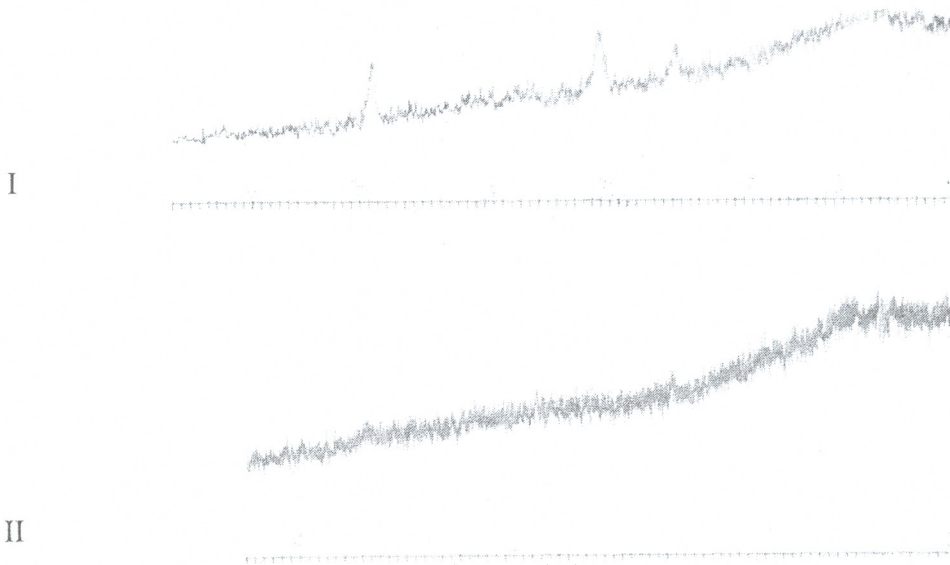
ჰექსამეტილენდიიზოციანატის გარდა, ასევე აქტიურ დამაკავშირებელ ნივთიერებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ალუმინორგანული ნაერთები და ქლორსილანები. მათი ურთიერთქმედება ცელულოზასთან დაფუძნებულია შემდეგ რეაქციებზე:



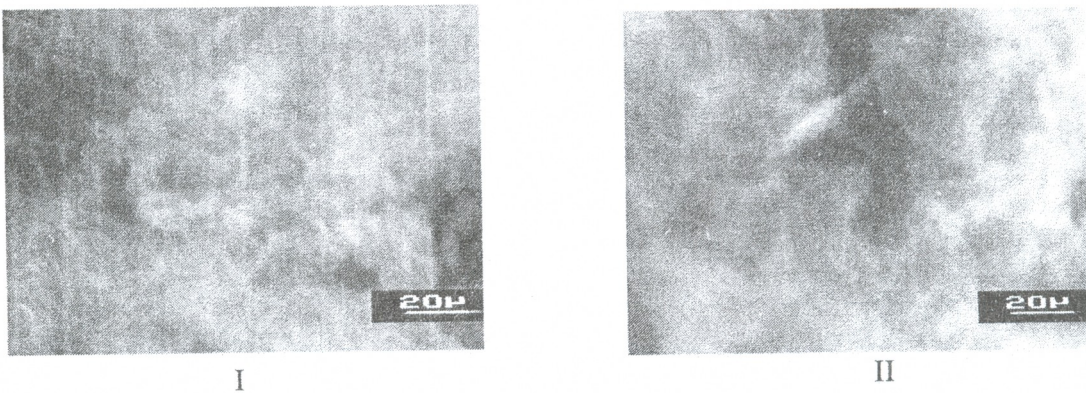
დარჩენილი >Al-R და Si-Cl ბმები ადვილად შედიან რეაქციაში იუგლონის -OH ჯგუფებთან, რის შედეგადაც ადგილი აქვს მის დაკავშირებას ცელულოზაში.

იუგლონის იმობილიზაციის მიზნით არაორგანულ სარჩულებზე გამოყენებულ იქნა ალუმინის ჰიდროქსიდისა და სილიციუმის მჟავის აეროგელი. აეროგელები მიღებულია ალუმინის მესამეული ბუთილატისა და ტეტრაეტოქსისილანის ჰიდროლიზით სპეციალურ პირობებში უახლესი ტექნოლოგიების გამოყენებით [8-10]. მიღებული აეროგელების ხვედრითი ფართობი 300-800 მ² აღწევს, ხოლო ფორიანობა 80%-ზე მეტია. ზრუბემის მიერ დაპატენტებული მეთოდით ალუმინის აეროგელის ფორიანობა 98,5%-ია [11].

იუგლონის იმობილიზაცია ალუმინის ჰიდროქსიდის აეროგელში არ მოითხოვს დამაკავშირებელ აქტიური ჯგუფების შემცველ ნაერთებს, რადგან ის ადვილად შედის რეაქციაში Al-R ბმასთან და ადგილი აქვს მის ქიმიურ დაკავშირებას სარჩულთან. მიიღება იასამნისფერი ფხვნილი. რენტგენოდიფრაქციული მეთოდით დადგენილია, რომ საწყის ალუმინის ჰიდროქსიდის აეროგელს გააჩნია გარკვეული კრისტალური სტრუქტურა, ხოლო მასში იუგლონის იმობილიზაციის შემდეგ ადგილი აქვს კრისტალური სტრუქტურის დარღვევას და ამორფული მასის წარმოქმნას (ნახაზი 4). საწყისი და იმობილიზებული მასალის მიკროფოტოგრაფია მოცემულია ნახაზზე 5.



ნახ. 4. ალუმინის აეროგელის(I) და იუგლონიმობილიზებული ალუმინის აეროგელის (II)დიფრაქტოგრამა



ნახ. 5. ალუმინის აეროგელის (I) და იუგლონიმობილიზებული ალუმინის აეროგელის (II) მიკროფოტოგრაფია

მიღებული ფხვნილები რეკომენდირებულია საცხების დასამზადებლად ვაზელინისა და სინთეზური პოლიმერების საფუძველზე (პოლიეთილენგლიკოლი, პოლისილოქსანები და სხვ.). ასევე მათი გამოყენება შესაძლებელია მედიცინაში სირსველას, კანის ტუბერკულოზური დაზიანებების სამკურნალოდ.

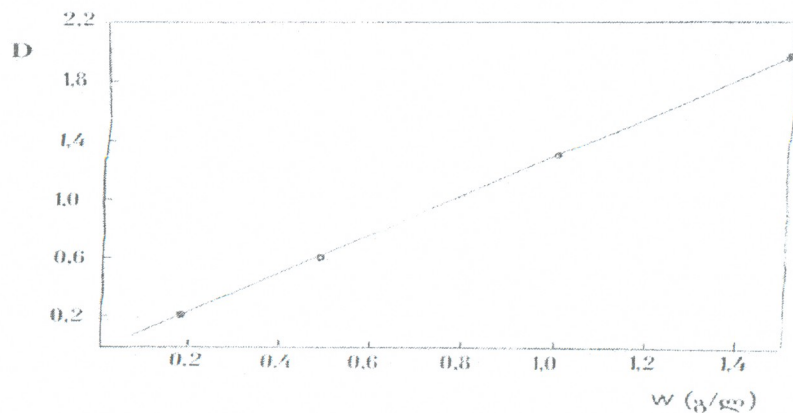
დადგენილია, რომ ტუტე ბუნების ზედაპირებზე იუგლონისა და მისი ნაწარმების დამაგრებისას ადგილი აქვს მათ დაჟანგვას და შეფისვას. ამრიგად, იმობილიზაცია დამოკიდებულია, როგორც ქინონების ქიმიურ თვისებებზე, ასევე მყარი სარჩულების ბუნებაზეც.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ბმრ (^1H , ^{13}C) სპექტრები გადაღებულია Bruker AMX-400 სპექტრომეტრზე, სამუშაო სიხშირით 400,13 და 161,92 მკვ შესაბამისად ^1H და ^{13}C ბირთვებისათვის. იუგლონის კონცენტრაცია ხსნარებში განსაზღვრულია სპექტროფოტომეტრის (Lambda EZ-150, uv-vis) მეშვეობით. დიფრაქტოგრაფები გადაღებულია რენტგენოდიფრაქტომეტრზე „XYZ-4A“, ხოლო მიკროფოტოგრაფიული სურათი მასკანირებული ელექტრონული მიკროსკოპით „NaNO-7“.

იუგლონის იმობილიზაცია ცელულოზაში. 1გ კრისტალურ ცელულოზას ათავსებენ 60მლ მოცულობის კოლბაში, უმატებენ 30მლ დიმეთილფორმამიდს და ატარებენ არგონს. კოლბას შეათბობენ 60°C -მდე და აყოვნებენ 2სთ-ის განმავლობაში, რის შემდეგაც ცელულოზა იფილტრება ვაკუუმით დიმეთილფორმამიდის მოსაშორებლად. ცელულოზა გადააქვთ მშრალ სამყელა კოლბაში და უმატებენ 10მლ 10%-იანი იუგლონის ხსნარს მეთანოლში და ნარევს ადუღებენ არგონის არეში 3სთ-ს. ამის შემდეგ სითხეს დეკანტაციით მოაშორებენ, ხოლო ცელულოზას კი აშრობენ დაბალ წნევაზე ($10\text{-}15\text{მმ. Hg. სვ.}$) 60°C -ზე 1სთ-ის განმავლობაში. კოლბის გაცივების შემდეგ ცელულოზას არგონის არეში უმატებენ 60მლ 50% ჰექსამეთილენდიიზოციანატის ხსნარს ბენზოლში და 3-4 წვეთ ტრიეთანოლამინს. ნარევს ადუღებენ 30 წუთის განმავლობაში, შემდეგ დეკანტაციით აშრობენ ხსნარს, რეცხავენ ბენზოლით (50მლ X 2-ჯერ). დამუშავებულ ცელულოზას აშრობენ ვაკუუმში 90°C -ზე (2მმ. Hg. სვ.), შემდეგ აცხელებენ 120°C -ზე 1 სთ-ის განმავლობაში. მიიღება ყვითელი ფერის მასა, რომელიც 5,0%-მდე იუგლონს შეიცავს.

იმობილიზებული იუგლონის მასის განსაზღვრა ხდება კოლორიმეტრული მეთოდით. ამ მიზნით აგებულ იქნა საკალიბრო მრუდი, რომელიც მოცემულია ნახაზზე 6.



ნახ. 6. იუგლონის სპექტროფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის საკალიბრო მრუდი (ტალლის სიგრძე 500 ნმ, გამხსნელი – სისტემა ჰექსანი-ბენზოლი 3:1)

იუგლონის განსაზღვრა ხდებოდა როგორც საწყის ხსნარში, ასევე რეაქციის შემდეგ დარჩენილ ხსნარებშიც. ამ მიზნით საწყისი ხსნარის 20 მლ აორთქლებენ, შემდეგ ხსნიან 5მლ ჰექსანის და ბენზოლის ნარევი (3:1) და განსაზღვრავენ სპექტროფოტომეტრზე (Lambda EZ-150, uv-vis). რეაქციის შემდეგ დარჩენილ ხსნარს აორთქლებენ, ხოლო მყარი ნაშთიდან იუგლონს ამოწვლილავენ ბენზოლით. მიღებულ ბენზოლხსნარს აზავებენ ჰექსანით თანაფარდობაზე 3:1 და ისევ საზღვრავენ. საწყის და საბოლოო ხსნარებში იუგლონის მასების სხვაობით განისაზღვრება იმობილიზებული იუგლონის მასა.

ანალოგიური მეთოდით იქნა ჩატარებული იუგლონის იმობილიზაცია ბამბის ბოჭკოში.

იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია ალუმინის ჰიდროქსიდის გელში. ალუმინის ჰიდროქსიდის გელი მიღებულ იქნა ალუმინის მესამეული ბუთილატის ორსაფეხურიანი ჰიდროლიზით 60°C -ზე კომპონენტების შემდეგი მოლური თანაფარდობით – ალუმინის მესამეული ბუთილატი : მეთილის სპირტი : წყალი = 1 : 16 : 0.6. ჰიდროლიზი ჩატარდა მორევის პირობებში $60-62^{\circ}\text{C}$ -ზე. კომპონენტების შერევა ხდება ბრტყელძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი ქლორკალციუმიანი მილით. 45 წუთის შემდეგ სარეაქციო ნარევი განაზავებენ მეთანოლით, რომელშიც გახსნილია იუგლონი (10-15% მას). პირველ ეტაპზე მიღებულ გელს ყოველ გრამზე ემატება 0,2გ მეთილის სპირტი, 0,003გ წყალი და ყინულოვანი ძმარმჟავა. მიღებულ მასას ურევენ 30 წუთის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე და შემდეგ გადააქვთ უჟანგავი ფოლადის ცილინდრში. ცილინდრს ათავსებენ ავტოკლავში და აცხელებენ 100°C -მდე, (წნევა 110-120 ატმ). 2 სთ-ის შემდეგ წყვეტენ გაცხელებას. 3სთ-ის შემდეგ ავტოკლავს ხსნიან და ფოლადის ჭურჭლიდან გადმოიტანენ მონოლითურ ალუმინის ჰიდროქსიდის გელს. გელის ვაკუუმირებით მიიღება ყვითელი ფერის მასა, რომელიც 10%-მდე იუგლონს შეიცავს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизированные металлокомплексные катализаторы. Москва: «Наука», 1988, 330 с.
2. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. «Мир», 1989, 358 с.
3. Кабанов В.А., Гришин Г.А., Мартынова М.А., Прудников А.И., Розенберг Л.М., Сметанюк В.И., Чедия Р.В. Кинетика и Катализ. 1985, т. 36, №6, с. 1427-1431.
4. Nouredini H., Gao X. J. Sol-gel Science and Technology, 2007, v. 41, No 1, p. 31-42.
5. ჯვთარაძე ნ., ნონიკაშვილი ნ., სამსონია თ., ჭვდია რ., დოლიძე ა. იუგლონის სინთეზის შესახებ. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2004, ტ.30, №1-2, გვ.73-77
6. Тулягов М.М., Рахимова М.В., Адылов А., Талибулатов Ю.Т., Гафуров Т.Г., Усमतов Х.У. Высокомолекулярные соединения, 1972, т. 14, № 9, с. 2010-2014.
7. Pang Y.T., G.W. Meng, Shan W.J., Zhang L.D., Gao X.Y., Zhao A.W., Mao Y.Q. Applied physics A, Materials Science and processing, 2003, N 77, p.717-720.
8. Hyeon Lee J., Beaucage G., Pratsinis S. E. Chem.Mater., 1997, V9, N11, p.2400-2403.
9. Fan H., Swol F.V., Lu Y., Brinker C.J. J.Non-Crystalline Solids, 2001, N285, p.71-78.
10. Poco J.F., Sather J.H.Jr., Hrubesh L.W. J. Non-Crystalline Solids, 2001, No 285, p.53-63.
11. Poco J.F., Hrubesh; L.W. USA Patent, N6, 620, 458, Class: 427/246, appl. N970251, September 16, 2003.

**IMMOBILIZATION OF JUGLONE IN ORGANIC AND INORGANIC SUPPORTERS**

Nino Kavtaradze, Thamar Korkia, Vakhtang Ugrekhelidze, Roin Chedia, Maia Tatarishvili,
Avtandil Dolidze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Immobilization of juglone in cellulose and cotton wool fibers as well as in aerogels of highly dispersive aluminum hydroxide and silicic acid has been carried out. Received immobilized materials give possibility to increase selectivity of chemical and biochemical processes. Supporter somehow protects immobilized active reagents from subsequent undesirable transformations. It has been established that immobilization depends on chemical properties of quinone and on the nature of solid supporters.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЮГЛОНА НА ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Н.А.Кавтарадзе, Т.В.Коркия, В.Д.Угрехелидзе, Р.В.Чедия, М.З.Татаришвили, А.В.Долидзе

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

РЕЗЮМЕ

Проведена иммобилизация юглона на волокнах целлюлозы и ваты, а также в аэрогелях высокодисперсного гидроксида алюминия и кремневой кислоты. Иммобилизация проведена веществами, содержащими активные функциональные группы – гексаметилендиизоцианатами, хлорсиланами и др. Установлено, что иммобилизация зависит от химических свойств хинона и природы твёрдых носителей. Полученные иммобилизованные материалы дают возможность увеличить селективность химических и биохимических процессов. Подобные материалы характеризуются способностью пролонгирования и определенными дозами выделяют активные вещества в окружающую среду. Это увеличивает время действия активных веществ на патогенные организмы. Носитель некоторым образом защищает иммобилизованные активные реагенты от последующих нежелательных преобразований.

ქიმიური ეკოლოგია

ნიადაგებისა და წყლების ნავთობით დაბინძურების ხარისხის შესწავლა

ვახტანგ გვახარია, სოსო ცაბაძე, გურამ მაისურაძე, ნინო გელაშვილი, თინათინ შარაშენიძე

სამეცნიერო-კვლევითი ფორმა "გამა"

ნავთობპროდუქტებისა ავარიებისა და დაღვრების შედეგების ლიკვიდაცია, მათი გარემოზე ზემოქმედების შემცირება და ზოგადად, შეფასება – აქტუალური და მნიშვნელოვანი საკითხია. იმის გათვალისწინებით, რომ საქართველოში არსებობს დაბინძურების პოტენციური წყაროები და დაბინძურების პრეცედენტები იქნა დაფიქსირებული, გარემოს ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ხარისხის დადგენა საკმაოდ აქტუალურია.

საერთაშორისო მოთხოვნებით ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების ანალიზი გულისხმობს მათი შემადგენელი იმ არაპოლარული და ნაკლებადპოლარული ნახშირწყალბადების განსაზღვრას, რომლებიც იხსნებიან ჰექსანში [1,2].

ნავთობის ნახშირწყალბადების ანალიზი წყლებსა და ნიადაგებში გარკვეულ სიმწიფეებთან არის დაკავშირებული, რაც იმით აიხსნება, რომ ნავთობი და ნავთობპროდუქტები რთული შედგენილობის, არამდგრადი შემცველობის და სხვადასხვა ნაირსახეობის ნივთიერებების ნარევეს წარმოადგენს [3,4].

ანალიზს ართულებს აგრეთვე ის მნიშვნელოვანი გარემოება, რომ ნავთობის ნახშირწყალბადების გარდა, არსებობს ბუნებრივი წარმოშობის სხვა ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც ასევე იხსნებიან ჰექსანში, რასაც ცხადია, შეუძლია გარკვეული გავლენა მოახდინოს ანალიზის რაოდენობრივ შედეგებზე, მოგვცეს რეალურთან შედარებით განსხვავებული მაჩვენებლები. გარემო ობიექტებში ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების განსაზღვრის არბიტრაჟულ მეთოდებად მიღებულია: გრავიმეტრული, სპექტროფოტომეტრული, აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული და ლუმინესცენტური მეთოდები [5,6].

მეთოდის შერჩევა ხდება კვლევის ამოცანის, საანალიზო ობიექტის ბუნების, დაბინძურების ხარისხის და ანალიზის სიზუსტის მიმართ მოთხოვნების მიხედვით. მეთოდის შერჩევას არანაკლებ მნიშვნელოვანი ფაქტორებია: ანალიზის ხანგრძლივობა და ღირებულება.

გრავიმეტრული მეთოდი გამოიყენება მაღალი ხარისხით დაბინძურებული ობიექტების კვლევის დროს. ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების დაბალი შემცველობებისას (<5მგ/ლ) იგი არ გამოიყენება, რადგანაც ამ დროს ანალიზის სიზუსტე დაბალია, აწონვის დროს დაშვებული ცდომილებების და ადვილად აქროლადი ნახშირწყალბადების დაკარგვის გამო [2].

გარემო ობიექტებში ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურების ხარისხის კვლევის დროს პოპულარულია ინფრაწითელი სპექტრალური ანალიზის მეთოდი, რომელიც მაღალმგრძობიარეა, არ საჭიროებს ნიმუშის კონცენტრირებას და სხვა მეთოდებთან შედარებით 2-3 ჯერ უფრო სწრაფია [10].

ორივე მეთოდის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ნაკლად შესაძლებელია ჩაითვალოს ის გარემოება, რომ მათი გამოყენებისას ვერ ხერხდება ნავთობის ნახშირწყალბადების გამოყოფა სხვა ბუნებრივი წარმოშობის ნახშირწყალბადებიდან, რის გამოც ბუნებრივ ობიექტებში ნავთობის ნახშირწყალბადების ანალიზის დროს მიღებული რაოდენობრივი შედეგები აღემატება რეალურს. გარემოს ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურების სრული შეფასებისათვის ამ მეთოდებით მიღებული რაოდენობრივი შედეგები საჭიროებს დამატებით თეორიულ დამუშავებას, რაც გულისხმობს სხვა მონაცემების (ორგანული ნივთიერებების ჯამური რაოდენობა და ნახშირწყალბადების შემცველობა ფონურ ზონაში) ცოდნა-გათვალისწინებას [11].



ნავთობის ნახშირწყალბადების იდენტიფიკაციისათვის უპირატესობა ენიჭება აირ-თხევად ქრომატოგრაფიულ მეთოდს [12,13]. ეს მეთოდი, სხვა მეთოდებისაგან განსხვავებით, საშუალებას იძლევა დავადგინოთ არა მარტო დაბინძურების ხარისხი, არამედ დაბინძურების წყაროებიც (ნედლი ნავთობი, საწვავის სახეობები და სხვა). ამ დროს ქრომატოგრაფიაზე გამოისახება ტიპური, ბორცვისებური ფორმის მრუდი, რომელიც ნავთობის ნახშირწყალბადების წარმოშობისა და ბუნებიდან გამომდინარე, ხასიათდება განსაკუთრებული თავისებურებებით (ფორმა, სტრუქტურა, ტემპერატურული მაქსიმუმი) და როგორც "თითის ანაბეჭდი" გამოიყენება მათი იდენტიფიკაციისათვის [12,14].

გარემო ობიექტების ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ხარისხის შეფასებისას ხშირად ხდება ამა თუ იმ მეთოდების კომპლექსურად გამოყენება. ანალიზური მეთოდების კომპლექსური გამოყენების აუცილებლობა საჭირო გახდა დაბინძურების ბუნების და ხარისხის შესაფასებლად ნინოწმინდის ტერიტორიაზე ჩატარებული სამუშაოს დროს.

2004 წელს საგარეჯოს რაიონის სოფ. ნინოწმინდაში, ჭაბურღილზე ნავთობის ავარიულმა დაღვრამ გამოიწვია სოფ. ნინოწმინდის და მიმდებარე ტერიტორიის ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურება.

ავარიის შედეგების სალიკვიდაციო სამუშაოების (გასუფთავდა წყლები და კულტივირებულ იქნა ნიადაგები) შესაფასებლად, დამუშავებული ნიადაგების, წყლების და წყალმომარაგების სისტემის უსაფრთხოების დადგენის მიზნით, სამეცნიერო-კვლევითი ფირმა "გამა"-ს მიერ შესწავლილია წყლისა და ნიადაგის ნიმუშები.

გარემო ობიექტებში ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების ანალიზი ჩატარდა გრავიმეტრული, ინფრაწითელი (O_V) სპექტროფოტომეტრული და აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდებით, საერთაშორისო სტანდარტული მეთოდების [7,8,9] შესაბამისად.

გრავიმეტრული მეთოდით განსაზღვრულ წყლებსა და ნიადაგების ნიმუშებში აღინიშნა ორგანული ნივთიერებების არსებობა, რის საფუძველზეც შესაძლებელი იყო გაკეთებულიყო წინასწარი, სავარაუდო დასკვნა, რომ გარემო ნავთობის ნახშირწყალბადებით არის დაბინძურებული.

გრავიმეტრული მეთოდისაგან განსხვავებით ქრომატოგრაფიული მონაცემებით წყლისა და ნიადაგის სინჯებში ნავთობის ნახშირწყალბადების არსებობა არ დადასტურდა, ქრომატოგრაფიაში მათი დამახასიათებელი მრუდები არ გამოჩნდა.

ნიადაგის ნიმუშებში ორგანული ნივთიერებების არსებობა აგრეთვე დააფიქსირებულია O_V სპექტრომეტრული მეთოდით კვლევისას.

ორგანული ნივთიერებებით დაბინძურების ბუნებისა და წყაროს დასადგენად, საჭირო გახდა დამატებითი სამუშაოების ჩატარება.

წყლის ნიმუშები აღებულ იქნა წყალმომარაგების სისტემიდან (სათავე ნაგებობები, რეზერვუარები, წყალსადენის გამანაწილებელი ქსელი), ხოლო ნიადაგის ნიმუშები კი ავარიის ზემოქმედების ზონიდან, ავარიის ზემოქმედების ზონის გარეთ (ფონური) და საკარმიდამო ნაკვეთებიდან.

ქრომატოგრაფიული მეთოდით ნიმუშების ანალიზის შედეგებიდან გამომდინარე, ნიმუშებში ნავთობის ჯამური ნახშირწყალბადების არსებობა არ დაფიქსირდა, რაც შეეხება O_V და გრავიმეტრული მეთოდებით ნიმუშების ანალიზისას, აღინიშნება ორგანული ნივთიერებების დიდი რაოდენობით შემცველობა. იგივე ნივთიერებები იქნა დაფიქსირებული ტყიდან აღებულ ნიადაგების ნიმუშებში, როგორც ავარიის ზემოქმედების ზონაში, ასევე ტყის ნიადაგების სინჯებში ავარიის ზემოქმედების ზონის გარეთ (ანუ ფონურ სინჯებში), რომელთა რაოდენობა მცირდება ტყის ზონიდან დაშორების შესაბამისად.

ნიმუშებში ფიქსირებული ორგანული ნივთიერებების სავარაუდო შედგენილობების დადგენის მიზნით, შესწავლილი იქნა ნიმუშებიდან ექსტრაქცია/ფილტრაციის შემდეგ მიღებული ხსნარებისა და გრავიმეტრული მეთოდით მიღებული ნალექების O_V შთანთქმის

სპექტრები სპექტრალური უბნის ფართო დიაპაზონში (ვიდრე ამას ითვალისწინებს თ განსაზღვრის მეთოდიკები).

კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ როგორც წყლის, ასევე ნიადაგების (ფონური, ავარიის ზემოქმედების ზონა) ნიმუშებიდან გამოყოფილი ორგანული ნივთიერებების O_V სპექტრები იდენტურია, რაც სავარაუდოდ მიუთითებს მასზე, რომ წყალში ამ ნივთიერებების მოხვედრა ხდება ნიადაგიდან.

გრავიმეტრულმა და სპექტრალურმა მეთოდებმა საშუალება მოგვცა დაგვედგინა საკვლევ ობიექტებში ორგანული ნივთიერებების შემცველობა, ქრომატოგრაფიული მეთოდით მიღებული მონაცემებით კი დადგინდა, რომ ეს ნივთიერებები არ შეესაბამებიან საერთაშორისო სტანდარტებისა და მეთოდიკების მოთხოვნების გათვალისწინებით ნავთობის ჯამურ ნახშირწყალბადებს.

ამგვარად, ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგები საშუალებას გვაძლევს დავადგინოთ, რომ საკვლევი ობიექტი ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით არ არის დაბინძურებული. გრავიმეტრიული და O_V სპექტროფოტომეტრული მეთოდით მიღებული მონაცემები კი ვერ იძლევიან ცალსახად პასუხს ნიადაგებისა და წყლების ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების შესახებ, რადგანაც ამ მეთოდებით მიღებული შედეგები, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ საჭიროებს დამატებითი ინფორმაციის ცოდნა/გათვალისწინებას.

დაბინძურების ბუნების (ანთროპოგენული, ბუნებრივი) დადგენის მიზნით, ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემები დამუშავებული იქნა აგრეთვე ლიტერატურაში არსებული თეორიული გათვლებითაც [11], შემდეგი ფორმულის გამოყენებით:

$$CH_{\text{ნავთობი}} = CH_{\text{საერთო}} - (OBX \cdot CH_{\text{ფონური}}) / OB_{\text{ფონური}},$$

სადაც, OBX და OB_{ფონური} - ორგანული ნივთიერებების რაოდენობაა საკვლევი და ფონური ზონიდან აღებულ სინჯებში და განისაზღვრება ბიქრომატული ჟანგვადობით.

CH_{საერთო} და CH_{ფონური} - ნახშირწყალბადების რაოდენობაა საკვლევი და ფონური ზონიდან აღებულ სინჯებში და განისაზღვრება O_V სპექტროფოტომეტრული მეთოდით.

ჩვენს შემთხვევაში ამ ფორმულის გამოყენებით მიღებული იქნა შემდეგი შედეგი:

$$CH_{\text{ნავთობი}} = 324.95 - (6.60 \cdot 268.30) / 5.45 = 0.04 \text{ მგ/კგ},$$

სადაც აღებულია 20 სმ სიღრმეზე აღებული ნიადაგების სინჯების საშუალო მნიშვნელობები.

მიღებული მონაცემები მიუთითებს მასზე, რომ ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურებას ადგილი არა აქვს.

გათვლების გამარტივების მიზნით, ჩვენს მიერ გამოითქვა სავარაუდო მოსაზრება, რომ ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ინდიკატორად შესაძლებელია გამოყენებული იქნას ფონურ და საკვლევ ნიმუშებში ნახშირწყალბადების საერთო რიცხვის, ორგანულ ნივთიერებებთან ფარდობათა სხვაობა. როდესაც ეს სხვაობა უმნიშვნელოა, მაშინ ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურებას ადგილი არა აქვს.

დასკვნის სახით შეიძლება ვთქვათ, რომ ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ხარისხის შეფასებისათვის ქრომატოგრაფიული მეთოდით მიღებული მონაცემები, სხვა მეთოდებთან შედარებით გაცილებით ინფორმაციული და საიმედოა.

O_V სპექტროფოტომეტრული და გრავიმეტრული მეთოდებით მიღებული მონაცემები კი გვაძლევს დამატებით ინფორმაციას საკვლევ რეგიონში ორგანული ნივთიერებების არსებობისა



და განაწილების შესახებ, ხოლო ამ მეთოდებით ნავთობის ნახშირწყალბადებით დაბინძურების ხარისხის შეფასებისათვის აუცილებელია ფონური მონაცემების ცოდნა/გათვალისწინება.

ამგვარად, უცნობი რეგიონის ამა თუ იმ ორგანული ნივთიერებებით, მათ შორის ნავთობის ნახშირწყალბადებით, დაბინძურების ხარისხის შეფასებისას აუცილებელია ზემოთ ხსენებული მეთოდების კომპლექსური გამოყენება და მიღებული შედეგების ურთიერთშეჯამება, გათვალისწინება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва: «Химия», 1984, с. 302.
2. *Буткова О.Л., Гончаров А.И.* Содержание нефтепродуктов – индикатор качества подземных и поверхностных вод. Партнеры и конкуренты. Журнал для органов по сертификации и испытательных лабораторий. 2001, №1, с. 33-35.
3. *Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В.* и др. Химия нефти и газа (Под. ред. Проскурякова В.А. и Дробикина А.Е.). Ленинград: «Химия», 1989, с. 26-236.
4. *Стокер Х.С., Сигер С.Л.* (Под. ред. Бокриси О.М.). Загрязнения органическими веществами (нефть, пестициды, и ПАВ). Химия окружающей среды. Москва: «Химия», 1982, с. 346-355.
5. *Новикова Ю.В.* и др. Методы исследования качества воды водоемов (Под. ред. Шицковой А.П.). Москва: «Медицина», 1990, с. 296-298.
6. Унифицированные методы исследования качества вод. Совет. руковод. водохоз. органов стран-членов СЭВ. М.: СЭВ, 1977, с. 359.
7. TNRCC method 1006. Characterization of C₆-C₃₅ Petroleum Hydrocarbons In Environmental Samples. 2000.
8. US EPA Method 418.1. Petroleum Hydrocarbons (Spectrophotometric Infrared), 1997.
9. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. ИСО 9377 (2-е издание, переработанное и дополненное). Москва, 1995, с. 367-371.
10. *Орлов Д.С., Аммосова Я.М.* Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв (Под. ред. Орлова Д.М. и Василевской В.Д.). Москва: изд-во МГУ, 1994, с. 219.
11. *Бикбулатов Э.С., Ершов Ю.В., Бикбулатова Е.М., Степанова И.Э.* Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах. Эколого-географические проблемы природопользования нефтегазовых регионов: Теория, методы, практика (Отв. ред. Рянский Ф.Н., Соколов С.Н.). Нижневартовск, 2003, с. 108-121.
12. *Бродский Е.С., Савчук С.А.* Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды. Журн. аналит. хим., 1998, т. 53, №12, с. 1238-1251.
13. *Яшин Я.Я., Яшин А.Я.* Новые возможности определения загрязнителей питьевых вод хроматографическими методами. Журн. аналит. хим., т.54, №9, с.949-956.
14. НСАМ инстр. №293. Определение нефтепродуктов в природных водах методом газовой хроматографии, 1989, с. 19.

DETERMINATION OF POLLUTION DEGREE OF SOIL AND WATER CONTAMINATED WITH PETROLEUM

Vakhtang Gvakharia, Soso Tsabadze, Guram Maisuradze, Nino Gelashvili,
Thinathin Sharashenidze

Scientific-research firm "Gamma"

SUMMARY

Assessment of the degree of environmental pollution with petroleum and petroleum products, when no background data on investigated region is available, is not practical by appliance of gravimetric and infrared spectrophotometric methods. The results of gravimetric and infrared spectrophotometric methods do not give unambiguous answer on environmental pollution with petroleum and petroleum products, because their outputs require consideration of supplementary information. Along these methods obligatory is to fulfill analysis using chromatographic methods, which enables to obtain complete picture of pollution degree and its source. In particular, complex appliance of these methods has enabled us to estimate a post-accident ecological status of the village Ninotsminda (Sagaredjo, Georgia) territory.

ИЗУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ И ВОДЫ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В.Г.Гвахария, С.З.Цабадзе, Г.В.Майсурадзе, Н.Э.Гелашвили, Т.В.Шарашенидзе

Научно-исследовательская фирма «Гамма»

РЕЗИОМЕ

Оценка качества и степени загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами в том случае, когда фоновые данные исследуемого региона не известны, использование гравиметрического и ИК спектрофотометрического методов не рекомендовано. Данные, полученные гравиметрическим и ИК спектрофотометрическим методами, не дают однозначного ответа относительно загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами, так как полученные этими методами данные требуют знания и учета дополнительной информации. Совместно с этими методами обязательно нужно проводить хроматографический анализ, что дает возможность получить полную информацию о степени и источниках загрязнения окружающей среды. Комплексное применение этих методов дало возможность оценить экологическое состояние территории села Ниноцминда Сагареджойского района (Грузия) после аварийного периода.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЕВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. Ака. Церетели

На обувных предприятиях полихлоропреновые клеевые композиции применяются в виде двухкомпонентных составов. В качестве второго компонента используют изоцианатсодержащие отвердители. Введение отвердителей способствуют улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термическую устойчивость клеевых соединений [1-8].

При введении изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между хлоропреновыми и NCO – группами полиизоцианата, в результате чего происходит процесс структурирования линейных хлоропреновых полимеров. Жизнеспособность клея после введения изоцианатных отвердителей не превышает 4–6 часов, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений. В производственных условиях это связано с большими потерями дорогостоящих полихлоропреновых каучуков и растворителей [9-10].

Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены изоцианатных отвердителей на латентные ("скрытые" отвердители – это вещества, проявляющие свою активность при повышенных температурах), что позволяет не только увеличить жизнеспособность, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при длительном хранении.

Исходя из того, что полихлоропреновые клеевые композиции являются клеями горячего отверждения (перед склеиванием происходит процесс термоактивации клеевых пленок), было принято решение исследовать процесс структурирования полихлоропреновых клеев методами термического анализа. Использование кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) позволяет исследовать физические и фазовые переходы и изменение свойств полимерных систем в процессах структурирования и деструкции. Изменения температуры исследуемого образца вызывают физические переходы или химические реакции, сопровождающиеся изменением энтальпии. В общем случае, фазовые переходы и процесс структурирования сопровождаются эндотермическими, а окислительные процессы и процессы деструкции – экзотермическими эффектами. Исходя из этого, по кривым ДТА и ТГА можно судить о структурном превращении полимера как в процессе структурирования, так и в процессе деструкции [11-14].

Процесс структурирования, деструкции, фазовые и все температурные переходы обувных полихлоропреновых клеев с латентным отвердителем исследовали термогравиметрическим методом анализа на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) при следующих условиях: навеска образца – 0,5 г; скорость нагрева – 5 град/мин; чувствительность метода ДТА $\pm 3\%$; весов ± 2 мг. В качестве эталона использовали оксид алюминия Al_2O_3 [11-14].

В качестве латентного отвердителя использовали 1,3 – этил-бис-дициангуанидин (ЛО-2). В связи с тем, что латентный отвердитель диссоциирует при повышенных температурах (с образованием активных групп), необходима информация об его термическом поведении, определяющем интервал температуры активации клеевых

пленок, и дающая возможность оценивать технологические параметры процесса склеивания.

В клеевую систему латентные отвердители вводили в количестве 5-6 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Как показало исследование, при таком количественном соотношении каучука и отвердителя достигается максимальная прочность клеевых соединений [15].

На рисунке 1 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) латентного отвердителя ЛО-2 (кривая 1), линейных полихлоропреновых каучуков ДКТ-80 (кривая 2) и НТ (кривая 3).

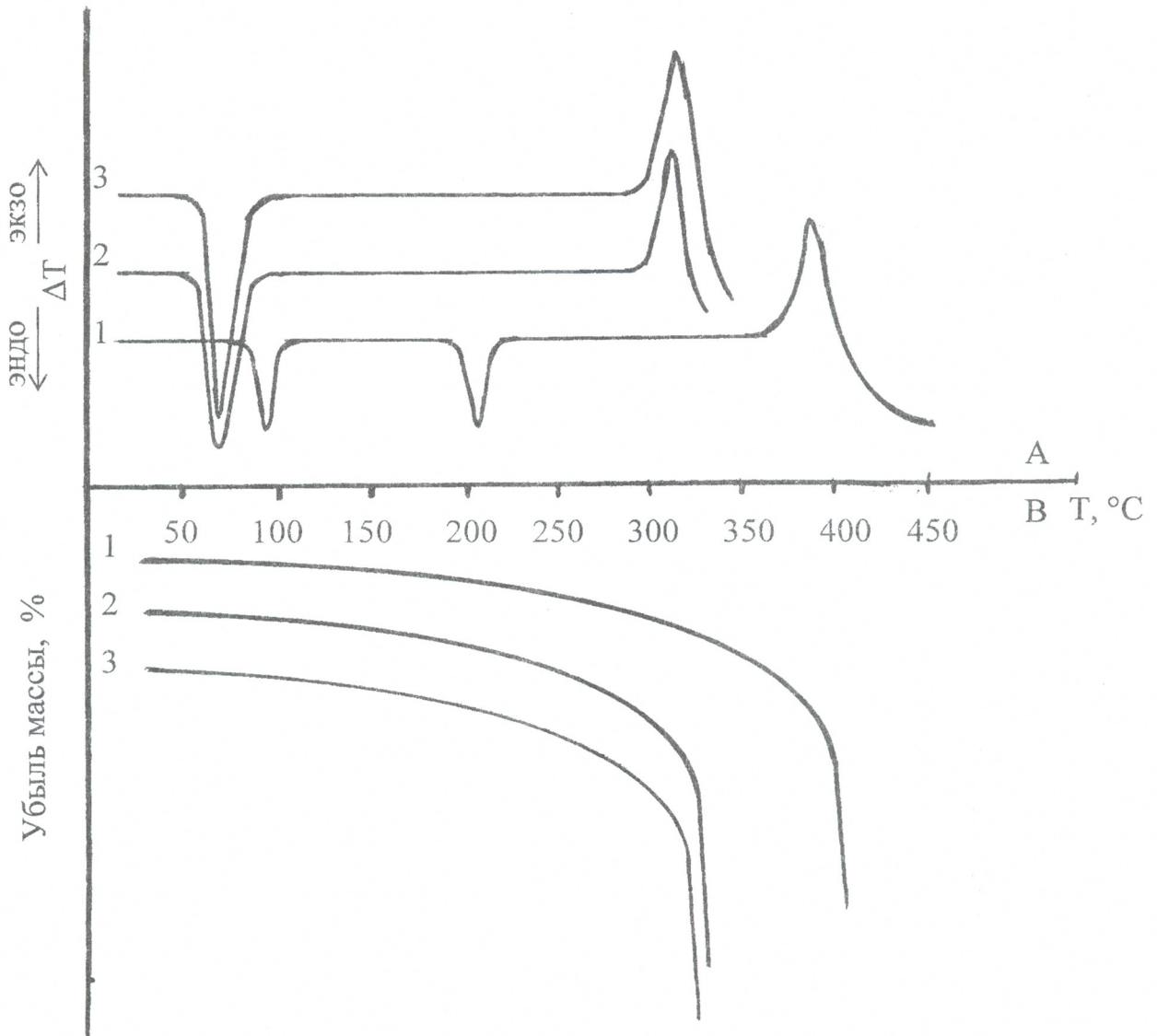


Рис.1. Термограммы нагревания латентного отвердителя и линейных полихлоропреновых каучуков. ДТА (А) и ТГА (В)

1 - латентный отвердитель (ЛО - 2), 2 - найрит ДКТ - 80, 3 - найрит НТ.

Как видно из рисунка 1, на кривой 1 ДТА (А) латентного отвердителя ЛО-2 при температуре 80 - 100°C появляется первый эндотермический пик, свидетельствующий об активации отвердителя, при этом образуются активные функциональные группы, способные вызывать структурирование. При дальнейшем нагревании в области температур 200 - 210°C появляется второй эндотермический пик, который соответствует процессу плавления отвердителя. Вершина пика находится в температурном интервале

205 – 207⁰С. При температуре 380⁰С начинается окисление отвердителя, происходят внутримолекулярные превращения латентного отвердителя ЛО-2, а также образование летучих продуктов окисления, что подтверждается данными ТГА (В).

В исходных полимерах (кривые 2 и 3) обнаружено два температурных перехода. Первый из них находится в области 60 – 70⁰С. Эта область у полихлоропреновых полимеров характеризует начало процесса плавления. При дальнейшем нагреве образцов выше температуры 310 – 320⁰С начинается термоокислительная деструкция полимеров, что находит отражение в виде потери массы на кривых ТГА и проявляется в виде экзотермического пика на кривой ДТА.

На характер кривых ДТА и ТГА существенно влияет введение в полихлоропреновые клеевые системы латентного отвердителя ЛО-2. Как видно из рисунка 2, первый эндотермический пик появляется при температуре 60–70⁰С, как и для исходных полимеров без отвердителя, это связано с плавлением хлоропреновых каучуков.

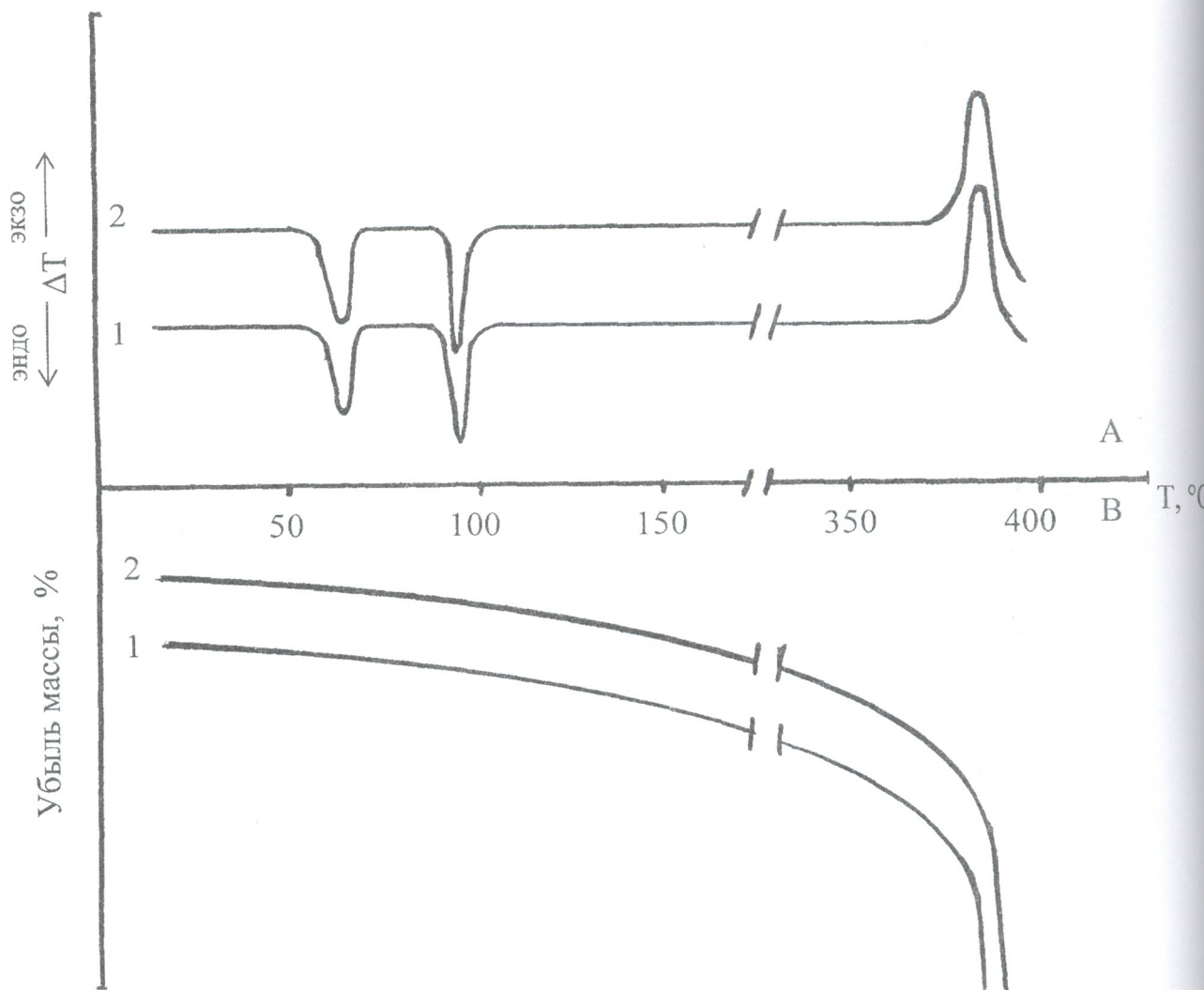


Рис. 2. Термограммы нагревания полихлоропреновых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации. ДТА (А) и ТГА (В)
1 – найрит ДКТ – 80, 2 – найрит НТ.

При температуре 80 – 100⁰С отвердитель активується (второй эндотермический пик на кривых 1 и 2) с образованием реакционно-способных групп, которые взаимодействуют с функциональными группами хлоропреновых каучуков. В результате этого происходит процесс сшивания с образованием поперечных химических связей между хлоропреновыми группировками. Вышеизложенное подтверждается тем, что экзотермический пик у обоих полимеров смещается в сторону более высоких температур: для найрита ДКТ-80 на 50⁰С, для найрита НТ на 60⁰С.

Как видно из рисунка 2, термоокислительной процесс (процесс деструкции) сшитых хлоропреновых полимеров происходит при более высоких температурах (370–380⁰С), чем у линейных полимеров.

Как показали исследования, процесс структурирования полихлоропреновых клеевых композиций с латентным отвердителем происходит при температуре 80–100⁰С в течение 1 – 1,5 минут. Этот температурный интервал структурирования вполне соответствует температурному интервалу и времени активации клеевых пленок перед склеиванием обувных материалов. Сшитые полимеры становятся более термостабильными и устойчивыми к деформации. Полученные температурные характеристики непосредственно связаны с технологическими свойствами полимеров – теплостойкостью и их химической стабильностью в условиях теплового и механического воздействия.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Осимян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. Москва: «Химия», 1990, 240 с.
2. Кулезнев В.Н., Гусева В.К. Основы технологии переработки пластмасс. Москва: «Химия», 1995, 525 с.
3. Тамдор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров (перевод с англ.). Москва: «Химия», 1984, 627 с.
4. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва: «Химия», 1991, 259 с.
5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты (перевод с англ.). Москва: «Химия», 1979, 439 с.
6. Пол Дж., Ньюмен С. Полимерные смеси (перевод с англ.). Москва: «Мир», т.1 и 2.
7. Флори П.Д. Химия полимеров. Москва: «Химия», 1984, 348 с.
8. Малкин А.Я., Папкова С.П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. Москва: «Химия», 1980, с. 9-91.
9. Технология производства обуви. Часть VII Рецепттура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы их приготовления и применения. Москва: ЦНИИТЭИЛегпром, 1978, 89 с.
10. Морозова Л.П. Обувные клеи. Москва: «Легкая и пищевая промышленность», 1983, 128 с.
11. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. Москва: «Наука», 1978, 328 с.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа. Москва: «Мир», 1978, 528 с.
13. Шестак Я. Теория термического анализа. Москва: «Мир», 1987, 456 с.
14. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. Москва: «Мир», 1972, 238 с.
15. Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М. Патент № 2227801. Клеевая композиция. С 09 J 111 / 00. Бюл. № 12 от 27. 04. 2004.

**პოლიქლოროპრენული წებოების სტრუქტურირების პროცესის კვლევა
თერმული ანალიზის მეთოდით**

მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპაძე, ნატალია ლომთაძე
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დადგენილია, რომ მოდიფიცირებული მაღალკონცენტრირებული პოლიქლოროპრენის წებო ოთხი დღე-ღამის განმავლობაში შეიძლება იქნას გამოყენებული ფეხსაცმლის ძირითადი შეწებების ოპერაციისათვის, ამასთან შეწებების სიმტკიცე ამ დროის განმავლობაში პრაქტიკულად არ იცვლება. აგრეთვე დამტკიცებულია, რომ წებოებზე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების განმეორებითი დამატების შემდეგ (1,0 მასური ნაწილი ყოველ 100 მასურ ნაწილ წებოზე) შესაძლებელია ანომალური სიბლანტის არასრული აღდგენა.

**STUDY OF POLYCHLOROPRENE GLUE STRUCTURING PROCESS
BY METHOD OF THERMAL ANALYSIS**

Merab Shalamberidze, Zurab Kopadze, Natalia Lomtadze
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

According to the research work there was found out that modified high concentrated polychloroprene glue can be used as one for primary operation of pasting up the boots over four days. During this period the firmness of the glue is unchanged. There was determined that if the surface active compounds will be added to the glue repeatedly (1,0 mass portion to each 100 mass portion of glue) partial reduction of anomaly viscosity is available.



ტიტანის და ვანადიუმის ბავლენა ქრომანბანშიანი მაღალმტკიცე ფოლადის სულფიდურ დასკლომაზე

ირინე ლორთქიფანიძე, დალი რამაზაშვილი, ევიდა ხუნწარია, ნოდარ ლუარსაბიშვილი, მანანა მიქაბერიძე, ლია ახვლედიანი

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ნავთობის მოპოვება წარმოადგენს მრეწველობის ერთ-ერთ ყველაზე ლითონტევად დარგს. მისი განვითარების დასაწყისში მუშავდებოდა მაღალპროდუქტიული ზედაპირული პლასტები. ენერგეტიკულ რესურსებზე მოთხოვნილების ზრდასთან ერთად საჭირო ხდებოდა ღრმა და ზეღრმა საბადოების ათვისება, რამაც გამოიწვია მაღალმტკიცე, კოროზიამდეევი სატუმბ-კომპრესორული მილების შემუშავების აუცილებლობა.

სატუმბ-კომპრესორული მილები (სმკ) ექსპლოატაციის ადგილობრივი პირობების, მოპოვების მეთოდების, ნავთობის თანამდევი პროდუქტების და სხვა გარემოებებისგან დამოკიდებულებით განიცდიან სხვადასხვა სახის კოროზიას: საერთო, წყლულოვანი, წერტილოვანი, ეროზია და სხვა. კოროზიის განსაკუთრებით საშიშ ტიპს წარმოადგენს კოროზიული დასკლომა, რომელიც ვითარდება ნოტიო გოგირდწყალბადის და გამჭიმავი ძაბვების ერთდროული ზემოქმედების შედეგად.

ფოლადის სულფიდური დასკლომის განვითარების ძირითად მიზეზს წარმოადგენს წყალბადის ზეგავლენით გამოწვეული სიმეფე. გოგირდწყალბადის გარეშე წყალბადის დიფუზია ნახშირბადიან ფოლადებში წყდება $\text{pH} \geq 4$, ხოლო მისი თანაობისას ეს პროცესი შეინიშნება $1,5 \div 11,5 \text{ pH}$ -ის ზღვრებში. HS^- და S^{2-} იონები მჭიდროდ ადსორბირდებიან რა ლითონის ზედაპირზე, იწვევენ მისი ზედაპირული ატომების დეფორმაციას, რითიც ამცირებენ ატომარული წყალბადის ლითონურ ფაზაში შეღწევის აქტივაციის ენერგიას. წყალბადის შეჭრა ლითონში ძირითადად ხორციელდება პროტონების სახით. ლითონის სიღრმეში წყალბადის პროტონები ნეიტრალდებიან ელექტრონებით, რომლებიც წარმოიქმნება მიკრო-ელემენტების მუშაობის ხარჯზე. ლითონის კრისტალურ გისოსში გახსნილი წყალბადის ატომები მყიფე მასალებში იწვევენ ბზარების წარმოქმნას, ხოლო პლასტიკურში-ბუშტულებისას. მიკროფორები და გარეშე ჩანართები ხშირად მოლეკულური წყალბადის კოლექტორებად გვევლინებიან.

D, K და E სიმტკიცის ჯგუფის მილები ვერ აკმაყოფილებენ ღრმა და ზეღრმა ჭაბურღილებში მომუშავე სკმ-ს მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს, რადგანაც მათი დროებითი წინაღობა შესაბამისად 655, 687, 699 მპა-ს არ აღემატება და ადვილად განიცდიან სულფიდურ დასკლომას. ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში 20Xf2P-ის ფუბეზე მალევირებელი ელემენტების, მიკროდანამატების და თერმული დამუშავების გზით შემუშავდა $\text{Ti}(758\text{მპა})$, $\text{M}(862\text{მპა})$ და $\text{P}(1000\text{მპა})$ სიმტკიცის ჯგუფის სკ მილების და მათთვის ქუროების მილების ტექნოლოგია. Ti და M სიმტკიცის მილები დამზადდა რუსთავის მეტალურგიულ კომბინატში და წარმატებით გამოიყადა კასპიის ზღვაში ნავთობის მოპოვების ჭაბურღილებში, აგრეთვე ლილოს, „ყიგულიოვსკანავთობის“ და „კუბიშივენავთობის“ სარეწებზე. სულფიდური დასკლომისადმი მიდრეკილების შემცირების მიზნით გამოყენებული იყო მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავება, რითიც მიღწეულ იქნა ფაზების დანაწევრება და მდგრადი დისლოკაციური წარმონაქმნების ჩამოყალიბება. ამავე მიზანს ემსახურება ლევირება ისეთი ელემენტებით, რომლებიც ამცირებენ წყალბადის გადაძაბვას, რის შედეგადაც ადვილდება წყალბადის მოლიზაცია და მცირდება ფოლადის სიღრმეში მისი შეჭრის რისკი. საშუაოს მიზანს შეადგენდა ტიტანით

და ვანადიუმით ცალკე-ცალკე და კომპლექსური ლეგირების გავლენის კვლევა ახალი ფოლადების ზედაპირზე წყალბადის გადაძაბვის სიდიდეზე. შესწავლილი იქნა ფოლადის ოთხი შედგენილობის (იხ. ცხრილი 1) დნობა.

ცხრილი 1. საკვლევი ფოლადების ქიმიური შედგენილობა, მას %

დნობის №№	C	Mn	Cr	Si	Ti	V	P	S
1	0.18	1.65	0.70	0.65	—	—	0.02	0.03
2	0.18	1.70	0.75	0.55	0.05	—	0.02	0.03
3	0.18	1.63	0.65	0.50	—	0.1	0.02	0.03
4	0.20	1.60	1.10	0.60	0.05	0.1	0.02	0.03

ფოლადების შედგენილობაში შედიოდა ასევე $Ca \approx 0.01\%$, $Ba \approx 0.001\%$ და $B \approx 0.001\%$.

საკვლევ დნობებზე განსაზღვრულ იქნა წყალბადის გადაძაბვა η და a და b მუდმივები. ელექტროლიტად გამოყენებული იყო წყალბადით გაჯერებული 0,5 მოლარული გოგირდმჟავა, რომელსაც საერთო კოროზიის თავიდან ასაცილებლად ინჰიბიტორის სახით დამატებული ჰქონდა 0,01 გ/ლ As_2O_3 . კვლევის შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. საკვლევი ფოლადების a და b მუდმივები და η ($i=0.01$ ა/სმ²), ვოლტი

დნობის №№	a	b	H
1	0.8185	0.1587	0.500
2	0.9010	0.1800	0.540
3	0.7292	0.1297	0.470
4	0.8020	0.1523	0.495

როგორც ექსპერიმენტის შედეგებმა გამოავლინა, ტიტანი ზრდის ფოლადის ზედაპირზე წყალბადის გადაძაბვას, ხოლო ვანადიუმი ამცირებს წყალბადის ფოლადში შეღწევის და მისი სიმყიფის გამოწვევის რისკს. ტიტანი კომპლექსური ლეგირების დროს ამცირებს ვანადიუმის დადებით გავლენას, მაგრამ გადაძაბვის სიდიდე მაინც ნაკლებია, ვიდრე ფუძეზე ლეგირების გარეშე. რადგანაც ტიტანი წარმოადგენს ძლიერ მამოდიფიცირებელ ელემენტს, აუმჯობესებს პლასტიკურ თვისებებს და დენადობის მახასიათებლებს, ამიტომ აუცილებელია ტიტანთან ერთად ფოლადში შეყვანილი იქნას ვანადიუმიც, რომელიც გარდა წყალბადის გადაძაბვაზე ზემოქმედებისა, დისპერსული განმტკიცების გზით ზრდის ფოლადის წინააღმდეგობას მოშვებისადმი.

კვლევის შედეგების შემოწმების მიზნით ოთხივე დნობიდან დამზადდა $50 \times 5 \times 1$ მმ ზომის ნიმუშები, რომელთა დაწყობა ხდებოდა იმავე ელექტროლიტში 10 მა/სმ² კათოდური დენის სიმკვრივეზე 30 წუთის განმავლობაში. წყლით გარეცხვის შემდეგ ნიმუშები თავსდებოდა თერმოსტატში $200^{\circ}C$ ტემპერატურაზე 2 საათით, რის შემდეგაც იღუნებოდა პირველი მაკროსკოპული ბზარის წარმოქმნამდე და იზომებოდა ლუნვის კუთხე. ამ მეთოდით დადგინდა, რომ ყველაზე მაღალი პლასტიკურობა შეინარჩუნა ცალკე ვანადიუმით ლეგირებულმა შენადნობმა. მის შემდგომ იდგა ვანადიუმით და ტიტანით კომპლექსურად ლეგირებული ფოლადი. ექსპერიმენტულად დადგინდა, რომ ქრომმანგანუმიანი მაღალმტკიცე ფოლადის ტიტანით და ვანადიუმით კომპლექსური ლეგირება განაპირობებს ოპტიმალურ სტრუქტურულ და მექანიკურ თვისებებს და მაღალ მედეგობას სულფიდური დასკლომისადმი.



INFLUENCE OF VANADIUM AND TITANIUM ON SULPHIDE CRACKING OF CHROMIUM-MANGANESE HIGH-STRENGTH STEEL

Irine Lordkipanidze, Dali Ramazashvili, Egida Khuntsaria, Nodar Luarsabishvili,
Manana Mikaberidze, Lia Akhvlediani

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science

SUMMARY

Influence of separate and complex alloying by titanium and vanadium on sulphide cracking of a new Cr-Mn high-strength steel on the basis of C 0.2 Cr 1 Mn 2 B has been investigated. It was stated that titanium increases overstress of hydrogen on the steel surface, thus increasing the risk of steel hydrogenizing. As for vanadium it has opposite effect. Complex steel alloying with these elements provides an optimum of structural and mechanical properties and high resistance against sulphide cracking. Such steel is recommended for oil-well tubing of deep and over-deep oil-producing wells containing hydrogen sulphide.

ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ И ТИТАНА НА СУЛЬФИДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ

И.Н.Лордкипанидзе, Д.Р.Рамазашвили, Э.М.Хунцария, Н.Н.Луарсабишвили,
М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахвледиани

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние отдельного и комплексного легирования титаном и ванадием на склонность к сульфидному растрескиванию новой хромоманганцевой высокопрочной стали на основе 20ХГ2Р. Установлено, что титан повышает перенапряжение водорода на поверхности стали, тем самым повышая риск её наводороживания, охрупчивания и растрескивания, а ванадий имеет обратный эффект. Комплексное легирование стали указанными элементами обеспечивает ее оптимальную структуру, механические свойства и высокую стойкость к сульфидному растрескиванию. Сталь рекомендуется для насосно-компрессорных труб глубоких и сверхглубоких нефтедобывающих скважин, содержащих сероводород.

ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

РАЗДВИГАЕМОСТЬ ТКАНЕЙ ИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ВОЛОКОН В ШВАХ

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе

Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели (ni.dolidze@mail.ru)

Одним из наиболее эффективным методом получения конструктивных материалов на основе текстильных армирующих оболочек в настоящее время является метод последовательного наложения обыкновенной ткани на поверхностях оправок [1]. Возможности создания бесшовных оболочек ограничены в связи с большим разнообразием форм одеваемой поверхности и ограничениями формовочных способностей материалов [2,3].

Для зашивания линий вынужденных или необходимых членений элементарных слоев оболочки необходимо использовать методы ниточных соединений, качество которых, помимо используемого оборудования, во многом зависит от свойств материалов и вида стежка [4].

Так как армирующие оболочки в основном изготавливают из тканей на основе высокомолекулярных волокон, а самым слабым местом в изделиях, с точки зрения раздвигаемости нитей ткани, являются швы – стало необходимо исследовать участки ниточных соединений этих материалов.

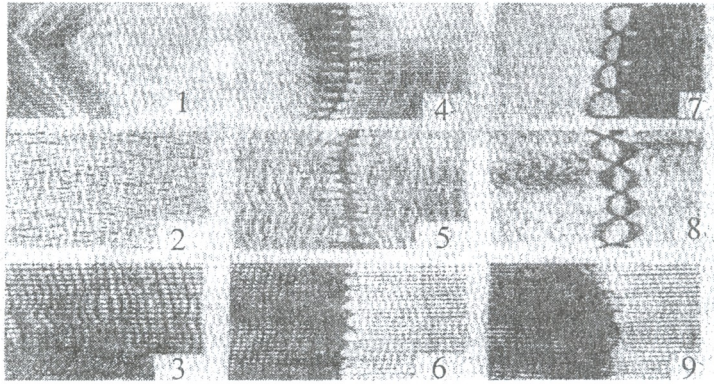
Целью исследования является выявление основных закономерностей раздвигаемости нитей ткани из высокомолекулярных волокон, а также изучение характера поведения швов в процессе раздвигания и разработка рекомендаций для повышения устойчивости к эксплуатационным нагрузкам.

Объектами исследования были выбраны стеклоткань т/с 8/3 КТО ГОСТ 6-11-216-76 и ткань из пряжи Кевлар-49, для сравнительного анализа использована сорочечная хлопчатобумажная ткань артикула 82167. Экспериментальные исследования выполнены стандартными методами в соответствии с ГОСТ 22730-77.

Пробы в виде полосок со швом и без него протягивали между фрикционными накладками прибора FP- I (Германия). Швы шириной 10 мм выполняли на машине 1022 кл. ПМЗ – иглой №100, при разной частоте стежков. Поведение проб фиксировали на фотоплёнке (см. рисунок 1). Анализ результатов исследований приведен в таблице 1.

Таб. 1. Результаты исследований раздвигаемости нитей ткани в швах

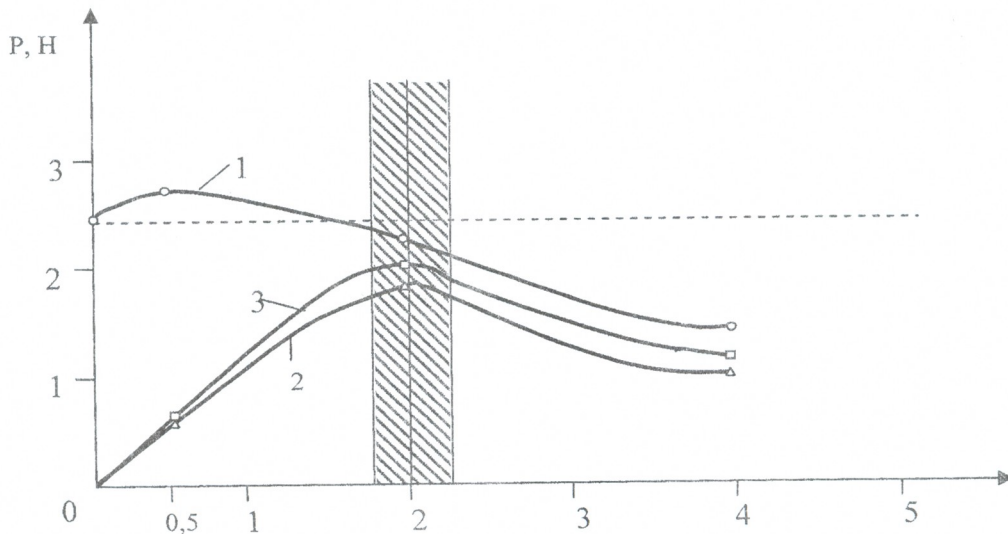
Испытуемая ткань	Артикул	Плотность, г/см ²	Раздвигаемость Р, Н. нитей в			
			ткани	шве при различной длине L – стежками		
				0,5	2	4
Ткань сорочечная хлопчатобумажная	82167	45	25	28	24	10,4
Стеклоткань	т/с 8/3 КТО	58	330	5,3	19,2	9,0
Ткань из пряжи Кевлар 49	120	61	438	7,2	20,4	9,8



რის. 1. Внешний вид раздвигаемости нитей проб: 1,2,3 – стеклоткань, Кевлар, х/б ткань; 4,5,6 – в швах при длине стежка 2 мм; 7,8,9 – в швах при длине стежка 4 мм.

Характер раздвигаемости нитей как в целых (несшитых) пробах, так и в пробах со швами зависит от типа ткани, а решающим фактором для проб со швами является линейная плотность строчки. В х/б ткани при большей линейной плотности строчки раздвигаемость нитей в шве почти не заметна. Что касается процессов раздвигаемости нитей в тканях из высокомодульных волокон, они резко отличаются от протекающих процессов в х/б ткани. Это отличие, в первую очередь, объясняется специфической характеристикой исследуемых материалов. Высокомодульные нити характеризуются очень большой хрупкостью и крутой диаграммой деформирования при растяжении [2]. Низкое сортирование на раздвигаемость нитей в швах тканей из высокомодульных волокон, по сравнению с несшитыми образцами, вызвано тем, что волокна имеют очень гладкую поверхность и, соответственно, низки показатели сцепления нитей, а при увеличении частоты стежков по линии шва ткань просто разрушается.

Установленные графические зависимости между показателем P раздвигаемости нитей и показателем линейной плотности соединительной строчки при прочих постоянных параметрах представлены на рисунке 2.



რის. 2. Зависимость усилия P раздвигаемости нитей от длины стежка при разных артикулах ткани: 1 – арт. 82167; 2 – т/с 8/3 КТО; 3 – Кевлар

Результаты исследования показывают, что для тканей из высокомолекулярных волокон оптимальным значением частоты стежков в стачном шве можно принять от 4,5 до 5,5 на 1 см (на рисунке 2 эта зона заштрихована). Приблизительно такие же значения частоты стежков (4,5 – 6) и для х/б ткани в зоне шва, полученного при соблюдении регламентируемых стандартом пределов частоты стежков, меньше чем раздвигаемость нитей ткани без шва (на графике уровень усилия Р – показан только для х/б ткани горизонтальной пунктирной линией). Путем увеличения частоты стежков можно добиться существенного повышения устойчивости шва. Для тканей из высокомолекулярных волокон наоборот – увеличение частоты стежков кончается тем, что ткань по линии шва перерезается.

Анализируя результаты исследования, можно сделать вывод о том, что с увеличением частоты стежков в строчке прочностные показатели ниточных соединений тканей из высокомолекулярных волокон ухудшаются. Поэтому, с целью повышения прочности шва, целесообразно в месте стачного применять швы более сложной конструкции – расстрочной, двойной, запошивочный, в замок.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарнопольский Ю.М. и др.* Пространственно-армированные композиционные материалы. Справочник. Москва, 1987.
2. *Бабаевский П.Г.* Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочник. Москва: «Химия», 1981.
3. *Рой Ю.И., Базаев Е.М., Датуашвили М.В.* О новом методе создания швейных изделий. Тезисы докладов научно-технического семинара, Хмельницкий, 1990.
4. *Кокеткин П.П.* Технические и физические способы соединения деталей швейных изделий. Москва: «Легкая и пищевая промышленность», 1983.

კავშირის გადამდგენის მაღალმოლეკულური ბოჭკოვანი ძსოვილების ნაკერებში

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი, ლია ლურსმანაშვილი, ქეთევან ჩირგაძე
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ni.dolidze@mail.ru)

რეზიუმე

განხილულია ქსოვილების შემაერთებელ ნაკერებში ძაფების გადაადგილების პროცესი და მისი გავლენა ნაწარმის საექსპლუატაციო მაჩვენებლებზე. საშუალო მისიან წარმოადგენდა მაღალმოლეკულური ბოჭკოვანი ქსოვილების შემაერთებელ ნაკერებში ძაფების განცალკევების ძირითადი კანონზომიერებების დადგენა. ექსპერიმენტული კვლევის საფუძველზე შემუშავებული იქნა საკვლევ მასალათა შემაერთებელი ნაკერის ოპტიმალური პარამეტრები. მაღალმოლეკულური ბოჭკოვანი ქსოვილების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების თავისებურებებიდან გამომდინარე დადგინდა, როგორც კონსტრუქციის შემაერთებელი ნაკერების გამოყენების აუცილებლობა.

RESEARCH OF STRIKE STRINGS OF HIGH-MOLECULAR FIBERS SEAMS

Nino Dolidze, Merab Datuashvili, Lia Lursmanashvili, Ketevan Chirgadze
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University (ni.dolidze@mail.ru)

SUMMARY

Strike string tightening process and its influence over product quality ratings is discussed. The purpose of the work was to determine the basic regularity of strike string tightening process in high-molecular fibers. According to the experimental researches the optimal parameters for binding/connecting seam were worked out. In consideration of peculiarity of high-molecular fibers physical-mechanical properties the necessity of using difficult construction connecting seams was established.



ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СВАРНОГО ИСКУССТВЕННОГО МЕХА

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, И.Д.Чарквиани

Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели (ni.dolidze@mail.ru)

Технология изготовления швейных изделий любым способом в первую очередь должна гарантировать прочность соединений. В условиях эксплуатации соединения испытывают самые различные нагрузки, как по величине, так и по направлению. Современное состояние технологии сварки текстильных материалов не позволяет получить сварной шов, который по механическим свойствам не отличался бы от основного материала. Практика показала, что в отличие от ниточных соединений, прочность которых составляет 70% от прочности исходного материала, прочность сварных соединений в 2-3 раза ниже [1]. Как показали исследования [2,3], на прочность сварных соединений оказывает влияние большое число факторов, которые можно объединить в три группы:

- Факторы, характеризующие физико-механические свойства свариваемых материалов;
- Технологические факторы: конструкция шва, вид сварной строчки, направление сварного шва;
- Факторы, характеризующие параметры сварки: мощность сварки, сварочное усилие, продолжительность сварки, гарантированный зазор.

Исследование процесса ультразвуковой (УЗ) сварки искусственного меха проводилось на ультразвуковой прессовой установке УПУ-1. Учитывая технические характеристики установки УПУ-1, к основным параметрам, влияющим на прочность сварного соединения, относятся: мощность сварки $P(B_T)$, сварочное усилие $F(H)$, гарантированный зазор δ (мм), продолжительность сварки t (с), время выстоя после сварки (с):

$$Y = f(x_1; x_2; x_3; x_4; x_5), \quad (1)$$

где Y – прочность сварного соединения, критерий оптимизации, величина которого контролируется в ходе эксперимента;

x_1 – мощность сварки P ;

x_2 – сварочное усилие F ;

x_3 – гарантированный зазор δ ;

x_4 – продолжительность сварки t ;

x_5 – время выстоя после сварки $t_{\text{охл}}$.

В результате эксперимента были установлены оптимальные параметры УЗ сварки искусственного меха. Максимальную разрывную нагрузку равную 128,44 Н/5см сварного шва искусственного меха можно достичь при : $P=675 B_T$, $\delta = 0,0165$ мм, $t_{\text{охл}}=0,78$ с, $F=675H$ и $t= 1,96$ с.

Исследования по определению физико-химических превращений в искусственном мехе [4] при действии ультразвука показали, что в структуре исходного материала под действием ультразвука происходят значительные изменения, что приводит к понижению прочности сварного шва.

Причиной низкой прочности сварного шва искусственного меха является неоднородность структуры зоны перехода сварного шва к основному материалу.



Для обеспечения плавного сопряжения поверхности шва с поверхностью основного материала, с одновременным увеличением площади сварки, были изготовлены электроды (см. рисунок 1) к ультразвуковой прессовой установке УПУ-1. Новый электрод от существующего отличается тем, что вместо прямой линии соединения, рабочая кромка имеет форму синусоиды с периодом 12 мм и амплитудой 2-5 мм.

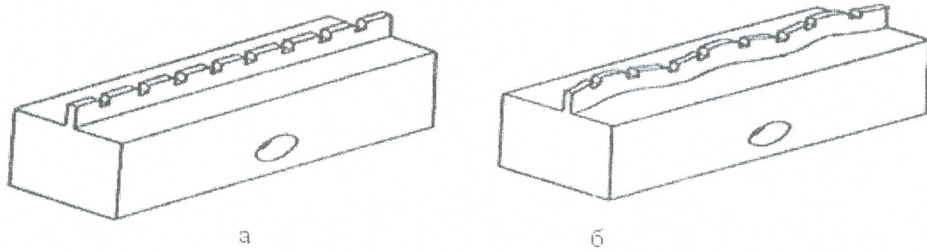


Рис. 1. Конструкция электродов к ультразвуковой прессовой установке УПУ-1: а – существующая, б – предлагаемая

Волнообразная конфигурация соединения обеспечивает увеличение площади сварки с одновременным понижением повреждения волокнистого материала.

Для определения степени улучшения качества сварного соединения искусственного меха при применении нового электрода был проведен дополнительный эксперимент. Было изготовлено 6 электродов с разным периодом синусоиды с 8 до 40 мм. В условиях оптимальных параметров сварки искусственного меха было проведено дополнительное исследование. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таб. 1. Показатели разрывной нагрузки сварных соединений искусственного меха, выполненных ультразвуковой сваркой электродом новой конструкции

№	Период синусоиды П (мм)	Разрывная нагрузка сварного соединения н/5 см						Увеличение прочности сварного шва по сравнению со старым электродом, %
		У ₁	У ₂	У ₃	У ₄	У ₅	У	
1	8	142,3	140,5	144,9	148,2	146,9	144,5	12,9
2	10	157,2	153,2	149,2	150,1	156,1	153,1	19,3
3	12	160,2	166,2	169,2	163,8	157,2	163,3	27,5
4	14	152,3	148,7	150,2	155,3	145,7	150,4	17,9
5	20	140,2	128,3	130,2	135,2	142,5	135,2	5,8
6	24	120,6	128,6	136,8	125,6	131,8	128,6	0,6
Существующий электрод. Конфигурация сварного шва – прямая линия		120,6	128,0	130,0	124,0	132,0	128,4	

Обработка экспериментальных данных показала, что за результат можно принять следующее значение прочности сварного соединения искусственного меха:

$$U = 163,3 \text{ Н/5 см.}$$

При применении электрода новой конструкции прочность сварного соединения увеличилась на 27,5%.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение предлагаемого электрода позволило приблизить прочность сварных соединений искусственного меха к прочности исходного материала.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Крючков Н.В.* Исследование рабочего процесса и разработка механизмов УЗ швейной машины. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Москва, 1987.
2. *Прошутинская З.В.* Исследование и разработка технологических процессов сварки деталей одежды из материалов полиэфирной группы. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Москва, 1981.
3. *Поваляева В.А.* Разработка технологии УЗ сварки разнородных полимерных материалов на основе изучения механизма образования сварочных соединений. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Москва, 1985.
4. *Долідзе Н.А.* Исследования и разработка технологических процессов сварки деталей одежды из искусственного меха. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Москва, 1991.

სელოვნური ბეჭვის შედუღებითი ნაკერის სიმტკიცის გაზრდის მეთოდები

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი, ლია ლურსმანაშვილი, ქეთევან ჩირგაძე
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ni.dolidze@mail.ru)

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ხელოვნური ბეჭვის შედუღებითი ნაკერის დაბალი სიმტკიცის ძირითადი მიზეზია მასალიდან ნაკერზე გარდამავალი სტრუქტურის არაერთგვაროვნება. ნაკერის ზედაპირის მასალის ზედაპირთან მდოვრე გადასვლის მიზნით დამზადებული იქნა ულტრაბგერითი წნეხის УПУ-1 ახალი ელექტროდი, რომლის მუშა ზედაპირს აქვს სინუსოიდის ფორმა პერიოდით 12 მმ და ამპლიტუდით 2-5 მმ. ახალი კონსტრუქციის ელექტროდის გამოყენებით შედუღებითი ნაკერის სიმტკიცე გაიზარდა 27,5%-ით.

METHODS TO ENCHANCE DURABILITY OF WELDED SEAM IN ARTIFICIAL FUR

Nino Dolidze, Merab Datuashvili, Lia Lursmanashvili, Ketevan Chirgadze
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University (ni.dolidze@mail.ru)

SUMMARY

It is shown that the basic reason of low durability of welded seam in artificial fur is the patchy transient structure from material to seam. To get homogeneous seam a new electrode of ultrasonic lapper UPU-1 was developed. The working surface of electrode has sinusoidal shape with a period of 12 mm, and an amplitude of 2-5 mm. Applying the new construction electrode the durability of welded seam is increased by 27.5 %.



ინფორმაცია

რავიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელემენტოქიმიის ინსტიტუტის

სამეცნიერო საბჭოს შემადგენლობა

ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორი თამაზ მარსაგიშვილი (საბჭოს თავმჯდომარე); ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი რიმზუტ თუშურაშვილი (საბჭოს თავმჯდომარის მოადგილე); ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ნათელა ანანიაშვილი (საბჭოს მდივანი); აკადემიკოსი გივი ცინცაძე; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი გიორგი აგლაძე; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ნოდარ გასვიანი; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ვახტანგ გაფრინდაშვილი; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი რამაზ კვარაცხელია; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი თამაზ ლეუავა; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი თენგიზ მაჩალაძე; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ეთერ ქაჩიაია; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი თამარ ჭელიძე; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი შუქრი ჯაფარიძე; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ვიტალი ბახტაძე; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი თემურ ჩახუნაშვილი; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი თენგიზ ჭყონია; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ნუკრი ჯიჯეიშვილი

იოვან ქუთათელაძის ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტის

სამეცნიერო საბჭოს შემადგენლობა

ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი გურამ ცაგარეიშვილი (საბჭოს თავმჯდომარე); ბადრი ტაბიძე (საბჭოს თავმჯდომარის მოადგილე); ფარმაცევტულ მეცნიერებათა კანდიდატი ბელა კიკალიშვილი (საბჭოს მდივანი); აკადემიკოსი ეთერ ქემერტელიძე; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი მერი ალანია; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი ვახტანგ ბარბაქაძე; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი გენრი დეკანოსიძე; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი ვალენტინა ვაჩნაძე; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორი პავლე იავიჩი; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი მადონა სინარულიძე; სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა კანდიდატი ციური გოგიტიძე; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი გიორგი ერქომაიშვილი; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა კანდიდატი კარენ მულკიჯანიანი; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა კანდიდატი იზა სინარულიძე; ფარმაცევტულ მეცნიერებათა კანდიდატი დურმიშხან ტურაბელიძე; ბიოლოგიურ მეცნიერებათა კანდიდატი მანანა ჭურაძე

კპიტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის

სამეცნიერო საბჭოს შემადგენლობა

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ავთანდილ დოლიძე (საბჭოს თავმჯდომარე); ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი თეიმურაზ კორძაძია (საბჭოს თავმჯდომარის მოადგილე); ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი მანანა ბურჯანაძე (საბჭოს მდივანი); ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ნანული დოლაბერიძე; ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი სპარტაკ უროტაძე; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ქეთევან ებრაელიძე; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ომარ ლომთაძე; ტექნიკის მეცნიერებათა კანდიდატი თეიმურაზ უჩანეიშვილი; ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი მზია ციცავი

ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (*.doc ან *.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – jpg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (*.doc or *.rtf), figures and pictures – as jpg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (*.doc или *.rtf), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.

F 767-3
2007

