

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**

**2014 № 2 – 3**

**ტომი**

**Volume 40**

**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 **40 № 2 – 3**

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი  
4 numbers annually  
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2014

## სარედაქციო კოლეგია

ი.ჟორდანია, შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

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

## EDITORIAL BOARD

E.Kemertelidze, I.Jordania, Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze, Z.Pachulia

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

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

**შინაარსი**

**ანალიზური ქიმია**

*თ.როყვა, თ.ჩაზუნაშვილი, დ.ძანაშვილი, ნ.ბუთლიაშვილი, თ.მაჩალაძე.* მანგანუმის 117  
კარბონატული მადნის ფაზური და ქიმიური შედგენილობის კვლევა

*პ.იავეჩი, ნ.აბულაძე, მ.ჯავახია, ლ.ჭურაძე, ე.ხურციძე.* იოდის განსაზღვრა რბილი წამლის 126  
ფორმებში\*

**ელემენტოქიმია**

*ი.გურგენიძე, შ.ჯაფარიძე.* მელითის მჟავას აღსორბცია ვერცხლისწყალზე ეთანოლის 127  
ხსნარებიდან

*ც.გაგნიძე, ჟ.ქებაძე, ვ.ანელი, ლ.აკაურია, ქ.უვრელიძე.* მელითის მჟავას აღსორბცია 133  
ვერცხლისწყალზე ეთანოლის ხსნარებიდან\*

**ორბანული ქიმია**

*რ.კუბლაშვილი, ვ.უვრეხელიძე, ნ.ქარქაძე, ქ.ებრაღიძე.* ამინობენზოის მჟავების N- 139  
გლიკზილირება ზოგიერთი ნახშირწყლებით\*

**ფიზიკური ქიმია**

*ნ.ყალბაგაშვილი, დ.იოსელიანი, გ.ბალარჯიშვილი, ლ.სამხარაძე, თ.ქორქია, ო.მხეიძე.* 140  
ფურფუროლის მიღება D-ქსილოზის დეჰიდრატაციით H-კლინოპტილოლიტის თანაობისას

*რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩვიძე, ც.ბასილაძე, გ.ხიდეშელი, გ.შანიძე, მ.მამარდაშვილი, 144  
ნ.კვიციანი.* სხვადასხვა პროტექტორის შერჩევა ზოგიერთი ორგანული საღებრის სტაბილიზაციისათვის ოზონის ზემოქმედებისგან დაცვის მიზნით

*ე.ქაჩიაია, რ.იმნაძე, თ.პაიკიძე, დ.ძანაშვილი, თ.მაჩალაძე, ე.კვარაცხელია.* ლითიუმის, 152  
მანგანუმისა და ნიკელის აცეტატების, როგორც ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდე მასალების მისაღები საწყისი რეაგენტების, თერმული თვისებები\*

*ნ.ენუქიძე.* ხარისხობრივი მწკრივების გამოყენება კაპილარობის განტოლების 159  
ამოხსნისათვის\*

*დ.ერისთავი, ა.სარუნაშვილი, ა.გოგოშვილი, მ.გუგუშვიძე.* BCl<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub> სისტემის 164  
ურთიერთქმედებების თერმოდინამიკური ანალიზი\*

*ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, ზ.ახვლედიანი, რ.გულიაევი, ლ.ბიჩკოვა, მ.ძაგანია, 171  
ვ.ზლომანოვი.* ანიონის ქვემესერში ჩანაცვლებული A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> ნახევარგამტარების მყარი ხსნარები\*

*ი.ბერძენიშვილი.* თავისუფალი ენერჯის ცვლილება ცხიმოვანი მჟავების ორ სხვადასხვა 173  
გამხსნელს შორის გადასვლისას\*

*კ.ხაჩატურიანი, ნ.გეგია.* ორგანოწარმოებული ბენტონიტური თიხების დაყოფითი 179  
უნარიანობა\*

*ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, ზ.ახვლედიანი, რ.გულიაევი, ლ.ბიჩკოვა, მ.ძაგანია, 186  
ვ.ზლომანოვი.* კრისტალური მესრის პარამეტრი როგორც A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> ნახევარგამტარების ტექნოლოგიის და თვისებების ინდიკატორი\*

\* რეზიუმე

**მათემატიკური ქიმია**

*ნ.კუპატაძე, გ.ოთინაშვილი, მ.გვერდნითელი.* ალკანების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა 187  
ქვაზი-ანბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

*კ.კუპატაძე, მ.გვერდნითელი.*  $[Co(NH_3)_5Hal]^{2+} + V^{2+}$  რედოქს რეაქციების მათემატიკურ- 189  
ქიმიური გამოკვლევა ბლოკ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

**კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია**

*ნ.შიხალიაძე.* კომპლექსები ბის(2,4-ბის(ტრიქლორმეთილ)-1,3,5-ტრიაზაპენტადიენატო)-M(II) 197  
(M = Cu და Ni), როგორც სუპრამოლეკულური სტრუქტურების ასაგებად  
სასარგებლო სინტონები\*

**ფარმაკოქიმია**

*ვ.ნებიერიძე.* *Tribulus terrestris* – კუროსთავის ცალკეული ვეგეტატიური ორგანოების 198  
გამოკვლევა

*ქ.შალაშვილი, მ.სუთიაშვილი, თ.საღარეიშვილი, ნ.ქავთარაძე, ვ.ანელი, მ.ჭურაძე, მ.ალანია.* 207  
საქართველოში მოზარდი ზოგიერთი მცენარის წინასწარი გამოკვლევა  
ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების შემცველობაზე\*

**ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები**

*ნ.აბულაძე, პ.იავიჩი, მ.ჯავახია, ლ.ჭურაძე, ე.ზურციძე.* იოდის, როგორც იოდლფეციტის 212  
მკურნალობისა და რადიაქტიური დაცვის საშუალების გამოყენების  
შესაძლებლობის კვლევა\*

**ნავთობის ქიმია**

*ნ.ნონიკაშვილი, ნ.ქავთარაძე, ზ.ამირიძე, თ.უჩანეიშვილი.* მწარეხვევის საბადოს ნავთობის 214  
კვლევა

*ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქ.კოდერძიშვილი,* 217  
*ი.მჭედლიშვილი, მ.ჩხაიძე, ზ.მოლოდინაშვილი.* ადგილობრივი მეორადი  
ნედლეულის ბაზაზე საბრიკეტე კომპონიციების შემუშავება, საცდელი  
ბრიკეტების დამზადება და მათი ზოგიერთი მახასიათებლის შესწავლა

**აბრარული ქიმია**

*ო.ლომთაძე, გ.ჩიმაკაძე, ქ.ებრაღიძე, ნ.შალვაშვილი, ა.რამიშვილი.* ცხოველთა 222  
ექტოპარაზიტების საწინააღმდეგო ახალი ეფექტური პრეპარატი „ვიომეტრინი“

**ბარემოს ქიმია**

*მ.კიკალიშვილი, მ.კუხალიშვილი.* წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ 225  
წყლებში ქლორისა და იოდის რაოდენობის განსაზღვრა

*ე.შაფაქიძე, რ.სხეიტარიძე, ლ.გაბუნია, ი.ქამუშაძე, ი.გვეჯაძე.* მოსალოდნელი „თიხაფიქალური 230  
ეკოლოგიური კატასტროფა“ და მისი პრევენციის ტექნოლოგიური გზები

**ქიმიური ეკოლოგია**

*ა.დოლიძე, ზ.ალავიძე, მ.გოდერძიშვილი, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე.* 237  
ანტიოქსიდანტების პერსპექტიული პრეპარატული ფორმების მიღება თხილის  
მწვანე უმწიფარი ნაყოფებიდან\*

**ტექნოლოგია**

*თ.წიფიწივაძე, ნ.ჩიგოვიძე, რ.კლდიაშვილი, რ.სხილაძე, გ.სულაქველიძე.* ახალი თაობის 238  
სამკურნალო-პროფილაქტიკური კვების პროდუქტები

**პეტრომას 2014** 242

**ინფორმაცია ავტორებისათვის** 251

\* რეზიუმე

## CONTENTS

**ANALITICAL CHEMISTRY**

*T.Rokva, T.Chakhunashvili, D.Dzanashvili, N.Butliashvili, T.Machaladze.* Investigation of Phase and Chemical Composition of Manganese Carbonate Ore\* 120

*P.Iavich, N.Abuladze, M.Javakhia, L.Churadze, E.Khurtsidze.* Quantitative Analysis of Iodine in the Soft Drug Forms 121

**ELECTROCHEMISTRY**

*I.Gurgenidze, Sh.Japaridze.* Adsorption of Mellitic Acid at the Mercury from Ethanolic Solutions\* 129

*Ts.Gagnidze, Zh.Kebadze, J.Aneli, L.Kakuria, K.Ugreldidze.* Corrosion Testing of Carbon Materials in Aggressive Media\* 133

**ORGANIC CHEMISTRY**

*R.Kublashvili, V.Ugrekheldidze, N.Karkashadze, K.Ebralidze.* N-Glycosylation of Aminobenzoic Acids by Some Carbohydrates 134

**PHYSICAL CHEMISTRY**

*N.G.Kalabegashvili, D.K.Ioseliani, G.I.Balarjishvili, L.O.Samkharadze, T.V. Korkia, O.R.Mkheidze.* Furfural Production by Dehydration of D-xylose in the Presence of H-Clinoptilolite\* 143

*R.Tushurashvili, M.Panchvidze, Ts.Basiladze, G.Khidesheli, G.Shanidze, M.Mamardashvili, N.Kvirkvelia.* Selection of Various Protectors for Stabilization of Some Organic Dyes for their Protection against Ozone Action\* 148

*E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze, D.Dzanashvili, T.Machaladze, E.Kvaratskhelia.* Thermal Properties of Lithium, Manganese and Nickel Acetates – As Starting Reagents of Cathode Materials Producing for Lithium Ion Batteries 149

*N.Enuqidze.* A Solution of an Integral Form of a Capillary Equation by Power Series\* 159

*D.Eristavi, A.Sarukhanishvili, A.Gogishvili, M.Gugesidze.* Thermodynamic Analysis of Interactions in the System  $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ \* 164

*A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, R.G.Gulyaev, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania, V.P.Zlomanov.* Solid Solutions of  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  Semiconductors with Substitution in the Anion Sublattice\* 171

*I.Berdzenishvili.* The Change in Free Energy at the Transition Fatty Acids Between Two Different Solvents\* 173

*K.Khachaturian, N.Gegia.* Separating Ability of the Organic Derivatives Bentonite Clays\* 179

*A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, R.G.Gulyaev, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania, V.P.Zlomanov.* Lattice Constant as an Indicator of Technology and Properties of  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  Semiconductors\* 186

**MATHEMATICAL CHEMISTRY**

*N.Kupatadze, G.Otinashvili, M.Gverdtsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Alkanes Within the Scope of Quasi-ANB-Matrices Method\* 188

*K.Kupatadze, M.Gverdtsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Redox Reactions  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+} + \text{V}^{2+}$  Within the Scope of Block-Matrices Method\* 190

---

\* Summary

**CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS**

- N.Q.Shixaliyev.** Bis(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapentadienato)-M(II) (M = Cu and Ni) 191  
Complexes as a Useful Synthons for the Construction of Supramolecular Architectures

**PHARMACOCHEMISTRY**

- V.Nebieridze.** Study of Certain Vegetative Organs of *Tribulus terrestris*\* 201
- K.Shalashvili, M.Sutiashvili, T.Sagareishvili, N.Kavtaradze, J.Aneli, M.Churadze, M.Alania.** 207  
Preliminary Investigation on the Content of Biologically Active Compounds of Some Plants Growing in Georgia\*

**BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**

- N.Abuladze, P.Iavich, M.Javakhia, L.Churadze, E.Khurtsidze.** Studies of Possibilities of the 208  
Use Iodine As a Remedy for Iodine Deficiency Treatment and Radioactive Protection

**OIL CHEMISTRY**

- N.Nonikashvili, N.Kavtaradze, Z.Amiridze, T.Uchaneishvili.** Study of Mtsarekhevi Oil\* 216
- E.Topuria, N.Khetsuriani, Z.Gongliachvili, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, M.Chkhaidze, Z.Molodinashvili.** Development of Briquette Compositions on the 221  
Basis of Local Secondary Resources, Preparation of Briquette Samples and Determination of Some of Their Characteristics\*

**AGRARIAN CHEMISTRY**

- O.Lomtadze, G.Chimakadze, K.Ebralidze, N.Shalvashvili, A.Ramishvili.** New Effective Drug 224  
"Giometrin" Against Parasitic Mites of Animals\*

**ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**

- M.Kikalishvili, M.Kukhaleishvili.** Quantitative Determination of Chlorine and Iodine in the 229  
Fresh Waters of Gvishtibi Village, Tskaltubo District\*
- E.Shapakidze, V.Sxvitaridze, L.Gabunia, I.Kamushadze, I.Gejadze.** Expected "Clay-Slate 233  
Disaster" and Technological Ways of Its Prevention\*

**CHEMICAL ECOLOGY**

- A.Dolidze, Z.Alavidze, M.Goderdzishvili, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze.** Prospective 234  
Preparative Forms of Antioxidants from Unripe Green Fruits of Hazelnut

**TECHNOLOGY**

- T.I.Tsivtsivadze, N.Sh.Chigogidze, R.Sh.Kldiashvili, R.A.Skhiladze, G.A.Sulakvelidze.** New 241  
Generation of Therapeutic and Prophylactic Products\*

**PETROMASS 2014** 245

**INFORMATION for AUTHORS** 251

---

\* Summary

## СОДЕРЖАНИЕ

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Т.Роква, Т.Чахунашвили, Д.Дзанашвили, Н.Бутлиашвили, Т.Мачаладзе.* Исследование фазового и химического состава карбонатной руды марганца\* 120

*П.А.Явич, Н.Абуладзе, М.Джавахиya, Л.Чурадзе, Е.Хурцидзе.* Определение йода в мягких лекарственных формах\* 126

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

*И.А.Гургенидзе, Ш.С.Джапаридзе.* Адсорбция меллитовой кислоты на ртути из этанольных растворов\* 129

*Ц.М.Гагнидзе, Ж.М.Кебадзе, Дж.М.Анели\*, Л.Ш.Какурия, КТ.Угрелидзе.* Коррозионные испытания углеродистых материалов в агрессивных средах 130

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Р.И.Кублашвили, В.Д.Угрехелидзе, Н.Г.Каркашадзе, К.Г.Эбралидзе.* N-гликозилирование аминокислот некоторыми углеводами\* 139

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани, Г.И.Баларджишвили, Л.О.Самхарадзе, Т.В.Коркия, О.Р.Мхеидзе.* Получение фурфурола дегидратацией D-ксилозы в присутствии N-клиноптилолита\* 143

*Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе, М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия.* Выбор различных протекторов с целью стабилизации ряда органических красителей для их защиты от действия озона 148

*Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Д.И.Дзанашвили, Т.Н.Мачаладзе, Е.Р.Кварацхелия.* Термические свойства ацетатов лития, марганца и никеля, как исходных реагентов получения катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов\* 152

*Н.Енукидзе.* Решение уравнения капиллярности с помощью степенных рядов 153

*Д.В.Эристави, А.В.Саруханишвили, А.Р.Гогвишвили, М.К.Гугешидзе.* Термодинамический анализ взаимодействий в системе  $BCl_3 - CH_4$  160

*А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Р.Г.Гуляев, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов.* Твердые растворы полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  с замещением в анионной подрешетке 165

*И.Г.Бердзенишвили.* Изменение свободной энергии при переходе жирных кислот между двумя различными растворителями 172

*К.К.Хачатурян, Н.А.Гегия.* Разделительная способность органопроизводных бентонитовых глин 174

*А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Р.Г.Гуляев, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов.* Параметр кристаллической решетки как индикатор технологии и свойств полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  180

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Н.О.Купатадзе, Г.Г.Отинашвили, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование алканов в рамках метода квази-АНС-матриц\* 188

\* Резюме



<b>К.Т.Купатадзе, М.И.Гвердцители.</b> Математико - химическое исследование редокс реакций $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+} + \text{V}^{2+}$ в рамках метода блок матриц*	190
<b><u>ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ</u></b>	
<b>Н.Г.Шихалиев.</b> Комплексы бис(2,4-бис(трихлорометил)-1,3,5-триазапентадиенато)-M(II) (M = Cu И Ni), как полезные синтоны для построения супрамолекулярных структур*	197
<b><u>ФАРМАКОХИМИЯ</u></b>	
<b>В.Небиеридзе.</b> Исследование отдельных вегетативных органов <i>Tribulus terrestris</i> *	201
<b>К.Г.Шалашвили, М.Г.Сутиашвили, Т.Г.Сагареишвили, Н.Ш.Кавтарадзе, Дж.Н.Анели, М.В.Чурадзе, М.Д.Алания.</b> Исследование отдельных вегетативных органов <i>Tribulus terrestris</i>	202
<b><u>БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</u></b>	
<b>Н.Абуладзе, П.А.Явич, М.Джавахиya, Л.Чурадзе, Е.Хурцидзе.</b> Исследование возможностей использования йода, как средства для лечения йододефицита и радиактивной защиты*	213
<b><u>НЕФТЕХИМИЯ</u></b>	
<b>Н.У.Ноникашвили, Н.А.Кавтарадзе, З.Амиридзе, Т.Г.Учанеишвили.</b> Исследование Мцарехевской нефти	216
<b>Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, З.Гонглиашвили, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мчедлишвили, М.Н.Чхаидзе, З.Ф.Молодинашвили.</b> Разработка брикетных композиций на основе местного вторичного сырья, приготовление опытных образцов брикетов и изучение их некоторых характеристик*	221
<b><u>АГРОХИМИЯ</u></b>	
<b>О.Ломтадзе, Г.Чимакадзе, К.Эбралидзе, Н.Шалвашвили, А.Рамишвили.</b> Новый эффективный препарат «Гиометрин» против паразитарных клещей животных*	224
<b><u>ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</u></b>	
<b>М.Кикалишвили, М.Кухалеишвили.</b> Количественное определение хлора и йода в пресных водах деревни Гвиштиби Цхалтубского района*	229
<b>Е.В.Шапакидзе, Р.Е.Схвитаридзе, Л.В.Габуня, И.Г.Камушадзе, И. В.Геджадзе.</b> Ожидаемая "глинисто-сланцевая катастрофа" и технологические пути ее превенции*	233
<b><u>ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ</u></b>	
<b>А.В.Долидзе, З.И.Алавидзе, М.Г.Годердзишвили, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе.</b> Перспективные препаративные формы антиоксидантов из незрелых зелёных плодов фундука*	237
<b><u>ТЕХНОЛОГИЯ</u></b>	
<b>Т.И.Цивцивадзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Р.А.Схиладзе, Г.А.Сулаквелидзе.</b> Лечебно-профилактические продукты нового поколения*	241
<b>ПЕТРОМАСС 2014</b>	248
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ</b>	251

\* Резюме

**მანგანუმის კარბონატული მადნის ფაზური და ქიმიური შემადგენლობის კვლევა**

თეიმურაზ როყვა, თემურ ჩახუნაშვილი, დალი ძანაშვილი, ნანა ბუთლიაშვილი, თენგიზ მაჩალაძე  
*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

რენტგენოფაზური, თერმოგრაფიმეტრული, სპექტროფოტომეტრული და ქიმიური ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია ჭიათურის მანგანუმის საბადოს კარბონატული მადნის ფაზური და ქიმიური შემადგენლობა მისი ქიმიურ-ტექნოლოგიური გადამამუშავების მიზნით. იდენტიფიცირებულია მადნის შემადგენელი ძირითადი მინერალები.

საქართველოში მანგანუმშემცველი ქიმიური პროდუქციის წარმოების ხელახალი აღორძინების უმნიშვნელოვანეს საკითხს წარმოადგენს აუთვისებელი მანგანუმის შემცველი კარბონატული მადნების გამოყენება [1, 2]. კარბონატული მადნებიდან წვრილდისპერსული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესების კვლევისათვის მნიშვნელოვანია მანგანუმის შემცველი მინერალებისა და არამადნეული მინერალების განსაზღვრა და დაზუსტება.

მანგანუმის კარბონატული მადნის შესწავლის მიზნით ნიმუშების შერჩევა განხორციელდა ჭიათურის მანგანუმის საბადოს სოფ. მღვიმევის ზეგანზე, მალაროში და მალაროს მიმდებარე ტერიტორიაზე. ნიმუშები (სულ 6 ნიმუში) აღებულ იქნა გარეგნული მახასიათებლების (ფერი, სიმკვრივე) მიხედვით, მადნის ლოდების ჩამონატეხების სახით, დაახლოებით 10-10 კგ-ის ოდენობით..

როგორც ცნობილია, მანგანუმის კარბონატული მადნის შემადგენლობაში, გარდა ძირითადი მინერალებისა, როგორცაა მანგანოკალციტი (Ca,Mn)CO<sub>3</sub>, კალციუმის როდოქროზიტი (Mn, Ca)CO<sub>3</sub> და როდოქროზიტი MnCO<sub>3</sub>, გვხვდება დიდი ჯგუფი მანგანუმის მინერალებისა ჩანართების სახით, მაგ. ქსილომელანი (m MnO · MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O), პიროლუზიტი (MnO<sub>2</sub>), რანსეიტი (m (Mn,Ca)O · MnO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O), და სხვა. აღნიშნულიდან გამომდინარე, ჩვენს მიერ შერჩეული ნიმუშები ცალ-ცალკე იქნა შესწავლილი როგორც ფიზიკურ-ქიმიური (რენტგენოფაზური, თერმოგრაფიმეტრული და სპექტროფოტომეტრული) ისე სხვადასხვა კლასიკური ქიმიური ანალიზის მეთოდებით[3,4].

რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ მადნის ყველა ნიმუშში იდენტიფიცირებული ფაზები ძირითადად ერთნაირია და შეადგენს შემდეგ ნივთიერებებს: MnCO<sub>3</sub>, (Ca,Mn)CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. (ცხრილში 1 საილუსტრაციოდ მოტანილია ერთ-ერთი ნიმუშის რენტგენოგრამა, შესადარებელ ASTM სტანდარტებთან ერთად).

**ცხრილი 1.** მადნის ერთ-ერთი ფრაქციის რენტგენოგრამის მონაცემები:

$d_g/n$  – სიბრტყეთაშორის მანძილი,  $I/I_0$  – ფარდობითი ინტენსივობა

ნიმუში №1		MnCO <sub>3</sub> - ASTM-7-268		(Ca,Mn)CO <sub>3</sub> - ASTM - 2-714	
$d_g/n$	$I/I_0$	$d_g/n$	$I/I_0$	$d_g/n$	$I/I_0$
4.95	4	-	-	-	-
4.44	5	-	-	-	-
3.82	11	-	-	-	-
3.63	12	3.63	35	-	-
3.06	25	-	-	-	-
2.95	100	-	-	2.95	100
2.83	94	2.84	100	-	-
2.47	11	-	-	-	-
2.37	11	2.39	20	2.40	30
2.26	12	-	-	2.24	50
2.16	11	2.17	27	-	-
2.06	11	-	-	-	-
1.99	11	2.00	23	2.04	40
1.89	13	-	-	-	-
1.85	15	1.83	12	1.85	80
1.77	19	1.77	30	1.81	70
1.76	20	1.76	33	-	-
1.59	8	1.56	156	-	-

რენტგენოგრამები გადაღებულია რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე ДРОН-3М, სპილენძის ანოდით. სტანდარტული მონაცემები აღებულია ამერიკის დიფრაქციული მონაცემების საერთაშორისო ცენტრიდან (American Society for Testing and Materials – ASTM). დანარჩენი ფაზები, რომლებიც შეიცავენ ჩვენს მიერ ქიმიური ანალიზით განსაზღვრულ სხვა ელემენტებს (Fe, Al, Mg, P) რაოდენობრივი სიმცირის გამო (<3%), როგორც ეს მოსალოდნელი იყო, რენტგენოფაზური ანალიზით ვერ იქნა გამოვლენილი.

ჩატარებული იქნა შერჩეული ნიმუშების ქიმიური და სპექტრალური ანალიზი (ცხრილი 2).

ცხრილი 2. ქიმიური და სპექტრალური ანალიზის შედეგები მადნის სხვადასხვა ნიმუშებისათვის

ნიმუში №	Mn, მას. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , მას. %	CaO, მას. %	MgO, მას. %	BaSO <sub>4</sub> , მას. %	SiO <sub>2</sub> , მას. %	P, მას. %	ტენია-ნობა, მას. %
1	30.3	0.84	20.09	4.58	0.77	7.93	0.02	1.48
2	25.1	0.79	17.39	3.42	0.69	7.14	0.02	2.93
3	32.9	0.74	18.01	3.85	0.81	8.05	0.02	1.25
4	22.1	0.87	18.44	4.14	0.64	7.88	0.18	1.61
5	16.6	0.91	19.70	4.39	0.58	7.45	0.02	1.29
6	24.8	0.74	19.08	3.48	0.72	7.10	0.18	2.59

როგორც ქიმიური ანალიზის შედეგები გვიჩვენებს, აღნიშნული ნიმუშები თავიანთი ფაზური და ქიმიური შედგენილობით არსებითად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.

ჭიათურის ზემოთ აღნიშნული მანგანუმის საბადოს გამოყენების სამრეწველო პერსპექტივის შეფასებისათვის მოვახდინეთ აღნიშნული ნიმუშების გასაშუალება. ექვსივე ნიმუში გავაერთიანეთ, დავაქუცმაცეთ სამსხრვევლაში, შემდეგ დავფქვით ვიბროლისქეილში. ამგვარად მომზადებული მადნიდან ავიღეთ საშუალო ნიმუში (შემდგომში – “ნიმუში”), რომელზეც იქნა ჩატარებული კვლევა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

მადნის ნიმუშის რენტგენოფაზურმა ანალიზმა გვიჩვენა (ცხრილი 3), რომ მადანი შეიცავს შემდეგ ძირითად ფაზებს: (Ca,Mn)CO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> და SiO<sub>2</sub>. ამ შემთხვევაშიც, რკინის, ალუმინის და სხვა თანმდევი ლითონების ნაერთები (ძირითადად ოქსიდები) რაოდენობრივი სიმცირის გამო რენტგენოფაზური ანალიზით ვერ იქნა იდენტიფიცირებული.

ცხრილი 3. მადნის ნიმუშის რენტგენოგრამის მონაცემები. d<sub>h</sub>/n – სიბრტყეთაშორის მანძილი, I/I<sub>0</sub> – ფარდობითი ინტენსივობა.

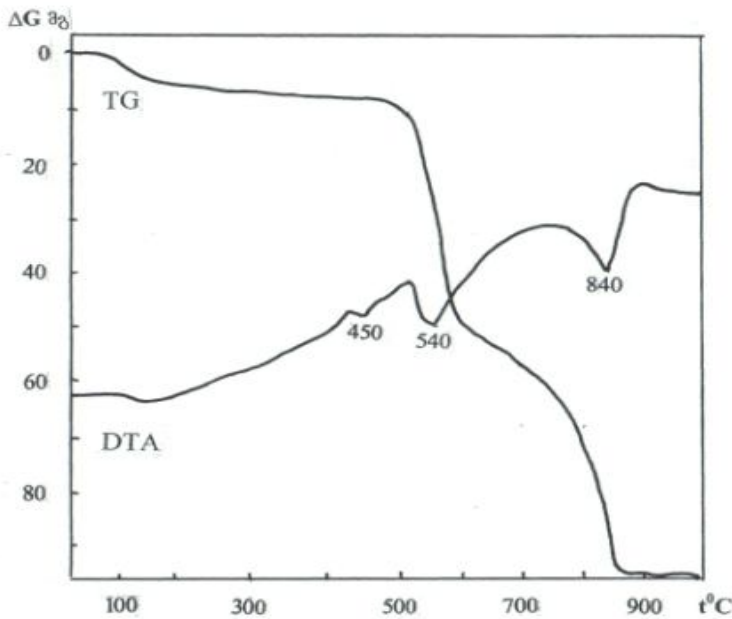
მადნის საშუალო სინჯი		MnCO <sub>3</sub> - ASTM-7-268		(Ca,Mn)CO <sub>3</sub> - ASTM - 2-714	
d <sub>h</sub> /n	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h</sub> /n	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h</sub> /n	I/I <sub>0</sub>
4.55	6	-	-	-	-
4.20	10	-	-	-	-
3.82	11	-	-	-	-
3.63	21	3.63	35	-	-
3.30	9	-	-	-	-
2.99	100	-	-	2.95	100
2.85	87	2.84	100	-	-
2.46	10	-	-	-	-
2.37	10	2.39	20	2.40	30
2.26	14	-	-	2.24	50
2.19	12	2.17	27	-	-
2.07	13	-	-	-	-
1.99	10	2.00	23	2.04	40
1.89	13	-	-	-	-
1.84	16	1.83	12	1.85	80
1.78	20	1.77	30	1.81	70
1.76	20	1.76	33	-	-
1.58	8	1.56	1.56	-	-

ჩატარდა მადნის ნიმუშის ქიმიური ანალიზი (ცხრილი 4).

**ცხრილი 4.** მადნის ნიმუშის ქიმიური ანალიზის შედეგები.

ქიმიური ელემენტები და ნაერთები	Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ტენი
შემცველობა მადნის ნიმუშში, მას. %	22.20	0.80	18.77	4.08	0.61	7.62	0.02	0.67	1.29

ჩატარებული რენტგენოფაზური კვლევა სრულ კორელაციაშია ნიმუშების თერმოგრაფიკული შესწავლის შედეგებთან. თერმოგრაფიკული მრუდები (სურ. 1) მიღებულია დერივატოგრაფზე Q-1500 D, ნიმუშის 10<sup>0</sup>C/წთ სიჩქარით გახურების პირობებში, 20 ÷ 1000<sup>0</sup>C ტემპერატურულ ინტერვალში.



**ნახ. 1.** მადნის ნიმუშის TG და DTA მრუდები

მიღებულ დერივატოგრაფზე აღინიშნება ენდოფექტი 80 – 200<sup>0</sup>C ტემპერატურულ შუალედში 2.1 % მასის დანაკარგით, რომელიც შეესაბამება მადანში არსებული ტენის აორთქლებას. ენდოფექტი 510 ÷ 600<sup>0</sup>C ტემპერატურულ შუალედში გამოხატავს MnCO<sub>3</sub>-ის თერმულ დაშლას, რომელსაც თან ახლავს მიღებული მანგანუმის (II) ოქსიდის დაჟანგვა მანგანუმის დიოქსიდად (აღნიშნული პროცესების ჯამური მასის დანაკარგი შეადგენს 14.7 %-ს). 1000<sup>0</sup>C ტემპერატურამდე ნიმუშის შემდგომი გახურებისას TG მრუდზე აღინიშნება მასის დანაკარგი 18.2 %-ის ოდენობით, რომელსაც DTA მრუდზე შეესაბამება ენდოფექტი მაქსიმუმით 840<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე. ეს უკანასკნელი ენდოფექტი შეესაბამება აგრეთვე მანგანუმის კარბონატის დაშლის პროცესში მიღებული MnO<sub>2</sub>-ის და MeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Me = Ca, Mg) ტიპის ოქსიდების გარდაქმნას Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ად.

თერმოგრაფიკული მრუდების ანალიზი ეყრდნობა როგორც ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს[5], ასევე შესაბამის რენტგენოფაზურ კვლევას. ჩვენს მიერ იქნა ჩატარებული როგორც 500<sup>0</sup>C, ისე 1000<sup>0</sup> ტემპერატურამდე გახურებული მადნის ნიმუშების რენტგენოფაზური ანალიზი, სადაც ნათლად არის იდენტიფიცირებული ზემოთ აღნიშნული ქიმიური პროცესების პროდუქტები. კერძოდ, 500<sup>0</sup>C –ტემპერატურის შემდეგ რენტგენოგრაფზე MnCO<sub>3</sub>-ის შესაბამისი ხაზები აღარ ჩანს. ხოლო 1000<sup>0</sup>C ტემპერატურამდე გახურებულ ნიმუშში არსებული პიკები Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ის შესაბამისია.

სამუშაო შესრულებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის საგრანტო პროექტის № FR/109/9-220/13 ფინანსური მხარდაჭერით.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. თ.ჩახუნაშვილი, თ.როკვა, უ.ქებაძე და სხვ. მანგანუმშემცველი წარმოების ნარჩენებისა და დაბალხარისხოვანი მადნების ქიმიური გადამუშავება. რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია გამოყენებით ქიმიაში. 18-19 ოქტომბერი, თბილისი. 2011, 53-54.
2. ლ.სვანიძე, ტ.ზაგიუ, ჯ.მოსია, თ.სიგუა. მანგანუმის ნედლეულის თერმული ანალიზი, „მეცნიერება“, თბილისი, 1979.
3. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В., Анализ Минерального Сырья, Ленинград, 1969,
4. Ляликов Ю.С. Ткаченко Н.С., Анализ Железных Марганцевых Руд и Агломератов, Москва, 1966.
5. Biernacki L., Pokrywnicki S. The Thermal Decomposition of Manganese Carbonate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 55, 227-232. (1999).

**INVESTIGATION OF PHASE AND CHEMICAL COMPOSITION  
OF MANGANESE CARBONATE ORE**

T.Rokva, T.Chakhunashvili, D.Dzanashvili, N.Butliashvili, T.Machaladze  
*Ivane Javakishvili Tbilisi State University*  
*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

**SUMMARY**

The mineral composition of carbonate ore of Chiatura manganese mine is studied by the methods of x-ray, thermogravimetric, spectrophotometric and chemical analysis for its chemical-technological treatment. The main components of ore has been established.

This work was supported by the grant of Sota Rustaveli National Scientific fond № FR/109/9-220/13.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
КАРБОНАТНОЙ РУДЫ МАРГАНЦА**

Т.Роква, Т.Чахунашвили, Д.Дзанашвили, Н.Бутлиашвили, Т.Мачаладзе  
*Тбилисский Государственный Университет*  
*Институт Неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*

**РЕЗЮМЕ**

Методами рентгенофазового, термогравиметрического и химического анализов изучены фазовый и химический составы карбонатной руды Чиатурского месторождения марганца с целью её химико-технологической переработки. Идентифицированы основные минералы, содержащиеся в руде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Национального Научного фонда им. Шота Руставели № FR/109/9-220/13.

## QUANTITATIVE ANALYSIS OF IODINE IN THE SOFT DRUG FORMS

Pavel Iavich\*, Nino Abuladze, Maka Javakhia, Luiza Churadze\*, Ekaterine Khurtsidze

*Akaki Tsereteli State University**Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry*

The paper dwells on the review of the modern methods of iodine quantitative analysis in the soft drug forms. Iodine is a vital microelement. Its deficiency causes serious disorders in the organism. Making good the iodine deficiency is possibly by various foods and pharmaceutical products. At first, iodine, potassium iodide, potassium iodate, povidone-iodine and other substance should be separated from the base, and then their amounts must be determined. Isolation from the fatty base mainly occurs by means of ethyl ether, as a result of which there is chosen a particular method. Titrimetric determination is quite useful method, although at present there are more widely used the instrumental methods of analysis, such as photometry, chromatography, electrochemical methods, mass-spectrometry, etc. Studies of literary sources have shown that there exist many methods of iodine quantitative analysis, but following from its acting and auxiliary substances, each drug form requires individual approach to analysis.

Iodine is a vital microelement. It is concentrated in the thyroid gland and in the blood. From blood, iodine reaches different organs and tissues, and mainly it is flushed out by kidneys. The main role of iodine is to participate in the formation of thyroid gland hormones. As of today, the iodine deficiency-related diseases pertain to the most common noninfectious diseases of people. According to World Health Organization (WHO) data, about 2 billion people on the planet live in the conditions of iodine deficiency, and 740 million from them have been diagnosed with *endemic goiter*, of which 43 million – because of iodine deficiency. Iodine deficiency is accompanied by the following symptoms: sterility, work decrement, sleepiness, loss of hair, brittleness of nails, obesity, thyroid gland cancer, papillary carcinoma, etc.

Iodine pharmaceutical products are present in kind of liquid drug forms, such as aqueous, spirit, glyceric and chloroform solutions; in the soft drug forms, such as potassium iodide, povidone iodine and other ointments, as well as in kind of peroral tablets; but the most common is potassium iodide in the form of tablets.

For prevention and *treatment*, more desirable are pharmaceutical products with a full guarantee of quality. The preference is usually given to *potassium iodide*. It is an inorganic iodine-containing substance. It is producing by international non-patented name *Potassium iodide (Kalii iodidum)*, it is produced mainly with two dosages – iodide 100 (130,8mcg KI) and iodide 200 (261 mkg KI) and with various patented names, such as: iodinebalance, iodandine, iodomarine, antisrumine, etc.

As of today, *peroral tablets* remain the main drug, although this way of intake is not perfect enough from bio-pharmaceutical standpoint; bio-penetrability is low because of instability of preparation to stomach acid area. Intake of *Per os* potassium iodide disturbs mucous coat of stomach, thus there is required intake of large amount of water or milk; it causes vomiting, faintness, diarrhea, abdominal pains, nervousness, headache, iodism, salivary flow, tooth and gum aches, etc. On the other hand, assigning of *Per os* may be undesirable during disorder of kidney function as well. Severity of the results of effects depends on the concentration of taken iodine-containing preparation.

There also exist the forms of iodine-containing drugs for outward application, which are used on the skin locally as bactericidal ones. Sometimes, in cases with danger of nuclear contamination, for resorptive effect purposes, there is used smearing of skin with iodine solution. However long-term use of them causes skin irritation.

The goal of our research consists in search for method of iodine isolation from the soft drug forms – ointments, creams and pastes, and in studies of available data on quantitative analysis of iodine.

Just half a century ago, the iodine-containing ointments were preparing in drugstores, and their quantitative analysis was carried out there as well.

Qualitative and quantitative analysis strategy of the soft drug forms is as follows:

1. Iodine (iodine-ion, iodate-ion) isolation and
2. Search for methods of determining iodine, iodine-ion from the base components (as well as from an acting substance).

The content, method of preparation, properties and quantitative analysis of potassium iodide officinal ointment (Unguentum Kalii iodidi 10%) are given in the Russian Pharmacopoeia IX. It should be noted that the different way of iodine isolation from prescription formula hardly exists in the literature.

In compliance with above mentioned Pharmacopoeia, the method for isolation of potassium iodide from the ointment composition and for its qualitative analysis is as follows:

Approximately 2 g of ointment (correct weight) are placed in the 100 ml bulb and stirred up with 30 ml ether until dissolution of ointment, and then 20 ml of mixture, which is composed of 3 ml of dissolved acetic acid and 97 ml of water, is added; then it is thoroughly stirred up. The obtained solution is transferred into the distributive funnel and after the layering, in the 100-ml measuring bulb, the aqueous layer is filtered down through the cotton lump and paper filter. Sequentially, isolation of ether solution is carried out by using the same mixture of acetic acid and water. Each time, 20 ml of mixture and aqueous layer are taken and filtered in the same cotton and measuring bulb until obtaining of 100-ml liquid, and then the solution is strongly stirred up. Then 50 ml of this solution is added to 0, 2 N solution of 10 ml of mercuric nitrate. 5 ml of dissolved nitric acid and excess mercuric nitrate are titrated by 0,1 N ammonium rhodanide solution (indicator is an iron-ammonium alum). 1 ml of 0,1 N mercuric nitrate is equal to 0,0166 g of potassium iodide, the content of which in the preparation should be 9,5-10,5%.

If potassium iodide is prescribed together with iodine, it is prepared without sodium thiosulphate. The ointment is prepared both on fatty and emulsion bases. [1, 2]

The current Russian industry standard OCT 91500.05.001.00 (29.02.2000) envisages qualitative and quantitative analysis of ointments (creams, gels, liniments and pastes): on identity, pH determination, determining the solid particles sizes, determining foreign (product-related) impurities, determining microbiological purity and sterility and, as a rule, a quantitative analysis as well. The amount of therapeutic substances in the ointments is determined by methods given in private pharmacopoeia articles on the tested ointment.

The standard generally mentions spectrophotometry and chromatography. [3-6]

Quantitative analysis of all ointments is carried out by different methods (several alternative ones) by chemical nature of acting substances.

Quantitative analysis of iodine to this time, despite existence of numerous methods, remains very complex and labor-intensive. This is explained by its volatility, capacity to enter into oxidation-reduction reactions with the components of analyzed substance, polyvalence and, in a number of cases, by its low concentration. Of special importance in this regard is the correct choice of the sample preparation method [7-15]. Herewith, we must take into account 2 major factors: a) presence of organic substances in sample hinders carrying out the analysis; b) no ideal method exists for sample preparation – in most cases we face losses of iodine in this process, and it turns on the question how to minimize them.

As of today, there are well-known the several sample preparation methods. Let's consider just some of them:

- a) the method of alkaline dry combustion during processing of sample with sodium hydroxide or sodium carbonate solution, the so-called dry ashing at the temperature from 400 °C to 500 °C; or
- b) liquid (wet) ashing – prior processing with strong acids in the presence of oxidizing agents.

For reducing the iodine losses, there are introduced in these processes the various additives, for example potassium carbonate, zinc sulfate and ethanol. In a number of works, as oxidizing agents, there is used sodium nitrate or potassium permanganate that allows, on the one hand, getting rid of the influence of organic substances, and, on the other hand, obtaining iodine in one oxidized form followed by post-ashing neutralization of and deoxidization of sample. During the “wet” ashing, there are used the different mixtures, for example, a mixture of sulfuric, nitric and perchloric acids, a mixture of chloric-hypochloric acids, a mixture of concentrated sulfuric and perchloric acids.

According to our data, the minimal losses of iodine can be achieved only in case of using the method of decomposition and further processing in an enclosed space, the so-called method of using of “bombs” [16, 17].

As a modification of this method can be deemed combustion of sample in an enclosed space in the atmosphere the oxygen in the conical or round-bottom flask made of heat-resistant glass with micro-section, during simultaneous dissolution of forming products in in the absorbing liquid and iodine determination in the solution [13].

It should be noted that according to data of authors, the method is applicable only for samples with a certain content of iodine, and instrumentally permits using of weigh of order 0,05-0,01 t. Thus, as of today, it is still continuing wide use “dry” or “wet” combustion of sample, where is permitted using of samples with weigh of order up to 10 t.

Let us consider the existing methods of iodine quantitative analysis.

*Titrimetric analysis (titration)* [1, 19-22]. Titration is one of the most common methods of iodine quantitative analysis. It is recommended for determining the iodine content in drinking water, bread and



bakery products, in edible kitchen salt by potassium iodate, and is used in a number of countries to determine the absorbed and linked by the double bonds iodine in oils and fats. It is simple and accessible for implementing in any conditions, and has high sensitivity when determining all the forms of iodine, such as molecular, iodides and iodates.

The most often used titrant is sodium thiosulfate (in the presence of starch as a indicator). Iodometric titration underlies the quantitative analysis of both iodates and iodides. An excess amount of potassium iodide is added to the solution containing iodate for release of free iodine, the quantitative analysis of which is carried out by titrimetry. Quantitative analysis of iodides in the solution is also carried out by titrimetric method, when iodides at first are oxidized by bromine in the acid medium until iodates, which are deoxidized by means of iodides in the acid medium until molecular iodine and titrated by sodium thiosulfate in the acid medium.

Iodometric titration should be carried out in the cold, since at high temperatures there occur losses of iodine due to its volatilization from the solution.

*Photometric methods* [7-9; 23-31].

Photometric methods of iodine quantitative analysis can be divided into two groups. The first one is a relatively simple method for determining iodine in extracting organic solvents – chloroform, benzol, carbon tetrachloride, as well as photometric methods based on the formation of complex compounds of iodine with different reagents, for example, with sodium nitrite in the acid medium. These methods are user-friendly, simple, but usable with sufficient reliability at a relatively high content of iodine salts in sample. Of course, they are preceded by preparation of sample and transform of iodine into a certain form. The second group includes kinetic methods of analysis, which have higher sensitivity, but the reactions should be implemented in strictly controlled conditions, with condition of providing of precise control of time, temperature and pH. It is well-known for example, cerium-arsenite, based on catalytic effect of iodine on the process of deoxidization of ceric cerium by trivalent arsenic in the acid medium. Decreasing the rate of intensity of the solution coloring is measured by photometric method at a wavelength of 450 nm. At present, there exist the different options of kinetic analysis of iodides on the basis of cerium-arsenite reaction, which differ from each other mainly by modes of sample preparation for analysis.

It is also well-known rhodanide-nitrite method, which is based on the oxidation reaction of rhodanide-ion by mixture of nitrate-and nitrite-ions, catalyzed by iodide-ions. There is described the method of qualitative analysis of total iodine, which is based on the catalytic decomposition of ferric-thiocyanate complex by nitrite, which is catalyzed by iodide and on the followed photometric analysis at a wavelength of 450 nm. The methods are widely used for determining iodine in a number of biological liquids, vegetable and animal foods, feed and plants, for example, in potatoes, carrots, apples, milk, sea products, tea, sweets and in many other products.

*Chromatographic methods* [32-36].

The method of gas-liquid chromatography is developed for determining total iodine in foods. For preparation of sample, after the ashing, iodide is dissolved in water. Its oxidizing until free iodine is carried out by potassium dichromate in the presence of sulfuric acid. Iodine released at this time was interacted with 3-pentanone, and the obtained compound is extracted by n-hexane or by another similar solvent, after which it is delivered to chromatograph. There are various possible modifications of method, but its principle remains constant. The method is quite sensitive, and is used for objects with low content of iodine.

One of the relatively new methods is a high-performance liquid chromatography. When using high-performance liquid chromatography, there is required preliminary careful preparation of samples, removal from them of fats, proteins, mineral impurities, etc. Detecting is carried out by using electrochemical or ultra-violet detector. High sensitivity and selectivity of method allow its using in the wide range of designated objectives. In the literature, there is considered the method of determining povidone-iodine in the solutions and ointments by using HPLC. The povidone-iodine contents in liquid and ointment were determined using high-performance liquid chromatography (HPLC). The chromatograph equipped reversed phase ODS column and detector was set at 355 nm. The flow rate of the mobile phase of methanol: water (7: 3) containing 1% KI was 1.0ml/min.

The retention time of povidone-iodine was 3.9 min. When this HPLC was applied to the povidone-iodine preparations (gurgle and solution) on the commercial market, the povidone-iodine contents were found to comprise more than 95%. In the povidone-iodine sugar ointment, which was prepared in the hospital pharmacy, admixed with lysozyme chloride ointment, the iodine contents by this HPLC had a good correlation with the available iodine contents by titration ( $r=0.9999$ ). Furthermore, this method could



also be applied to povidone–iodine in the organic solution after extracting the povidone-iodine sugar ointment admixed with lysozyme chloride ointment. [37–38]

*Electrochemical methods* [39-44].

This group of methods can be divided into several types such as: voltammetry, polarographic, amperometric, etc. The first one is based on the transformation of all forms of iodine into the electrochemical active form of iodide ions by means of stripping voltammetry. Iodide-ions are accumulated on the surface of mercury electrode in the form of low-soluble compound with mercury with its subsequent cathode reduction at pH 2 in the medium of inert gas. The method is quite sensitive, the limit of iodide detection is 0,5mct in 100 g of product.

The potentiometric titration method is based on determining the potential of the indicative silver electrode, during the process of iodide-ion titration by silver. The amount of silver expended on the potentiometric titration corresponds to the concentration of iodide-ions. The method can be used in the wide range of concentrations from 0,2 to 500 mg/kg.

In recent years, the element-selective electrodes, including iodine-selective ones, are being used more and more. The membranes of these electrodes are composed of low-soluble silver iodide salt in the mixture with argentic sulphide. Actually, this method may be pertained to electrochemical methods of analysis. The method is mainly used for assessing quality of natural and drinking waters.

It is also possible to emphasize a number of high-performance methods for iodine determining [45], but practicable only in special laboratories, in particular the isotope dilution method and method of neutron activation analysis, mass-spectrometric method with inductively coupled plasma.

The provided data prove that there exists a wide choice of methods of iodine quantitative analysis in various objects, including different therapeutic forms. Each of them has advantageous and disadvantageous. It should be remarked that many of these methods, which are used for iodine determining and have high sensitivity and reliability, are inaccessible for using in mass broad analytical practice. The most frequently used are more accessible and simple, though low-sensitive methods (titrimetric, some types of chromatographic, photometric, etc.). It depends on the character of analyzed object, the content of iodine salts in it, and required determination accuracy.

#### ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея СССР. IX издание. Москва. 1961. С. 614).
2. Д.Н. Сенёв, Л.Г. Марченко., Т.Д. Сенёва. Справочное пособие по аптечной технологии лекарств. Санкт-Петербург. 2001. Сс.: 102-106.
3. <http://techlekform.ru/myagkie-lekarstvennyie-formyi/unguenta/standartizatsiya-i-kontrol-kachestva.html>
4. Лисина С.В. , Ляхов А.И. Качественное и количественное определение содержания йода в лекарственных препаратах и поваренной соли. Современные наукоемкие технологии, № 9, 2013, стр.82-84 [http://www.rae.ru/snt/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10001841](http://www.rae.ru/snt/?section=content&op=show_article&article_id=10001841)
5. <http://www.himi.oglib.ru/bgl/6965/284.html>
6. [http://www.metrohm.com/com/Applications/literature/Application\\_Notes.html?identifier=AN-T-109&language=en&name=AN-T-109](http://www.metrohm.com/com/Applications/literature/Application_Notes.html?identifier=AN-T-109&language=en&name=AN-T-109)
7. Явич П.А., Кахетелидзе М.Б., Чурадзе Л.И. Методы аналитического определения йода // Исследования в области естественных наук. – Январь 2014. - № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://science.snauka.ru/2014/01/6585>
8. Явич П.А., Чурадзе Л.И., Рухадзе Т.А. и др. Железо и йод в растительном сырье и пищевых продуктах. Хим. ж. Грузии, 2002, №2, с.355-261.
9. Явич П.А., Чурадзе Л.И., Рухадзе Т.А., Хоситашвили В.Л. и др. К дефициту железа и йода в организме человека. Сб. радиологические исследования, Тбилиси. 2009, т.6, с.210-214.
10. Герасимов Г.А. Йодный дефицит в странах Восточной Европы и Центральной Азии – состояние проблемы в 2003 году // Клиническая тиреология, 2003. Т. 1. № 3. С.5–12.
11. Thompson C. Dietary recommendations for iodine around the world//IDD Newsletter.2002,Vol. 18. № 3. P. 38–42.
12. Герасимов Г.А. Безопасность йода и йодата калия// Клиническая тиреология, 2004. Т. 2. № 3. С.10–14.
13. МУК 4.1.1187-03. Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах.
14. МУК 4.1.1481-03. Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье и БАД вольтамперометрическим методом (I).

15. Способ определения йода в йодсодержащих органических веществах: Пат. 2163377 Россия, МПК7 G 01 N 27/48. 20.02.2001.
16. Rao R.R., ChattA. // Ibid. - 1991. - Vol. 63, No. 13. - P. 1298-1303.
17. Rao R.R., ChattA. // Analyst. - 1993. - Vol. 118, No. 10. -P. 1247-1251.
18. Гос. фармакопея СССР, вып. 11, т.2, с
19. Подкорытова А.В., Кадникова И.А. Качество, безопасность и методы анализа продуктов из гидробионтов. Вып. 3. Руководство по современным методам исследований морских водорослей, трав и продуктов их переработки . М. 2009, 198с.
20. *определение йода* в соли поваренной пищевой. [www.lawrussia.ru/.../doc469a391x913.htm](http://www.lawrussia.ru/.../doc469a391x913.htm)
21. МУК 4.1.1090-02. Определение йода в воде.
22. МУК 4.1.1106-02. Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом.
23. Гос. фармакопея СССР, вып. 11, т.2, С.377.
24. Фотометрическое *определение йода* в воде at [www.zakon.law7.ru/base07/part2/d07ru2984.htm](http://www.zakon.law7.ru/base07/part2/d07ru2984.htm)
25. Afkhami Abbas, Zarei Ali Reza // Talanta. 2000. - V. 53. -№ 4. -P. 815-821.
26. G. Knapp, B. Maichin, P. Fecher, S. Hasse, P. Schramel .Iodine Determination in Biological Materials. Options for Sample Preparation and Final Determination Anal. Chem. 1998. - V. 362. - № 6. - P. 508-513.
27. Dan Denzhong. Iodine Determination in Urine by «on-line» Flow-Injection Catalytic Spectrophotometric Method . Anal. Chem. 2000. V. 28. - № 4. - P. 486-490.
28. Dan Dezhong, Li Ping, Zhang Kun, Shi Bo. Iodine Determination in Urine by Catalytic Spectrophotometric Method Using Microwave Sample Decomposition . Anal. Chem. 2000. 28. - № 7. - P. 918.
29. G. Knapp, B. Maichin, P. Fecher, S. Hasse, P. Schramel. Iodine Determination in Biological Materials. Options for Sample Preparation and Final Determination . Anal. Chem. 1998. - V. 362. - № 6. - P. 508-513.
30. Dan Dezhong, Li Ping, Zhang Kun, Shi Bo. Iodine Determination in Urine by Catalytic Spectrophotometric Method Using Microwave Sample Decomposition- (2) . Anal. Chem. 2002. - . 30. - № 4. - P. 1258.
31. Zhang Aimei, Wang Shuhao, Du Lingyun . Zhang Aimei Simultaneous Determination of Micro Bromide and Iodide by Kinetic Spectrophotometric Method . Anal. Lett. 2000. - V. 33. - № 11. - P. 2321-2339.
32. Kumar S. D. Determination of Iodate and Sulphate in Iodized Common Salt by Ion Chromatography with Conductivity Detection . Talanta. 2000. - V. 53. - № 4. - P. 701-705.
33. Bichsel Yves, V. G. Urs Determination of Iodide and Iodate by Ion Chromatography with Postcolumn Reaction and UV/Visible Detection . Anal. Chem. 1999. - V. 71. - № 1. - P. 34-38.
34. Liu Xiang-Nong, Yu Bi-Yu, Ji Sheng-Quan. Gas Chromatographic Determination of Inorganic Iodine in Salt . Chin. J. Spectrosc. Lab. -2000. V. 17. - № 6. - P. 635-636.
35. M. Sanjeev, S. Vandana, J. Archana, V. K. Krishna. Determination of Iodide by Derivatization to 4-iodo-N, N-dimethylaniline and Gas Chromatography Mass Spectrometry .Analyst. - 2000. - V. 125. - № 3. - P. 459-464.
36. Maros L, Kaldy M, Igaz S. // Anal. Chem. - 1989. - Vol. 61, No. 7. - P. 733-735.
37. [http://www.researchgate.net/post/Determination\\_of\\_povidone-iodine\\_in\\_a\\_ointment](http://www.researchgate.net/post/Determination_of_povidone-iodine_in_a_ointment)
38. SUSUMU OHSHIRO; NOBUO HOKAMA; NORIO HOBARA. Determination of the Povidone-Iodine Contents by High-performance Liquid Chromatography// Japanese Journal of Hospital Pharmacy. VOL.23; NO.3; PAGE.202-206; 1997.]
39. Способ количественного определения йода методом инверсионной вольтамперометрии патент RU 2459199.
40. Бозина Т.В. Биамперометрическое определение йода в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. Дисс...канд. техн.наук.Краснодар,2003, 140с.
41. Писаревский А.М. Селективность редокс-электродов основа для создания новых анализаторов . «Сенсор-2000»: Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. С-Петербург. гос. ун-т. - СПб, 2000. - С. 25.
42. А.М.Писаревский, И.П.Полозова. Селективность модифицированных йодом редоксметрических электродов и их применение в потенциометрическом анализе окислителей (активный хлор, озон, пероксид водорода, молекулярный кислород). Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. С-Петербург. гос. ун-т. - СПб, 2000. - С. 26-27

43. Александрова Т. П. Инверсионная вольтамперометрия бромид- и йодид-ионов на обновляемом серебряном электроде . Журн. аналит. химии. 2000. - Т. 55. - № 6. - С. 655-658.
44. Бельбаева Н. Н. Спектральное определение хлора, брома и йода в неорганических и органических соединениях с использованием конденсированной искры и высокочастотной индукционной аргоновой плазмы .Дисс... канд. хим наук ,М. 1999, 183с.
45. Вторушина Л. А. Определение хлора, брома и йода в водных объектах и образцах с органической матрицей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с применением газовой генерации [www.dissercat.com/.../opredelenie-khlor-a-b](http://www.dissercat.com/.../opredelenie-khlor-a-b).

**იოდის განსაზღვრა რბილი წამლის ფორმებში**

პავლე იავიჩი\*, ნინო აბულაძე, მაკა ჯავახია, ლუიზა ჭურაძე\*, ეკატერინე ხურციძე  
 აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
 \*იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

**რეზიუმე**

სტატია ემსახურება იოდშემცველი რბილი წამლის ფორმებში იოდის განსაზღვრის თანამედროვე მეთოდების მიმოხილვას. იოდი სასიცოცხლოდ აუცილებელი მიკროელემენტია. მისი ნაკლებობა ორგანიზმში სერიოზულ დარღვევებს იწვევს. იოდის დეფიციტის შევსება მრავალი საკვები და ფარმაცევტული პროდუქტითაა შესაძლებელი. რბილი წამლის ფორმებიდან იოდი, კალიუმის იოდიდი, კალიუმის იოდატი, პოვიდონ-იოდი და სხვა სუბსტანცია, ჯერ უნდა გამოეყოს ფუძეს და მერე მოხდეს მისი განსაზღვრა. ცხიმოვანი ფუძიდან იზოლაცია ძირითადად ხდება ეთილის ეთერით, რის შემდეგაც ირჩევენ რომელიმე მეთოდს. ტიტრიმეტრული განსაზღვრა საკმაოდ გამომდგარი მეთოდია, თუმცა დღეს უფრო ფართოდ გამოიყენება ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდები, როგორცაა ფოტომეტრია, ქრომატოგრაფია, ელექტოქიმიური მეთოდები, მას-სპექტრომეტრია და სხვ. ლიტერატურული მასალების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ არსებობს იოდის რაოდენობრივი განსაზღვრის მრავალი მეთოდი, მაგრამ თითოეული წამლის ფორმა მისი მოქმედი და დამხმარე ნივთიერებებიდან გამომდინარე, მოითხოვს ანალიზისადმი ინდივიდუალურ მიდგომას.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ**

П.А.Явич\*, Н.Абуладзе, М.Джавахия, Л.Чурадзе\*, Е.Хурцидзе  
 Кутаисский университет им. А.Церетели  
 \*Институт фармакохимии им. И.Кутателадзе

**РЕЗЮМЕ**

Статья служит обзору современных методов определения йода в йодосодержащих мягких лекарственных формах. Йод жизненно необходимый микроэлемент. Его дефицит в организме вызывает серьезные нарушения. Заполнение дефицита йода возможно многими пищевыми и фармацевтическими продуктами. Йод, калия йодид, калия йодат, повидон-йод и другие средства предварительно должны изолироваться с основы мягких лекарственных форм, и затем производится их определение. Изоляция из жировой основы в основном производится этиловым эфиром, после чего выбирают подходящий метод анализа. Довольно апробированным методом оказалось титриметрическое определение, однако, на сегодняшний день широкое применение находят такие инструментальные методы анализа, как фотометрия, хроматография, электрохимические методы, масс-спектрометрия и др. Изучение литературных источников показало, что существуют многочисленные методы определения йода, но каждая лекарственная форма, исходя из её действующих и вспомогательных веществ, требует индивидуального подхода к анализу.

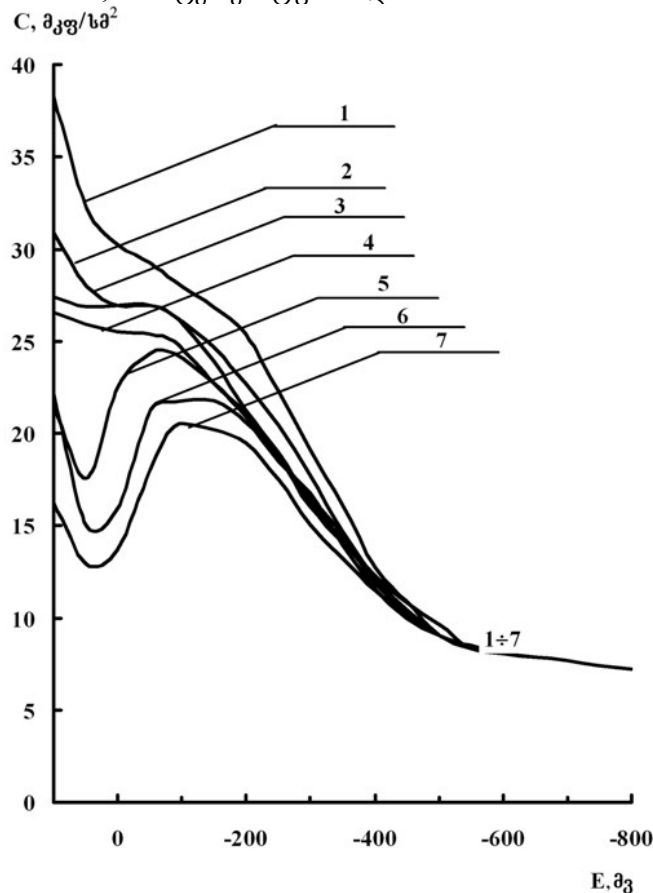
## მელითის მჟავას ადსორბცია ვერცხლისწყალზე ეთანოლის ხსნარებიდან

ირინე გურგენიძე, შუქრი ჯაფარიძე

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ბენზოლკარბონმჟავები და კერძოდ, მელითის (ბენზოლჰექსაკარბონ) მჟავა, გამოიყენებიან მედიცინაში და ფარმაცოლოგიაში პერსპექტიული სისხლშემცველების სინთეზისათვის, ორთოპედიის და სტომატოლოგიისათვის საჭირო ბიომასალებისა და კომპოზიციური მასალების დასამზადებლად, ისინი ხასიათდებიან სიმსივნის საწინააღმდეგო აქტიურობით [3], ამიტომ მათი თვისებების შესწავლას შემეცნებითი მნიშვნელობის გარდა, პრაქტიკული მიზანიც გააჩნია.

წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილია მელითის მჟავას ადსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე ეთანოლის ხსნარებიდან ცვლადი დენის ბოგირის გამოყენებით დიფერენციალური ტევალობის (C) ელექტროდის პოტენციალზე (E) დამოკიდებულების (C,E-მრუდები) გაზომვის მეშვეობით (ნახ. 1). საკვლევ ელექტროდად გამოყენებული იყო ვერცხლისწყლის დაკიდული წვეთი, რომლის განახლება ხდებოდა ელექტროქიმიურ უჯრედში ჩამონტაჟებული მინის პატარა მოძრავი ნიჩბით. დამხმარე ელექტროდად გამოყენებული იყო უჯრედის ფსკერზე დასხმული წრიული რგოლის ფორმის მქონე ვერცხლისწყალი, შესადარებელ ელექტროდად კი – კალომელის ნაჯერი ელექტროდი [1]. სამუშაოში გამოყენებული ყველა რეაქტივი გასუფთავებული იქნა ლიტერატურაში არსებული მეთოდების მიხედვით. “Aldrich”-ისა და “Fluka”-ს კომპანიების მელითის მჟავა მაღალი სისუფთავის რეაქტივებია. გაზომვები ხდებოდა ინერტული ატმოსფეროს მქონე თერმოსტატირებულ ელექტროქიმიურ უჯრედში  $20 \pm 0,5$  °C ტემპერატურის დროს.



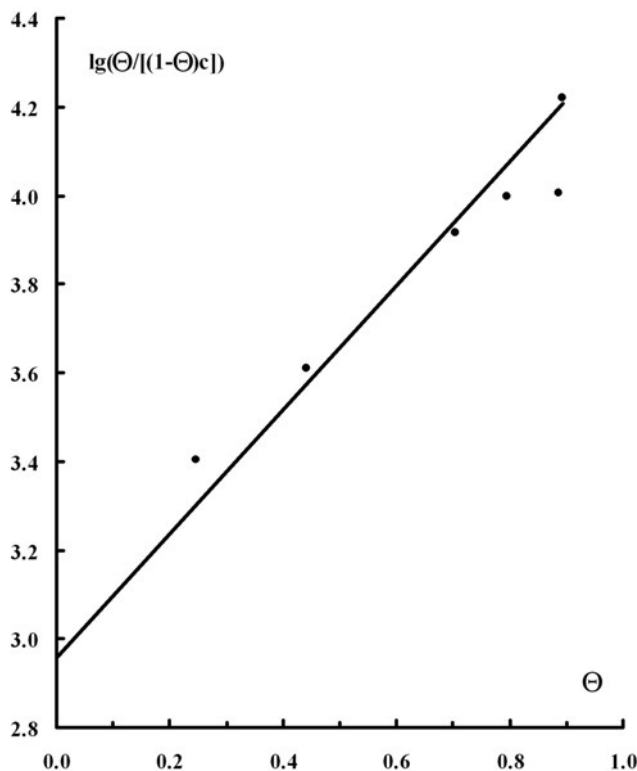
ნახ. 1. დიფერენციალური ტევალობის (C) დამოკიდებულება ვერცხლისწყლის ელექტროდის პოტენციალისაგან (E)  $0,5$  M  $\text{NaClO}_4$ -ის ეთანოლის ხსნარისათვის მელითის მჟავას სხვადასხვა დანამაბით; 1 – 0; 2 –  $0,97 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $1,92 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $2,86 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $3,79 \cdot 10^{-4}$ ; 6 –  $4,71 \cdot 10^{-4}$ ; 7 –  $8,26 \cdot 10^{-4}$  M

ეთანოლის ხსნარებში ვერცხლისწყლის ელექტროდზე მელითის მჟავას აღსორბციის შესწავლისას მიღებული დიფერენციალური ტევადობის ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებული  $C, E$ -მრუდების ანალიზი მიუთითებს ამ ნივთიერების აღსორბციულ უნარზე ელექტროდის ანოდური პოლარიზაციის უბანში ( $E \approx +100 \div -200$  მვ), რაც გამოწვეულია დადებითად დამუხტულ ზედაპირთან არომატული ბირთვის შემცველი აღსორბატის მოლეკულების  $\pi$ -ელექტრონული ურთიერთქმედებით [1]. ტევადობის მაქსიმალური შემცირება ( $C^1 = 11,6$  მკფ/სმ<sup>2</sup>) ხდება  $E = +50$  მვ ფარგლებში. ტევადობის დეპრესია შეადგენს ( $30 - 11,6 = 18,4$  მკფ/სმ<sup>2</sup>), სადაც 30 მკფ/სმ<sup>2</sup> ფონის ( $0,5 M NaClO_4$ )–ის დიფერენციალური ტევადობის მნიშვნელობაა. წყალხსნარებიდან მელითის მჟავას აღსორბციისას ტევადობის მაქსიმალური შემცირება ( $C^1 = 5,2$  მკფ/სმ<sup>2</sup>) ხდება  $E \approx -100 \div -400$  მვ უბანში, ხოლო ტევადობის დეპრესია მერყეობს 55 - 35 მკფ/სმ<sup>2</sup> ფარგლებში [5]. მელითის მჟავას ეთანოლის ხსნარებიდან აღსორბციისას ის იმყოფება ორმაგ ელექტრულ შრეში პოტენციალთა ვიწრო უბანში,  $E = -500$  მვ დროს ის პრაქტიკულად გამოდევნილია ზედაპირიდან, მაშინ როდესაც წყალხსნარებიდან მისი სრული დესორბცია -1000 მვ დროს ხდება [5]. ეთანოლისა და წყალხსნარებიდან მელითის მჟავას აღსორბციული უნარის განსხვავება გამოწვეული უნდა იყოს ელექტროდის ზედაპირისადმი ამ ხსნარების განსხვავებული ორიენტაციით. ორივე გამხსნელი [4]–ის თანახმად ხსნარში დიდი ზომის ანიონის სახით იმყოფება, თუმცა ხსნარში არსებობენ ასევე გარკვეული რაოდენობით არადისოცირებული მოლეკულები (მელითის მჟავა, ანუ ბენზოლჰექსაკარბონმჟავა ორ ფუძიანი მჟავა). სავარაუდოა, რომ აღსორბციის პროცესში ერთმანეთს ედება ხსნარის მოცულობიდან აღსორბატის ნეიტრალური მოლეკულების გამოძევება ზედაპირთან, ელექტროდის დადებით ზედაპირთან არომატული ბირთვის  $\pi$ -ელექტრონული და კარბოქსილის ჯგუფების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ეფექტი. ეთანოლის ხსნარებში მიღებული ტევადობის დეპრესიის უფრო მცირე მნიშვნელობა, ვიდრე წყალში აიხსნება აღსორბციის სიდიდეში იმ მდგენელის მიერ შეტანილ მეტ წილზე, რომელიც შეესაბამება კარბოქსილის ჯგუფებით სპირტხსნარების ორიენტაციას ზედაპირისაკენ. ამ დროს უნდა ხდებოდეს აღსორბციის მაჩვენებელში იმ წილის გაზრდა, რომელიც შეესაბამება არომატული ბირთვის მქონე მელითის მჟავას მოლეკულაში შემავალი მეორე რიგის ორიენტანტის ექვს კარბოქსილის ჯგუფში მყოფი ელექტროუარყოფითი ჟანგბადის ატომების ელექტროსტატიკურ მიზიდვას ელექტროდის დადებითი მუხტების მიერ, რომლის შედეგად ხდება აღსორბციული შრის სისქის შემცირება, რაც იწვევს ტევადობის გაზრდას (ეთანოლის ხსნარში  $-C^1 = 11,6$  მკფ/სმ<sup>2</sup>, წყალხსნარში  $-C^1 = 5,2$  მკფ/სმ<sup>2</sup>). ელექტროდებზე ორგანულ ნივთიერებების აღსორბციის ფრუმკინ–დამასკინის თეორიიდან გამომდინარე განტოლებებიდან [1] გათვლილი აღსორბციული პარამეტრები მოცემულია ცხრილში, სადაც მოტანილი კონსტანტების განზომილებებია : ტევადობის მინიმალური მნიშვნელობა  $-C^1$  –მკფ/სმ<sup>2</sup>; ელექტროდის ზედაპირის ნახევრად დაფარვის შესაბამისი კონცენტრაცია  $c$ – მოლი/ლ; აღსორბირებულ მოლეკულათა ურთიერთქმედების კონსტანტა, ატრაქციული მუდმივა  $a$  – უგანზომილებო; აღსორბციის შედეგად გამოყოფილი სტანდარტული ენერგია  $-\Delta G_A$ –კჯ/მოლი.

ჩხრილი – მელითის მჟავასათვის გათვლილი აღსორბციული პარამეტრები Hg/ეთანოლისა და Hg/წყალხსნარების გამყოფ საზღვარზე

გამხსნელი	$C^1$ ,	აღსორბატის კონცენტრაცია, $c_{\theta=0,5}$	ატრაქციული მუდმივა, $a_{\theta,y}$ -მრუდიდან	ატრაქციული მუდმივა, $a_{ნახ.2}$ -დან	აღსორბციის სტანდარტული ენერგია, $-\Delta G_A$
ეთანოლი	11,6	2,1. 10 <sup>-4</sup>	1,57	1,61	23,5
წყალი	5,2	4,4. 10 <sup>-3</sup>	1,60	1,70	18,8

ნახაზზე 2 მოტანილი მელითის მჟავას მოლეკულებისათვის ფრუმკინის ლოგარითული სახის იზოთერმის ( $\lg[\Theta/(1-\Theta)c]$ ),  $\Theta$ ) წრფივი დამოკიდებულებიდან, საიდანაც წრფის კვეთა ორდინატთა ღერძზე იძლევა  $\lg B - \lg 17,17$  მნიშვნელობას, გათვლილია წონასწორობის მუდმივას ( $B$ ) სიდიდე და აღსორბციის სტანდარტული ენერგია ( $\Delta G_A$ ). მელითის მჟავას აღსორბციის დროს გამოთავისუფლებული სტანდარტული ენერგიის მნიშვნელობა წყლის შემთხვევაში  $-\Delta G_A = 18,8$  კჯ/მოლი, ხოლო ეთანოლის შემთხვევაში  $-\Delta G_A = 23,5$  კჯ/მოლი და ცხრილში მოყვანილი სხვა აღსორბციული პარამეტრები მიუთითებენ წყალხსნარებთან შედარებით ეთანოლის ხსნარებიდან მელითის მჟავას მეტ აღსორბციულ უნარზე.



ნახ. 2. მელიტის მჟავასათვის  $\lg[\Theta/(1-\Theta)c]$  დამოკიდებულება ზედაპირის დაფარვის ხარისხზე  $\Theta$ -ზე  $E = -50$ მვ დროს

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков. Адсорбция органических веществ на электродах. М., Наука, 1968.
2. Джапаридзе Дж.И., Тедорадзе Г.А., Джапаридзе Ш.С. Емкость двойного электрического слоя на границе ртуть/этиленгликоль. Электрохимия, 1969, т.5, № 8, с. 951-955.
3. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Р.К. Электрохимическое поведение бензолполикарбонновых кислот на твердых электродах. Электрохимия, 42(9), 1-5 (2006).
4. Kvaratskhelia E., Kvaratskhelia R. The Electrolytic Dissociation of Mellitic acid. J. Solution Chem., 37, 1063-1070 (2008).
5. შვაფარბიძე, ნ.აბულაძე, ი.გურგენიძე. მელიტის მჟავას აღსორბცია ვერცხლისწყალზე წყალხსნარებიდან. Georgian Chemical Journal, 2009, ტ.9, № 2, გვ. 136-138.

#### ADSORPTION OF MELLITIC ACID AT THE MERCURY FROM ETHANOLIC SOLUTIONS

Irina Gurgeniidze, Shukri Japaridze

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

#### SUMMARY

The adsorption of mellitic (1,2,3,4,5,6-benzenehexacarboxylic) acid from ethanolic solution is studied by measuring the differential capacity of the stationary drop electrode. Analysis of the experimental data in terms of the Frumkin-Damaskin theory shows that the adsorption of mellitic acid conform well to the Frumkin isotherm with particle-particle interaction corresponding to attraction. It was indicated that at the anodic polarization adsorption was caused by the strong  $\pi$ -electron interaction of the aromatic ring with the electrode surface.

#### АДСОРБЦИЯ МЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТИ ИЗ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

И.А.Гургенидзе, Ш.С.Джапаридзе

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе Тбилисского государственного университета им. Ивана Джавахишвили*

#### РЕЗЮМЕ

Адсорбция меллитовой (бензол-1,2,3,4,5,6-гексакарбонной) кислоты из этанольных растворов изучалась измерением дифференциальной емкости стационарного капельного ртутного электрода. Анализ экспериментальных данных, проведенный с использованием теории Фрумкина-Дамаскина, указывает на то, что адсорбция меллитовой кислоты описывается изотермой Фрумкина, соответствующей притягательному взаимодействию адсорбированных частиц. Показано, что при анодных поляризациях электрода адсорбция обусловлена  $\pi$ -электронным взаимодействием ароматических ядер молекул адсорбата с поверхностью электрода.

**КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ**

Ц.М.Гагნიдзе, Ж.М.Кебадзе, Дж.М.Анели\*, Л.Ш.Какурия, КТ.Угрелидзе

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. Ив.Джавахишвили  
\*Институт механики машин им.Р.Двали*

Интенсификация электрохимических процессов, протекающих в различных растворах, возможна за счёт использования электродов с развитой реакционной поверхностью.

Необходимость интенсификации электродных процессов обусловлено тем, что зачастую именно скорость процесса определяет возможность применения электрохимических методов, их эффективность и конкурентноспособность по сравнению с химическими.

Одним из наиболее реальных способов существенного ускорения процесса электролиза является использование в качестве электродов таких материалов, которые характеризуются высокоразвитой реакционной поверхностью, на которых действительная плотность тока понижена. К таким материалам относятся углеродистые материалы, характеризующиеся высокой пористостью, прочностью, электропроводностью и малым весом. Их применение в различных областях даёт значительный экономический эффект.

Широкое использование углеродистых материалов в современной промышленности требует изучения их поведения в различных агрессивных средах. В настоящей работе была исследована химическая стойкость углеродистых материалов в кислой (30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и щелочной (23% NaOH) средах и определено влияние коррозионной среды на свойства этих материалов и характер контроля коррозионного процесса.

Объектом наших исследований были пиролизные полимерные композиты (ППК) в виде монолитных материалов и углеродные волокнистые материалы (УВМ) марки ВМН-4 в виде жгута.

Образцы из ППК были получены сотрудниками механико-машиностроительного института им. Р.Двали методом высокотемпературной (600-1300<sup>0</sup>С) обработки (пиролизом) композитов на основе смесей фенолформальдегидной и эпоксидной смол, а также полиметилсесквиоксана и стекловолокна в вакууме или инертной среде. Были получены монолитные материалы, обладающие проводниковыми свойствами с удельным сопротивлением 10<sup>-3</sup>- 10<sup>6</sup>Ом·см. В зависимости от режима получения пиролизных композитов возможна регулировка в материале размеров пор, плотности, истинной поверхности и механической прочности. Ввиду того, что поры в пиролизных материалах взаимосвязаны, облегчена диффузия жидкостей и газов в них, что является важным фактором для их использования в качестве электродных материалов в электрохимических процессах[1].

Широкое применение находят в технической электрохимии в качестве электродов также и углеродные волокнистые материалы. Их использование связано с наличием в них таких свойств, как развитая реакционная поверхность, термостойкость, хорошая электропроводность и малый вес. В экспериментах нами был использован УВМ марки ВМН-4, состоящий из тонких нитей с диаметром 5-10 мкм, с пористостью ε - 90%, удельной поверхностью 0,2-0,3 м<sup>2</sup>/г и удельной электропроводностью 0,09 ом<sup>-1</sup>· см<sup>-1</sup> [2-4].

Коррозионные испытания образцов из ППК и УВМ проводили в специальных ячейках, снабжённых водяными рубашками. Температуру раствора регулировали водяным термостатом. Перед испытанием образцы хорошо промывали горячей дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 60<sup>0</sup>С. Измеряли размеры образцов и определяли их массы, взвешивая их на аналитических весах до и после коррозионных испытаний с точностью 0,0001г. Образцы подвешивали с помощью стеклянного крючка и полностью погружали в исследуемый раствор в течении 2-х, 4-х и 6-и часов. Исследование влияния температуры на кислотную и щелочную коррозии образцов осуществляли при температурах: 25, 35, 45 и 55<sup>0</sup>С. По окончании испытаний образцы хорошо промывали в проточной воде и сушили в сушильном шкафу. Параллельно измеряли стационарный потенциал образцов до и после коррозионных испытаний на электронном потенциометре с использованием хлор-серебряного электрода сравнения. Результаты пересчитывали на потенциал относительно нормального водородного электрода. Электросопротивление образцов до и после испытаний измеряли мостом переменного тока ВМ-509.

На основании результатов коррозионных испытаний был рассчитан показатель изменения массы образцов, изменение удельной электропроводности и стационарного потенциала. Результаты испытаний приведены в табл.1-4.

Как видно из табл.1-2, при испытании образцов из ППК в агрессивных средах с увеличением температуры и времени происходит уменьшение их масс (табл.1-2), что, очевидно, связано с окислением поверхности с выделением CO<sub>2</sub> и частичным разрушением материала с выносом частичек ППК в объём раствора. Более сильное влияние на показатели коррозии для образцов из ППК в кислой среде оказывает температура, с повышением которой от 35 до 55<sup>0</sup>C показатель изменения массы повышается почти в 2 раза. Этот материал более стоек в щелочной среде. Рассчитанный показатель изменения массы (K<sub>м</sub>) для этого материала в щелочной среде значительно меньше, чем в кислой, и при температуре 55<sup>0</sup>C этот показатель почти в 1.5 раза меньше по сравнению с кислой средой. Таким образом, наблюдается относительное повышение скорости коррозии при переходе от щелочных к кислым растворам для образцов из ППК. Однако, нужно отметить, что уменьшение массы материала в кислой среде после 6-ти часового коррозионного испытания составляет всего лишь 0,8 вес.%, а в щелочной среде – 0,53 вес%. С повышением температуры до 55<sup>0</sup>C при 2-х часовых испытаниях эти изменения составляют в кислой среде -0,89 вес.% и в щелочной -0,6 вес.%.

**Табл.1.** Результаты коррозионных испытаний образцов из ППК в кислой среде (30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 $\varphi_{ст} = 0.254 \text{ В}; \epsilon = 70-80 \text{ \%}; \rho_0 = 0.197 \text{ Ом}\cdot\text{см}; d = 2.077 \text{ г/см}^3$

№	$\tau$ , час	$t$ , °C	$-\Delta m, \text{г}$	$K \cdot 10^3$ г/м <sup>2</sup> ·час	R, Ом	$\rho$ , Ом·см	$\chi$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\varphi_{ст}, \text{В}$
влияние времени								
1	2	25	0.0068	0,143	0.372	0,201	4,975	0.271
2	4	25	0.0552	1.1	0.578	0.305	3,28	0.297
3	6	25	0.157	3,8	0.721	0.389	2,57	0.362
влияние температуры								
1	2	35	0.095	2.14	0.525	0.308	3,247	0.269
2	2	45	0.127	2.87	0.615	0.313	3,195	0.315
3	2	55	0.175	4.08	0.0.71	0.369	2,71	0.395

**Табл. 2.** Результаты коррозионных испытаний образцов из ППК в щелочной среде (20% NaOH)  
 $\epsilon = 70-80, \text{\%}; \rho_0 = 0.151 \text{ Ом}\cdot\text{см}; \varphi_{ст} = 0.021 \text{ В}; d = 2.077 \text{ г/см}^3$

№	$\tau$ , ч	$t$ , °C	$-\Delta m, \text{г}$	$K \cdot 10^3$ г/м <sup>2</sup> ·час	R, Ом	$\rho$ , Ом·см	$\chi$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\varphi_{ст}, \text{В}$
влияние времени								
1	2	25	0.021	0.42	0.346	0.162	5.692	0.032
2	4	25	0.066	1,49	0.364	0.176	5.669	0.061
3	6	25	0.079	1.56	0.361	0.177	5.65	0.099
влияние температуры								
1	2	35	0.036	0.71	0.308	0.167	5.98	0.052
2	2	45	0.069	1.3	0.432	0.186	5.376	0.117
3	2	55	0.11	2.4	0.486	0.23	4.348	0.133

**Табл. 3.** Результаты коррозионных испытаний образцов из УВМ в кислой среде (30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 $\varphi_{ст} = -0, 183 \text{ В}; \epsilon = 92-98 \text{ \%}; \rho = 71 \text{ Ом}\cdot\text{см}; d = 1,7 \text{ г/см}^3$

№	$\tau$ , час	$t$ , °C	$\Delta m, \text{г}$	$K^+ \cdot 10^6$ г/см <sup>2</sup> ·час	R, Ом	P, Ом·см	$\chi$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$-\varphi_{ст}, \text{В}$
влияние времени								
1	2	25	0.00039	1,1	8,22	62,5	0,016	0.103
2	4	25	0.00061	1,73	6.23	47.348	0.021	0.094
3	6	25	0.00096	2,71	4.96	37.696	0.027	0.082
влияние температуры								
1	2	35	0.00072	2,05	7.63	52.44	0.0191	0.112
2	2	45	0.00088	2,5	6.85	52.06	0.0192	0.084
3	2	55	0.00103	2,9	6.7	51.02	0.0196	0.077

Если коррозия образцов из ППК в кислой среде сопровождается уменьшением их масс, то коррозия образцов из УВМ сопровождается увеличением масс как со временем, так и с увеличением температуры

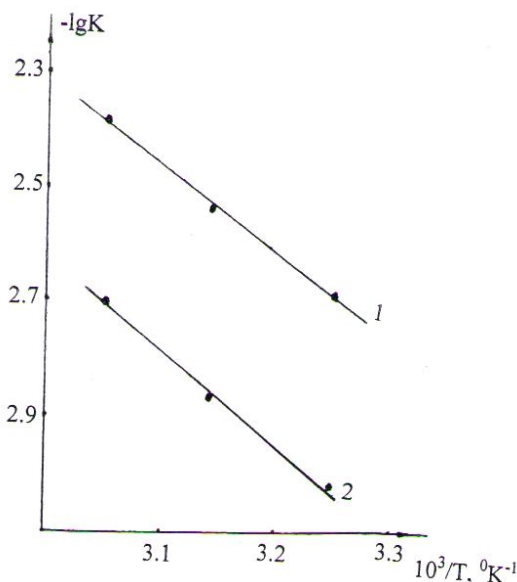


(табл.3). Увеличение массы образцов, очевидно связано с увеличением глубины окисления поверхности. В щелочной же среде (табл.4), на первой стадии, за счёт окисления поверхности образцов наблюдается повышение их масс, величина которых постепенно уменьшается. Можно предположить, что окисленный поверхностный слой образцов из УВМ со временем и с повышением температуры постепенно уменьшается в результате растворения этих слоёв с образованием растворимых фульвокислот [5]. Как показали исследования, образцы из УВМ механически более устойчивы в агрессивных средах (как в кислой, так и в щелочной) по сравнению с образцами из ППК.

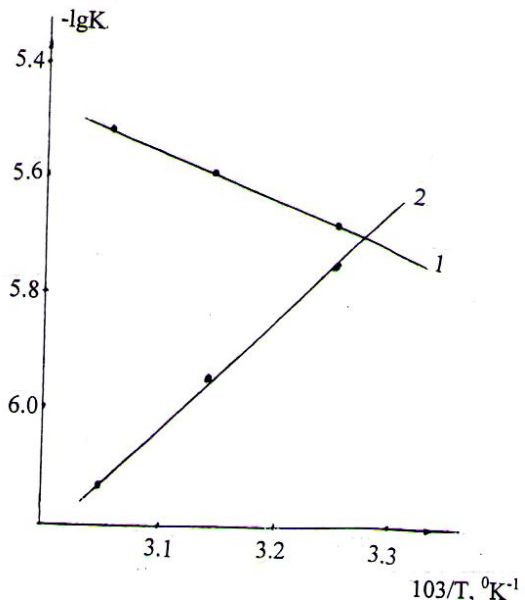
Построенные зависимости логарифма скорости коррозии от величины обратной абсолютной температуры для испытанных образцов, как из ППК, так и УВМ, представляют собой прямые линии (рис.1,2). Расчитанная из температурной зависимости констант скоростей химической коррозии, энергия активации для образцов из УВМ в кислой среде (в 30% $H_2SO_4$ ) составляет 3,4 ккал, в щелочной (20% NaOH) – 8,1 ккал. Для образцов же из ППК энергия активации процесса химической коррозии в кислой среде составляет 6,9 ккал и в щелочной – 8.0 ккал. Из полученных данных энергии активации можно заключить, что определяющий скорости коррозионного процесса для образцов из УВМ в кислой среде является диффузионный фактор, а в щелочной – кинетический. Для ППК определяющий скорости коррозионного процесса как в кислой, так и в щелочной средах является кинетический фактор.

**Табл. 4.** Результаты коррозионных испытаний образцов из УВМ в щелочной среде (20% NaOH)  
 $\varphi_{ст} = -0,017В$ ;  $\epsilon = 92-98 \%$ ;  $\rho = 71 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $d = 1.7 \text{ г/см}^3$

№	$\tau$ , час	$t$ , °C	$\Delta m$ ,г	$K^+ \cdot 10^6$ г/см <sup>2</sup> ·час	$R$ ,Ом	$\rho$ , Ом·см	$\chi_s$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$-\varphi_{ст}$ ,В
влияние времени								
1	2	25	0.0009	2,56	11.96	90.136	0.011	0.013
2	4	25	0.00077	2,19	9.08	69.1	0.0145	0.039
3	6	25	0.00047	1,34	8.67	65.89	0.0158	0.068
влияние температуры								
1	2	35	0.00058	1,66	10.63	80.788	0.0124	0.051
2	2	45	0.0004	1,15	9.97	75.772	0.0133	0.071
3	2	55	0.00026	0,74	8.82	67.032	0.0149	0.087



**Рис. 1.** Зависимость логарифма скорости коррозии от обратной величины абсолютной температуры для образцов из ППК в растворах: 1- 30%  $H_2SO_4$ ; 2- 20% NaOH



**Рис. 2.** Зависимость логарифма скорости коррозии от обратной величины абсолютной температуры для образцов из УВМ в растворах: 1- 30%  $H_2SO_4$ ; 2- 20% NaOH

После испытаний было определено влияние коррозионной среды на электрохимические свойства этих материалов. Важным показателем для образцов из УВМ и ППК в процессе коррозионных испытаний является изменение их удельной электропроводности и стационарного потенциала, что связано с изменением состояния их поверхностей.

Исследования показали, что с увеличением как температуры, так и времени коррозионных испытаний, электропроводность и стационарный потенциал испытанных образцов из ППК меняются

незначительно в щелочной среде, в то время как в кислой среде наблюдается значительное уменьшение электропроводности и смещение стационарного потенциала в более положительную сторону (табл.1-2). Образцы из ППК как в щелочной, так и в кислой средах характеризуются положительным стационарным потенциалом, которые в процессе испытаний смещаются в более положительную сторону: в кислой среде на 0.017-0.141V, в щелочной – на 0.011-0.112 V.

Для образцов из УВМ в процессе испытаний в кислой среде с увеличением температуры и времени наблюдается незначительное изменение удельной электропроводности. Стационарный потенциал при этом смещается в более положительную сторону на 0,07-0,1 V (табл.3). Более существенны изменения электропроводности и стационарного потенциала в щелочной среде. На первой стадии испытаний образцов в щелочной среде наблюдается уменьшение их удельной электропроводности и смещение стационарного потенциала в более положительную сторону по сравнению с первоначальной величиной. В дальнейшем электропроводность образцов увеличивается, а стационарный потенциал смещается в более отрицательную сторону. Последнее связано с десорбцией хемосорбированного кислорода, восстановлением поверхностных оксидов[6,7].

Таким образом, коррозионные испытания образцов из ППК и УВМ показали, что несмотря на то, что образцы из ППК обладают более высокой электропроводностью, чем образцы из УВМ (что очень важно при их использовании в электрохимических процессах), они механически менее устойчивы (табл.1-2) в агрессивных средах и их удельная электропроводность в процессе испытаний уменьшается (хотя незначительно). Образцы же из УВМ более стойкие в агрессивных средах и их электропроводность повышается в процессе испытаний вследствие изменения морфологии составляющих УВМ волокон.

Проведённые исследования показали, что изученные углеродистые материалы довольно устойчивы в агрессивных средах. Обладая хорошей электропроводностью и развитой реакционной поверхностью, они могут быть рекомендованы для их практического использования в электрохимических процессах в качестве электродных материалов (ППК в качестве катодного материала и УВМ в качестве как катодного, так и анодного материала).

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. არჩილ შარაბიძე, ჯიმშერ ანელი. დენგამტარი მასალების მიღება პოლიმერული კომპოზიტების პიროლიზით. საქმეცნ.აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. 2006, ტ.32, №1-2, გვ. 202-206.
2. Левит А.С. Электропроводящие химические волокна. М.:Химия, 1986,с.348.
3. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. Из-во «Химия», М, 1976, с.275.
4. Интенсификация электрохимических процессов. Сборник научных трудов под редакцией А.П.Томилова. М.: «Наука», 1988, 352 с.
5. Ермоленко И.Н. и др. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Наука и техника, 1982, 272с.
6. Тарасевич М.Р. и др. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1990, т.31, с.127.
7. Ткач Ю.А. и др. Журнал физ. химии. 1961, т.35, с. 2727.

**ნახშირბადოვანი მასალების კოროზიული გამოცდა აგრესიულ გარემოში**

ცისანა გაგნიძე, ჟიული ქებაძე, ჯიმშერ ანელი\*, ლიანა კაკურია, კეთევან უგრელიძე  
*ი.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 რაგლადის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
 \*რაფიელ დვალის მანქანათა მექანიკის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა ნახშირბადოვანი მასალების კოროზიაზე აგრესიულ გარემოში და განსაზღვრულია კოროზიული პროცესის სინქარის მაკონტროლებელი ფაქტორი. გამოკვლეულია აგრესიული არის გავლენა აღნიშნული მასალების თვისებებზე და დადგენილია ამ მასალების ელექტროდებად გამოყენების შესაძლებლობა ელექტროქიმიური პროცესების ინტენსიფიკაციის მიზნით.

**CORROSION TESTING OF CARBON MATERIALS IN AGGRESSIVE MEDIA**

Tsisana Gagnidze, Zhiuli Keadze, Jimsher Aneli\*, Liana Kakuria, Ketevan Ugrelidze  
*I.Javakhishvili Tbilisi State University, R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
 \*R.Dvali Institute of Machine Mechanics*

**SUMMARY**

The influence of various factors on the corrosion rate of carbon materials in aggressive media and the nature of the rate control process has been investigated. The effect on the properties of these materials, the possibility of their use as electrodes for electrochemical processes intensification was studied.

## N-GLYCOSYLATION OF AMINOBENZOIC ACIDS BY SOME CARBOHYDRATES

Roza Kublashvili, Vakhtang Ugrekhelidze, Nino Karkashadze\*, Ketevan Ebralidze\*  
*Iv. Javakhishvili Tbilisi State University*

\**TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

The N-glycosylation of o-, m- and p-aminobenzoic acids by D-galactose and L-rhamnose is described. The composition of the synthesized products is established by microchemical analysis, and their IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are investigated. As a result of the N-glycosylation of isomeric aminobenzoic acids, an anomeric effect is observed: N-o-carboxyphenyl-D-galactosylamine and N-p-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine appear only as  $\beta$ -anomers, and the other N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines appear as a mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -anomers. The transformation of synthesized N-glycosides into melanoidins is also investigated.

## 1. INTRODUCTION

The Maillard process for reducing sugars and the amino compounds (amino acids, proteins, amines, amides) is initiated by a condensation reaction between the carbonyl group of the aldose and the free amino group of an amino compound to give an N-substituted aldosylamine (N-glycoside). The latter forms the Amadori rearrangement product. Subsequently, a range of reactions takes place, which ultimately lead to the formation of brown nitrogenous polymers and co-polymers, known as melanoidins[1,2].

The formation of N-glycoside is the first stage of the Maillard reaction, and it is possible to stop the process at this stage and isolate the corresponding N-glycoside quantitatively. Because of the instability of N-glycosides of protein amino acids, the rate of their further transformation is very high, and to stop the process beyond this stage is impossible. N-glycosides of aminobenzoic acids are more stable, and by selection of suitable conditions for the reaction, a specific method [3-7] can be used for their preparation. The purpose of our work is the synthesis of N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines by direct interaction of the isomeric aminobenzoic acids with D-galactose and L-rhamnose, as well as the investigation of the isomeric composition of synthesized N-glycosides, and their ability to form melanoidins.

## 2. MATERIALS AND METHODS

N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines were synthesized by reaction of the isomeric aminobenzoic acids with D-galactose or L-rhamnose. The following compounds have been synthesized in this way: N-o-carboxyphenyl-D-galactosylamine(1), N-m-carboxyphenyl-D-galactosylamine(2), N-p-carboxyphenyl-D-galactosylamine(3), N-o-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine(4), N-m-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine (5), and N-p-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine(6).

Optimal conditions for the realization of the reaction were selected. The synthesis was accomplished in 96% ethanol, under reflux, in the presence of small quantities of water and catalyst (glacial acetic acid). The synthesized N-glycosides were purified by means of recrystallization (ethanol, diethyl ether), and their purity was checked by TLC and paper chromatography. Identification of the N-glycosides was carried out by analysis; infrared spectra (in KBr, with a UR-20 spectrophotometer or a Specord 75 IR),  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectra (with a BrukerNM-250 MGH, standard  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ), and melting points. The results are shown in Table 1.

The anomeric composition of the synthesized N-glycosides was investigated by the method of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. These data are shown in the Tables 2 and 3.

We have studied the intensity of the formation of melanoidins from the synthesized N-glycosides at different pH (phosphate buffers, pH 5.0,7.0 and 9.2), and at a temperature of 100°C. The reaction was carried out within 2 hours, and the concentration of N-carboxyphenyl-D-glycosylamine was 0.1 mole/L. After the specified period, the reaction mixture was quickly cooled to room temperature. The rate of formation of the brown pigment was determined by the optical density of reaction product at 470 nm (Specord UV-Vis.). These results are shown in Figures 1 and 2.

## 3. SYNTHESIS OF N-CARBOXYPHENYLGLYCOSYLAMINES

A mixture of 0.01 mole aldose (D-galactose or L-rhamnose), 0.0107 mole of o-, m-, or p-aminobenzoic acid, 15 ml of 96% ethanol, 0.5 mL of water and 0.3 mL of glacial acetic acid was heated up in a bath of boiling water until all the

reactants were completely dissolved. The resulting solution was cooled to room temperature, then 50 mL of diethyl ether was added and after stirring the mixture was left overnight at room temperature. The precipitated crystals were ground with 96% ethanol. Diethyl ether was added to the resulting mixture, and after careful stirring the precipitate was filtered. The purity of synthesized N-carboxyphenylgalactosylamines and N-carboxyphenylrhamnosylamines was checked by TLC on Silufol UV-254 plates (Chemapol, Czech Republic). For the mobile phases the following have been applied: for aminobenzoic acid impurities, benzene-dioxane 4:1 (in this system  $R_f$  values for all N-glycosides were in the range of 0.06-0.10, and for the aminobenzoic acids > 0.4), and for carbohydrate impurities, methanol-benzene 25:15 (in this system  $R_f$  values for all N-glycosides were in the range of 0.08-0.11, and for the carbohydrates > 0.58).

**4. RESULTS AND DISCUSSION**

During the interaction of aminobenzoic acids with D-galactose or L-rhamnose (in 94% ethanol as solvent and glacial acetic acid as catalyst, at a temperature of 100 °C), in the first stage of reaction N-glycoside is formed. The complex process of melanoidin formation is initially revealed by a yellowing of the reaction mixture. Prior to the start of yellowing, the reaction mixture was quickly cooled and an excess of diethyl ether added so that the process of melanoidin formation stopped, and the N-glycoside precipitated at once.

The synthesized N-glycosides formed in this way are listed in Table 1.

The characteristic regions of the infrared absorption spectra of the synthesized N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines are the following:

3380-3325  $\text{cm}^{-1}$  (valence vibrations of O-H bond of carbohydrate); 2910-2860  $\text{cm}^{-1}$  (valence vibrations of C-H bonds of carbohydrate); 1700-1680  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations of aromatic carboxyl group); 1660-1600  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations of benzene ring); 1530-1520  $\text{cm}^{-1}$  (absorption of N-glycoside bond of N-glycosylamines); 1460-1430  $\text{cm}^{-1}$  (deformation vibrations of C-H and C-O-H); 1375-1370  $\text{cm}^{-1}$  (valence vibrations of C-N of secondary aromatic amine); 1290-1250  $\text{cm}^{-1}$  (deformation vibration of O-H and valence vibration of C-O of secondary alcohol); 1180-1170  $\text{cm}^{-1}$  (valence vibrations of C1-N bond of anomeric centre at C1);

1060-1000  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations of carbohydrate ring); 850-800 and 780-750  $\text{cm}^{-1}$  (absorption of cyclic pyranose forms of N-glycosylamines); 650-640  $\text{cm}^{-1}$  (deformation vibrations of C1-H bonds of anomeric centre at C1) [8].

For the N-glycosides of isomeric aminobenzoic acids the most informative parts of the spectra are the absorption bands 1530-1520  $\text{cm}^{-1}$  and 1180-1170  $\text{cm}^{-1}$  of the N-glycoside bond. The characteristic absorption line for N-alkylglycosylamines is at 1550  $\text{cm}^{-1}$  [9], and in the case of N-carboxyphenyl-glycosylamines it is insignificantly shifted towards lower frequencies (1530-1520  $\text{cm}^{-1}$ ). It is suggested that the other characteristic frequency, which is always present in the IR spectrum, is that corresponding to the N-alkyl- and N-arylglycosylamines (1184 ± 10  $\text{cm}^{-1}$ ) which is not dependent on aglycon (the non-sugar part of an N-glycoside), and belongs to a sugar component [9].

**Table 1.** N-glycosides formed by the reaction of D-galactose and L-rhamnose with o-, m- and p-aminobenzoic acids

No.	N-carboxyphenyl-D-glycosylamine	Yield / (%)	M.p. / °C
1	N-o-carboxyphenyl-D-galactosylamine	~63	140-142
2	N-m-carboxyphenyl-D-galactosylamine	~57	138-139
3	N-p-carboxyphenyl-D-galactosylamine	~70	145-146
4	N-o-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine	~90	156-158
5	N-m-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine	~85	120-122
6	N-p-carboxyphenyl-L-rhamnosylamine	~90	160-161

Features of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the synthesized N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines are given in Tables 2 and 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy has opened up new possibilities for studying the rotational isomerism around the N-glycoside bonds, and the key parameter of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy— chemical shift—is the most important [10]. It is known that the composition of the isomeric equilibrium mixes of aldoses and their derivatives is defined by the ratio of free energy values of the structural

and conformational isomers. N-glycosides, with simple aliphatic and aromatic N-aglycons in a crystal form, have the pyranose conformation. In equilibrium water solutions the more stable form prevails, and the anomerization rate of N-glycoside at a given pH depends strongly on the nature of the N-aglycon, firstly on the basicity of the nitrogen atom of the N-glycoside bond [11], and secondly on the polarity of the solvent, which can have considerable effect on the ratio of anomers [12].

The <sup>13</sup>C NMR spectra of N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines can be divided into three basic ranges. The carbon atoms which are bound with primary and secondary hydroxyl groups resonate in the strongest magnetic field.

**Table 2.** Analysis of <sup>13</sup>C NMR spectra of synthesized N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxy-phenyl-L-rhamnosylamines. Chemical shifts (in ppm) of C atoms in the carbohydrate part.

Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	β	84.17	74.36	74.57	70.94	77.46	62.63
	α	81.36	69.49	70.39	70.58	72.16	62.93
2	β	85.34	70.12	72.20	69.28	75.49	60.38
	α						62.60
3	β	84.61	70.11	74.34	68.46	75.77	60.60
	α	80.28				75.47	
4	β	80.00	72.45	71.88	74.04	70.99	18.01
	α	81.70				71.23	
5	β	81.20	71.60	72.10	70.79	72.79	18.11
	α	83.45	72.55	72.10	74.11	71.20	18.11
6	β	81.20	71.60	72.10	70.79	72.79	18.11

**Table 3.** Analysis of <sup>13</sup>C NMR spectra of synthesized N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines. Chemical shifts (in ppm) of C atoms in the aminobenzoic acid part

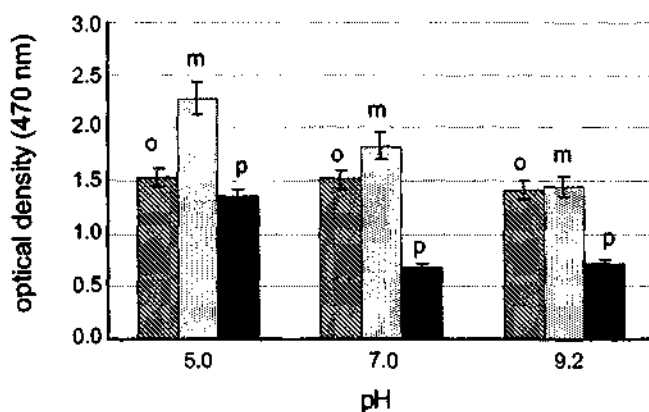
Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6	COOH	%
1	β	149.85	113.14	130.34	115.94	134.27	111.06	169.78	100
	α								
2	β	147.53	113.83	131.97	118.11	128.81	117.24	167.83	88.1
	α	128.89							11.9
3	β	151.53	112.33	130.97	118.56	130.9J	112.33	167.55	80
	α		112.58		118.82				20
4	β	148.89	113.61	131.48	115.76	134.14	111.23	169.41	91
	α				116.25	134.47		170.15	9
5	β	146.55	114.11	131.36	118.01	129.20	117.43	167.79	67
	α	147.02	113.94	131.36	118.43	129.20	117.43	167.79	33
6	β	146.55	114.11	131.36	118.01	129.20	117.43	167.45	100

The carbon atoms of sugar, which are bound with two electronegative groups (O-C-N), resonate in the weakest field. It is known that the chemical shift of a β-conformer of any monosaccharide (except rhamnose and mannose) is more than just a chemical shift of the α-conformer [10, 13,14]. Therefore, a signal located in a rather weak field is attributable to the β-anomer of galactose, and signals located in a rather strong field, to an α-anomer. In the case of N-rhamnosides, the signal corresponding to an β-anomer will be located in the stronger field. For the third range of the spectrum, it is necessary to examine the signal of the fifth carbon atom (C5) in order to determine the pyranose configuration of the carbohydrate part (Table 2).

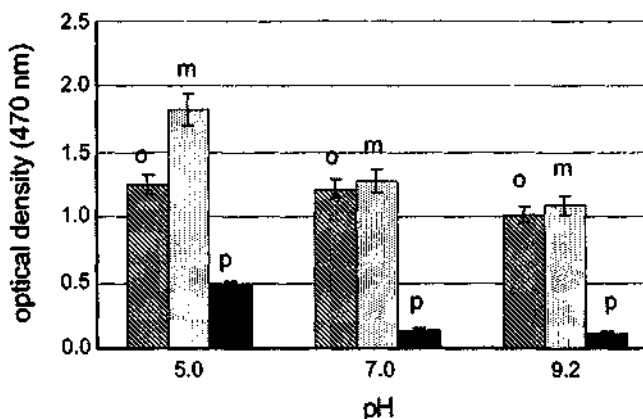
Aromatic fragments of o-, m- and p-aminobenzoic acids of N-glycosides are located in the range 110-152 ppm. The introduction of an amino group into an aromatic ring renders the strongest influence on the chemical shift of the carbon atom directly bounded to it. In this case, the α effect of the field produces +18.2 ppm (because of the -F effect of an amino group), i.e. it disappears because of the shielding effect of C1. The β effect of an amino group

is negative and is equal to -13.4 ppm. The presence of a shift of C2 in the strong field indicates that the  $\gamma$  effect is insignificant (+0.8), and at last, as a result of the conjugation (the +C effect), a rather strong  $\delta$  effect (-10.0 ppm) is observed (which corresponds to shift of the signal in a strong field). Opposite (the -C effect) effects are induced by other substituents of the aromatic ring—the carboxylic group. Its  $\alpha$  effect is 2.1 ppm, its  $\beta$  effect is 1.6 ppm, its  $\gamma$  effect is -0.1 ppm, and its  $\delta$  effect is +5.2 ppm [15]. The assignments of carbon atoms of the aromatic ring from these data are shown in Table 3. In the weakest field ranges are located the carbon atoms of the carboxylic group which is maximally unscreened and which have a chemical shift of 167-170 ppm (Table 3).

$^{13}\text{C}$  NMR spectra show that the synthesized N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines consist of alpha and beta pyranose anomers (compounds 2-5) or of beta pyranose anomers only (compounds 1, 6). The percentage composition of the synthesized anomeric mixes is shown in Table 3. After N-glycosylation, the anomeric composition of sugar considerably changes in comparison with a sugar fragment of the N-glycoside molecule. For example, equilibrium mixtures of D-galactose in solutions contain only pyranose anomers (36% of the a form, and 64% of the p form) [16]. However, with o-aminobenzoic acid it forms the N-galactoside consisting exclusively of the  $\beta$ -anomer, and with m-, and p-aminobenzoic acids it forms N-galactosides, which contain 81 % and 80% of the  $\beta$ -anomer, respectively (Table 3). If the N-glycosylation reaction is not stopped, then the N-glycoside formed is gradually transformed into a melanoidin. Similarly, the synthesized N-glycosides produced under the reaction conditions described are similarly transformed into melanoidins. Figures 1 and 2 show the intensity of formation of the melanoidins from N-carboxyphenyl-D-galactosylamines and N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines.



**Figure 1.** Transformation of N-o-, N-m- and N-p-carboxyphenyl-D-galactosylamines into melanoidins in acid, neutral and basic media (phosphate buffer, 0.1M solution of N-carboxyphenyl-D-galactosylamine, 100 °C, reaction time 2 h,  $X=470$  nm).



**Figure 2.** Transformation of N-o-, N-m- and N-p-carboxyphenyl-D-rhamnosylamines into melanoidins in acid, neutral and basic media (phosphate buffer, 0.1M solution of N-carboxyphenyl-D-rhamnosylamine, 100 °C, reaction time 2 h,  $X=470$  nm).

In the process of N-glycosylation, the most significant influence is the basic nature of the reacting amine, and those factors which define the stability of the sugar conformation. The more the basicity of the amine, the more actively it participates in the reaction of N-glycosylation and the subsequent transformation of the N-glycoside formed into melanoidin. The  $pK_a$  for o-, m- and p-aminobenzoic acids has respectively the following values: 2.11, 3.12 and

2.41. Among these isomers, the m-aminobenzoic acid is the strongest base because of the absence of the negative mesomeric effect of the carboxylic group. Therefore, N-galactoside or N-rhamnoside are formed with the lowest yield (Table 1). But N-m-carboxyphenyl-D-galactosyl-amine and N-m-carboxyphenyl-D-rhamnosylamine are more intensively transformed into melanoidins than the other isomers (Figures 1 and 2). By the interaction of D-galactose or L-rhamnose with p- and o-aminobenzoic acids, the carboxylic group, because of its negative inductive and negative mesomeric effects, reduces the density of the electron cloud of the nitrogen atom, and thus reduces its basic nature. In this case, the N-glycosides are formed with higher yield (Table 1) because of their high stability, but these N-glycosides, in comparison with their m-isomers, are transformed into melanoidins less intensively (Figures 1 and 2).

The intensity of formation of N-glycoside depends on the structure of the carbohydrate molecule. So, D-galactose forms a melanoidin more actively (Figure 1), and consequently, the yields of its N-glycosides are lower (Table 1) than those of L-rhamnose, which forms a melanoidin less actively (Figure 2).

In conclusion, it is interesting to note that in contrast to protein amino acids, which form melanoidins considerably more intensively in alkaline media, the isomeric aminobenzoic acids express such an ability more strongly in acidic media.

### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛІТЕРАТУРА

1. Namiki, M. Chemistry of Maillard reactions: recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. *Adv. Food Res.* 32 (1988) 115-184.
2. Yaylayan, V. A. & Huyghues-Despointes, A. Chemistry of Amadori rearrangement products: analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties. *Crit. Rev. FoodSci. Nutr.* 34 (1994) 321-369.
3. Stepanenko, B.N., Volkova, E.S. & Tchentsova, M.G. Synthesis of some N-carboxyphenyl- and N-chlorophenylglyco-sylamines. *Doklady AN SSSR* 177 (1967) 607-610 (in Russian).
4. Afanasjev, V.A. & Kharmats, V.A. About the mechanism of acid catalysis of the reaction of N-aryl glycoside formation. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 43 (1969) 500-502 (in Russian).
5. Kublashvili, R. & Ugrehelidze, D. On the participation of carboxyphenyl-glycosylamines in the melanoidin reaction. *Bull. Acad. Sci. Georgian SSR* 93 (1979) 457-459 (in Russian).
6. Kublashvili, R. N-glucosides of aminobenzoic acids and aminophenols. *Chemistry of Natural Compounds* 6 (2003) 484-486 (in Russian).
7. Kublashvili, R. & Labartkava, M. N-glycosylation of isomeric aminobenzoic acids by glucose and mannose. *Bull. Georgian Acad. Sci.* 168 (2003) 269-271.
8. Bellamy, L.J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. London: Chapman & Hall (1975).
9. Tsherbukhin, V.D., Greshnikh, R.D. & Stepanenko, B.N. The study of some N-alkylglycosylamines by a method of UR spectroscopy. *Doklady ANSSSR* 170 (1966) 362-365 (in Russian).
10. Shashkov, A.C. & Chijov, O.C. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in chemistry of carbohydrates and related compounds. *Bioorganicheskaja Chimia* 2 (1976) 438-496 (in Russian).
11. Botshkov, A.F., Afanasjev, V.A. & Zaikov, G.E. *Formation and Cleavage of Glycoside Bonds*, pp.153—178. Moscow: Nauka (1978) (in Russian).
12. Kozar, T. & Tvaroska, I. Theoretical studies on the conformation of saccharides. XIV. Structure and conformational properties of the glycosylamines. *Biopolymers* 29 (1990) 1531-1539.
13. Bock, K. & Pedersen, C. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of monosaccharides. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41 (1983) 27-66.
14. Breitmeier, E. & Voelter, C. <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, pp. 183-263. Weinheim: Verlag Chemie (1978).
15. Pretsch, E., Siebl, I., Siivon, W. & Clerc, T. *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*. pp. 125-130. Berlin: Springer Verlag (1986).
16. Stoddart, J.F. *Stereochemistry of Carbohydrates*. New York: Wiley-Interscience (1971).

## ამინოენზოს მჟავების N-გლიკოზილირება ზოგიერთი ნახშირწყლებით

როზა კუბლაშვილი, ვახტანგ უგრეხელიძე, ნინო ქარქაშაძე\*, ქეთევან ებრალიძე\*  
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*თსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

განხილულია o-, m- და p-ამინოენზოს მჟავას N-გლიკოზილირება D-გალაქტოზით და L-რამნოზით. სითეზირებული პროდუქტების შედგენილობა დადგენილია მიკროქიმიური ანალიზებით. ამასთან შესწავლილია მათი ინფრაწითელი და  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრები. იზომერული ამინოენზოს მჟავების N-გლიკოზილირების შედეგად შექმნიულ იქნა ანომერული ეფექტი: N-o-კარბოქსიფენილ-D-გალაქტოზილამინები და N-p-კარბოქსიფენილ-L-რამნოზილამინები მიღებულ იქნა მხოლოდ ბეტა-ანომერების სახით, ხოლო დანარჩენი N-კარბოქსიფენილ-D-გალაქტოზილამინები და N-კარბოქსიფენილ-L-რამნოზილამინები  $\alpha$ - და  $\beta$ -ანომერების ნარევის სახით. შესწავლილია აგრეთვე სინთეზირებული N-გლიკოზიდების ტრანსფორმაცია მელანოიდინებში.

## N-ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ НЕКОТОРЫМИ УГЛЕВОДАМИ

Р.И.Кублашвили, В.Д.Угрехелидзе, Н.Г.Каркашадзе\*, К.Г.Эбралидзе\*  
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили  
\*ТГУ Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

### РЕЗЮМЕ

Рассмотрено N-гликозилирование o-, m- и p-аминобензойной кислоты D-галактозой и L-рамнозой. Составы синтезированных продуктов установлены микрохимическими анализами. Так же были изучены их ИК и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры. В результате N-гликозилирования изомерных аминобензойных кислот был замечен аномерный эффект: N-o-карбоксифенил-D-галактозиламины и N-p-карбоксифенил-L-рамнозиламины были получены только в виде  $\beta$ -аномеров, а остальные N-карбоксифенил-D-галактозиламины и N-карбоксифенил-L-рамнозиламины были получены в виде смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров. Также было исследовано трансформация синтезированных N-гликозидов в меланоидины.



## ფურფუროლის მიღება D-ქსილოზის დეჰიდრატაციით H-კლინოკტილოლიტის თანაობისას

ნელი ყალაბეგაშვილი, დალი იოსელიანი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ლია სამხარაძე, თამარ ქორქია, ომარ მხეიძე

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ფურფუროლის მიღების მიზნით D-ქსილოზის დეჰიდრატაცია ჩატარებული იქნა წყალბადური ფორმის კლინოკტილოლიტზე  $110 \pm 180^\circ\text{C}$  ტემპერატურის ფარგლებში როგორც ატმოსფერული ( $110^\circ\text{C}$ ), ისე შედარებით მაღალი წნევის პირობებში ( $\leq 8$  ბარი) პირობებში 1 გ კატალიზატორის თანაობისას. ცდის ხანგრძლივობა შეადგენდა 4 სთ. შესწავლილი იქნა წყლისა და ტოლუოლის თანაფარდობის და ტემპერატურის გავლენა რეაქციაზე. დადგენილია, რომ  $170^\circ\text{C}$  ტემპერატურის, 4,5 ბარი წნევის, 170 : 10 ტოლუოლისა და წყლის თანაფარდობის პირობებში ფურფუროლის გამოსავალმა შეადგინა 35,6%. რეაქციის შედეგების ანალიზი ჩატარებული იქნა ინფრაწითელ სპექტრომეტრზე Varian 660FT-IR.

ორგანული წიაღისეული მარაგის შემცირების გამო დიდი ხანია მთელ მსოფლიოში სერიოზული ყურადღება ექცევა მცენარეული ნედლეულის – ბიომასის ქიმიური და ბიოტექნოლოგიური გადაამუშავების საკითხებს. პოლისაქარიდები, რომლითაც მდიდარია დედამიწაზე არსებული მცენარეული საფარი, განახლებადი ბიომასის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია. ფოტოსინთეზით ყოველწლიურად დაახლოებით 200 მილიარდ ტონა სხვადასხვა აღნაგობის ნახშირწყლები წარმოიქმნება [1].

პოლისაქარიდები ადვილად ჰიდროლიზდებიან მონოსაქარიდების წარმოქმნით, ხოლო ეს უკანასკნელნი კი გარკვეული ქიმიური პროცესების შედეგად გარდაიქმებიან ისეთ ნივთიერებებად, რომლებიც წარმატებით უწევენ კონკურენციას სამრეწველო ორგანულ სინთეზში გამოყენებულ ძირითად ნედლეულს – ნავთობქიმიის პროდუქტებს. ასეთ ნივთიერებებს მიეკუთვნება ფურფუროლი. იგი ორგანული სინთეზის წარმოებაში გამოყენებული ერთ-ერთი მონომერია, რომელიც მიიღება არა ნავთობიდან, არამედ მცენარეული ნედლეულიდან. სოფლის მეურნეობის და მერქნის გადამამუშავებელი წარმოების ნარჩენებიდან (ფოთლოვანი მცენარეების მერქნის ნარჩენები, მარცვლეულის ჩალა, ნამჯა, ბამბის, მზესუმზირის და ბრინჯის ჩენჩო და სხვ). მსოფლიოში ყოველწლიურად 450 ათასი ტონა ფურფუროლი იწარმოება [2]. ვინაიდან ის მიიღება ბიოგანახლებადი ნედლეულიდან, ეს ფაქტი ფურფუროლის ბაზაზე წარმოებულ ნაერთებს მეტად მნიშვნელოვან როლს ანიჭებს ბიომასების რაციონალურად გადამამუშავებისა და ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესების თვალსაზრისით.

ფურფუროლი არის პროდუქტი, რომელსაც აქვს დიდი პერსპექტივა გამოყენებული იქნას სინთეზური ქიმიური ნაერთების, გამსხნელების, მონომერების, პოლიმერების, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების წარმოებაში და წარმატებით შეუძლია ჩაანაცვლოს ნავთობიდან მიღებული მრავალი ქიმიური პროდუქტი. მისგან მზადდება პოლიმერები და პოლიმერული კომპოზიციები, რომლებიც წარმატებით გამოიყენება მანქანათმშენებლობაში, ავიაციაში და სხვ. ფურფუროლი ასევე აჩქარებს კაუჩუკების ელკანიზაციის პროცესებს.

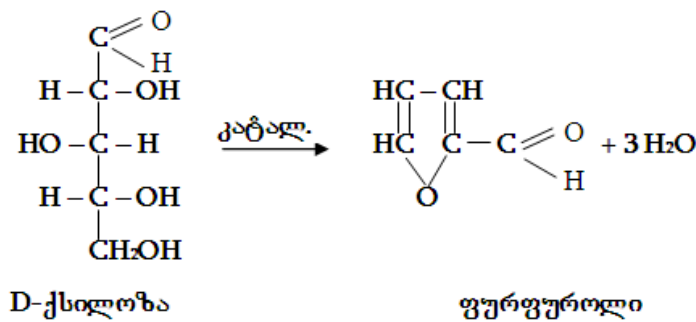
ნავთობპროდუქტების შეცვლა განახლებადი ბიომასებიდან მიღებული ნაერთებით ერთ-ერთ პრიორიტეტულ მიმართულებად ითვლება. ამჟამად სინთეზირებული ტექნიკური დანიშნულების ბიოპროდუქტების მასა წელიწადში 500 მილიონ ტონაზე მეტს შეადგენს, რაც მთელი მოპოვებული ნავთობის 14%-ია. ბოლო წლებში მხოლოდ ფურფუროლზე მოთხოვნილება მსოფლიოში ხუთჯერ გაიზარდა. ფურფუროლი მიიღება პოლისაქარიდების ჰიდროლიზის და შემდგომ მიღებული საქარიდების დეჰიდრატაციის შედეგად. მრეწველობაში ის მიიღება პენტოზების ფრაქციების მინერალური მჟავებით დამუშავებით (მარილმჟავა, გოგირდმჟავა, აზოტმჟავა, ფოსფორმჟავა) [3-9]. ყველაზე დიდი გამოსავალი (თეორიულის 90%) მიღებულია მარილმჟავას შემთხვევაში, მაგრამ მას არა აქვს პრაქტიკული გამოყენება, რადგან ის კოროზიულად მეტად აქტიურია. უმეტესად იყენებენ გოგირდმჟავას: 5-10%-იანი გოგირდმჟავის ხსნარით დასველებულ ნედლეულს ათავსებენ ჰიდროლიზატორში და ამუშავებენ გადახურებული წყლის ორთქლით. ფურფუროლის გამოსავალი თეორიულის 40-45%-ია. მინერალური მჟავების გამოყენებისას მაღალია კოროზიის საფრთხე და ამავე დროს გაძნელებულია ფურფუროლის გამოყოფა რეაქციის პროდუქტებიდან. გამოყენებული მჟავათა ხსნარების გასანივრალელებლად საჭიროა

დიდი რაოდენობით ქიმიური რეაგენტები და წყალი, რაც იწვევს დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების რაოდენობის გაზრდას და ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუარესებას [10].

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, აუცილებელი გახდა მინერალური მჟავების შეცვლა არაატოქსიკური, რეგენერირებადი მყარი მჟავებით. ბოლო წლებში ამ პრობლემის გადაჭრას მრავალი სამეცნიერო შრომა მიეძღვნა [10-17]. თუ შევადარებთ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ კატალიზურ პროცესებს, ჰეტეროგენული პროცესები უფრო მისაღებია სარეაქციო სისტემიდან მყარი კატალიზატორის გამოყოფის, მათი რეგენერაციის შესაძლებლობის, პროცესის მაღალი სელექტიურობის და ეკოლოგიურად სუფთა წარმოების გამართვის თვალსაზრისით [14]. მიღებული შედეგები საშუალებას იძლევა ჰემიცელულოზის კონვერსიის პროცესში, შაქრებისა (C<sub>5</sub>) და ფურფუროლის მისაღებად, გამოყენებული იქნეს ცეოლითები, თიხები და მეტალის ოქსიდები [9].

წინამდებარე ნაშრომის მიზანს შეადგენს საქართველოში არსებული ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება პენტოზების დეჰიდრატაციის პროცესში ფურფუროლის მისაღებად.

რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



კვლევის საწყის ეტაპზე შერჩეულ იქნა კლინოპტილოლიტის ფაზის შემცველი ტუფების ნიმუშები (ხეკორძულა). კლინოპტილოლიტის ფორების ზომები (5,2x3,6Å) D-ქსილოზის მოლეკულის დიამეტრზე (6,7Å) მცირეა, ამიტომ დიდი ზომის მოლეკულების ქიმიური გარდაქმნები კლინოპტილოლიტის გარე ზედაპირზე მიმდინარეობს. სხვა ცეოლითებთან შედარებით, კლინოპტილოლიტს გაცილებით დიდი ზედაპირი გააჩნია, ამიტომ შესაძლებელია პენტოზების დეჰიდრატაციის პროცესის კატალიზირება. უნდა აღინიშნოს, რომ მკვლევართა ერთი ნაწილი დიდი ზომის ფორების მქონე ცეოლიტების გამოყენებას მიზანშეწონილად თვლის, რადგან შესაძლებელია ფორებში ფურფუროლის მოლეკულის „ჩავარდნა“ და მისი გარდაქმნა არასასურველ ნივთიერებად [10].

კატალიზატორის აქტიურობა D-ქსილოზის დეჰიდრატაციის რეაქციაში ძირითადად განისაზღვრება მისი ზედაპირის მჟავიანობით. რეაქციის მიმდინარეობა დამოკიდებულია აგრეთვე გამხსნელ სისტემაზე. წყლის ან პოლარული გამხსნელის თანაობისას აღნიშნული მოლეკულებით შეიძლება დაიბლოკოს მჟავური ცენტრები. ამიტომ მჟავური კატალიზატორები ყველაზე დაბალ აქტიურობას ამჟღავნებენ წყალში. წყალთან ერთად ტოლუოლის, როგორც ფურფუროლის ექსტრაგენტის გამოყენება, კატალიზატორის აქტიურობას და პროცესის სელექტიურობას მნიშვნელოვნად ზრდის: წყლის და ტოლუოლის ოპტიმალურ თანაფარდობაა 1:15 ან 3:7 [7,10].

D-ქსილოზის დეჰიდრატაციის რეაქციებისათვის კატალიზატორი მომზადდა შემდეგნაირად: კლინოპტილოლიტის ფხვნილი (0,063-0,125მმ), გაირეცხა დეიონიზირებული წყლით (x5), შემდეგ ოთახის ტემპერატურაზე დამუშავდა ერთნორმალური HCl-ით (1სთ, x3) და გაირეცხა წყლით ქლორის იონების სრულ მოცილებამდე. ფხვნილი მოთავსდა თერმოსტატში 120°C-ზე (3 სთ). შემდეგ კატალიზატორი ხურდებოდა 400°C-ზე ჰაერის მუდმივი შებერვის პირობებში 4სთ განმავლობაში.

D-ქსილოზის დეჰიდრატაციის რეაქციები ტარდებოდა როგორც ატმოსფერულ, ისე შედარებით მაღალი წნევის პირობებში. ატმოსფერულ წნევაზე ექსპერიმენტები ჩატარდა სამყელა კოლბაში წყლის არეში 100°C ტემპერატურაზე მუდმივი მორევის პირობებში.

შედარებით მაღალი წნევის და ტემპერატურის პირობებში ცდები ავტოკლავეში ტარდებოდა. შესწავლილ იქნა წყალში ქსილოზის კონცენტრაციის, კატალიზატორის რაოდენობის, ტოლუოლისა და წყლის თანაფარდობის, ტემპერატურის და წნევის გავლენა ფურფუროლის გამოსავალზე. ცდის ხანგრძლივობა შეადგენდა 4 სთ-ს. ცდის დამთავრების შემდეგ ავტოკლავე ცივდებოდა ოთახის ტემპერატურამდე და ხდებოდა წყლის და ტოლუოლის ფაზის გაყოფა. ფურფუროლის შემცველობა

ტოლუოლში ისაზღვრებოდა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიისა და ინფრაწითელი სპექტრომეტრის (Varian 660 FT-IR spectrometer) საშუალებით. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** ფურფუროლის გამოსავლის დამოკიდებულება რეაქციის პირობებზე (კატალიზატორი – H-კლინოპტილოლიტი, ექსპერიმენტების ხანგრძლივობა – 4სთ)

№	წნევა, ბარი	ტემპ. °C	კატალ. მასა, გ	გამხსნელი, ტოლუოლი: წყალი, მლ/მლ	ქსილოზის შემცველობა ხსნარში % (მას)	ფურფუროლის გამოსავალი, % (მას)
1	ატმოსფერ.	110	0,2	-	10,0	3,2
2	ატმოსფერ.	110	1,0	170:10	10,0	8,0
3	2,0	140	1,0	150:10	7,0	15,1
4	2,0	140	1,0	170:10	10,0	18,7
5	4,5	170	1,0	150:10	7,0	27,3
6	4,5	170	1,0	170:10	7,0	31,0
7	4,5	170	1,0	170:10	10,0	35,6
8	5,0	180	1,0	170:10	10,0	30,2

D-ქსილოზის დეჰიდრატაციის რეაქციაზე წყლის და ორგანული გამხსნელის თანაფარდობის გავლენის შესწავლის მიზნით ცდები ტარდებოდა ტოლუოლის და წყლის თანაფარდობისას 150:10 და 170:10. როგორც მონაცემებიდან ჩანს, ფურფუროლის გამოსავალი შედარებით მაღალია, ტოლუოლის და წყლის თანაფარდობისას 170:10. ეს გამოწვეულია იმით, რომ წყლის არეში წარმოქმნილი ფურფუროლი მაშინვე ექსტრაჰირდება ტოლუოლით, რაც გამოირიცხავს მის პარალელურ გარდაქმნას შუალედურ პროდუქტებში, მათ შორის პოლიმერიზაციას.

ფურფუროლის გამოსავალზე ტემპერატურის გავლენის შესწავლის მიზნით ცდები ტარდებოდა 110-180°C-ზე. როგორც ცხრილიდან ჩანს, ტემპერატურის გაზრდით ფურფუროლის გამოსავალი იზრდება. ავტოკლავში მაქსიმალური გამოსავალი მიღებული იქნა 170°C-ზე. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე (180°C ზევით) ფურფუროლის გამოსავალი მცირდება, რადგან ამ პირობებში მონოსაქარიდები განიცდიან ღრმა კარბონიზაციას და რეპოლიმერიზაციას.

ამრიგად დადგენილია, რომ D-ქსილოზის დეჰიდრატაცია შესაძლებელია წყალბადური ფორმის ცეოლითზე-კლინოპტილოლიტზე გამხსნელთა სისტემის (ტოლუოლი:წყალი) თანაობისას ავტოკლავურ რეჟიმში.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. F.W. Lichtenthaler, Carbonyd, Res., 1998, 69,313.
2. Jochen Forstner, Gerd Unkelbach, Elvira Pinde, Rainer Schweppe// Chemie Ingenieur Technik, 2012, 84(4), 503-508.
3. B.P. Lavarack, G.I. Griffin and D. Rodman, Biomass Bioenergy. 2002, 23, 367.
4. T. Marzialesi, M.B.V. Olarte, G. Sievers, T.I.C. Hoskins, P.K. Agrawal and C.W. Jones, Ind. Eng. Chem, Res., 2008, 47, 7131.
5. A. Demirbas, Energy Source, Part A, 2006,28, 157.
6. W. Sangarunlert, P. Piumsombon and S. Ngamprasertsith, Korean J. Chem, Eng, 2007, 24, 936.
7. Ch. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang// Carbohydrate Research, 2012, 350, 77-80.
8. M. Vazquez, M. Oliva, S.I. Tellez-Luis and J.A. Ramirez// Bioresource Technol.2007, 98, 3053.
9. Dhepe P.L. and Sahu R. Green Chem.2010, 12(12), 2153-2156.
10. S.B. Kim S.S. You, Y.T, Kim, S.M. Lee, H. Lee, K. Park, E.D. Park// Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28. 3, 710-716.
11. I. Zhang, I.Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang// Biomass and Bioenergy. 2012, 39, 73-77.
12. I. Salaba, S. Lima, A.A. Valente, M.L. Granados// Carbohydrate Research, 2011, 346, Issue 17, 2785-2791.
13. Ana S. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, I. Rocha, A. Valente// Catalysis Letters, 2006, 108, Issue 3-4, 179-186.

14. H.L. Li, S.Y. Wang, W.I. Wang, J.L. Ren, F. Peng, R.C. Sun, L. Liang, *Bioresources*, 2013, 8(3), 3200-3211.
15. C. Moreau, R. Duran, D. Peyron, I. Duhamet, P. Rivalier// *Industrial Crops and Products*, 1998, 7, 2-3, 95-99.
16. M.M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M., Ribeiro, A.A. Valente// *Applied Catalysis A: General*: 2012, 417-418, 243-252.
17. I. Lessard, I-F. Morin, J-F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornest// *Ton. Catal.* 2010, 53, 1231-1234.

### **FURFUROL PRODUCTION BY DEHYDRATION OF D-XYLOSE IN THE PRESENCE OF H-CLINOPTILOLITE**

N.G.Kalabegashvili, D.K.Ioseliani, G.I.Balarjishvili, L.O.Samkharadze, T.V. Korkia, O.R.Mkheidze  
*P. Melikishvili Institute of physical and organic chemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

#### **SUMMARY**

D-xylose dehydration on hydrogen form of clinoptilolite has been carried out at 110-180°C for furfural production both at atmospheric (110°C) and at relatively high pressures ( $\leq 5$  Bar). Reaction time was 4 hours. Dependencies of furfural outcome from water-toluene ratio and temperature during reaction of D-xylose dehydration have been studied. It has been established that outcome of furfural under the following conditions: temperature 170°C, pressure 4,5 Bar, water-toluene ratio 170:10 and in the presence of 1 g of catalyst is equal to 35.6%. Analysis of research results have been conducted at Infrared Spectrometer Varian 660FT-IR.

### **ПОЛУЧЕНИЕ ФУРФУРОЛА ДЕГИДРАТАЦИЕЙ D-КСИЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ H-КЛИНОПТИЛОЛИТА**

Н.Г.Калабегашвили, Д.К.Иоселиани, Г.И.Баларджишвили, Л.О.Самхарадзе, Т.В.Коркиа,  
О.Р.Мхеидзе

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

#### **РЕЗЮМЕ**

С целью получения фурфурола была проведена дегидратация D-ксилозы на водородной форме клиноптилолита при 110-180°C как при атмосферном (при температуре 110°), так и сравнительно высоком ( $\leq 5$  бар) давлениях. Продолжительность реакции составляла 4 часа. Были изучены зависимости выхода фурфурола от соотношения вода : толуол и от температуры при реакции дегидратации D-ксилозы. Было установлено, что при температуре 170°C и давлении 4,5 бар, соотношении толуол: вода = 170:10, и в присутствии 1г катализатора, выход фурфурола составил 35,6%. Анализы результатов исследования проведены на инфракрасном спектрометре Varian 660FT-IR.

**სხვადასხვა პროტექტორის შერჩევა ზოგიერთი ორგანული საღებრის  
სტაბილიზაციისათვის ოზონის ზემოქმედებისგან დაცვის მიზნით**

რიმზეტ თუშურაშვილი, მერაბ ფანჩვიძე, ციური ბასილაძე, გივი ხიდუშელი, გენრიეტა შანიძე, მანანა  
მამარდაშვილი, ნინო კვიციანი

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

შესწავლილია სხვადასხვა პროტექტორის გავლენა ზოგიერთი ორგანული საღებრის - პირდაპირი წითელი - 2C-ს, ბრომპროვალლ წითელის, მეთილ ნარინჯის, პირდაპირი შავის და რეზორცინის სტაბილიზაციის პროცესზე მათი ოზონირებისას. დადგენილია, რომ გამოყენებული დანამატებიდან თიოშარლოვანა იწვევს შესწავლილი საღებრების ყველაზე ეფექტურ სტაბილიზაციას.

დღეისათვის მთელი სიმწვავეთ დგას ხელოვნების ნიმუშების (სურათები, ფრესკები და ა.შ.) შენახვის პრობლემა, რადგან გარეშე ფაქტორები - მზის სინათლე, ტემპერატურა, რადიაცია და სხვ. მათზე გავლენას ახდენს მათ ხარისხზე, კერძოდ, იწვევს ნიმუშების გაუფერულებას. ამდენად, საღებავების სტაბილიზაციის ახალი მეთოდების ძიება მეტად აქტუალური ამოცანაა.

წინა წლებში ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო ზოგიერთ ორგანულ საღებარზე ისეთი ფაქტორების ზემოქმედება, როგორცაა მაღალი ენერგიების გამოსხივება, ულტრაიისფერი სხივები. დადგენილია, რომ გარკვეული აქცეპტორების თანაობისას ადგილი აქვს საღებრების სრულ სტაბილიზაციას [1,2].

აღნიშნული ფაქტორების გარდა ხელოვნების ნიმუშებზე ძლიერ ზეგავლენას ახდენს ოზონი, რომელიც ინტენსიურად წარმოიქმნება როგორც რადიაციის, ასევე ულტრაიისფერი გამოსხივების შედეგად. წინასწარი მონაცემებით, ოზონი ყველაზე სწრაფად აუფერულებს საღებრებს. ამდენად, ოზონის გავლენის შესწავლა ხელოვნების ნიმუშებზე აგრეთვე აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

წინამდებარე სამუშაოში შესწავლილია ოზონის ზემოქმედება მთელ რიგ ორგანულ საღებრებზე როგორც ინდივიდუალურ მდგომარეობაში, ასევე სხვადასხვა დანამატის თანაობისას. ნიმუშების ოზონირება ხდებოდა ლაბორატორიაში დამზადებული ოზონატორით სხვადასხვა ექსპონირებით. პროტექტორებად გამოვიყენეთ თიოშარლოვანა, მეთიონინი, გლუტათიონი, ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტი.

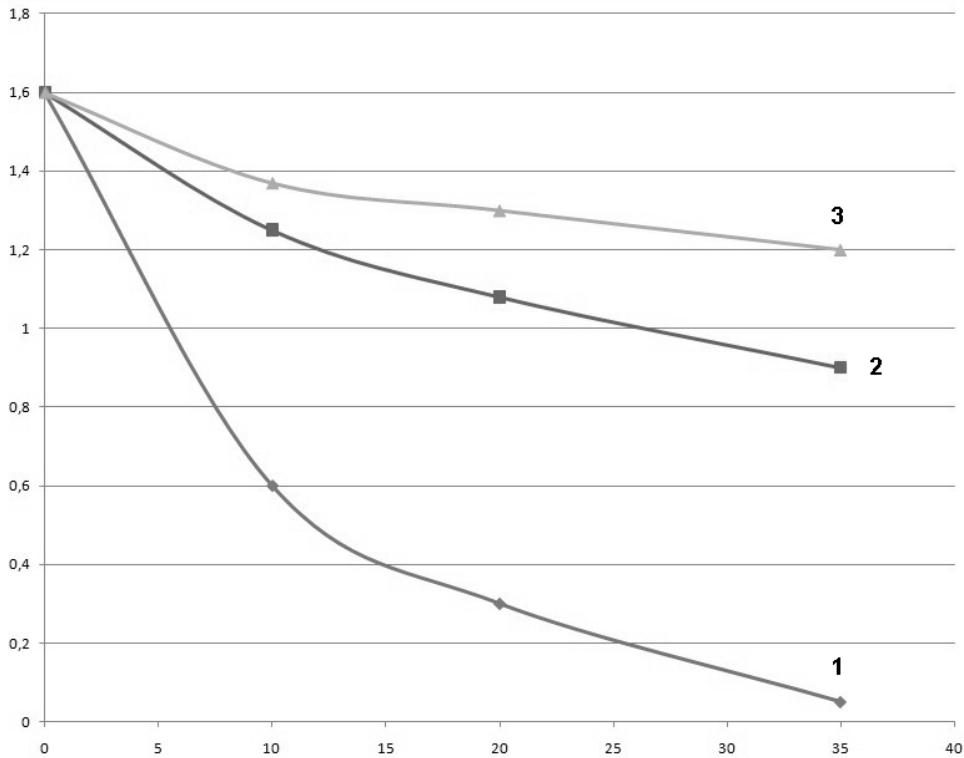
ნახაზზე 1 მოტანილია საღებრის - პირდაპირი წითელი - 2C-ს 0.01% (1.66.10<sup>-4</sup> მოლი/ლ) წყალხსნარის ოზონირების შედეგები. მონაცემები გვიჩვენებს, რომ დანამატის გარეშე ადგილი აქვს საღებრის სწრაფ გაუფერულებას. 35 წამით ოზონირების შემდეგ, ხსნარის გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 97%-ს (ნახ. 1.1). ხსნარში თიოშარლოვანას შეტანა (0.1 გ/ლ) იწვევს საღებრის გარკვეულ სტაბილიზაციას. ოზონირების იგივე დროის შემდეგ გაუფერულების ხარისხი 44%-ია (ნახ. 1.2), ხოლო 0.2 გ/ლ თიოშარლოვანას თანაობისას - 25% (ნახ. 1.3).

ნახაზზე 2 წარმოდგენილია იგივე საღებრის 0.005% (8.3.10<sup>-5</sup> მოლი/ლ) წყალხსნარზე ოზონის ზემოქმედების შედეგები. 20 წამით ოზონირება იწვევს ოპტიკური სიმკვრივის მკვეთრ შემცირებას 0.8 ან 0.03-დე (ნახ. 2.1), ხოლო გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 90%-ს. ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის შეტანა (0.6 გ/ლ) იწვევს ხსნარის შედარებით სტაბილიზაციას: გაუფერულების ხარისხი 50%-ია, ხოლო 2.5 გ/ლ შეტანისას - 35% (ნახ. 2.2, 2.3).

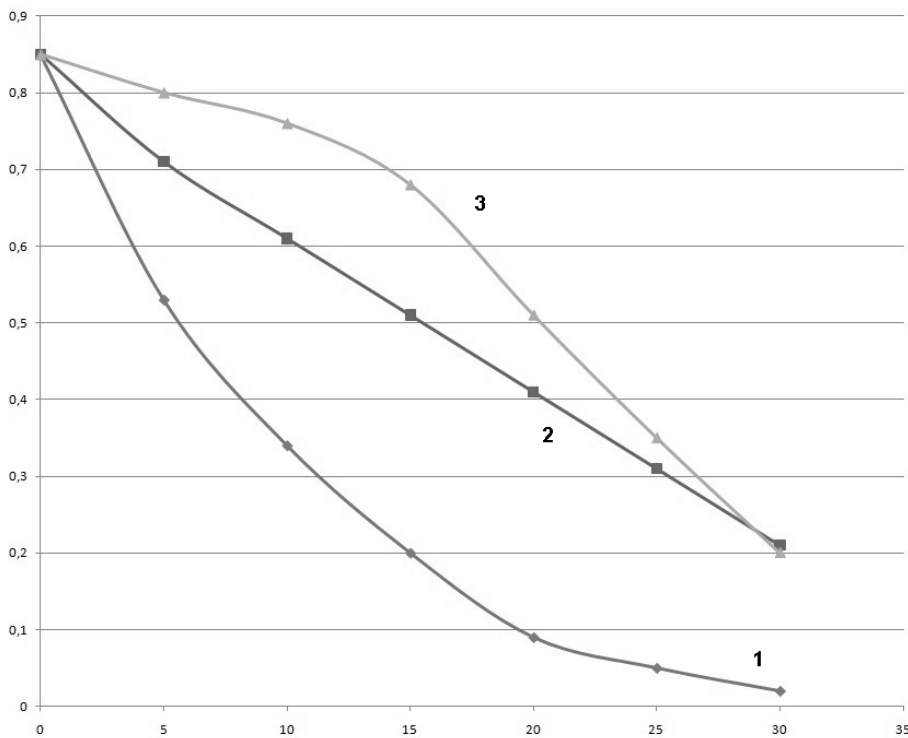
ნახაზზე 3 მოტანილია ბრომპროვალლ წითელის 8.10<sup>-6</sup> მოლი/ლ წყალხსნარის ოზონირების შედეგები. ახაზიდან ცხადია, რომ დანამატის გარეშე საღებარი განიცდის სწრაფ გაუფერულებას და უკვე 30 წამით ოზონის გატარების შემდეგ, გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 96%-ს (ნახ. 3.1). 0.5 გ/ლ თიოშარლოვანას შეტანით გაუფერულების ხარისხი მცირდება და 30 წამის შემდეგ შეადგენს 75%-ს (ნახ. 3.2)/ თიოშარლოვანას კონცენტრაციის შემდგომი ზრდით ეს სიდიდე მცირდება და 1.25 გ/ლ თიოშარლოვანას შემთხვევაში 40%-ია, ხოლო 2.5 გ/ლ თანაობისას ადგილი აქვს საღებრის სრულ სტაბილიზაციას (ნახ. 3.3, 3.4).

მეთილნარინჯის 0.0015% (2.5.10<sup>-6</sup> მოლი/ლ) წყალხსნარის ოზონირებამ გვიჩვენა, რომ დანამატის გარეშე საღებარი სწრაფად გარდაიქმნება და ოზონირების 20 წამის შემდეგ ადგილი აქვს მის სრულ გაუფერულებას (ნახ. 4.1). თიოშარლოვანას შეტანით (1.5 გ/ლ) 60 წამით ოზონირებისას საღებარი სუსტად უფერულდება (გარდაქმნის ხარისხი შეადგენს 10%). შემდგომი ოზონირებით გაუფერულების სიჩქარე იზრდება და 100 წამით ოზონირების შემდეგ გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 50%-ს (ნახ.

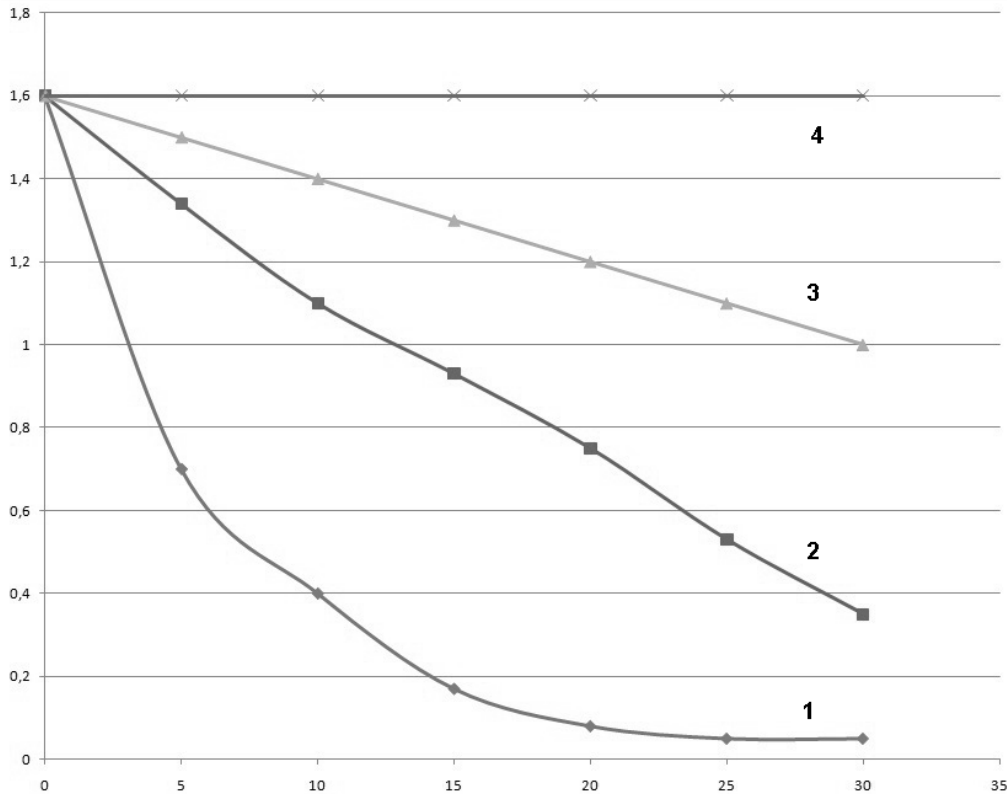
4.2). თიოშარლოვანას კონცენტრაციის შემდგომი ზრდით (2.5 გ/ლ) მიიღწევა ხსნარის სრული სტაბილიზაცია (ნახ. 4.3).



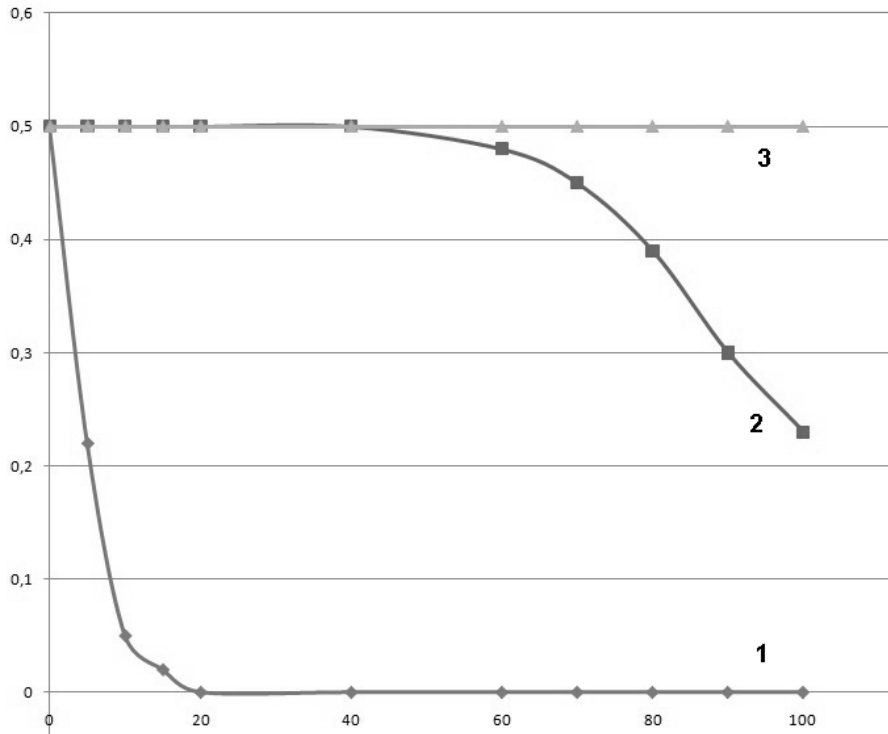
ნახ. 1. პირდაპირი წითელი - 2C-ს ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან (წმ): 1 – 0.01% წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0.01 გ/ლ თიოშარლოვანას თანაობისას, 3 – 0.2 გ/ლ თიოშარლოვანას თანაობისას



ნახ. 2. პირდაპირი წითელი - 2C-ს ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან (წმ): 1 – 0.005% წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0.6 გ/ლ ნატრიუმის ჰიპოჰლორიტის თანაობისას, 3 – 2.5 გ/ლ ნატრიუმის ჰიპოჰლორიტის თანაობისას



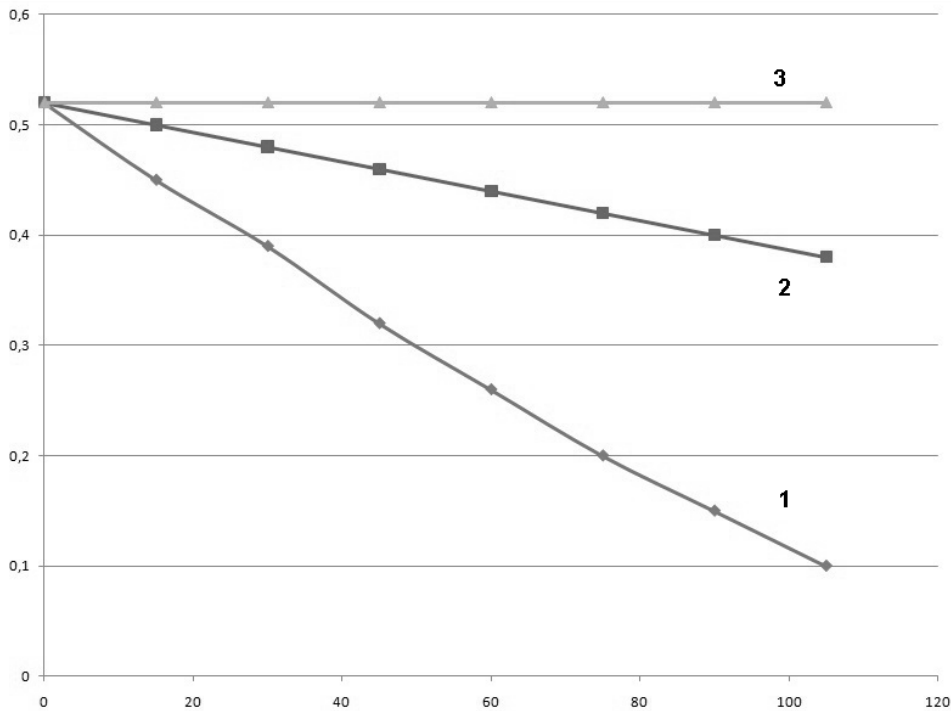
**ნახ. 3.** ბრომპიროქსილოლ წითელის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან (წმ): 1 –  $8 \cdot 10^{-6}$  მოლი/ლ წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0.5 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 3 – 1.25 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 4 – 2.5 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას



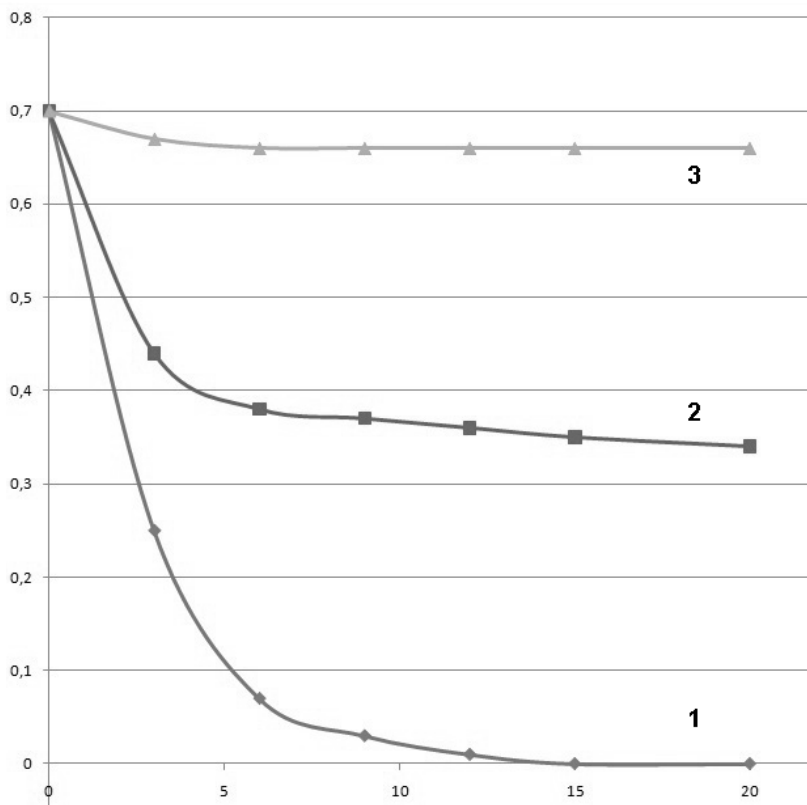
**ნახ. 4.** მეთილნარინჯის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან (წმ): 1 – 0.015% წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 1.5 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 3 – 2.5 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას

ნახაზზე 5 მოტანილია საღებრის – პირდაპირი შავის წყალხსნარის (გამოიყენება სამღებროებში) ოზონირების შედეგები. დანამატის გარეშე ოზონირებისას ხსნარი სწრაფად უფერულდება და 100 წამის შემდეგ გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 80%-ს (ნახ. 5.2). თიოშარდოვანას შეტანა (0.125

გ/ლ) იწვევს საღებრის საგრძნობ სტაბილიზაციას, მაგრამ ამ შემთხვევაში გაუფერულების ხარისხი მხოლოდ 20%-ია (ნახ. 5.2). 0.25 გ/ლ თიოშარდოვანას შეტანისას კი ადგილი აქვს საღებრის სრულ სტაბილიზაციას (ნახ. 5.3). უნდა აღინიშნოს, რომ სამივე შემთხვევაში პროცესი ატარებს სწორხაზოვან ხასიათს.



**ნახ. 5.** პირდაპირი შავის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან(წმ):  
 1 – წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0.125 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას, 3 – 0.25 გ/ლ  
 თიოშარდოვანას თანაობისას



**ნახ. 6.** რეზორცინის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროისაგან(წმ):  
 1 – 0.001% წყალხსნარი დანამატის გარეშე, 2 – 0.25 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას,  
 3 – 03.75 გ/ლ თიოშარდოვანას თანაობისას



რეზორცინის 0.00125%-იანი წყალხსნარის ოზონირების შედეგები წარმოდგენილია ნახ.6-ზე.დანამატის გარეშე საღებარი სწრაფად უფერულდება და 25 წამით ოზონირებისას ადგილი აქვს ხსნარის სრულ გაუფერულებას (ნახ. 6.1). 0.25 გ/ლ თიოშარდოვანას შეტანა იწვევს საღებრის გაუფერულებას 50%-ით (ნახ. 6.2), ხოლო 3.75 გ/ლ თიოშარდოვანას შემთხვევაში მიიღწევა პრაქტიკულად სრული სტაბილიზაცია – გაუფერულების ხარისხი შეადგენს მხოლოდ 7%-ს (ნახ. 6.3).

უნდა აღინიშნოს, რომ მეთიონინის და გლუტათიონის, როგორც დანამატებად გამოყენება არ იძლევა სასურველ შედეგს.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. რ.თუშურაშვილი, ც.ბასილაძე, გ.ხიდეშელი,მ.ფანჩვიძე. საქართველოს ეროვნულ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2012,ტ.38, №2-3, გვ.162-164.
2. რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩვიძე, გ.შანიძე, მ.მამარდაშვილი, ნ.კვირკველია. საქართველოს ეროვნულ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2013,ტ.39, №3-4, გვ.167-169.

#### SELECTION OF VARIOUS PROTECTORS FOR STABILIZATION OF SOME ORGANIC DYES FOR THEIR PROTECTION AGAINST OZONE ACTION

R.Tushurashvili, M.Panchvidze, Ts.Basiladze, G.Khidesheli, G.Shanidze, M.Mamardashvili, N.Kvirkvelia  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State Univesity, Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

#### SUMMARY

The effect of various protectors on the process of stabilization of some dyes – direct red – 2C, bromopyrogallol red, methyl orange, direct black and rezorcin has been studied at their ozonization. It was established that among used additives thiourea causes the most efficient stabilization.

#### ВЫБОР РАЗЛИЧНЫХ ПРОТЕКТОРОВ С ЦЕЛЬЮ СТАБИЛИЗАЦИИ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ ДЕЙСТВИЯ ОЗОНА

Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе,  
М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия  
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили, Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе*

#### РЕЗЮМЕ

Изучено влияние различных протекторов на процесс стабилизации некоторых красителей – прямого красного – 2С, бромпирагаллол красного, метилового оранжевого, прямого черного и резорцина, во время их озонирования. Показано, что среди использованных добавок тиомочевина оказывает наиболее эффективное стабилизирующее влияние на исследованные красители.

**THERMAL PROPERTIES OF LITHIUM, MANGANESE AND NICKEL ACETATES –  
AS STARTING REAGENTS OF CATHODE MATERIALS PRODUCING FOR LITHIUM ION  
BATTERIES**

Eteri Kachibaia, Ruth Imnadze, Tamar Paikidze, Dali Dzanashvili,  
Tengiz Machaladze, Elene Kvaratskhelia

*R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State  
University, 11 Mindeli st., Tbilisi 0186, Georgia*  
Kachibaia@hotmail.com

Currently Li-ion batteries are most effective and therefore dominate the market of portable electronic equipment. At the same time, to keep up with the rapid development in the production of portable electronic engineering, the search is underway for new electrode materials with high capacity and power. In comparison with conventional cathode materials such as  $\text{LiCoO}_2$  (3.9V),  $\text{LiMnO}_2$  (4.1V) and others, modified spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  is characterized by higher potential ( $\sim 5\text{V}$ ) [1]. Theoretical capacity of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  is 146.7mAh/g. Due to high operating potential the energy density of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  is by 20% higher than that of  $\text{LiCoO}_2$ , hence Li-Ni-Mn - spinel can be considered as prospective cathode material for electric motors and power storage systems of future. Various  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesis methods are described in literature [1-4]. There is also information about obtaining materials based on Li-Mn-spinel for lithium-ion accumulator batteries via simplified sol-gel method using appropriate acetates, but without a chelating agent. Meanwhile, according to the data, presented in literature, there is an assumption that below  $80^\circ\text{C}$  a triple eutectic of Li-Ni-Mn-acetates is formed, but not a proper gel [5,6].

The proposed paper presents the results of the study of the initial reagents - Li, Ni and Mn acetates thermal properties, study of phase composition and structure of the products of mentioned reagents interaction in the range of  $T = 0 \div 1000^\circ\text{C}$ , as well as preparation of cathode-material for lithium-ion accumulators with following composition-  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . TG-DTA curves of Li, Ni, Mn - acetates, as well as their mixtures, composed for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (normal spinel) and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  -spinel preparation are shown in fig.

Thermal properties of lithium acetate -  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nickel acetate -  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and manganese acetate -  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as starting reagents were investigating using F.Paulik, I.Paulik and L.Erdei system with simultaneous recording of the four curves: temperature (T) and weight (TG) variation curves, as well as corresponding differential (DTA) and (DTG) curves. Furnace heating rate was  $10^\circ/\text{min}$ , the sensitivity of the scale - 100mg. X-ray patterns of calcinated reagents were obtained on DRON-3 device in the filtered copper radiation. The phase identification was carried out using diffractometric data bases for inorganic compounds, along with the latest literature data related to Li, Ni and Mn - acetates, as well as to cathode materials, synthesized on the basis of these acetates. Evaluation of coherent scattering areas (d, nm) was carried out by the Debye-Scherrer's formula:  $d = 0.9\lambda/\beta \cdot \cos\theta$ , where  $\lambda$  - wavelength,  $\beta$  - width of the main diffraction peak half-wave,  $\theta$  - diffraction angle.

Fig 1, 2 and 3 present TG - DTA curves of starting reagents for producing  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -type cathode materials. Lithium acetate's TG - DTA curves, shown in fig.1, indicate that  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dehydration occurs stepwise in 30 -  $130^\circ\text{C}$  temperature range. Initially physically adsorbed water molecules ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) have been removed. This process is clearly fixed in the curve of weight change and by endo-effects on the thermogramms. Loss of crystallization water occurs in 100 -  $135^\circ\text{C}$  range. At  $290^\circ\text{C}$  melting of dehydrated sample takes place. Exo-effect at  $340^\circ\text{C}$  indicates decomposition of lithium acetate to lithium carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Thus, X-ray diffraction pattern of lithium acetate, heat treated at  $500^\circ\text{C}$  confirmed formation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . When the temperature goes up  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  melts and decomposes into  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ .

Fig. 2 shows nickel acetate -  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  TG - DTA-curves, where decomposition of sample is fixed directly while temperature increases (endothermic peak with maximum at  $120^\circ\text{C}$ ). With further heating the final decomposition of nickel acetate dehydration residues takes place, which is fixed by exothermic peak at 360 and  $390^\circ\text{C}$ . TG-DTA curves of  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  manganese acetate are shown in fig.3. In 50 -  $250^\circ\text{C}$  range stepwise weight losses observed. At  $\sim 340^\circ\text{C}$  reaction of manganese acetate decomposition can proceed. Diffraction characteristic of samples calcinated at  $500^\circ\text{C}$  ( $\tau = 2\text{h}$ ) corresponds to  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Tabl.1).

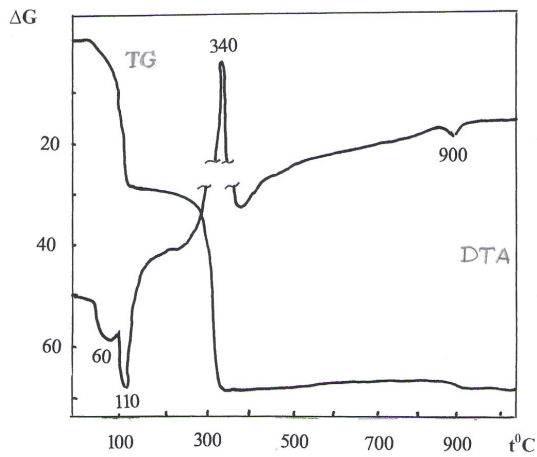


Fig.1. TG-DTA curves of lithium acetate

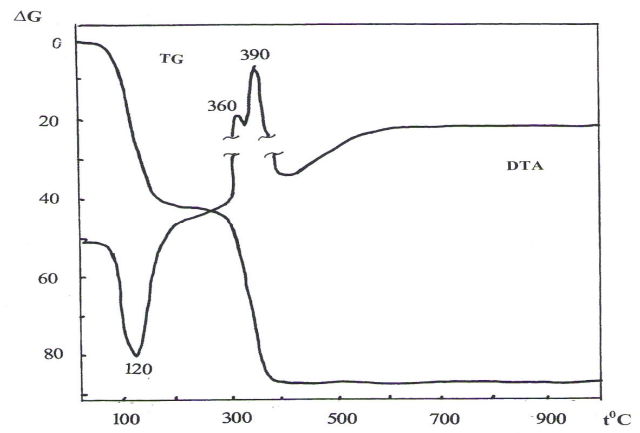


Fig.2. TG-DTA curves of nickel acetate

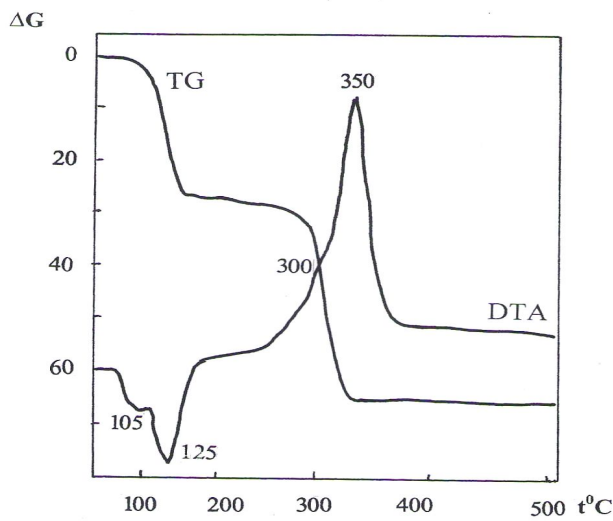


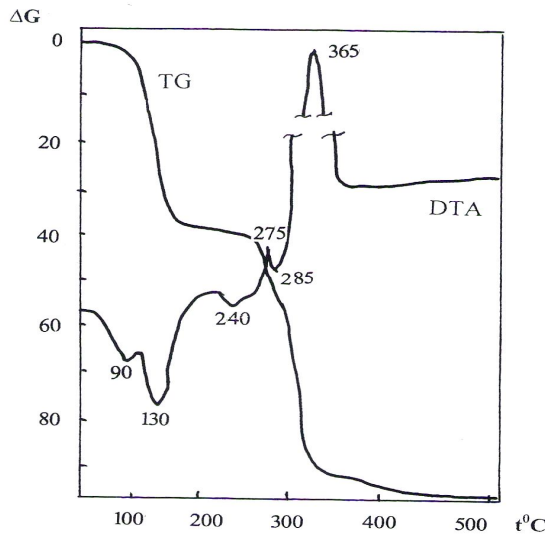
Fig.3. TG-DTA curves of manganese acetate

Table 1. Diffractiuon characteristics of Li, Ni and Mn acetates calcinated at 500°C for 2h, in comparison with ASTM

CH <sub>3</sub> COOLi·2H <sub>2</sub> O 500°C		ASTM – 22-1141, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 500°C		ASTM-10-69, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 500°C		ASTM - 4-835, NiO	
d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>
4.16	32	4.16	85	-	-	4.70	3	-	-	-	-
3.80	10	3.80	20	3.84	15	3.84	25	-	-	-	-
3.03	25	3.03	25	-	-	-	-	-	-	-	-
2.93	75	2.92	80	-	-	-	-	-	-	-	-
2.81	100	2.81	100	2.72	100	2.72	100	-	-	-	-
2.63	40	2.63	30	-	-	-	-	-	-	-	-
2.49	24	2.49	20	-	-	-	-	-	-	-	-
2.43	48	2.43	40	2.35	16	2.35	11	2.41	60	2.41	91
2.27	30	2.27	20	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2.26	12	-	-	-	-	2.09	100	2.09	100
-	-	2.11	4	2.01	10	2.01	13	-	-	-	-
2.08	8	2.08	8	-	-	-	-	-	-	-	-
2.01	4	2.01	2	1.84	11	1.84	13	-	-	-	-
1.86	20	1.87	18	1.66	27	1.66	30	-	-	-	-
1.82	5	1.82	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1.59	22	1.59	8	-	-	-	-	-	-	-	-
1.57	25	1.57	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1.54	15	1.55	10	-	-	1.52	5	-	-	-	-

Preliminary results of the work performed show that by optimization of Li - Ni - Mn acetate ternary eutectic's calcination temperature it is possible to obtain nanosized particles of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as cathode material for Li-ion accumulators. In such case  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  melting temperatures equal 70 and 80°C. Nickel acetate decomposes directly at elevated temperatures. There is no need to decompose it.

TG – DTA curves of lithium acetate and manganese acetate mixture, composed for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (normal Li-Mn spinel) sample preparation, are shown in fig.4. Effect at 90°C can be interpreted as formation of double eutectic solution. Endo-effect at 130 degrees corresponds to dehydration process. X-ray diffraction and X-ray phase analyses of mixture's calcination products in 230 – 360 – 400 – 500°C range confirm mixture decomposition with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  formation and their interacting accompanied with nanosized ( $d = 14\text{nm}$ )  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -spinel formation with cubic syngony and cubic spinel parameter  $\alpha=0.8246\text{nm}$  (Tabl.2). At calcination temperature 900°C reversible decomposition of Li – Mn – cubic spinel takes place (fig. 4).

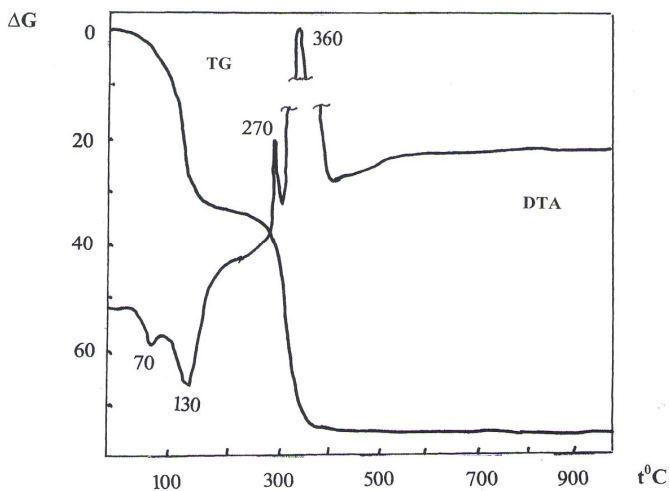


**Fig.4.** TG-DTA curves of lithium and manganese acetates mixture composed for preparation of sample with following composition –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Fig. 5 shows TG – DTA curves of lithium acetate, nickel acetate and manganese acetate mixture, composed for  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -type spinel preparation. In this spinel parts of manganese atoms are substituted on nickel atoms without destroying cubic syngony. Effect at 70°C corresponds to the formation of the ternary eutectic solution. X-ray diffraction and X-ray phase analyses of calcination products of initial mixture at 200 ÷ 500°C approve decomposition of this mixture with subsequent interacting products of decomposition and formation of phase-pure nanosized ( $d \sim 14\text{nm}$ ) cubic spinel with the lattice parameter  $\alpha = 0.8148\text{nm}$  (tbl.2).

**Table 2.** Diffraction characteristics of initial mixture for preparation of samples with following composition:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (samples 1,2) and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (samples 3,4) calcinated at 250 - 500°C, in comparison with ASTM

sample# 1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 250°C		sample # 2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 500°C		sample # 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 250°C		sample # 4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 500°C		ASTM -18-736 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	
$d_{a/n}$	I/I <sub>0</sub>	$d_{a/n}$	I/I <sub>0</sub>	$d_{a/n}$	I/I <sub>0</sub>	$d_{a/n}$	I/I <sub>0</sub>	$d_{a/n}$	I/I <sub>0</sub>
4.74	40	4.74	96	4.75	27	4.70	69	4.72	100
4.04	14	-	-	4.10	8	4.04	12	-	-
3.06	20	-	-	3.06	23	-	-	-	-
2.87	14	-	-	2.87	19	-	-	-	-
2.76	41	-	-	2.76	40	-	-	-	-
2.47	100	2.47	100	2.47	10	2.47	100	2.47	90
2.37	15	2.38	22	2.37	0	2.35	19	2.37	5
2.21	10	-	-	2.20	16	2.04	99	2.05	100
2.03	38	2.07	95	2.04	6	-	-	-	-
1.87	6	1.88	18	-	52	1.87	17	1.88	10
1.76	9	-	-	1.77	-	-	-	-	-
1.58	32	1.58	30	1.57	12	1.57	30	1.58	50
			Å	1.53	34	-	-	-	-
					27				
$\alpha = 0.8175 \text{ nm}$		$\alpha = 0.8246 \text{ nm}$		$\alpha = 0.8152 \text{ nm}$		$\alpha = 0.8148 \text{ nm}$		$\alpha = 0.824 \text{ nm}$	



**Fig. 5** – TG-DTA curves of lithium, nickel and manganese acetates mixture composed for preparation of sample with following composition –  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Homogeneous nanosized samples -  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , synthesized by decomposition of Li-Ni-Mn acetate ternary eutectic and characterized by the cubic syngony, can present an effective cathode material for lithium ion accumulators.

**This work was carried out under the grant FR/36/3-17-170/13.**

Works will be continued in direction of developing a simple, economical and relatively low temperature method for obtaining modified spinel-type compounds –  $\text{LiMe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; where Me - Co, Cr, etc.

#### ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. S.Patoux, L.Daniel, C.Bourbon, et all. J. of Power Sources, 2009, v.189, p.344
2. H.Fang, Z.Wang, X.Li, et all J. of Power Sources, 2006, v.153, p.174
3. H.Liu, V.P.Wu, E.Rahm, at all. J. of Solid State ,Electrochemistry, 2004, v.8, p.450
4. V.S.Lee, V.K.Sun, S.Ota, et all, Electrochem. Communications, 2002, v.4, p.989
5. V.Fan, J.Wang, X.Ve, et all. Chem. Physics, 2007, v.109, p.19
6. X.Fung, V.Lia, et all. ElectrochimicaActa, 2010, v.55, p.832
1. U. Lafont, C.Locati, et all. Solid State Ionics, 2066, v.177, p.3023

#### ლითიუმის, მანგანუმისა და ნიკელის აცეტატების, როგორც ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდე მასალების მისაღები საფხისი რეპანტების, თერმული თვისებები

ეთერ ქაჩიბაია, რუფი იმნაძე, თამარ პაიკიძე, დალი ძანაშვილი, თენგიზ მაჩალაძე, ელენე კვარაცხელია  
ევანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაფიელ აკლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესწავლილია Li-იონური აკუმულატორებისათვის  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  შედგენილობის საკათოდე მასალების მისაღები საფხისი რეაგენტების - Li, Ni-ისა და Mn-აცეტატების თერმული თვისებები. გამოკვლეულია  $T=0\div 1000^\circ\text{C}$  ინტერვალში ზემოთ აღნიშნული რეაგენტების ურთიერთქმედების პროდუქტების ფაზური შედგენილობა და სტრუქტურა. ჩატარებული კვლევების შედეგები ამტკიცებს, რომ Li-Ni-Mn-აცეტატების სამმაგი ევთექტიკის გამოწვის ტემპერატურის ოპტიმიზაციით შესაძლებელია  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -კუბური შპინელის ნანო-ზომის ნაწილაკების ( $d \approx 14$  ნმ) მიღება. Li-Ni-Mn-შპინელი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მომავალი თაობის ელექტრომობილებისა და ენერჯის დაგროვების სისტემებისათვის პოტენციური საკათოდე მასალა.

#### ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТАТОВ ЛИТИЯ, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ, КАК ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Д.И.Дзанашвили, Т.Н.Мачаладзе, Е.Р.Кварацхелия  
Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.Агладзе при Тбилиском Государственном Университете им И.Джавახишвили

#### РЕЗЮМЕ

Изучены термические свойства ацетатов Li, Ni и Mn – исходных реагентов получения катодного материала состава  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  для Li-ионных аккумуляторов. Исследованы фазовый состав и структура продуктов взаимодействия указанных реагентов в интервале  $T=0\div 1000^\circ\text{C}$ . Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что оптимизацией температуры обжига тройной эвтектики Li-Ni-Mn-ацетатов возможно получение наноразмерных частиц ( $d \approx 14$  нм)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -кубической шпинели.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинель может рассматриваться как потенциальный катодный материал для электродвигателей и систем накопления энергии будущего.

**РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ  
С ПОМОЩЬЮ СТЕПЕННЫХ РЯДОВ**

Нико Енукидзе

*Горный Институт им. Г.Цулукидзе*

Роль поверхностных явлений в науке и технологиях огромна. Все гетерогенные процессы: электролиз, адсорбция и адгезия, флотация, биохимические реакции в клетках, проходят на поверхностях раздела. Формование изделий из расплавов металлов и полимеров, процессы сварки и многие другие явления контролируются поверхностными силами.

Силы, действующие на поверхностях раздела, описываются уравнением капиллярности Лапласа

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \beta x + 2, \tag{1}$$

$\beta = (\rho_1 \rho_2) b^2 / \sigma$  - число Бонда,

$\rho_1$  и  $\rho_2$  - плотности граничащих сред,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $b$  - радиус кривизны в полюсе капли, в точке  $z=0, y=0$  (рис 1,2)

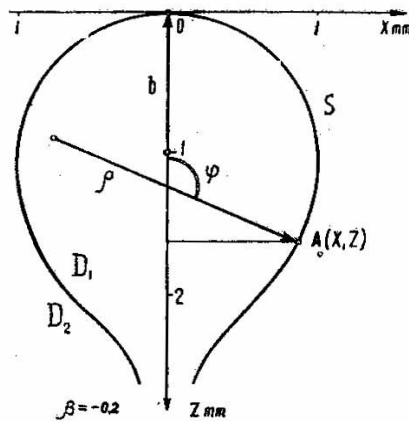


Рис.1. Система координат, используемая при решении уравнения капиллярности методом Башфорта- Адамса[4]

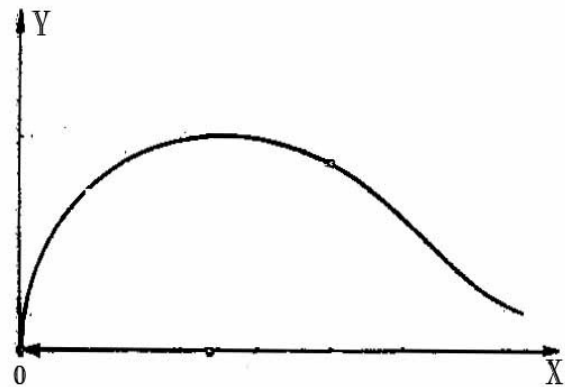


Рис.2. Система координат, используемая в данной работе

Точное аналитическое решение уравнения капиллярности не найдено. Математическая теория равновесных капиллярных поверхностей описана в монографии Р. Финна [7]. В экспериментах по определению поверхностного натяжения преимущественно используются таблицы численных решений уравнения капиллярности. Существует большое число таких таблиц для тел вращения. Первые обширные таблицы были составлены Башфортом и Адамсом [3]. Метод численного решения дифференциальных уравнений, разработанный этими авторами, широко используется по сей день.

Целью данной работы является разработка способа нахождения приближенных аналитических решений уравнения капиллярности, которые могут стать основой автоматизации экспериментальных методов измерения поверхностного натяжения и краевых углов. Поиски приближенных аналитических решений начались еще со времен Лапласа. Эти работы интенсивно проводятся и в настоящее время [6,9].

При решении уравнения капиллярности для тел вращения обычно используется система координат, данная на рис 1. В предлагаемой работе использована система координат, приведенная на рис. 2. В этой системе координат уравнение капиллярности имеет вид:

$$\frac{1}{\sqrt{1+(y')^2}} - \frac{yy''}{(1+(y')^2)^{1,5}} + \beta xy - 2y = 0. \tag{2}$$

Уравнение (2) получено вариационным методом (изопериметрическая задача [2,3]).  
 Получены также интегральные формы уравнения (2)

$$\frac{1}{y\sqrt{1+(y')^2}} = \frac{\beta[f(x)-x]}{2} + 1 \tag{3}$$

$$\frac{y''}{[1+(y')^2]^{1,5}} = \frac{\beta[f(x)+x]}{2} - 1 \tag{4}$$

$$U(x) = 2 \int \frac{1-x+\beta\left(\frac{x^2}{4} + \frac{1}{2} \int f(x) dx\right)}{1-\frac{\beta}{2}(x-f(x))} dx, \tag{5}$$

где  $u(x)=y^2$ ,  $f(x) = \frac{\int u dx}{u}$

Похожие уравнения приведены и в других работах [6,8].

Для решения уравнения (5) можно применить метод последовательных приближений. Однако, если в качестве первого приближения использовать решение уравнения (2) при  $\beta=0$ , т.е. уравнение окружности  $y=2x-x^2$ , то уже после первой итерации решение будет содержать алгебраические дроби, логарифмические функции и степенные ряды. Поэтому решение уравнения (5) искали в виде степенного ряда. Для этого предположили:

$$y^2 = \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^{n+1} \tag{6} \quad \text{и} \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n x^{n+1} \tag{7}$$

После подстановки (6) и (7) в (5) и несложных преобразований, приравнявая величины при одинаковых степенях  $x$ , получили значения коэффициентов:

$$a_0=2, \quad a_1=-(1-\beta/4), \quad a_2=\beta(1+7\beta/8)/18; \quad b_0=1/2; \quad b_1=(1-\beta/4)/12; \tag{8}$$

Остальные коэффициенты вычисляли по рекуррентным соотношениям

$$a_n = \frac{\beta}{n+1} \left[ \frac{n a_{n-1}}{2} + \frac{b_{n-2}}{n} - \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n-1} (n-k) a_{n-1-k} b_k \right] \tag{9}$$

$$b_n = \frac{1}{2} \left[ \left(1 - \frac{\beta}{4}\right) b_{n-1} - \frac{n}{2(n+2)} a_n - \sum_{k=1}^{n-2} a_{n-k} b_k \right] \tag{10}$$

Были определены следующие коэффициенты:

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{24} \left(1 - \frac{2\beta}{3} - \frac{\beta^2}{12}\right) \\ a_3 &= \frac{5\beta}{288} \left(1 - \frac{\beta}{2} + \frac{3\beta^2}{2}\right) \\ b_3 &= \frac{1}{48} (1 - 1,153\beta - 0,05\beta^2 - 0,036\beta^3) \\ a_4 &= \frac{\beta}{144} (1 + 0,28\beta - 0,083\beta^2 + 0,035\beta^3) \end{aligned} \tag{11}$$

Как следует из вида этих коэффициентов, аналитическая зависимость между геометрическими параметрами : абсциссами  $x$  и ординатами  $y$  контура капли и числом Бонда  $\beta$ , достаточно сложная.

В тоже время, для автоматизации инструментальных методов измерения поверхностного натяжения желательно иметь более простую зависимость между числом Бонда  $\beta$  и каким-либо геометрическим параметром капли.

Ниже приводится приближенное решение этой задачи.

Из формул (9) и (10) следует, что коэффициенты  $a_n$  и  $b_n$  являются полиномами степени  $n$  по параметру  $\beta$  при  $n \geq 2$

$$a_n = \sum_{i=1}^n e_{ni} \beta^i \quad b_n = \sum_{j=1}^n q_{nj} \beta^j \tag{12}$$

В этом случае решение уравнения (5) можно записать в виде

$$Y^2 = 2x - (1-\beta/4)x^2 + \beta \sum_{n=2}^{\infty} e_{n1} x^{n+1} + \beta^2 \sum_{n=2}^{\infty} e_{n2} x^{n+1} + \dots \tag{13}$$

Для первого и второго приближения определяли коэффициенты  $e_{n1}$  и  $e_{n2}$ . Для вычисления этих коэффициентов предположили:

$$a_n = e_{n1}\beta + e_{n2}\beta^2, \quad b_n = q_{n0} + q_{n1}\beta. \tag{14}$$



После подстановки (14) в (9) и (10), приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $\beta$ , получили:

$$q_{n0} = \frac{1}{3 \cdot 2^{n+1}}, \quad e_{n1} = \frac{n+2}{n(n+1)32^n}, \quad q_{n1} = \frac{1}{3^2 2^n} \left[ 1 - \frac{n+2}{4} \sum_{k=1}^{n+1} \frac{1}{k} \right]. \quad (15)$$

Выражение  $e_{n2}$  из-за громоздкости не приводим.

Подставляя (15) в (13), после несложных преобразований, для первого приближения получили:

$$Y^2(1) \cong (2 + \beta/3)x - x^2 + \frac{2}{3}\beta(1-x)\ln(1-x/2). \quad (16)$$

Второе приближение рассчитывали добавлением к уравнению (16) члена

$$\beta^2 \sum_{n=2}^{\infty} e_{n2} x^{n+1}$$

$$Y^2(2) \cong y^2(1) + \beta^2 \sum_{n=1}^{\infty} e_{n2} x^{n+1}. \quad (17)$$

Для оценки погрешности уравнений (16) и (17) были использованы таблицы Башфорта-Адамса [3] и Мелик-Гайказяна [4,5] численного решения уравнения капиллярности. В этих таблицах даются координаты точек (x,y) контуров капли для фиксированных значений  $\beta$  как для висящих, так и сидящих капель. Кроме того составлены подробные таблицы зависимости  $\beta$  и  $y_m$  – максимального диаметра как для висящих, так и сидящих капель.

Известно, что  $y_m$  является важнейшим геометрическим параметром капли при определении  $\beta$ , и поэтому погрешность приближения, в первую очередь, проверяли для  $y_m$ . Так как абсциссы  $y_m$  в таблицах не приводятся, следовало их вычислить. Из анализа таблиц ( $\beta, y_m$ ) видно, что для достаточно малых  $\beta$  ( $\beta \leq 0,6$ ), для висящих капель, абсциссу максимального диаметра капли  $x_m$  можно записать в виде  $x_m = 1 + \Delta x$ , где  $\Delta x \ll 1$ . Для вычисления  $\Delta x$  использовали условие  $(Y^2)' = 0$  при  $x = x_m$ . Дифференцируя (16) и приравнивая нулю производную, получили:

$$2 + \beta/3 - 2x - 2\beta[(1-x)/(2-x) + \ln(1-x/2)]/3 = 0$$

После подстановки  $x_m = 1 + \Delta x$  и несложных преобразований определили  $\Delta x$  и  $x_m$ :

$$\Delta x = \frac{0,3977\beta}{1 - \frac{2\beta}{3}} \quad (18)$$

$$X_m = 1 + \Delta x = 1 + \frac{0,3977\beta}{1 - \frac{2\beta}{3}} \quad (19)$$

После подстановки выражения (19) в уравнение (16) вычисляли  $y_m$ . В таблице 7 для  $\beta < 0,6$  даны значения  $y_m$ , рассчитанные методом Башфорта-Адамса [5] и по уравнению (16), а также их разности. В таблице приведены значения  $y^2$ . Как видно из таблицы, погрешность расчетных данных меньше 1%.

Была проведена проверка точности первого и второго приближения для контуров как висящей, так и лежащей капли при различных значениях  $\beta$ . Результаты сравнения табличных ( $y_t$ ) и расчетных ( $y_k$ ) значений приведены в таблицах 1÷6 для нескольких значений числа Бонда. В этих же таблицах приведены значения  $y^2$ , рассчитанные по формуле (20)

$$Y^2 = 2x - x^2 + a_2 x^3 + a_3 x^4 + a_4 x^5. \quad (20)$$

В таблицах даны также значения объемов как для сидящих, так и висящих капель [3,4]. Площади поверхностей приведены только для висящих капель [4].

Объемы рассчитывали по формуле

$$V = 3,14 \left( (1 + \beta/3)x^2 - x^3/3 + \beta x(2-x)\ln(1-x/2)/3 \right), \quad (21)$$

которая получена интегрированием уравнения (16). Площадь поверхности капли рассчитывали по формуле

$$P = 6,28 \left( (1 + \beta/6 + \beta^2/3)x + (\beta/6 + \beta^2/3 - \beta^2 x/9(2-x))\ln(1-x/2) + \beta^2 x^2/18(2-x) \right), \quad (22)$$

которая получена из уравнения (3). Для этого уравнение (3) записали в виде:

$$y\sqrt{1 + y'^2} = \frac{2}{\beta(f(x) - x) + 2} = \sum_0^{\infty} c_n x^n, \quad (23)$$

следовательно,

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n x^n [\beta(f(x) - x) + 2] = 2.$$



Но  $f(x)$  согласно (7) является степенным рядом. После подстановки (7) в (23) и несложных преобразований получили

$$c_0=1, \quad c_n=\frac{\beta}{2} \left( \frac{c_{n-1}}{2} - b_{n-1} - \sum_{k=1}^{n-2} c_{n-1-k} b_k \right) \quad (24)$$

Предположили :  $c_n=c_{n1}\beta+c_{n2} \beta^2$  . С учетом соотношений (15), после несложных преобразований получили значения коэффициентов :

$$c_0=1, \quad c_{n1}=-\frac{1}{3 \cdot 2^{n+1}}, \quad c_{n2}=\frac{1}{3 \cdot 2^{2n+1}} \left[ (n+1) \left( 1 + \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} \right) - 6 \right] \quad (25)$$

После подстановки (25) в (23), интегрирования и суммирования полученных рядов, получили формулу (22).

Как видно из таблиц 1÷6, погрешности вычисленных значений ординат , обемов и площадей поверхности как для висящих, так и лежащих капель для приведенных значений  $\beta$  и  $x < 1,8$  меньше 5%.

Достичь высокой точности аналитического приближения в широком диапазоне значений  $\beta$  представляется невозможным. Так как в конкретных экспериментах обычно используется достаточно узкий диапазон  $\beta$ , с помощью предложенного подхода, в выбранном диапазоне изменений  $\beta$ , возможно получение аналитического приближения необходимой точности.

Таблица 1.  $\beta=0,1$

xt	yt	$\Delta y_{k1}$	$\Delta y_{k2}$	$\Delta y_{k3}$	vt	$\Delta v_k$	st	$\Delta s_k$
0,004995	0,099833	0,000826	0,000771	-7,9E-06	0,0001	2,18E-05	0,0313	-0,00012
0,122239	0,479501	0,004229	0,003959	-0,00039	0,0451	4,39E-05	0,7692	0,000509
0,302289	0,718101	0,006971	0,006545	-0,00159	0,2589	0,000121	1,9062	0,006462
0,728188	0,970764	0,012323	0,011546	-0,00688	1,2732	0,000719	4,6128	0,047283
1,023553	1,017439	0,016393	0,01518	-0,01316	2,2035	0,001571	6,4996	0,099657
1,222752	1,002922	0,019787	0,018037	-0,0195	2,8459	0,002221	7,7728	0,147653
1,508958	0,915918	0,027061	0,023612	-0,03506	3,6859	0,003024	9,593	0,239437
1,683324	0,818435	0,035526	0,029414	-0,05372	4,1013	0,002534	10,6858	0,317501
1,839532	0,693875	0,053801	0,04054	-0,08838	4,3852	0,00117	11,6386	0,429122
1,909968	0,622923	0,075213	0,051367	-0,11895	4,4814	0,00659	12,0525	0,527139
1,975124	0,547092	0,135549	0,055252	-0,17027	4,5517	0,0188	12,4203	0,776783
2,090676	0,383979	0,034047	0,051607	#NUM!	4,6328	0,04614	13,0067	0,332496
2,142966	0,298743	-0,10503	-0,08806	#NUM!	4,6537	0,03099	13,2212	0,109659

Таблица 2.  $\beta=0,15$

xt	yt	$\Delta y_{k1}$	$\Delta y_{k2}$	$\Delta y_{k3}$	vt	$\Delta v_k$	st	$\Delta s_k$
0,004995	0,099833	0,00124	0,217893	-7,9E-06	0,0001	2,18E-05	0,0313	-0,00058
0,12215	0,479649	0,006213	0,216956	-0,00069	0,045	-1,6E-05	0,7692	-0,01042
0,301787	0,71847	0,010404	0,134713	-0,00237	0,2585	0,000154	1,9067	-0,01926
0,542188	0,896228	0,014898	0,057592	-0,00614	0,7636	0,000452	3,4391	-0,01925
0,726	0,974324	0,018232	0,02108	-0,01014	1,2726	0,000834	4,618	-0,00923
1,020559	1,026251	0,024035	-0,00272	-0,01926	2,2114	0,002037	6,5159	0,024993
1,220112	1,017279	0,028805	0,003627	-0,02836	2,8696	0,003247	7,8034	0,0611
1,509769	0,942103	0,039114	0,044674	-0,05026	3,7547	0,004861	9,6612	0,133567
1,689523	0,854861	0,051756	0,090314	-0,07581	4,2138	0,003748	10,5931	0,195962
1,854607	0,742253	0,081846	0,148962	-0,12181	4,5475	-0,00504	11,7991	0,29366
2,072032	0,53609	0,107549	0,287852	-0,38123	4,8342	-0,08772	13,0098	0,263139
2,13734	0,46037	0,013784	0,240711	#NUM!	4,8853	-0,08008	13,3229	0,028113

Таблица 3.  $\beta=0,2$ 

xt	yt	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	vt	$\Delta vk$	st	$\Delta sk$
0,004995	0,099833	0,000832	0,000589	-1,6E-06	0,0001	7,82E-05	0,0313	-0,0008
0,122061	0,479576	0,004615	0,000704	-5,4E-07	0,045	2,38E-05	0,7692	-0,01545
0,301286	0,718839	0,00859	-0,00466	-4,4E-06	0,258	8,79E-05	1,9069	-0,03011
0,540775	0,89788	0,014404	-0,01795	-5,4E-05	0,7624	0,000526	3,4411	-0,03396
0,723793	0,977854	0,019842	-0,03271	-0,00021	1,272	0,001106	4,6231	-0,02369
0,918054	1,024357	0,027129	-0,05342	-0,00067	1,8874	0,002118	5,8847	0,000567
1,117402	1,037304	0,037131	-0,08143	-0,00187	2,5564	0,003628	7,1835	0,040584
1,413936	0,996593	0,061141	-0,14143	-0,00717	3,5312	0,006764	9,1113	0,132395
1,694227	0,891229	0,111121	-0,23139	-0,02364	4,326	0,005786	10,8998	0,274525
1,86707	0,790858	0,192642	-0,30583	-0,05044	4,7128	-0,00971	11,9589	0,455804
1,948778	0,733227	0,293935	-0,35434	-0,07392	4,8621	-0,03488	12,4379	0,689538
2,103224	0,606262	0,240684	#NUM!	-0,1691	5,0816	-0,13116	13,281	0,349351

Таблица 4.  $\beta=-0,125$ 

xt	yt	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	vt	$\Delta vk$
0,0038	0,08715	0,01276	-0,01283	-0,01237	0,00006	1,47E-05
0,06014	0,34139	-0,00175	-0,00205	0,000168	0,01111	-1,2E-05
0,17933	0,57049	-0,00283	-0,00334	0,000879	0,0948	5,07E-05
0,35133	0,75834	-0,00348	-0,00422	0,002528	0,34087	0,00019
0,56216	0,89278	-0,00346	-0,00446	0,005516	0,80038	0,000459
0,79537	0,96644	-0,00243	-0,00382	0,010253	1,44153	0,000982
0,95471	0,98042	-0,00093	-0,00271	0,014698	1,91816	0,001473
1,18686	0,95001	0,003207	0,000465	0,02418	2,60497	0,002383
1,39656	0,86333	0,01117	0,006653	0,039246	3,15332	0,003118
1,56962	0,73082	0,026591	0,018785	0,064938	3,50479	0,002857
1,69469	0,56842	0,057989	0,044411	0,111207	3,67521	-3,7E-05
1,7651	0,40013	0,122155	0,100995	0,191821	3,7298	-0,00573
1,77663	0,3483	0,153581	0,130437	0,22714	3,73493	-0,00753
1,78298	0,3008	0,189298	0,16491	0,265222	3,73705	-0,00894
1,78487	0,25864	0,227871	0,203089	0,304534	3,73756	

Таблица 5.  $\beta=-0,5$ 

xt	yt	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	vt	$\Delta vk$
0,0038	0,08711	-2,5E-05	-0,00125	-1,5E-05	0,00005	4,72E-06
0,05964	0,33952	-2E-06	-0,00487	0,000656	0,01092	1,31E-06
0,17506	0,56173	-4,9E-05	-0,00865	0,003405	0,08994	5,01E-05
0,33573	0,73752	-0,00031	-0,01325	0,009466	0,30934	0,000278
0,45946	0,82427	-0,0007	-0,01754	0,015809	0,54826	0,000707
0,65707	0,90647	-0,00181	-0,02845	0,029309	1,01898	0,002253
0,85491	0,93283	-0,00362	-0,05601	0,04845	1,54971	0,005551
1,0392	0,90886	-0,00571	-0,12587	0,074898	2,04507	0,010794
1,1988	0,84306	-0,00637	-0,075	0,111469	2,43356	0,016491
1,32531	0,74637	-0,00108	-0,07908	0,162089	2,68767	0,019605
1,41354	0,63197	0,019401	-0,08114	0,230413	2,82159	0,017205
1,46252	0,5148	0,068069	-0,05695	0,316235	2,87361	0,01036
1,47076	0,47773	0,092041	-0,03873	0,347582	2,88002	0,008175
1,47542	0,44247	0,119657	-0,01466	0,379544	2,88315	0,006618
1,47688	0,40941	0,150285	0,014804	0,411562	2,88398	0,006005

Таблица 6.  $\beta=-1,5$ 

xt	yt	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	vt	$\Delta v_k$
0,038	0,08703	3,4E-05	0,01165	6,51E-05	0,0005	-0,00396
0,05838	0,33479	-4,1E-05	-0,04587	0,001893	0,01042	5,3E-06
0,16533	0,54144	-0,00044	-0,07845	0,009326	0,07938	0,000106
0,3042	0,69385	-0,00207	-0,11182	0,024093	0,25027	0,000821
0,45655	0,79152	-0,00589	-0,15105	0,045897	0,518	0,003678
0,6085	0,83987	-0,01252	-0,20312	0,073361	0,83855	0,010802
0,70453	0,84838	-0,01847	-0,24953	0,094112	1,05425	0,018697
0,79371	0,84067	-0,02526	-0,31027	0,116597	1,25468	0,028962
0,87427	0,81917	-0,0322	-0,39397	0,140926	1,42955	0,040915
0,97612	0,76644	-0,04025	-0,68099	0,181881	1,63217	0,059127
1,03006	0,72128	-0,04134	#NUM!	0,213152	1,7263	0,069281
1,07229	0,67105	-0,03615	#NUM!	0,248392	1,79009	0,07562
1,10284	0,61826	-0,02197	#NUM!	0,287888	1,83104	0,080142
1,11387	0,59167	-0,01081	#NUM!	0,309141	1,84373	0,08083
1,12218	0,56532	0,003338	#NUM!	0,331274	1,8525	0,080978
1,12792	0,53949	0,020421	#NUM!	0,35409	1,85802	0,080759
1,13123	0,51439	0,040354	#NUM!	0,377415		
1,13229	0,49026	0,06281	#NUM!	0,40097		

Таблица 7. Значения максимальных диаметров висящей капли полученные численным методом (yt) [5] и рассчитанные (yk) по формуле (16) для  $\beta < 0,6$ ,  $\Delta y = y_t - (y_k)^{0,5}$ 

$\beta$	$\Delta x$	yt	$Y^2 k$	$\Delta y$	$\beta$	$\Delta x$	yt	$Y^2 k$	$\Delta y$
0,01	0,004004	1,00168	1,003349	-6,8e-06	0,3	0,149138	1,0604	1,135793	0,005336
0,02	0,008061	1,00337	1,006731	-1e-05	0,31	0,155404	1,06291	1,141873	0,005675
0,03	0,012174	1,00508	1,010145	-2e-05	0,32	0,161776	1,06545	1,148081	0,006036
0,04	0,016344	1,00681	1,013593	-3,6e-05	0,33	0,168258	1,06804	1,15442	0,006399
0,05	0,020571	1,00856	1,017076	-5,8e-05	0,34	0,174851	1,07068	1,160893	0,006767
0,06	0,024856	1,01033	1,020593	-8,6e-05	0,35	0,181559	1,07337	1,167503	0,007141
0,07	0,029202	1,01212	1,024147	-0,00012	0,36	0,188384	1,07611	1,174255	0,00752
0,08	0,033608	1,01393	1,027737	-0,00016	0,37	0,195331	1,07891	1,181151	0,007898
0,09	0,038078	1,01576	1,031365	-0,0002	0,38	0,202401	1,08177	1,188197	0,008274
0,1	0,042611	1,01762	1,035031	-0,00026	0,39	0,209599	1,08468	1,195395	0,008661
0,11	0,047209	1,01949	1,038736	-0,00031	0,4	0,216927	1,08766	1,20275	0,00904
0,12	0,051874	1,02139	1,042482	-0,00037	0,41	0,22439	1,09071	1,210267	0,009411
0,13	0,056607	1,02332	1,046268	-0,00045	0,42	0,231992	1,09383	1,217949	0,009777
0,14	0,06141	1,02526	1050097	-0,00052	0,43	0,239735	1,09703	1,225802	0,01013
0,15	0,066283	1,02724	1,05397	-0,00061	0,44	0,247625	1,1003	1,233831	0,010479
0,16	0,07123	1,02923	1,057886	-0,00069	0,45	0,255664	1,10367	1,242039	0,010798
0,17	0,076251	1,03126	1,061849	-0,0008	0,46	0,263859	1,10712	1,250433	0,011108
0,18	0,081348	1,03331	1,065858	-0,00091	0,47	0,272212	1,11068	1,259018	0,01138
0,19	0,086523	1,03539	1,069915	-0,001	0,48	0,280729	1,11433	1,2678	0,011636
0,2	0,091777	1,0375	1,074022	-0,00115	0,49	0,289415	1,11811	1,276784	0,011839
0,21	0,097113	1,03963	1,07818	-0,00128	0,5	0,298275	1,12201	1,28977	0,012
0,22	0,102532	1,0418	1,08239	-0,00142	0,51	0,307314	1,12604	1,295384	0,01211
0,23	0,108037	1,04401	1,086654	-0,00158	0,52	0,316537	1,13023	1,30513	0,012141
0,24	0,113629	1,04624	1090974	-0,00174	0,53	0,32595	1,13459	1,314869	0,0121
0,25	0,11931	1,04851	1,095351	-0,00192	0,54	0,335559	1,13914	1,324962	0,012
0,26	0,125083	1,05081	1,099787	-0,002	0,55	0,345371	1,14389	1,335297	0,01166
0,27	0,13095	1,05315	1,104284	-0,0023	0,56	0,355391	1,1489	1,345882	0,0122
0,28	0,136913	1,05553	1,08845	-0,00251	0,57	0,365627	1,15421	1,356726	0,010576
0,29	0,142975	1,05795	1,11347	-0,00274	0,58	0,376086	1,15988	1,367837	0,00966
					0,59	0,386774	1,16804	1,379224	0,009364

**Обозначения в таблицах:** Табличные данные абсцисс-  $x_t$ , ординат - $y_t$ , объемов-  $v_t$  и площадей поверхностей - $st$  численных решений уравнения капиллярности, взяты из работ [3,4,5],  $\Delta y_{k1}$ ,  $\Delta y_{k2}$ ,  $\Delta y_{k3}$ - разность табличных и расчетных значений ординат, вычисленных по уравнениям (16), (17) и (20) соответственно,  $\Delta v_k$  и  $\Delta s_k$ - погрешности вычисления объемов и площадей поверхностей капель.,  $\beta$ -число Бонда: положительные значения для висящих, отрицательные-для лежащих капель, значения  $\Delta x$  рассчитаны по формуле (18), в таблице 7  $y_t$ - табличные данные для максимального диаметра висящей капли, взятые из работы [5],  $y^2_k$  -данные рассчитанные по уравнению (16),  $\Delta y=(y^2_k)^{0,5}$ - $y_t$

**ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Л.Д. Ландау.,Е.М.Лифшиц. Гидродинамика.М.Наука 1986 335-337 с.
2. В.И.Смирнов Курс высшей математики Том IV 205-208 с.
3. Bashforth F., Adams I.C.An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid. CambridgeUniversityPress 1883 158 p.
4. В.И. Мелик-Гайказян.Известия Томского политехнического института1965 **136** с. 110-132
5. В.И.Мелик-Гайказян. Известия Томского политехнического института 1965**136** с. 133-154
6. С.И. Матюхин.,К.Ю. Фроленков. Конденсированные среды и межфазные границы. 2013 т 15№3 с. 292-304
7. Р. Финн. Равновесные капиллярные поверхности. М.Мир 1989 310 с.
8. А.Адамсон. Физическая химия поверхностей. М. Мир 1979568 с.
9. Р.С. Харлашин, Т.А. Левицкая. Вестник Приазовского государственного университета 2004 вып. 14с.1-5

**ხარისხობრივი მწკრივების გამოყენება კაპილარობის განტოლების ამოხსნისათვის**  
 ნიკო ენუკიძე  
*გ.წულუკიძის სამთო ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

ნაშრომში მოცემულია კაპილარობის განტოლების ინტეგრალური ფორმის ამოხსნა ხარისხობრივი მწკრივების გამოყენებით. მიღებულია რეკურენტული ფორმულები მწკრივის კოეფიციენტების გამოსათვლელად. ნაჩვენებია, რომ  $n$  წევრის კოეფიციენტი წარმოადგენს ბონდის რიცხვის ( $\beta$ )  $n$  რიგის პოლინომს. გამოთვლილია პირველი ხუთი პოლინომიალური კოეფიციენტი და მათი პირველი და მეორე წევრების ზოგადი ფორმულები. შედგენილია ფორმულები კაპილარობის განტოლების ამოხსნის პირველი და მეორე მიახლოებისათვის. კაპილარობის განტოლების რიცხვითი ამოხსნის არსებული ცხრილების გამოყენებით შეფასებულია ამ მიახლოებათა ცდომილება. ნაჩვენებია, რომ ბონდის რიცხვის მცირე მნიშვნელობებისათვის ( $\beta \leq 0,6$ ) დაკიდებული წვეთისათვის მაქსიმალური დიამეტრის გამოთვლისას პირველი მიახლოებით, ცდომილება არ აღემატება 1%.

**A SOLUTION OF AN INTEGRAL FORM OF A CAPILLARY EQUATION BY POWER SERIES**  
 Niko Enuqidze  
*G.Tsulukidze Mining Institute*

**SUMMARY**

The solution of the integral form of the capillary equation by power series has been found. Recurrence formulas for calculating series coefficients have been obtained. It has been shown that the series coefficients are  $n$  degree polynomials of  $\beta$ Bond numbers. The first five polynomial coefficients have been calculated. The general formulas of the first and second members ( $e_{n1}$ ,  $e_{n2}$ ) of the polynomial coefficients have been calculated. On the basis of solutions obtained the formulas for a solution of the capillary equation at a first and second approximation have been derived. Using the tables obtained by numerical solution of capillary equation approximation error has been estimated. It has been shown, that when calculating the maximum diameter of Pendent drop by the formula of the first approximation the error for small values of Bond number ( $\beta \leq 0.6$ ) is no more than 1%.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ  $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ 

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

*Грузинский технический университет*

Представлены результаты термодинамической оценки системы В–Cl–C–H с целью определения условий максимального выделения целевых продуктов в конденсированном состоянии в температурном интервале 500-2500К. Высказано мнение, что увеличение количества водорода и температуры характеризуется явлением синергизма. Установлено, что в условиях, принятых в эксперименте, приемлемые результаты выхода карбида бора достигаются при 1500К и 101 кПа, что же касается конденсированного бора, то при выбранных условиях эксперимента его выделение не наблюдается.

Для решения многих актуальных задач химии, металлургии, экологии требуется определение характера поведения многокомпонентных систем в широком диапазоне температур, давлений, соотношений компонентов и ряда других параметров.

Одной из таких задач является установление оптимальных условий получения бора и материалов на его основе. Исходя из этого, целью данного исследования было продолжение цикла работ в области изучения сложных гетерогенных систем с активным подключением метода компьютерного моделирования термодинамических процессов, а также определение условий, при которых имеет место максимальное выделение целевых продуктов в конденсированном состоянии, возможных в системе  $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ , рассмотренной нами как четырехкомпонентная система В–Cl–C–H [1-3].

Как известно, определение этих условий экспериментальными средствами исследования весьма трудоемко и дорогостояще. В этих условиях наиболее целесообразным является использование метода компьютерного моделирования термодинамических процессов, что позволяет в кратчайшие сроки понять суть характера взаимодействий в сложных боросодержащих системах и, следовательно, принять наиболее приемлемые решения в сфере получения бора и материалов на его основе, значительно сократив число натуральных экспериментов.

В ходе компьютерного эксперимента указанная нами четырехкомпонентная система была исследована при давлении газовой фазы 101 кПа в температурном интервале  $T = 500 - 2500\text{K}$ , шагом по температуре 100К, при соотношений исходных компонентов от 1 до 192.

При проведении термодинамического анализа гетерогенной системы переменной величиной было принято содержание суммарного водорода в системе. Отношение трихлорид бора/метан было принято постоянным и равным 4. В связи с существенным изменением показателей процесса (выхода продукта) при увеличении начального содержания избыточного (по отношению к водороду метана) количества водорода в системе, расчеты были проведены с изменением содержания водорода в арифметической прогрессии при отношениях менее 6 (водород/хлорид бора) и геометрической прогрессии при более высоких соотношениях. Всего было просчитано 55 равновесных составов для отношений водорода к хлориду бора, равных 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24, 48, 96, и 192 моль/моль. То есть, для системы нужно было определить влияния увеличения количества водорода на выход конденсированных продуктов, а в частности бора и карбида бора в подсистеме  $4\text{BCl}_3 + \text{CH}_4$  при различных температурах.

Для решения поставленной задачи нами в качестве математической модели системы  $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$  принята совокупность следующих выражений:

– уравнение энергии Гиббса системы при температуре  $T, \text{K}$ :

$$G = \sum_{j=1}^n x_j (G_j^0 + RT \ln \frac{Px_j}{\sum_1^n x_j}) + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j G_j^0, \quad (1)$$

где  $x_j$  – число молей  $j$ -го компонента;  $G_j^0$  – стандартное значение энергии Гиббса  $j$ -го компонента при  $T$ ;  $P$  – давление газовой фазы системы, атм;  $n$  – общее число газообразных компонентов;  $k$  – число конденсированных компонентов, вошедших в равновесный состав;

– условие замкнутости системы по массе:

$$\sum_{j=1}^{n+k} a_{ij} x_j = b_i, \quad i = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где  $a_{ij}$  – число атомов элемента  $i$  в молекуле компонента  $j$ ;  $b_i$  – число грамм-атомов элемента  $i$  в системе;  $m$  – общее число элементов, из которых образована система;

– условие неотрицательности чисел молей всех компонентов:

$$x_j \geq 0 \quad (3)$$

Определение равновесных составов для заданных  $b_i$ ,  $G_j^0$ ,  $P$  и  $T$  сводится к определению набора  $x_j$ , доставляющего минимальное значение  $G$  по формуле (1). Поиск минимума (1) при условиях (2) и (3) есть задача так называемой "условной минимизации", и для ее решения предложено множество алгоритмов.

Один из наиболее "удачных" является алгоритм Уайта, Джонсона, Данцинга [4], на его основе В.Ю.Миндиным разработана интерактивная система программ определения равновесных составов для многокомпонентных гетерогенных систем, в состав которых может входить до 10 элементов [5]. Эта программа включает базы термодинамических данных ИВТАНТЕМО и JANAF. Термодинамические данные для всех компонентов заимствованы из [6].

В процессе расчета задавались температура, общее давление газовой фазы и соотношения метана к хлориду бора, указанные выше. Расчеты проводились с шагом по температуре 500К. Для уточнения фазовых границ шаг по температуре и составу уменьшался по необходимости.

По данным расчета построены диаграммы изменения составов конденсированной и газообразной фаз для всех температурных разрезов и условий. Для облегчения пользования графиками обе системы координат мы наложили друг на друга так, что на одном графике оказались совмещены данные по конденсированной и газовой фазам.

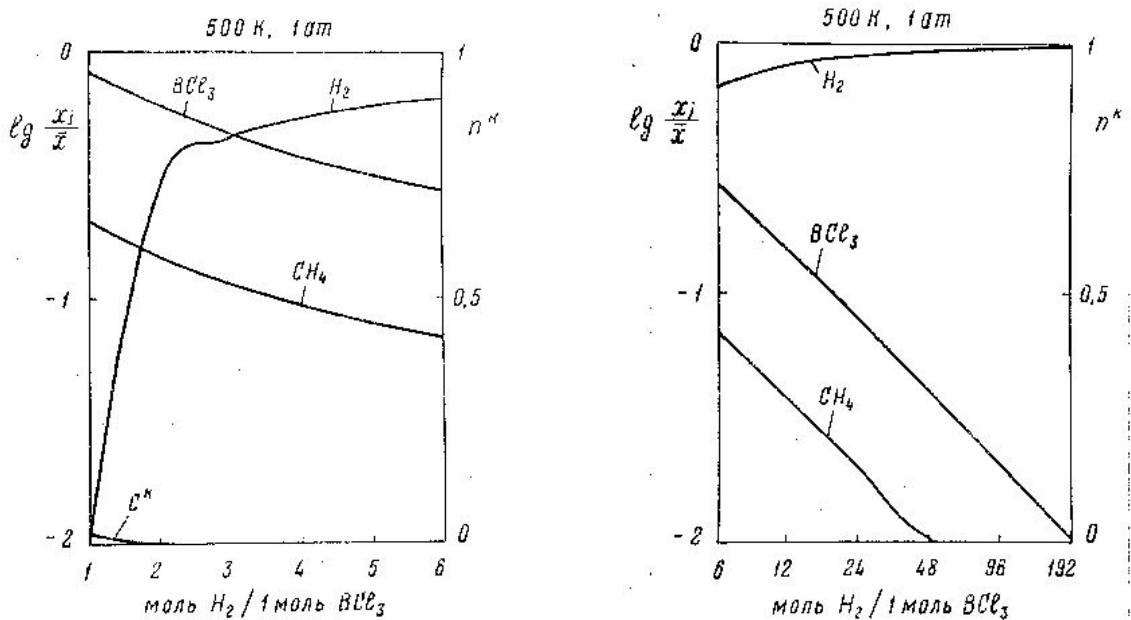


Рис.1. Температурный разрез  $T = 500\text{K}$  системы "BCl<sub>3</sub> - CH<sub>4</sub>", моль/моль, для давления газовой фазы 101кПа.

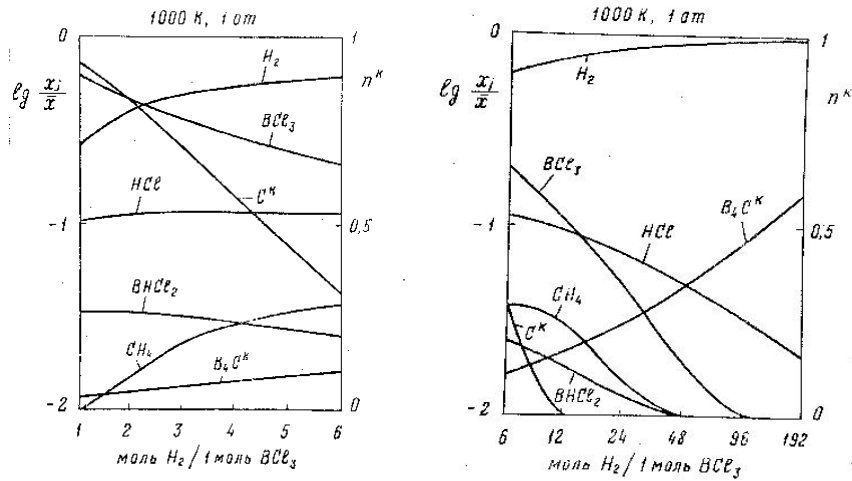


Рис.2. Температурный разрез  $T = 1000\text{K}$  системы “ $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ ”, моль/моль, для давления газовой фазы 101кПа.

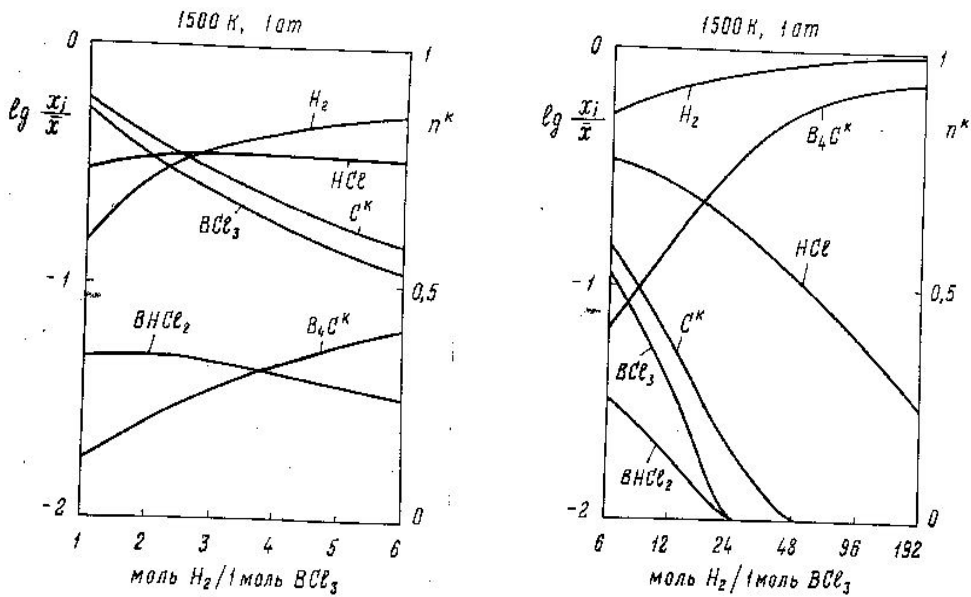


Рис.3. Температурный разрез  $T = 1500\text{K}$  системы “ $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ ”, моль/моль, для давления газовой фазы 101кПа.

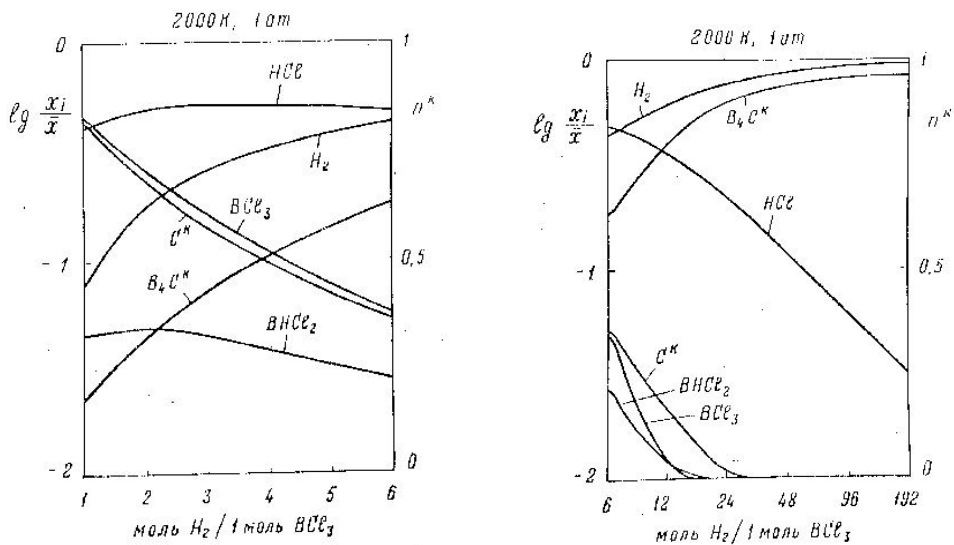


Рис.4. Температурный разрез  $T = 2000\text{K}$  системы “ $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ ”, моль/моль, для давления газовой фазы 101кПа.

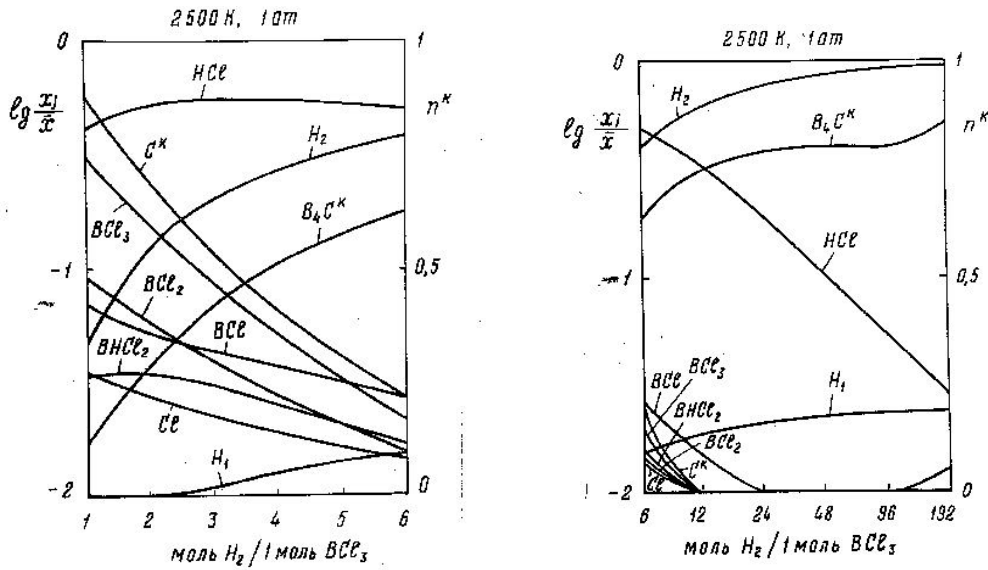


Рис.5. Температурный разрез  $T = 2500\text{K}$  системы “ $\text{BCl}_3 - \text{CH}_4$ ”, моль/моль, для давления газовой фазы 101кПа.

На рисунке показаны те газообразные компоненты, мольные доли которых  $\geq 10^{-2}$ . Данные приведены в логарифмическом масштабе:

$$\lg \frac{x_j}{x}; \quad \bar{x} \equiv \sum_1^n x_j,$$

где  $x_j$  – число молей  $j$ -го компонента;  $n$  – общее число газообразных компонентов.

Для конденсированных компонентов указаны числа молей  $n^k$  на 1 моль  $\text{BCl}_3$  в исходной смеси.

Анализ результата термодинамической оценки системы В–Сl–С–Н приводит к выводу, что увеличение количества водорода и температуры синергично, т.е. увеличение количества водорода в системе способствует увеличению выхода карбида бора и этот эффект существенно усиливается при одновременном увеличении температуры. Приемлемые результаты достигаются при 1500К и 101 кПа (атмосфера) для соотношения  $\text{H}_2/\text{BCl}_3 > 24$ ; а для 2500К достаточен 10 - 12 – кратный избыток водорода при том же давлении газовой фазы. Что же касается конденсированного бора, то следует отметить, что при выбранных нами условиях эксперимента его выделение не наблюдается.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В.Эристави, А.Р.Гогошвили, А.В.Сарухანიшвили, Н.А.Куцава, М.О.Дгебуадзе. Фазовые равновесия в системе  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CH}_4$  при различном давлении. Москва. Журнал Химической Технологии. Химическая кибернетика, моделирование и автоматизация химических производств. № 2, т.10, 2009. с.125 -128.
2. Д.В.Эристави, А.Р.Гогошвили, А.В.Сарухანიшвили, В.В.Эристави, Н.Ш.Бибилури. Диаграмма равновесных составов системы “В-О-Н-С” с переменным содержанием углерода. Научно-технический журнал «Металлургическая и горнорудная промышленность» (Украина), №1, 2009, с. 57-59.
3. Эристави Д.В., Гогошвили А.Р., Сарухანიшвили А.В. Целевые продукты и термодинамический анализ систем “В-О-Н-С ” и “Si-О-Н-С ”. Издательский дом “Технический Университет.” Тбилиси 2009г. 239 с. (Монография).
4. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.V. J. Chem. Phys., 1958. V. 28. No 5. P. 751.
5. Миндин В.Ю. Тез. докл. 39 совещ. Международн. электрохим. о-ва. Т. 4. Вильнюс, 1986. С. 334.
6. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978-1982.



## BCl<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub> სისტემის ურთიმართკმდეგების თერმოდინამიკური ანალიზი

დიმიტრი ერისთავი, არჩილ სარუხანაშვილი, ანა გოგოშვილი, მაია გუგეშიძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

სამუშაოს კვლევის მიზანს შეადგენდა სამუშაოების ციკლის გაგრძელება რთული ჰეტეროგენული სისტემების შესწავლის სფეროში თერმოდინამიკური პროცესების კომპუტერული მოდელირების აქტიური ჩართვით. იყო გამოკვლეული “B-Cl-C-H” სისტემა 500-2500K ტემპერატურულ ინტერვალში და H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 1-დან 192 საწყისი კომპონენტების თანაფარდობის პირობებში. მიღებული შედეგების საფუძველზე შესაძლებელია გაკეთდეს დასკვნა, რომ სისტემაში წყალბადის შემცველობის ზრდა ხელს უწყობს ბორის კარბიდის გამოსავლის ზრდას და ეს ეფექტი მნიშვნელოვნად ძლიერდება ტემპერატურის ერთდროული მატებით. მისაღები შედეგები მიიღწევა T=1500K ტემპერატურის და 101 კპა წნევის პირობებში H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> > 24 თანაფარდობისას, ხოლო T=2500K-ის დროს საკმარისია 10-12-ჯერადი წყალბადის სიჭარბე იმავე აირადი ფაზის წნევისას. რაც შეეხება კონდენსირებულ ბორს საჭიროა აღინიშნოს, რომ ჩვენს მიერ შერჩეული ექსპერიმენტის პირობებში მისი გამოსავალი არ აღინიშნება.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF INTERACTIONS IN THE SYSTEM BCl<sub>3</sub> - CH<sub>4</sub>

Dimitri Eristavi, Archil Sarukhanishvili, Anna Gogishvili, Maya Gugeshidze  
*Georgian Technical University*

### SUMMARY

The present study at continuing a cycle if works in the sphere of investigation of complex heterogeneous systems by active inclusion of thermodynamic processes computer modeling methods. System “B-Cl-C-H” is used for 500 - 2500K and the ratios of initial components H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> from 1 to 192. Obtained results enable us to conclude that increase of hydrogen content in the increase of carbide boron yield and that this effect significantly increases with simultaneous increase in temperature. Acceptable results are obtained at 1500K and 101 kPa for the ratio H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> > 24, and for 2500K, 10 - 12-fold excess of hydrogen in enough at the same gas phase pressure. As for condensed boron should be noted that when we adopted the condition of the experiment selection was not observed.

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{IV}B^{VI}$ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

А.М.Пашаев\*, О.И.Даварашвили\*, М.И.Енукашвили\*, З.Г.Ахвледiani\*\*\*, Р.Г.Гуляев\*,  
Л.П.Бычкова\*, М.А.Дзаганя\*\*\*\*, В.П.Зломанов\*\*\*\*

*Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку*

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

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

*\*\*\* Институт физической и органической химии им.П.Меликишвили, Тбилиси*

*\*\*\*\* Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова, Москва*

*Монокристаллические и сплошные слои твердых растворов  $PbS_{1-x}Se_x$  на подложке  $BaF_2$  (111) получены методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Установлено, что скорость роста слоев может управляться при изменении взаимного расположения открытого края кварцевой ампулы с источником эпитаксии и подложки на нержавеющей маске, в то время, как состав твердого раствора  $PbS_{1-x}Se_x$  не меняется существенно при изменении температуры селенового источника. Обнаружено, что слои  $PbS_{1-x}Se_x$  имеют тенденцию кристаллизоваться в ориентации, отличной от (111) – ориентации подложки  $BaF_2$ . При замещении атомов селена атомами серы (или наоборот) согласованно меняются параметр кристаллической решетки и ширина запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны, определенные по моделям интерферометра Фабри-Перо и многократного внутреннего отражения совпадают при небольшой корректировке пропускания. Для ИК фотоприемников и лазеров с оптическим возбуждением одним составом активной области  $PbS_{1-x}Se_x$  - напряженного нанослоя можно при  $T=300K$  перекрыть область спектра 3-4 мкм, меняя только толщину слоя.*

Из полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $PbS_{1-x}Se_x$  нашли наибольшее применение, в частности, в ИК оптоэлектронике. При этом в  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при замещении в катионной подрешетке атомов свинца атомами олова из-за инверсии зонной структуры при  $T \leq 77K$  перекрывается область спектра 5-50 мкм для когерентных излучателей и 4-200 мкм для фотоприемников. В анионной подрешетке в  $PbS_{1-x}Se_x$  при замещении атомов серы атомами селена инверсия зонной структуры не имеет места и при комнатной температуре перекрывается область спектра 3-4,3 мкм, с понижением температуры до 77K перекрываемая область спектра протягивается вплоть до 7 мкм. Тем не менее в эту область попадают полосы поглощения весьма актуальных молекул для разных видов газоанализа:  $H_2O$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CS_2$ ,  $NO_2$  и др. Обе указанные системы твердых растворов привлекательны и для изучения их свойств в условиях легирования примесями с переменной валентностью. Как известно, при таком легировании осуществляется весьма глубокая компенсация электрически активных нестехиометрических дефектов (концентрация которых во многих полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  превышает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Особенно интересно подобное легирование осуществить в нанослоях, выращенных на подложках с большими параметрами кристаллической решетки, т.е. когда реализуется эффективное «отрицательное» давление. При этом уровни таких примесей с переменной валентностью, как  $Sn$  и  $In$ , проникают глубоко в запрещенную зону и концентрация носителей заряда падает на 5-7 порядков [1, 2].

Для анализа свойств напряженных нанослоев необходимо знание параметров ненапряженных слоев, которые рассматриваются в качестве основы как структурных, так и оптических свойств.

В частности, в настоящей работе исследуются слои  $PbS_{1-x}Se_x$  с толщинами 3-5 мкм, когда напряжение в них сводится к минимуму. Эпитаксиальные слои  $PbS_{1-x}Se_x$  получались методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Преимущества этого метода заключаются в возможности поддержания давления сублимируемого вещества на необходимом уровне за счет изменения квазизамкнутости ростовой системы и исключения потерь материала из-за наличия «горячей стенки» [3]. Рост слоев  $PbS_{1-x}Se_x$  осуществлялся, в основном, на подложках  $BaF_2$  из-за близости коэффициентов теплового расширения слоя и подложки и совпадения их кристаллических

структур. Источником эпитаксии служил поликристаллический  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  нужного состава (с учетом конгруэнтности характера роста слоев), который получался нагревом соответствующих масс Pb, S, Se при температуре  $1170^\circ\text{C}$  в течение  $4^x$  часов. С целью удаления летучих примесей полученный сплав нагревался при температуре роста слоев  $540\text{--}580^\circ\text{C}$ . Отметим, что при температуре подложек  $\text{BaF}_2$   $320\text{--}360^\circ\text{C}$  скорость роста составляла  $\sim 0,1\text{--}1\text{ нм/с}$ .

Дополнительный источник селена при нагреве до  $140^\circ\text{C}$  не оказывает существенного влияния на состав твердого раствора. Существенное влияние на скорость роста оказывало изменение квазизамкнутости ростовой системы – расстояния открытого края кварцевой ампулы с источником эпитаксии до подложки, располагающейся на маске из нержавеющей стали. Увеличение зазора от 1 мм до 3 мм уменьшало скорость роста в 1,5–2,5 раза. Ранее такой эффект наблюдался и в случае роста PbSe на подложке KCl [4].

Полученные слои  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  исследовались рентгеновскими и оптическими методами. Высокие массовые коэффициенты поглощения полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  дают возможность методом рентгеновской дифракции определить параметр кристаллической решетки слоев, отношение интенсивностей рентгеновского отражения от чистой подложки и покрытой слоем, полуширину рентгенодифракционной линии. По этим данным рассчитываются составы твердых растворов ненапряженных слоев  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ , их толщины, степень дисперсности слоев и разориентация между субзернами [5]. На основе этих данных готовятся также алгоритмы для анализа деформаций, сплошности, и оценок механизмов релаксации напряжений в случае напряженных слоев, т.е. когда их толщина уже соответствует наноразмерному диапазону. Интересно, что рентгеновским методом также обнаружено, слои  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  иногда имеют отклонение от ориентации подложки  $\text{BaF}_2$  вдоль направления (III).

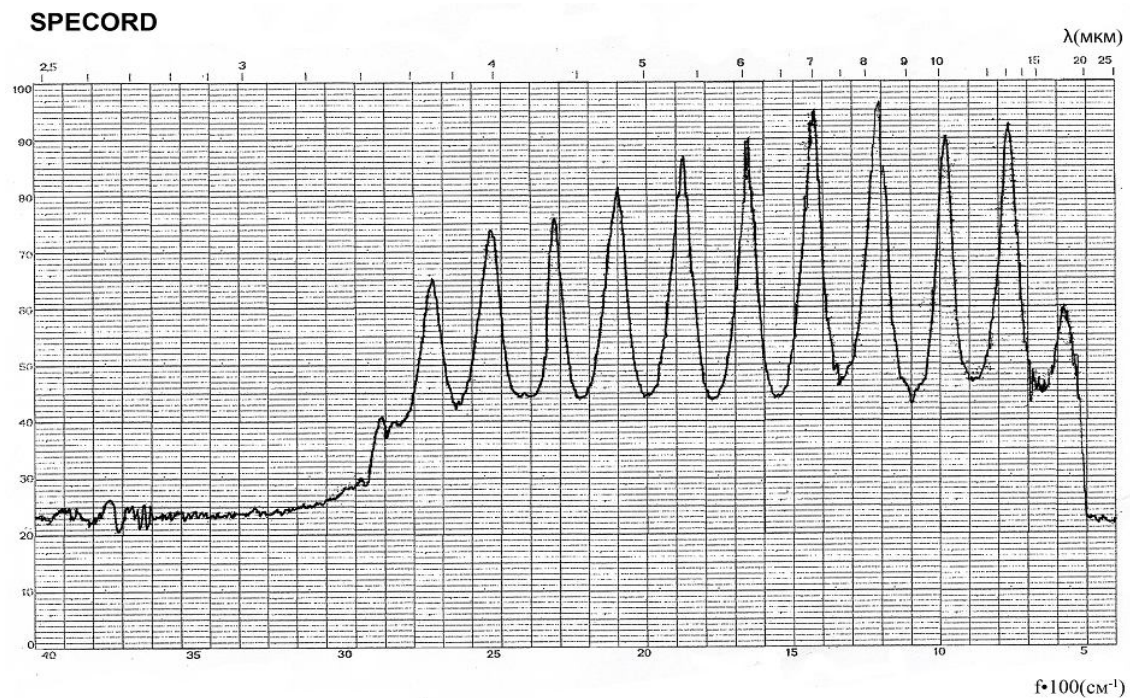


Рис. 1 Спектр оптического пропускания слоя СЛ-428 ( $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x/\text{BaF}_2$ )

Отобранный для оптических исследований слой  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  СЛ-428 согласно рентгеновским измерениям имел параметр кристаллической решетки  $a = 6,021\text{ \AA}$ , толщину  $d=4\text{ мкм}$ , а состав с учетом параметров решеток крайних составов  $a_{\text{PbSe}} = 6,126\text{ \AA}$  и  $a_{\text{PbS}} = 5,932\text{ \AA}$  и с учетом изменения параметра решетки по закону Vegard (линейная зависимость) соответствует  $x=0,46$ .

Спектры оптического пропускания исследовались при  $T=300\text{ K}$  на двулучевом призмочно-дифракционном спектрофотометре SPECORD -751R. Спектр пропускания слоев  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  (рис.1) со стороны коротких длин волн ограничен собственным поглощением, а с длинноволновой стороны поглощением на свободных носителях и диэлектрической подложке. В промежуточной области длин волн в результате интерференции при многократном отражении света от границ

полупроводникового слоя регистрируются интерференционные экстремальные точки: максимумы и минимумы [6].

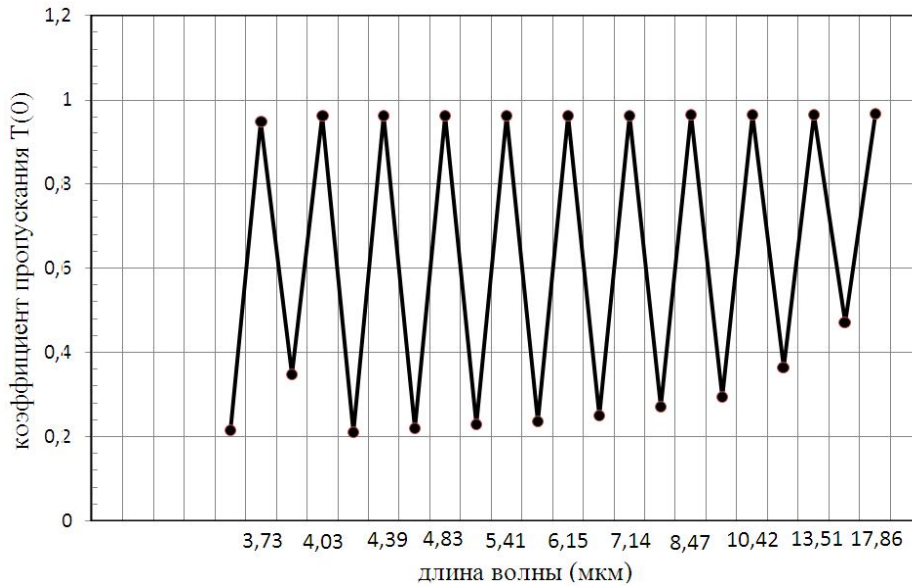


Рис. 2 Расчет оптического пропускания слоя СЛ-428 без поглощения по модели интерферометра Фабри-Перо (приведены длины волн для интерференционных максимумов)

Спектры пропускания обрабатываются по отработанной нами ранее схеме путем последовательного определения показателей преломления, коэффициентов отражения и поглощения и их спектральной зависимости. Конечной целью этих расчетов является определение ширины запрещенной зоны как ненапряженных слоев, так и напряженных нанослоев. Рассматривая гетероструктуру PbSSe/BaF<sub>2</sub> как интерферометр Фабри–Перо, можно выразить коэффициент поглощения  $\alpha$  [7]:

$$T=(1-r_1^2)(1-r_2^2)\exp(2\beta_1 d) / \{(1-R)^2 + 2\sin^2\beta d\} \quad (1)$$

Здесь  $\beta=2\pi N/\lambda$  - действительная часть комплексной константы распространения,  $R = r_1 r_2 \exp(2\beta_1 d)$  – коэффициент отражения по интенсивности,  $\beta_1 = -\alpha/2$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $r_1 = (N_{PbSSe} - N_B)/(N_{PbSSe} + N_B)$  – коэффициент отражения по амплитуде на границе слоя PbSSe с воздухом,  $r_2 = (N_{PbSSe} - N_{BaF_2})/(N_{PbSSe} + N_{BaF_2})$  - коэффициент отражения по амплитуде на границе слоя PbSSe с подложкой BaF<sub>2</sub>.

Из равенства (1) получено уравнение для определения параметра  $y = \exp(2\beta_1 d) = \exp(-\alpha d)$  :

$$T(r_1 r_2)^2 y^2 - \{(1-r_1^2)(1-r_2^2) + T(r_1 r_2) - 4 T(r_1 r_2) \sin^2 2\pi Nd/\lambda\} y + T = 0 \quad (2)$$

через который находится коэффициент поглощения  $\alpha = -\ln y/d$ . В результате для выбранного числа точек экспериментального спектра слоя СЛ-428 определяется зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона. В таблице 1 приводятся значения показателей преломления, определенных по экстремальным точкам в спектре оптического пропускания СЛ-428.

Таблица 1. Показатели преломления для слоя СЛ-428, соответствующие экстремальным точкам спектра оптического пропускания.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\lambda$	3,58	3,73	3,85	4,03	4,20	4,39	4,57	4,83	5,08	5,41	5,75	6,15	6,58	7,14	7,63	8,47	9,35	10,42	11,49	13,51	16,13	17,86
$N$	5,21	5,20	5,18	5,04	4,99	4,93	4,85	4,83	4,76	4,73	4,67	4,62	4,52	4,46	4,29	4,24	4,09	3,91	3,59	3,38	3,2	2,23

Из формулы (1) следует, что в максимуме интерференционных пиков, когда происходит набегание фаз при многократном отражении света  $\sin^2\beta d = 0$ , т.е.  $2Nd = m\lambda$  (3а), где  $m$  принимает любые целые значения, а в минимумах  $\sin^2\beta d = 1$ , т.е.  $2Nd = m\lambda/2$  (3б), где  $m$  принимает нечетные значения. Из

рис.2 видно, что при отсутствии поглощения ( $\alpha$  приравняется к нулю) все одиннадцать максимумов связаны с интерференцией в слое.

Таблица 2. Данные по показателям преломления, коэффициентам отражения и поглощения для слоя СЛ-428  $PbS_{1-x}Se_x(x=0,46)$  - анализ по модели интерферометра Фабри-Перо (расчет по экстраполированным точкам).

№	$\lambda$ , мкм	$N(PbS_{1-x}Se_x)$	$r_1$	$r_2$	$T_{экс}$	$h\nu$ , эВ	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$\alpha^{*2}=(\alpha-\alpha_{св.н.})^2$ , см <sup>-2</sup>	$(\alpha \cdot h\nu)^2$ , см <sup>-2</sup> эВ <sup>2</sup>
1	3,85	5,18	0,6761	0,5570	0,230	0,322	1184	1,32E+06	1,38E+05
2	3,73	5,20	0,6774	0,5586	0,250	0,332	1553	2,32E+06	2,56E+05
3	3,58	5,20	0,6775	0,5587	0,135	0,346	1869	3,39E+06	4,06E+05
4	3,55	5,21	0,6776	0,5588	0,120	0,350	2759	7,46E+06	9,12E+05
5	3,51	5,21	0,6779	0,5592	0,117	0,353	3228	1,02E+07	1,28E+06
6	3,46	5,22	0,6781	0,5602	0,105	0,358	3602	1,28E+07	1,64E+06
7	3,42	5,22	0,6784	0,5605	0,077	0,363	3971	1,56E+07	2,05E+06
8	3,33	5,21	0,6779	0,5598	0,059	0,372	4263	1,80E+07	2,49E+06
9	3,28	5,22	0,6781	0,5602	0,055	0,378	4716	2,20E+07	3,15E+06

Отметим, в обычном спектре (рис.1) с ростом длины волны сказываются возрастающее поглощение на свободных носителях и в подложке  $BaF_2$ . Правильность определения порядка интерференционных максимумов проверялась и по соотношению:

$$N = \lambda_m \lambda_{m+1} / 2d(\lambda_m + \lambda_{m+1}) \quad (4)$$

Здесь для каждого максимума подставлялись найденные по За, б значения показателя преломления N и соответствующие длины волн – проверка показала, что порядок максимумов определен правильно.

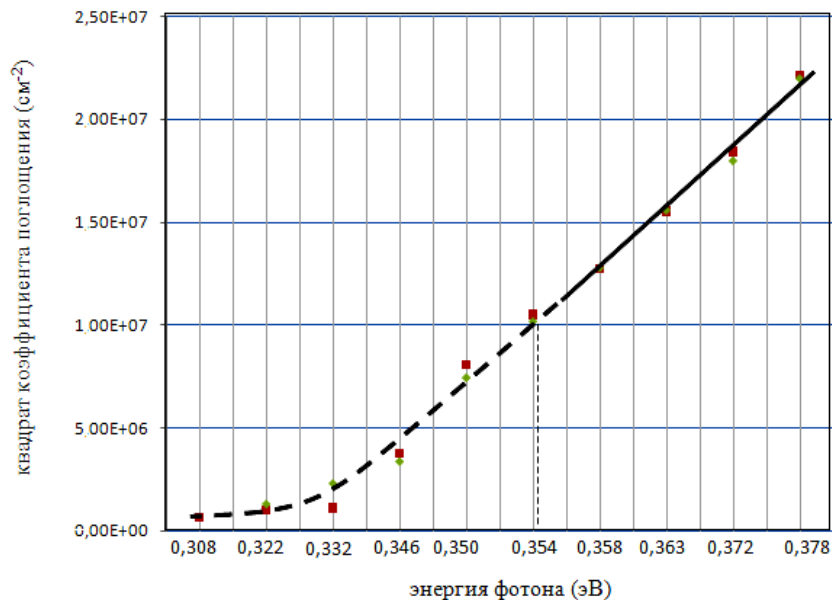


Рис. 3. Зависимость квадратов коэффициента поглощения от энергии фотона (квадраты – модель интерферометра Фабри-Перо, ромбы-модель многократного внутреннего отражения )

После определения спектральной зависимости показателя преломления были найдены также значения коэффициентов поглощения по экстремальным точкам в спектре, но оказалось, они не давали значения  $\alpha > 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  – нижняя граница для прямых переходов в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  [8]. Поэтому путем экстраполяции показателей преломления были определены дополнительные значения коэффициентов поглощения на коротковолновом хвосте спектра, приведенного на рис.1.

Рассчитанные значения показателей преломления, коэффициентов отражения  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  по модели интерферометра Фабри-Перо даются в таблице 2. Здесь же представлены также соответствующие значения  $\alpha^2$  и  $(\alpha hv)^2$  для двух видов спрямления  $\alpha^2 = f(hv)$  и  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ . На рис.3 приводятся две зависимости  $\alpha^2 = f(hv)$  для слоя СЛ-428 – одна построена по модели интерферометра Фабри - Перо, другая – по модели многократного внутреннего отражения. Значения ширины запрещенной зоны, полученные при спрямлении этого вида соответствуют 0,354 эВ для обеих моделей (с учетом условия для прямых переходов  $\alpha^2 \geq 9 \cdot 10^6 \text{см}^{-2}$  и точности определения  $E_g - 0,005 \text{эВ}$ ). В таблице 3 представлены данные для модели многократного внутреннего отражения.

Таблица 3. Данные по показателям преломления, коэффициентам отражения и поглощения для слоя СЛ-428  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x(x=0,46)$  - анализ по модели многократного внутреннего отражения (расчет по экстраполированным точкам)

№	$\lambda$ , мкм	$N(\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x)$	R	$T_{\text{экс.}}$	$h\nu$ , эВ	$\alpha$ , $\text{см}^{-1}$	$\alpha^{*2}=(\alpha-\alpha_{\text{св.н.}})^2$ , $\text{см}^{-2}$	$(\alpha^*hv)^2$ , $\text{см}^{-2} \text{эВ}^2$
1	3,85	5,18	0,457	0,22	0,322	981	8,58E+05	8,92E+04
2	3,73	5,20	0,459	0,21	0,332	1066	1,03E+06	1,14E+05
3	3,58	5,20	0,459	0,14	0,346	1956	3,64E+06	4,36E+05
4	3,54	5,21	0,459	0,095	0,350	2865	7,94E+06	9,73E+05
5	3,51	5,21	0,460	0,08	0,353	3276	1,04E+07	1,30E+06
6	3,46	5,22	0,460	0,07	0,358	3598	1,26E+07	1,62E+06
7	3,42	5,22	0,460	0,06	0,363	3972	1,54E+07	2,03E+06
8	3,33	5,21	0,460	0,052	0,372	4331	1,84E+07	2,55E+06
9	3,28	5,22	0,460	0,044	0,378	4740	2,21E+07	3,16E+06

При тех же длинах волн, что и для модели интерферометра Фабри – Перо, подобраны соответствующие показатели преломления. Однако, для приближения коэффициентов поглощения к значениям, полученным по модели интерферометра Фабри – Перо, коэффициенты пропускания в этом случае взяты меньше. По спрямлению зависимостей  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  получаются значения  $E_g = 0,350 \text{эВ}$  (рис.4) и также с учетом точности определения  $E_g$  оно равно первому результату – 0,354эВ. По-видимому, из-за слабого изменения  $h\nu$  на участке спрямления, такое совпадение получается для целого ряда полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [9]. И при втором виде спрямления  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  так же, как для первого вида спрямления, для обеих моделей обработки спектров получаются близкие значения ширины запрещенной зоны.

Таким образом, в слое  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  при  $x = 0,46$  ширина запрещенной зоны  $E_g$  при  $T=300\text{К}$  составляет 0,354эВ ( $\lambda_{\text{кр.}} = 3,5\text{мкм}$ ). Полученное значение  $E_g$  хорошо ложится на линейную зависимость ширины запрещенной зоны между  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbS}$  – соответствующие  $E_g - 0,286$  и  $0,410\text{эВ}$ . Опираясь на полученные ранее результаты, когда в напряженных нанослоях ширина запрещенной зоны может возрастать на  $\sim 0,15\text{эВ}$  [10], нетрудно заключить, что одним составом слоя  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  в ИК фотоприемниках и лазерах с оптическим возбуждением при  $T=300\text{К}$  перекрывается область спектра 3-4мкм, изменяя только толщину нанослоя.

Таким образом, в процессе роста слоев  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  обнаружена тенденция смещения ориентации слоев от ориентации подложек  $\text{BaF}_2$  вдоль (III). Как и в других наших работах показано, что скоростью роста слоев можно управлять изменением расстояния от открытого края кварцевой ампулы с источником эпитаксии до подложек.



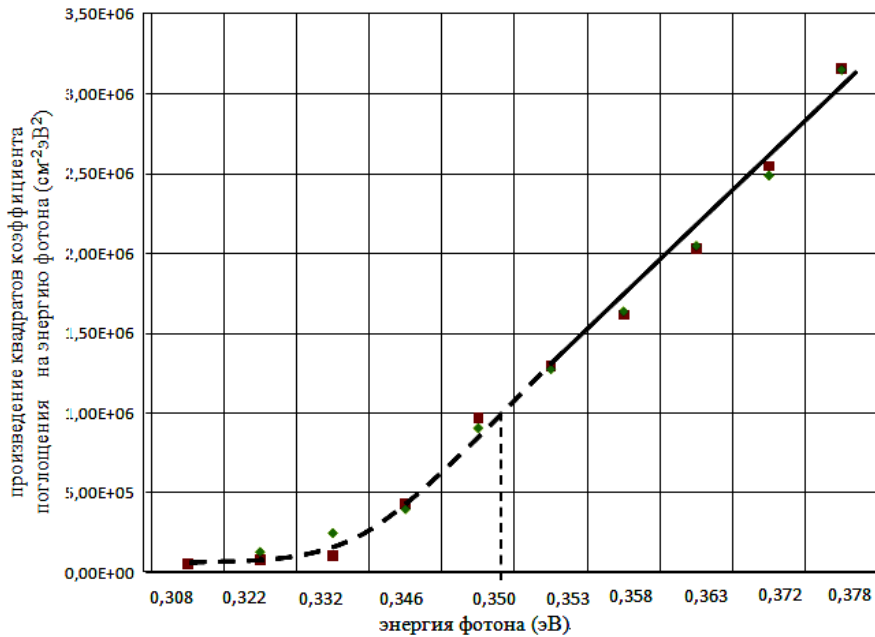


Рис. 4 Зависимость произведения квадратов коэффициента поглощения на энергию фотона (квадраты – модель интерферометра Фабри-Перо, ромбы – модель многократного внутреннего отражения)

Обработка спектров оптического пропускания показала совпадение результатов для различных моделей с учетом корректировки оптического пропускания. Важно, что в источниках и приемниках ИК излучения одним составом нанослоя  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  можно при  $T=300\text{K}$  перекрыть область спектра 3-4мкм, меняя только толщину напряженного нанослоя.

#### ლიტერატურა – REFERENCE – ЛИТЕРАТУРА

1. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, R.G.Gulyaev, L.P.Bychkova, V.P.Zlomanov. Modeling of the Quasi-Dielectric State in PbSnTe and PbSnSe Nanolayers with High Concentration of Nonstoichiometric Defects. *Nano Studies*, 2013, 8, 253-258.
2. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов. О формировании новых свойств в эпитаксиальных слоях и структурах полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Вестник инженерной Академии Азербайджана, 2014 (в печати).
3. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Р.Г.Гуляев, В.П.Зломанов. Новые исследования характера роста нанослоев селенида свинца. Ученые Записки НАА Азербайджана, 2012, 14, 4, 3-8.
4. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, R.G.Gulyaev, V.P.Zlomanov. Nanolayers of Lead Selenide on Potassium Chloride Substrates: Specific Features of Formation. *J.Mat.Sci. and Eng.*, 2013, A3(4), 235-238.
5. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, R.G.Gulyaev, V.P.Zlomanov. The structure of Thin Epitaxial Layers of Lead Selenide. *J.Mat.Sci. and Eng.*, 2013, A3(2), 117-122.
6. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Бычкова Л.П., Зломанов В.П. Анализ спектров оптического пропускания эпитаксиальных слоев селенида свинца. Ученые Записки НАА Азербайджана, 2011, 13, 3, 3-12.
7. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania. Study of the Forbidden Gap Width of Strained Epitaxial Lead Selenide Layers. *J.Mat.Sci. and Eng.*, 2012, A2(2), 142-150.
8. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, З.Г.Ахвледиани, М.И.Енукашвили, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя. Расшифровка спектров оптического пропускания нанослоев селенида свинца с целью определения ширины их запрещенной зоны. Ученые Записки НАА Азербайджана, 2013, 15, 3, 3-12.
9. Arif M.Pashaev, Omar I.Davarashvili, Megi I.Enukashvili, Zaira G.Akhvlediani, Revaz G.Gulyaev, Vladimir P.Zlomanov. New Opportunities in Lead Selenide Nanolayers. *Advanced Materials Research*, 2013, 815, 473-477.

10. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, L.P.Bychkova, R.G.Gulyaev. On the Structural and Optical properties of Lead Selenide Nanolayers. Advanced Materials Research, 2014 , v. 1025-1025 , 831-836.

**ანიონის ძველმეცნიერებათა ჩანაცვლებული  $A^{IV}B^{VI}$  ნახევარბამტარების მყარი ხსნარები**

არიფ ფაშაევი, ომარ დავარაშვილი\*, მეგი ენუქაშვილი\*, ზაირა ახვლედიანი\*\*, რევაზ გულიაევი\*,  
ლარისა ბიჩკოვა\*, მაია ძაგანია\*\*\*, ვლადიმერ ზლომანოვი\*\*\*\*

აზერბაიჯანის აკადემიის ეროვნული აკადემია, ბაქო.

\*ე.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.

\*\*ე.ანდრონიკაშვილის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტი, თბილისი

\*\*\*პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი

\*\*\*\* მ.ლომონოსოვის სახელობის მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

მოლეკულური ეპიტაქსიის მეთოდით „ცხელი კელლით“ მიღებული  $PbS_{1-x}Se_x$  მყარი ხსნარების მონოკრისტალური და ერთგვაროვანი ფენები  $BaF_2$  (III) საფენებზე დადგენილია, რომ ფენების ზრდის სისწრაფე შესაძლებელია მართული იყოს მანძილის ცვლილებით კვარცის ამპულის (ეპიტაქსიის წყაროთი) ღია პირს და საფენს შორის, რომელიც განლაგებულია უჟანგავ ნილაბზე. ამავე დროს  $PbS_{1-x}Se_x$  მყარი ხსნარის შედგენილობა მნიშვნელოვნად არ იცვლება სელენის წყაროს ტემპერატურის ცვლილებით. გამოვლენილია, რომ  $PbS_{1-x}Se_x$  ფენების ორიენტაცია ზოგ შემთხვევაში არის განსხვავებული  $BaF_2$  საფენის ორიენტაციისაგან (III). სელენის ატომების ჩანაცვლებისას გოგირდის ატომებით (ან პირიქით) შეთანხმებულად იცვლება კრისტალური მესრის პარამეტრი და აკრძალული ზონის სიგანე. აკრძალული ზონის სიგანის მნიშვნელობები დადგენილი ფაბრი-პეროს ინტერფერომეტრის და მრავალჯერადი შინაგანი არეკვლის მოდელებით ერთმანეთს ემთხვევა ტრანსმისიის მცირე კორექციისას. იწ ფოტომიმღებებისთვის და ლაზერებისთვის ოპტიკური ალგზნებით  $PbS_{1-x}Se_x$  დაბაბული ნანოფენის ერთი შემადგენლობა ოთახის ტემპერატურაზე გადაფარავს სპექტრის 3-4 მკმ დიაპაზონს მხოლოდ ფენის სისქის შეცვლით.

**SOLID SOLUTIONS OF  $A^{IV}B^{VI}$  SEMICONDUCTORS WITH SUBSTITUTION IN THE ANION SUBLATTICE**

A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili\*, M.I.Enukashvili\*, Z.G.Akhvlediani\*\*\*, R.G.Gulyaev\*,  
L.P.Bychkova\*, M.A.Dzagania\*\*\*\* and V.P.Zlomanov\*\*\*\*

National Aviation Academy, Baku, Azerbaijan

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

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

\*\*\* P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia

\*\*\*\* M. Lomonosov Moscow State Universities, Moscow, Russia

**SUMMARY**

The uniform monocrystalline layers of solid solutions  $PbS_{1-x}Se_x$  on the  $BaF_2$ (III) substrate were obtained by the method of molecular epitaxy with “a hot wall”. It was revealed that the growth rate of layers could be controlled by varying the mutual arrangement of the open tip of the quartz ampoule with the epitaxy source and the substrate on a stainless mask. At the same time the composition of the solid solution  $PbS_{1-x}Se_x$  hardly changes with the changing temperature of the selenium source. It was revealed that the  $PbS_{1-x}Se_x$  layers tend to crystallize in the orientation other than (III) – the orientation of substrate  $BaF_2$ . When the sulfur atoms replace the selenium ones (or vice versa), the lattice constant and the forbidden gap width change in concord. The values of the forbidden gap width determined by the models of Fabry-Perot interferometer and multiple internal reflection coincide at slight corrections of transmission. For IR photodetectors and lasers by optical excitation by the same composition of the active area of strained  $PbS_{1-x}Se_x$  nanolayer it is possible to cover the spectral region of 3-4 $\mu$ m at T=300K by varying only the layer thickness.



## ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕЖДУ ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

И.Г.Бердзенишвили

*Грузинский технический университет*

*Получено соотношение для изменения стандартной свободной энергии при переходе 1 моль жирной кислоты из водного раствора в жидкий гептан. Показано, что у низших жирных кислот преобладают гидрофильные свойства. С увеличением длины углеводородной цепи сила взаимодействия кислот с водой по сравнению с n-гептаном изменяется на 3,45 кДж на каждую группу  $\text{CH}_2$ .*

Равенство химических потенциалов растворенного вещества, находящегося при равновесии в разных фазах, приводит к некоторым весьма полезным и удивительным выводам. Рассмотрим твердое вещество  $A$ , добавленное в избытке к жидкости 1 до образования насыщенного раствора. В другом сосуде вещество  $A$  добавлено к другой жидкости 2, также до образования насыщенного раствора. Насыщенный раствор – это раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. Известно, что для раствора  $A$

$$\mu_A(\text{тв}) = \mu_A(\text{в насыщенном растворе 1}) = \mu_A(\text{в насыщенном растворе 2}),$$

т.е. условие равновесия распределения растворенного вещества между двумя жидкостями заключается в равенстве его химических потенциалов в этих фазах. Химический потенциал 1 моля чистого вещества при постоянной температуре ( $T$ ) и постоянном давлении ( $P$ ) равен свободной энергии Гиббса одного моля этого вещества [1–4].

Итак, имеются два насыщенных раствора  $A$  при одинаковых  $T$  и  $P$ , но в разных растворителях. Химические потенциалы вещества  $A$  в этих двух растворах одинаковы и при условии, что растворы не соприкасаются друг с другом. Присутствие твердого растворенного вещества в насыщенных растворах выявляет общую черту, позволяющую установить термодинамическую связь химического потенциала вещества  $A$ , растворенного в разных растворителях при одинаковой температуре и давлении, даже если растворимости его в этих растворителях сильно различаются и насыщенные растворы не контактируют друг с другом. Используя активность растворенного вещества  $A$  в каждом насыщенном растворе, можно вычислить стандартный химический потенциал вещества в этом растворителе,  $\mu_A^\circ(1)$  или  $\mu_A^\circ(2)$ , относительно химического потенциала твердого вещества  $A$ ,  $\mu_A^\circ(\text{тв})$ . Стандартные состояния  $A$  соответствуют растворам с активностями  $a_A(1)=1,0$  или  $a_A(2)=1,0$ , даже если эти активности (концентрации для идеальных растворов) выше, чем реальные концентрации в насыщенных растворах.

Зная стандартные потенциалы, можно легко вычислить

$$\Delta \mu_A^\circ = \mu_A^\circ(2) - \mu_A^\circ(1), \quad (1)$$

которая в этом случае характеризует движущую силу процесса перехода вещества  $A$  из растворителя 1 в растворитель 2.

Относительно гидрофобные вещества, подобные жирным кислотам  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  с  $n \leq 5$ , лучше растворимы в углеводороде (например, жидком n-гептане), чем в разбавленном водном буфере. Для пальмитиновой кислоты  $A = \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  измерение растворимостей привело к величине

$$\mu_A^\circ = \mu_A^\circ(\text{гептан}) - \mu_A^\circ(\text{aq}) = -38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Данные по растворимости ряда жирных кислот с числом атомов углерода  $n_c$  (где  $n_c = 8$  (октановая), 10 (декановая), 12 (додекановая) и т.д. до  $n_c = 22$ ) можно использовать для получения соотношения (в  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ )

$$\mu_A^\circ = \mu_A^\circ(\text{гептан}) - \mu_A^\circ(\text{aq}) = 17,82 - 3,45 n_c \quad (2)$$

Это уравнение дает изменение стандартной свободной энергии при переходе 1 моль жирной кислоты из водного раствора в жидкий гептан. Положительное значение первого члена в правой

части уравнения (2) отражает преобладание полярных групп COOH в воде как растворителе. Добавление групп CH<sub>2</sub> и увеличение длины цепи углеводородной части молекулы приводит к тому, что сила взаимодействия с водой по сравнению с n-гептаном изменяется на 3,45 кДж на каждую группу CH<sub>2</sub>. При n<sub>c</sub> ≥ 6 жирные кислоты лучше растворимы в углеводородах, тогда как кислоты с более короткой цепью лучше растворимы в воде [5]. Рис. 1. показывает, что экспериментальные данные дают близкую к линейной зависимость между  $\mu_A^0$  и n<sub>c</sub>.

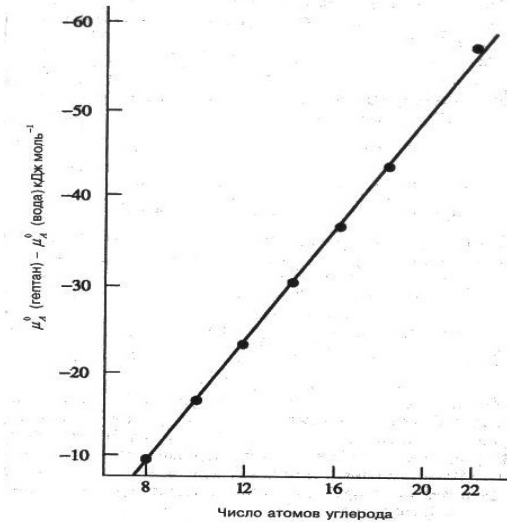


Рис. 1. Стандартная свободная энергия перехода от водного раствора к раствору в гептане для алифатических карбоновых кислот как функция числа атомов углерода в жирной кислоте.

Эти данные получены при температуре 23 - 25°C. Отрицательные значения изменения свободной энергии означают, что жирные кислоты предпочтительнее растворяются в неполярных углеводородах, а не в воде.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. – М.: Академия, 2005. – 445 с.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. Изд. 3-е, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 407 с.
3. იბერძენიშვილი. ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები, თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2010. – 309 გვ.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
5. C. Tanford. The Hydrophobic Effect, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Wiley-Interscience, 1980. – 142 p.

**თავისუფალი ენერგიის ცვლილება ცხიმოვანი მჟავების ორ სხვადასხვა გამხსნელს შორის გადასვლისას**  
 ირინე ბერძენიშვილი  
 საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
 რეზიუმე

მიღებულია სტანდარტული თავისუფალი ენერგიის ცვლილების ამსახველი თანაფარდობა 1 მოლი ცხიმოვანი მჟავას წყალხსნარიდან თხევად ჰეპტანში გადასვლისათვის. ნაჩვენებია, რომ უმდაბლეს ცხიმოვან მჟავებში პრევალირებს ჰიდროფილური თვისებები. ნახშირწყალბადის ჯაჭვის სიგრძის გაზრდით, მჟავების წყალთან ურთიერთქმედების ინტენსივობა, n-ჰეპტანთან შედარებით, ყოველ CH<sub>2</sub> ჯგუფზე 3,45 კჯ-ით იცვლება.

**THE CHANGE IN FREE ENERGY AT THE TRANSITION FATTY ACIDS BETWEEN TWO DIFFERENT SOLVENTS**

Irine Berdzenishvili  
 Georgian Technical University

**SUMMARY**

The relation to the standard free energy change at the transition 1 mol of fatty acid from the aqueous solution to liquid heptane is obtained. It is shown that the lower fatty acids predominate hydrophilic properties. With increasing length of the hydrocarbon chain the interaction of acids with water compare to n-heptane is changed to 3.45 kJ per group CH<sub>2</sub>.

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНОПРОИЗВОДНЫХ  
БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

К.К.Хачатурян, Н.А.Гегия

*ТГУ Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе*

Особую группу адсорбентов с упорядоченными элементами структуры представляют собой органические производные глинистых минералов, которые характеризуются высокой гидрофобностью; они получают путем обработки гидрофильных бентонитов определенными органическими соединениями катионного, анионного и неионного характера, при которой происходит замена неорганических обменных катионов на органические [1-4].

Органофильные глины, наряду с различными выявившимися возможностями их многостороннего применения, используются в хроматографии в качестве наполнителей колонок; поскольку они проявляют своеобразную селективность по отношению к изомерам органических соединений с близкими свойствами, их используют для анализа трудноразделяемых смесей некоторых изомеров и т.д. [5].

Целью проведенного исследования являлось изучение разделительной способности органопроизводных бентонитовых глин относительно отдельных модельных смесей, содержащих  $C_3$ - $C_4$  и  $C_6$ - $C_{10}$  н-парафиновые углеводороды, а также относительно бинарных смесей воздух –  $CO_2$  и бензол-толуол.

В данной работе объектом изучения служила монтмориллонитовая глина Асканского месторождения (Грузия) – аскангель и ее обогащенная форма – асканкол. Для получения органопроизводных форм было использовано катионное органическое соединение – малахитовый зеленый (МЗ), которое, как показали ранее проведенные нами исследования [6], оказывает сильное гидрофобизирующее действие.

По данным рентгенофазового анализа исследуемые образцы в природном виде полиминеральны: основной фазой в них является монтмориллонит, а в качестве примесей здесь присутствуют  $\alpha$ -кристобалит, слюда, полевой шпат, кальцит. Модифицирование малахитовым зеленым оказывает влияние на величину базального рефлекса 001 (МЗ раздвигает пакеты до  $d_{001}=1,88$  нм), его интенсивность и на степень кристалличности структуры монтмориллонита. Химический состав исходных и органопроизводных форм аскангеля и асканкола приведен в табл.1.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности. Длина насадочной колонки составляла 600 мм; внутренний диаметр 3 мм; температура колонки 25-170<sup>0</sup>С; зернение твердого носителя 0,4÷0,8 мм; скорость газаносителя (гелия) 15 и 30 мл/мин.

Хроматографическое изучение показало, что на асканколе и аскангеле в исходной форме при комнатной температуре (25<sup>0</sup>С) происходит разделение смеси, состоящей из воздуха ( $O_2+N_2$ ),  $CO_2$  и  $C_3H_8$ , причем степень разделения смеси воздух -  $CO_2$  на аскангеле намного ниже, чем на асканколе (рис.1). Другие компоненты, в частности,  $C_3H_6$ , н- $C_4H_{10}$  и изо- $C_4H_{10}$ , при данной температуре сильно адсорбируются на этих сорбентах и не вымываются из колонки при продолжительности эксперимента ~30 мин.; они сильно удерживаются и при  $t=40^0C$ .

При повышении температуры хроматографической колонки до 60<sup>0</sup>С на асканколе оказалось возможным разделение смеси газов: воздух –  $CO_2$  –  $C_3H_8$  –  $C_3H_6$  – н- $C_4H_{10}$ , однако разделение неполное. На аскангеле при этой температуре н-парафиновые углеводороды с трудом вымываются из колонки, а пики, соответствующие н- $C_4H_{10}$ , изо- $C_4H_{10}$  и  $C_3H_6$ , сильно размыты. Как и при комнатной температуре, здесь наблюдается высокая селективность аскангеля относительно ненасыщенных углеводородов ( $C_3H_6$ ). Компоненты элюируются из колонки в следующей последовательности: изо- $C_4H_{10}$  – н- $C_4H_{10}$  –  $C_3H_6$ , что характерно для полярных адсорбентов, на поверхности которых в роли активных центров выступают катионы  $Ca^{2+}$  или  $Na^+$ . Так как в аскангеле, как и в асканколе, основными катионами именно они и являются (см. табл.1), то взаимодействие ненасыщенных углеводородов с этими активными центрами носит, в основном, ион-дипольный или ион-квадрольный характер. В системе глина - пропилен имеет место сильное  $\pi$ -электронное взаимодействие с катионами монтмориллонита.

Таблица 1. Химический состав исходных и органопроизводных форм аскангеля и асканкола

Оксидные компоненты, (% вес.)	Аскангель		Асканкол	
	Исходный	Модифиц. МЗ	Исходный	Модифиц. МЗ
SiO <sub>2</sub>	52,20	44,70	52,00	45,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,10	16,50	18,40	16,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	3,20	3,65	2,68
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,22	0,34	0,26
MnO	0,21	0,08	0,11	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,18	0,05	0,09
CaO	1,50	1,00	1,53	1,00
MgO	4,00	2,40	4,00	2,00
Na <sub>2</sub> O	1,80	0,36	1,90	0,20
K <sub>2</sub> O	1,70	0,58	0,26	0,22
Влага	11,50	1,90	11,70	1,80
П.п.п.	6,00	27,10	5,98	30,00

Установлено, что при 80<sup>0</sup>С на асканколе смесь: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> не разделяется; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> вымываются из хроматографической колонки одновременно в виде одного общего пика, хотя по времени удерживания эти компоненты значительно отличаются друг от друга. Вместе с ними вымывается также и изо-бутан, несмотря на то, что он выходит намного раньше н-бутана. Сильная размытость пиков этих трех компонентов, приведшая к их неразделению, вызвана наличием на поверхности асканкола неоднородных активных центров, которые существенно отличаются друг от друга по своей силе и природе. При этой температуре на аскангеле разделяется смесь: (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) – CO<sub>2</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, причем н-бутан и изо-бутан вымываются одним пиком (рис.2).

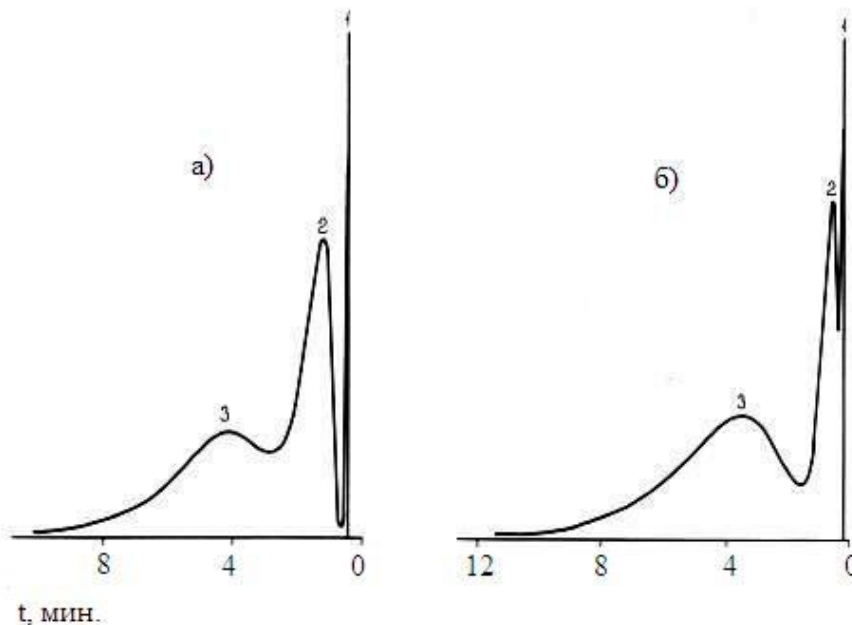


Рис.1. Хроматограммы разделения смеси газов на асканколе (а) и аскангеле (б): 1 - (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>); 2 - CO<sub>2</sub>; 3 - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; температура хроматографической колонки t=25<sup>0</sup>С; скорость газаносителя v = 30 мл/мин.

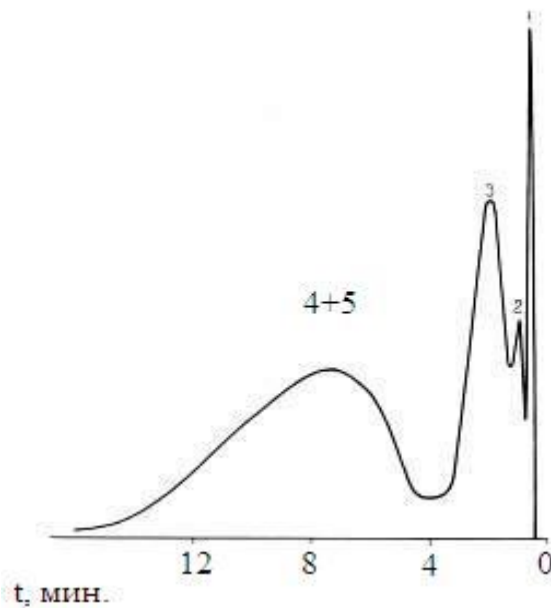


Рис.2. Хроматограмма разделения смеси газов на аскангеле: 1 - ( $O_2+N_2$ ); 2 -  $CO_2$ ; 3 -  $C_3H_8$ ; 4 -  $n-C_4H_{10}$ ; 5 - изо- $C_4H_{10}$ ; температура хроматографической колонки  $t=80^{\circ}C$ ; скорость газа-носителя  $v = 30$  мл/мин.

На асканке наблюдается полное разделение смеси воздух –  $CO_2$  ( $t=25^{\circ}C$ ), при этом пик  $CO_2$  характеризуется высокой асимметричностью. С увеличением температуры нагрева хроматографической колонки (до  $t=100^{\circ}C$ ) происходит частичное ухудшение его разделительной способности, но при этом заметно уменьшается время, необходимое для анализа указанной смеси (рис.3).

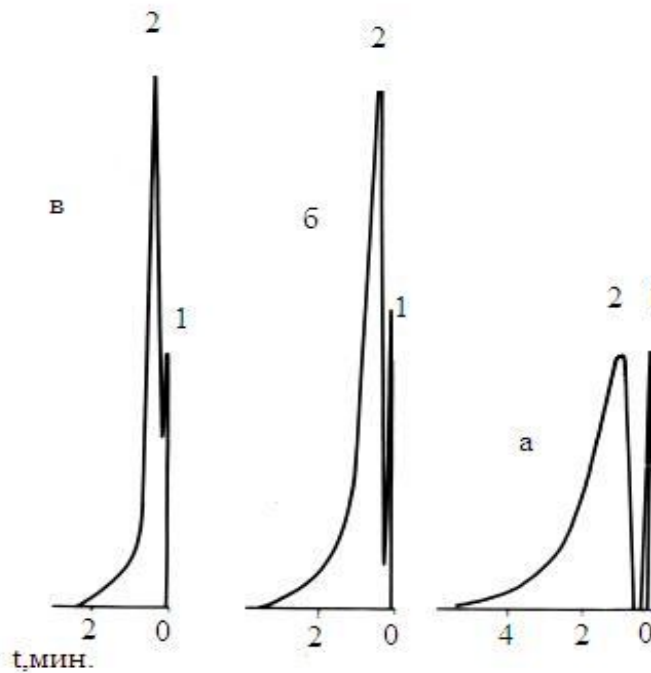


Рис.3. Хроматограммы разделения бинарной смеси газов на асканке: 1 - ( $O_2+N_2$ ); 2 -  $CO_2$ ; температура хроматографической колонки: а)  $t=25^{\circ}C$ ; б)  $t=60^{\circ}C$ ; в)  $t=100^{\circ}C$ ; скорость газаносителя  $v = 30$  мл/мин.

На основании приведенных выше результатов хроматографического исследования исходных образцов асканкола и аскангеля можно заключить, что для них характерно сильное удерживание  $C_3$ - $C_4$  н-парафиновых углеводородов; они проявляют более высокую по сравнению с н-парафиновыми углеводородами селективность относительно ненасыщенных углеводородов с тем же числом в их молекулах атомов углерода.

Модифицирование малахитовым зеленым приводит к существенному снижению удерживающей способности асканкола и аскангеля относительно компонентов исследуемых смесей, о чем свидетельствуют данные табл.2.

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы ( $V_g$ , мл/г)  $C_3$ - $C_4$  углеводородов на асканколе в исходной и органопроизводной формах при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя  $v = 30$  мл/мин.

Компоненты	Асканкол			
	Исходный		Модифицированный МЗ	
	Температура хроматографической колонки, $^{\circ}C$			
	25	60	25	60
$C_3H_8$	27,6	10,7	6,8	5,4
$C_3H_6$	-	42,1	10,2	9,3
н- $C_4H_{10}$	-	84,8	17,3	10,3
изо- $C_4H_{10}$	-	52,5	14,1	7,9

Полученные результаты вполне закономерны, т.к. при обработке глины МЗ неорганические катионы, как уже отмечалось выше, замещаются по ионообменному механизму крупными органическими катионами, проявляющими гидрофобный характер. В наших исследованиях в аскангеле замещаются, в основном, катионы  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ , а в асканколе – катионы  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  (табл.1). В результате такого замещения происходит ослабление силы взаимодействия активных центров, что проявляется в неодинаковой степени и зависит от симметричности распределения электронной плотности в молекулах адсорбатов [1,2]. Для органопроизводных форм асканкола и аскангеля должна сильно уменьшаться их удерживающая способность относительно молекул, имеющих постоянный дипольный или квадрупольный момент: так, удельный удерживаемый объем  $V_g$  пропилена на модифицированном МЗ асканколе снижается по сравнению с исходным образцом в значительно большей степени ( $\sim$  в 4,5 раз), чем  $V_g$  пропана (почти в два раза), что обусловлено наличием в молекулах  $C_3H_6$   $\pi$ -электронов (табл.2). На модифицированном МЗ аскангеле время выхода пропилена уменьшается по сравнению с его исходной формой также в намного большей степени, чем время выхода пропана.

На органопроизводной форме асканкола наблюдаются очень симметричные пики разделяемых компонентов, хотя однозначно нельзя утверждать, что параллельно происходит и существенное улучшение его разделительной способности.

На асканколе и аскангеле, модифицированных МЗ, из-за сильного снижения их удерживающей способности компоненты (даже н-бутан и изо-бутан) свободно вымываются из колонки уже при комнатной температуре в следующей последовательности:  $CO_2$  –  $C_3H_8$  –  $C_3H_6$  – изо- $C_4H_{10}$  – н- $C_4H_{10}$ , что является характерным для гидрофобных адсорбентов. Так же, как на исходных формах, компоненты элюируются из колонки по мере увеличения температуры их кипения. Это указывает на то, что взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбентом обусловлено, в основном, дисперсионными силами взаимодействия.

При комнатной температуре на органопроизводных формах возможно полное разделение бинарных смесей воздуха со следующими компонентами:  $CO_2$  (разделение неполное),  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ , н- $C_4H_{10}$ , изо- $C_4H_{10}$  (рис.4). Кроме того, на асканколе после модифицирования МЗ без ухудшения разделения значительно сокращается время, необходимое для анализа смеси: воздух –  $CO_2$  –  $C_3H_8$  –  $C_3H_6$  – изо- $C_4H_{10}$  – н- $C_4H_{10}$ .

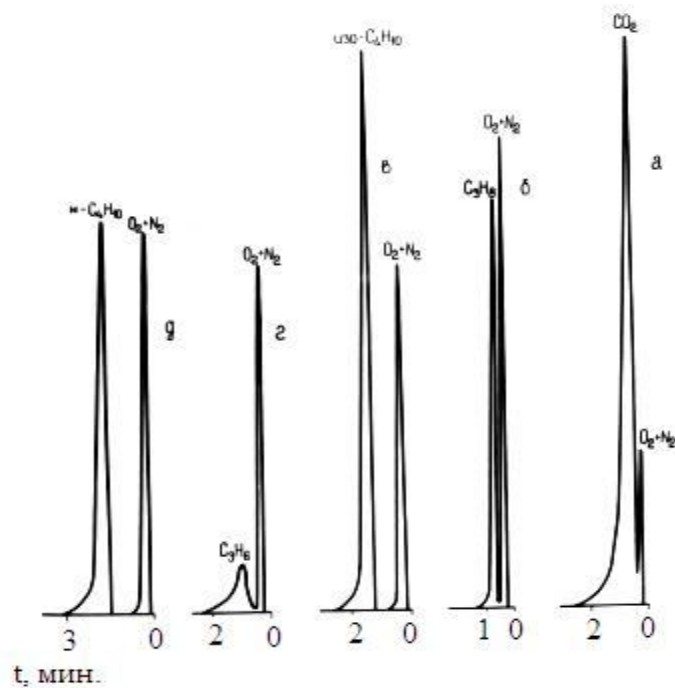


Рис.4. Хроматограммы разделения бинарных смесей газов на асканколе, модифицированном малахитовым зеленым: а)  $(O_2+N_2) - CO_2$ ; б)  $(O_2+N_2) - C_3H_8$ ; в)  $(O_2+N_2) - \text{изо-}C_4H_{10}$ ; г)  $(O_2+N_2) - C_3H_6$ ; д)  $(O_2+N_2) - \text{н-}C_4H_{10}$ ; температура хроматографической колонки  $t=25^\circ C$ ; скорость газаносителя  $v = 15$  мл/мин.

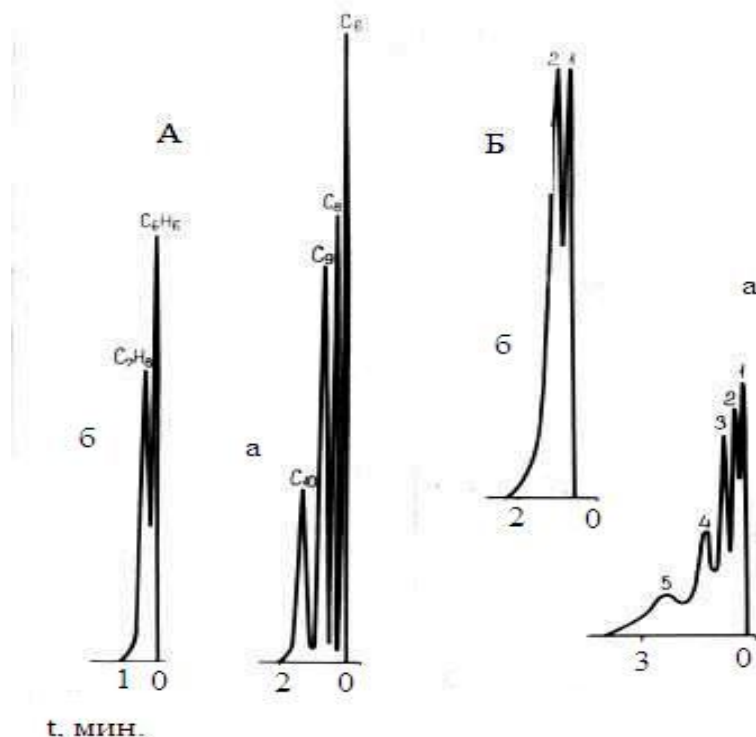


Рис.5. Хроматограммы разделения смеси н-парафиновых углеводородов (а): 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан; и бинарной смеси (б): 1 – бензол; 2 – толуол; на асканколе (А) и аскангеле (Б), модифицированных малахитовым зеленым; температура хроматографической колонки  $t=170^\circ C$ ; скорость газа-носителя  $v = 15$  мл/мин.

Исследования по разделению смесей  $C_6-C_{10}$  н-парафиновых и  $C_6-C_7$  ароматических углеводородов, проведенные при разных температурах хроматографической колонки ( $t=100$  и  $170^\circ C$ ), показали, что оптимальной является температура  $t=170^\circ C$ , при которой на

ორგანოპროდუქტული ფორმის ასკანკოლაში აღინიშნება დროის ანალიზის (დაახლოებით 10-ჯერ), ასიმეტრიურობის პიკების და გასუფრების ხარისხის (ფიგ.5 ა), ხოლო ორგანოპროდუქტული ფორმის ასკანგელის შემთხვევაში გასუფრების ხარისხი უფრო დაბალია (ფიგ.5 ბ).

შედეგად აღინიშნება, რომ დაბალი უდრეკადობის უნარი ორგანოპროდუქტული ფორმის ასკანკოლაში და ასკანგელის შემთხვევაში უფრო მაღალია, რაც ახსნის მათი უფრო მაღალი სეპარაციურობის მიზეზს. მოდიფიცირებული მ3 ასკანკოლი შეიძლება გამოიყენოს ანალიზისთვის, რომელიც შეიცავს C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ნ-პარაფინურ და C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> არომატულ ჰიდროკარბონებს. ასკანგელი მ3-ის შემთხვევაში შედეგად დაბალია.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967, 512 с.
2. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, 92 с.
3. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госуд. изд. литер. по строит., архит. и строит. матер., 1959, 288 с.
4. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. Тб.: Мецნიერება, 1979, 310 с.
5. Цицишвили Г.В., Долидзе Л.Ш., Сабелашვილი Ш.Д. Сообщ. АН ГССР, 1972, т.65, № 2.
6. Мдивнишвили О.М., Хачатурян К.К., Сабелашვილი Ш.Д., Бегиашვილი Т.Н. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т.25, № 3-4, с.305-309.

**ორგანოპროდუქტული ბენტონიტური თიხების დაყოფითი უნარიანობა**

კარინე ხაჩატურიანი, ნესტან გეგია

*თსუ კავკასიის ა.თვალჭრელიძის მინერალური რესურსების ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

ჩატარებულია ასკანგელის და ასკანკოლის საწყისი და ორგანოპროდუქტული ფორმების ქრომატოგრაფიული კვლევა. დადგენილია, რომ საწყისი სახით, ნახშირწყალბადების მოლეკულებში ნახშირბადის ატომების ერთნაირი რიცხვის შემცველობისას, ისინი უფრო მაღალ სეპარაციურობას ამჟღავნებენ უჯერი ნახშირწყალბადების მიმართ, ვიდრე ნაჯერებისადმი. ნაჩვენებია, რომ მალაქიტის მწვანით მოდიფიცირება არსებითად ამცირებს ასკანგელის და ასკანკოლის შეკავების უნარიანობას გამოსაკვლევი ნარევის კომპონენტების მიმართ. ასკანკოლი მალაქიტის მწვანით დამუშავების შემდეგ შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ნ-პარაფინური და C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> არომატული ნახშირწყალბადების შემცველი ნარევის საანალიზოდ.

**SEPARATING ABILITY OF THE ORGANIC DERIVATIVES BENTONITE CLAYS**

Karine Khachaturian, Nestan Gegia

*TSU Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources*

**SUMMARY**

Chromatographic investigations of the initial and organic derivatives forms of askangels and askankols carried out. It has been established that they in its initial forms shows higher selectivity relative to molecules of non-saturated hydrocarbons, in comparison with n-paraffin hydrocarbons of the same quality of carbon atoms. It has been shown that modification with malachite green results in the considerable decresion of holding capacity of askangels and askankols conserning components of separational mixtures. The malachite green treated askankols might be used for the analysis of the mixtures containing C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> n-paraffins and C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> aromatic hydrocarbons.



ПАРАМЕТР КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ КАК ИНДИКАТОР ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $A^{IV}B^{VI}$ 

А.М. Пашаев, О.И. Даварашвили\*, М.И. Енукашвили\*, Л.П. Бычкова\*, Р.Г. Гуляев\*, М.А. Дзаганя\*\*\*, В.П. Зломанов\*\*\*

*Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку*

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

*\*\*Институт Физической и Органической Химии им. П. Меликишвили, Тбилиси*

*\*\*\*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Проведенные исследования показывают, что параметр кристаллической решётки полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  может являться индикатором внешних воздействий: изменения состава, давления и температуры так же, как и ширина запрещённой зоны. Это обстоятельство стимулируется высоким поглощением рентгеновского излучения в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$ . Исследования параметров решёток эпитаксиальных слоев  $PbS_{1-x}Se_x$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  позволили установить составы и технологическую стабильность этих полупроводников, дополнительно подтверждаемую небольшой полушириной рентгеновских линий. Данные по параметрам решёток были использованы и при определении толщины слоев, когда необходимо предварительное определение плотности слоя конкретного состава. Прослежены расчётные этапы с экспериментальными и табличными данными для определения толщины слоев. Рассмотрена целесообразность изучения параметра решёток при исследовании деформаций в слоях, выращенных на различных подложках.

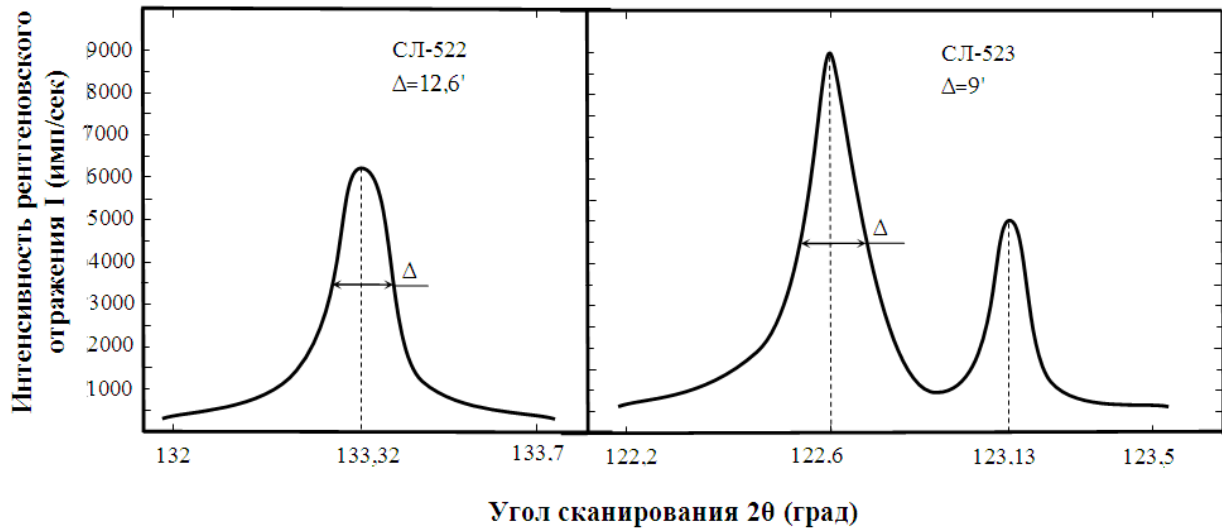
С началом интенсивного исследования полупроводников связано обнаружение особенностей соединений и твёрдых растворов  $A^{IV}B^{VI}$  [1]. Из содержания тяжёлых элементов в них вытекает цепочка взаимосвязанных свойств: узкая ширина запрещённой зоны, приводящая к малым значениям эффективной массы, с которой в свою очередь связаны высокие подвижность и циклотронная частота. Прямая зонная структура, её инверсия, сильные относительные изменения ширины запрещённой зоны с варьированием состава, давления и температуры создали предпосылки для создания на их основе эффективно перестраиваемых излучателей и фотоприёмников в широком ИК спектральном диапазоне. Если проследить за изменением ширины запрещённой зоны при варьировании состава, например, в твёрдых растворах  $PbS_{1-x}Se_x$ , то при комнатной температуре оно составляет  $\sim 0,12\text{эВ}$  [ $E_g(PbSe)=0,29\text{эВ}$ ,  $E_g(PbS)=0,41\text{эВ}$ ], т.е. около 40% от исходного. С изменением температуры, например,  $PbSe$  от 77 до 300К [ $E_g(77\text{К})=0,17\text{эВ}$ ,  $E_g(300\text{К})=0,29\text{эВ}$ ], оно уже составляет 70% от исходного, а при изменении давления в  $PbSe$  на 20кбар [ $E_g(P=0)=0,17\text{эВ}$ ,  $E_g(20\text{кбар})=0$ ] оно достигает 100% [2].

Если проследить также за соответствующими изменениями параметра кристаллической решётки, они меняются в пределах от десятых до единиц процентов от исходного значения параметра решётки [3]. Это, по-видимому, объясняется тем, что энергия взаимодействия атомов в решётке значительно больше энергии связи электрона в кристалле.

**Таблица 1.** Данные по параметрам кристаллической решетки и полуширинам рентгенодифракционных линий для эпитаксиальных слоев  $PbS_{1-x}Se_x$

№	Слой	Материал и ориентация подложки	Ориентация слоя	Параметр решетки слоя, Å	Полуширина рентгенодифракционной линии, мин.
1	СЛ-522	BaF <sub>2</sub> -(111)	(111)	6,114(8)	12,6
2	СЛ-523	Ca F <sub>2</sub> -(100)	(100)	6,118(4)	9
3	СЛ-530	BaF <sub>2</sub> -(111)	(111)	6,118(2)	23

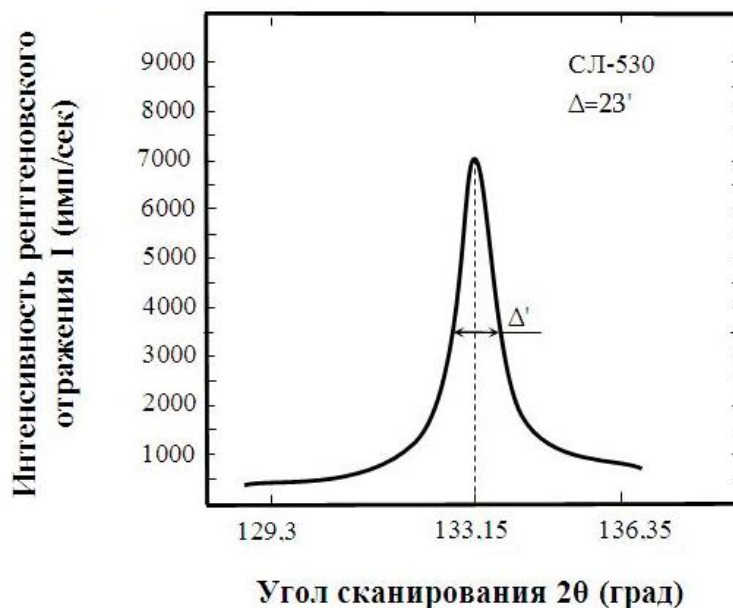
Поэтому электронная подсистема быстрее и эффективнее отзывается на внешние воздействия, чем сама решётка.



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $\theta$ - $2\theta$  сканирования слоя PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (BaF<sub>2</sub>), плоскость отражения (444) $\beta$  | **Рис. 2.** Дифрактограмма  $\theta$ - $2\theta$  сканирования слоя PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (CaF<sub>2</sub>), плоскость отражения (600) $\alpha_1$

Тем не менее абсолютные значения изменения параметров решёток в 100-1000 раз превышают точность измерения параметра решётки ( $\Delta a = 0,0003 \text{ \AA}$ ) и поэтому параметр кристаллической решётки так же, как и ширина запрещённой зоны может служить индикатором внешних воздействий на полупроводники A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>.

Представляет несомненный интерес исследование параметра кристаллической решётки эпитаксиальных слоев и в зависимости от технологических условий их получения. Объектами исследования были выбраны эпитаксиальные слои твёрдых растворов PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, выращенные методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» [4,5]. Эпитаксиальные слои PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> выращивались при температурах источника эпитаксии (поликристаллического сплава с содержанием PbSe ~90%) - 480-530°C, а температура близкой по структуре к полупроводникам A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> подложек BaF<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> составляла 270-320°C. Для эпитаксиальных слоев Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te температура источника (поликристаллического сплава с содержанием SnTe ~10-11 %) - составляла 500-550°C, а температура подложки BaF<sub>2</sub>- 300-350°C.



**Рис. 3.** Дифрактограмма  $\theta$ - $2\theta$  сканирования слоя PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (BaF<sub>2</sub>), плоскость отражения (444) $\beta$

Параметр кристаллической решётки твёрдых растворов PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, определялся по рентгеновским дифрактограммам [6,7]. Дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-4 с приставкой ГП-13 в режиме  $\theta$ - $2\theta$  сканирования с использованием излучения Co<sub>K $\alpha$</sub> . Напряжение на

источнике рентгеновского излучения составляло  $U=17\text{kV}$ , а ток на трубке  $I = 13\text{mA}$ . Локализация первичного пучка осуществлялась коллиматорной трубкой длиной 12 мм с набором диафрагм 0.05; 0,1; 0,25; 0,5мм. Параметр кристаллической решётки рассчитывался по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda_{\alpha_1}=1,7889\text{\AA}$ ),  $\theta$  – угол Брэгга,  $h,k,l$  – индексы Миллера.

Ввиду того, что слои  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  выращены на подложках  $\text{BaF}_2$  с ориентацией (111) и  $\text{CaF}_2$  с ориентацией (100), исследования проводились для плоскостей отражения (222), (333), (444), (200), (400). В случае же слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , при выращивании на подложках  $\text{BaF}_2$  (111) слои имели ориентацию (320).

На начальном этапе исследования выявилось, что скорость роста слоев слабо зависит от типа и температуры подложек, но изменяется в два раза при повышении температуры источника эпитаксии на  $50^\circ\text{C}$ .

В таблице 1 приведены данные по параметрам кристаллической решётки и полуширинам рентгенодифракционных линий для слоев  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ . При одинаковых температурах подложек  $-300^\circ\text{C}$  для слоя СЛ-522 температура источника эпитаксии составляла  $530^\circ\text{C}$  в то время, как для слоев СЛ-523 и СЛ-530 она была  $480^\circ\text{C}$ . Меньшее значение параметра решётки для СЛ-522 связано, по-видимому, с различием в изменении скоростей испарения молекул  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  (являющихся основными компонентами в паре) при возрастании температуры источника. Следует отметить, что полуширина рентгеновской линии для слоя СЛ-530 - 23', связана с повышенной блочностью подложки  $\text{BaF}_2$ . На рис. 1, 2, 3 приводятся дифрактограммы для слоев СЛ-522, СЛ-523, СЛ-530, по которым определялись значения параметров решёток и полуширины линий. Регистрация проводилась по  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ,  $\beta$  линиям в зависимости от используемых углов отражения.

**Таблица 2.** Данные по параметрам кристаллической решетки и полуширинам рентгенодифракционных линий для эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

№	Слой	Материал и ориентация подложки	Ориентация слоя	Параметр решетки слоя, $\text{\AA}$	Полуширина рентгенодифракционной линии, мин.
1	СЛ-582	$\text{BaF}_2$ -(111)	(320)	6,445(1)	5
2	СЛ-583	$\text{BaF}_2$ -(111)	(320)	6,446(0)	5,1
3	СЛ-584	$\text{BaF}_2$ -(111)	(320)	6,448(8)	6

В таблице 2 приведены данные по параметрам кристаллической решётки и полуширинам рентгенодифракционных линий для эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . Для слоя СЛ-584 температура источника эпитаксии составляла  $500^\circ\text{C}$ , а для слоев СЛ-582 и СЛ-583- $550^\circ\text{C}$ . Соотношение давлений паров  $\text{SnTe}$  и  $\text{PbTe}$  при повышении температуры несколько возрастает, поэтому параметр решётки слоев СЛ-582, СЛ-583 понижается. Полуширина рентгеновских линий в слоях  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  невысокая - это связано как с лучшим качеством подложек, так и большей близостью параметров решёток в  $\text{PbTe}$  и  $\text{SnTe}$  ( $a_{\text{PbTe}}=6,460\text{\AA}$ ,  $a_{\text{SnTe}}=6,327\text{\AA}$ ), чем в  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbS}$  ( $a_{\text{PbSe}}=6,126\text{\AA}$ ,  $a_{\text{PbS}}=5,932\text{\AA}$ ).

На рис. 4 представлена дифрактограмма для слоя СЛ-582. При записи отражения от слоя хорошо различим пик отражения от плоскости слоя (320): при соответствующих углах линии отражения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  не разделяются, а отражение при углах, соответствующих плоскости (640) регистрируется в редких случаях как слабый сигнал.

Аналогичная картина фиксируется и для слоя СЛ-584 (рис.5). И здесь хорошо различимо, что при записи отражения со стороны подложки не выявляется линия, регистрируемая лишь со стороны слоя и соответствующая ориентации (320). Как видно из таблиц 1 и 2, в обоих твёрдых растворах  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  при одинаковых технологических режимах параметры решёток слоев совпадают, а при изменении температуры источника эпитаксии они незначительно изменяются, что указывает на технологическую стабильность полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

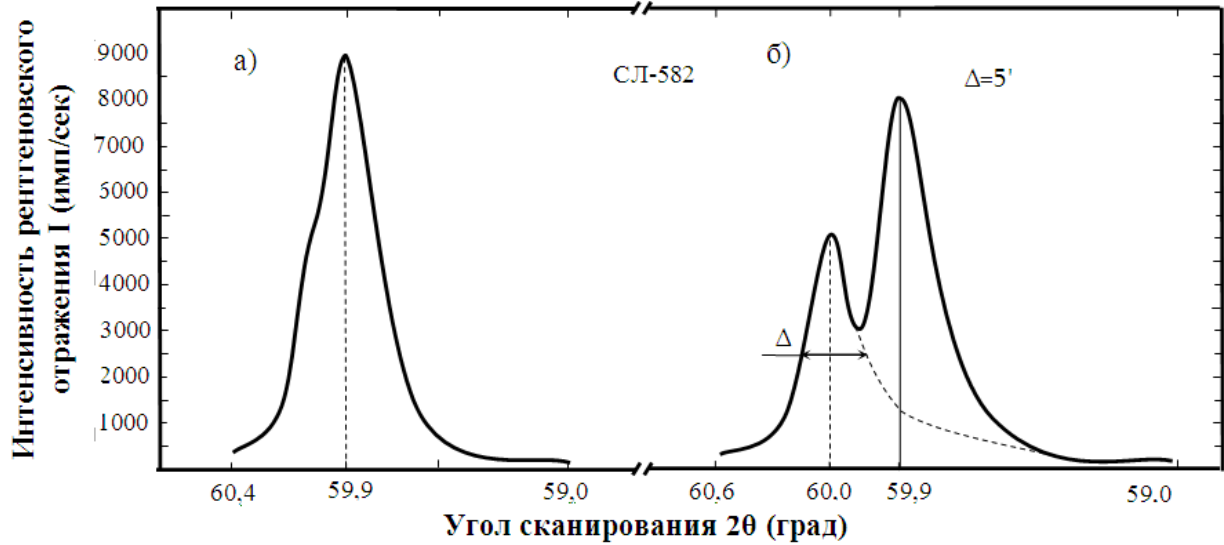


Рис. 4. Дифрактограмма  $\theta$ - $2\theta$  сканирования :а) подложки  $\text{BaF}_2$ , плоскость отражения  $(222)\alpha$  ; б) слоя  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , плоскость отражения  $(320)\alpha$

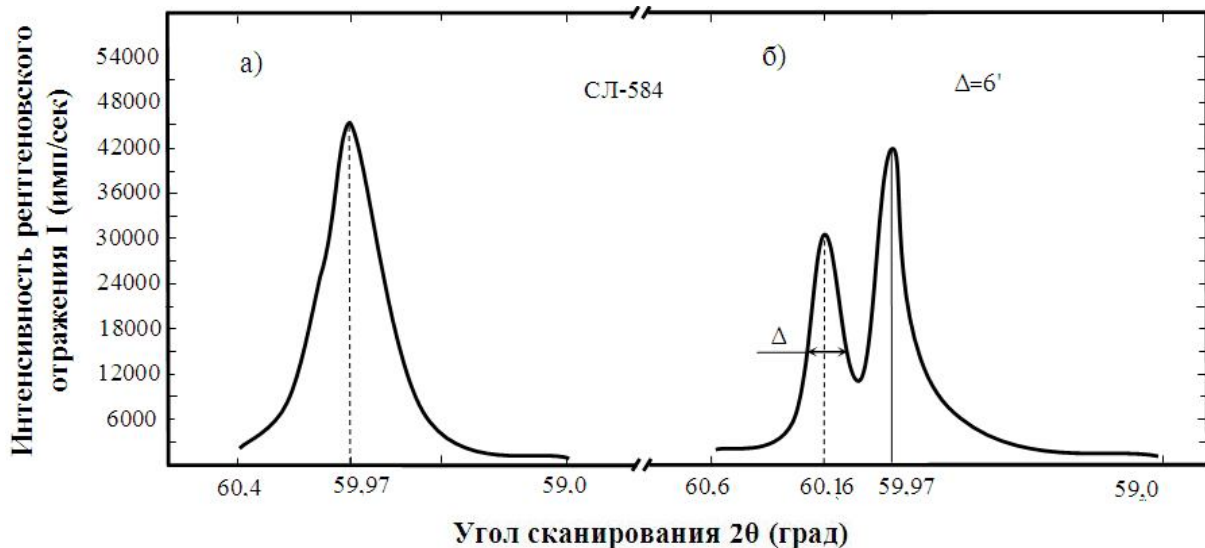


Рис. 5. Дифрактограмма  $\theta$ - $2\theta$  сканирования: а) подложки  $\text{BaF}_2$ , плоскость отражения  $(222)\alpha$  ; б) слоя  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , плоскость отражения  $(320)\alpha$

Рентгеновским методом определялась и толщина слоев, используя кратные отражения [8]:

$$d = 1/\mu \cdot (\sin\theta_i \cdot \sin\theta_j / \sin\theta_j - \sin\theta_i) [\ln I_{\text{hikili}}/I_{\text{hjkilj}} - \ln I'_{\text{hikili}}/I'_{\text{hjkilj}}] \quad (2)$$

где  $\mu$ - коэффициент линейного рентгеновского поглощения,

$I_{\text{hikili}}$  и  $I_{\text{hjkilj}}$  - измеренные интенсивности отражения от чистой подложки,  $I'_{\text{hikili}}$  и  $I'_{\text{hjkilj}}$  - измеренные интенсивности отражения от подложки, покрытой слоем.

Коэффициент линейного рентгеновского поглощения определяется с использованием табличных значений отношений коэффициентов поглощения отдельных компонентов к их плотности ( $\mu/\rho$ ), весовых долей компонентов в твёрдом растворе  $P_i$ , а также плотностей соответствующих слоев  $\rho_{\text{PbSSe}}$  или  $\rho_{\text{PbSnTe}}$ :

$$\mu = [(\mu/\rho)_{\text{Pb}} P_{\text{Pb}} + (\mu/\rho)_{\text{S}} P_{\text{S}} + (\mu/\rho)_{\text{Se}} P_{\text{Se}}] \cdot \rho_{\text{PbSSe}} \quad (3)$$

$$\mu = [(\mu/\rho)_{\text{Pb}} P_{\text{Pb}} + (\mu/\rho)_{\text{Sn}} P_{\text{Sn}} + (\mu/\rho)_{\text{Te}} P_{\text{Te}}] \cdot \rho_{\text{PbSnTe}} \quad (4)$$

Весовые доли  $P_i$  являются вкладом каждого компонента в суммарное значение  $\mu$ . Например, для слоя СЛ-523 при  $x=0,959$ ,  $1-x=0,041$  значения  $P_i$  будут:  $P_{Pb}=0,574$ ,  $P_S=0,007$  и  $P_{Se}=0,421$ . Используя табличные значения [8]:  $(\mu/\rho)_{Pb}=340 \text{ см}^2/\text{г}$ ,  $(\mu/\rho)_S=137 \text{ см}^2/\text{г}$ ,  $(\mu/\rho)_{Se}=126 \text{ см}^2/\text{г}$ , и определяя

плотность твёрдого раствора как  $\rho = \frac{8M_{\text{тв.раств}}}{N_A a^3}$  (через молекулярный вес  $M_{\text{тв.раств}}$ , число Авогадро

$N_A$  и параметр кристаллической решётки  $a$ ), после подстановки значений  $\rho=8,27 \text{ г/см}^3$  и  $(\mu/\rho)P_i=253 \text{ см}^2/\text{г}$ , коэффициент линейного рентгеновского поглощения получается  $\mu=2097,3 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что подобный коэффициент рентгеновского поглощения в кремнии значительно меньше и составляет  $219,2 \text{ см}^{-1}$ . С учётом интенсивностей отражения  $I(222)=10^5$ ,  $I(333)=2,8 \cdot 10^4$ ,  $I(222)=3,2 \cdot 10^4$ ,  $I(333)=2,1 \cdot 10^4$ , толщина слоя СЛ-523  $d=1,6 \mu\text{м}$ . Аналогично в такой же последовательности были определены толщины и других слоев  $PbS_{1-x}Se_x$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

**Таблица 3.** Данные по составам, весовым долям, плотностям, коэффициентам рентгеновского поглощения и толщинам эпитаксиальных слоев  $PbS_{1-x}Se_x$

№	Слой	Состав, x	Весовая доля свинца $P_{Pb}$	Весовая доля серы $P_S$	Весовая доля селена $P_{Se}$	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$(\mu/\rho)_{Pb}$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_S$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_{Se}$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_{PbSSe}$ см <sup>2</sup> /г	$\mu$ , см <sup>-1</sup>	d, мкм
1	СЛ-522	0,948	0,574	0,008	0,418	8,20	340	137	126	253,6	2079,5	1,2
2	СЛ-523	0,958	0,574	0,007	0,419	8,27	340	137	126	253,6	2097,3	1,6
3	СЛ-530	0,958	0,574	0,007	0,419	8,27	340	137	126	253,6	2097,3	1,5

Этапы результатов расчёта собраны в таблицах 3 и 4. При этом значения интенсивностей отражения от (222) и (333) для чистой подложки колеблются в пределах  $(3-10) \cdot 10^4$  и  $(1,9-3,1) \cdot 10^4$ , а для подложки, покрытой слоем, соответствующие значения будут  $(3,2-4,7) \cdot 10^4$  и  $(2,1-2,3) \cdot 10^4$ . Согласно оценкам, из-за возможного поглощения излучения в слоях толщиной  $\sim 1 \mu\text{м}$  изменение параметра решётки будет  $\sim 0,001 \text{ \AA}$ , что несущественно скажется на конечном результате.

В отличие от  $PbSe$ , который ввиду широкой области гомогенности содержит большое количество равновесных нестехиометрических дефектов, способных аннигилировать в ядрах дислокаций и вызвать их торможение [9], в твёрдых растворах  $PbS_{1-x}Se_x$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  область гомогенности уже и при меньшей концентрации нестехиометрических дефектов необходимо корректировать режимы эпитаксии для предотвращения релаксации напряжений, особенно в нанослоях.

С другой стороны, твёрдые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $PbS_{1-x}Se_x$  имеют преимущество перед бинарными соединениями, в том числе и  $PbSe$  - диэлектрическое состояние в них осуществляется эффективнее.

**Таблица 4.** Данные по составам, весовым долям, плотностям, коэффициентам рентгеновского поглощения и толщинам эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Sn_xTe$

№	Слой	Состав, x	Весовая доля свинца $P_{Pb}$	Весовая доля олова $P_{Sn}$	Весовая доля теллура $P_{Te}$	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$(\mu/\rho)_{Pb}$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_{Sn}$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_{Te}$ см <sup>2</sup> /г	$(\mu/\rho)_{PbSnTe}$ см <sup>2</sup> /г	$\mu$ , см <sup>-1</sup>	d, мкм
1	СЛ-582	0,113	0,70	0,05	0,25	8,10	340	386	289,5	329,7	2670,4	1,2
2	СЛ-583	0,105	0,71	0,05	0,24	8,10	340	386	289,5	330,2	2674,5	1,4
3	СЛ-584	0,082	0,72	0,04	0,24	8,15	340	386	289,5	329,9	2687,4	1,7

Это связано с двумя факторами: уровни примесей с переменной валентностью  $In$  и  $Cr$  в них расположены ближе к середине запрещённой зоны и при легировании этими примесями в них больше возрастает диапазон упругой деформации, соответственно и ширина запрещённой зоны в

условиях эффективного «отрицательного» давления, т.е. примесный уровень смещается глубже в запрещённую зону.

Следует отметить, что экстраполяция данных по параметрам решеток к большим  $2\theta$  углам, например, для слоя СЛ-584 приводит к значению  $a = 6,435\text{\AA}$ , соответствующий состав  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  будет  $x = 0,19$ . Толщина такого слоя составляет 1,9 мкм.

В дальнейшем при исследовании нанослоев твёрдых растворов весьма важно иметь в виду, что деформации в слоях зависят от составов твёрдых растворов и типов подложек. Например, для теллуридов при деформации сжатия влияния рассогласования с подложкой KCl и из-за различия в коэффициентах теплового расширения складываются, а при росте на подложке  $\text{BaF}_2$  они имеют разные знаки. В случае селенидов деформации рассогласования на подложке KCl и из-за различия в коэффициентах теплового расширения вычитаются, а на подложке  $\text{BaF}_2$  складываются. Соответствующие результаты по деформациям в каждом случае также определяются по измеренным значениям параметров решеток.

Таким образом, при контроле технологии и установлении технологической стабильности полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , изучении в них влияния внешних воздействий, исследовании свойств и деформаций различного типа параметр кристаллической решётки выступает как эффективное информативное средство.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, Москва, 1968, 379 с.
2. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Р.Г.Гуляев, Л.П.Бычкова, М.А.Дзагания, В.П.Зломанов. Твёрдые растворы полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  с замещением в анионной подрешетке. Известия НАН Грузии (в печати).
3. Arif Pashaev, Omar Davarashvili, Zaira Akhvlediani, Megi Enuakashvili, Revaz Gulyaev, Vladimir Zlomanov. Unrelaxed State in Epitaxial Heterostructures Based on Lead Selenide. J. Modern Phys., 2012, 3(6), 502-510.
4. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Алиев В.А., Гуляев Р.Г., Зломанов В.П. Исследование тонких эпитаксиальных слоев селенида свинца. Georgia Chemical Journal, 2009, 9(3), 201-203.
5. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Гуляев Р.Г., Зломанов В.П. Сверхкритические наноструктуры PbSe/KCl. GEN, 2011, 2, 88-93.
6. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Гуляев Р.Г., Дзагания М.А., Зломанов В.П. О тангенциальных и нормальных параметрах решетки эпитаксиальных слоев селенида свинца. Вестник АИА, 2011, 3, 4, 13-21.
7. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Р.Г.Гуляев, В.П.Зломанов. Новые исследования характера роста нанослоев селенида свинца. Ученые записки НАА, 2012, 14, 4, 3-8.
8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скоков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. Металлургия, Москва, 1970, 631с.
9. Arif M.Pashaev, Omar I.Davarashvili, Megi I.Enuakashvili, Zaira G.Akhvlediani, Revaz G.Gulyaev, Vladimir P. Zlomanov. Nanolayers of Lead Selenide on Potassium Chloride Substrates : Specific Features of Formation. Mat. Sci. and Eng. 2013, 3(4), 235-238.

**კრისტალური მესრის პარამეტრი როგორც  $A^{IV}B^{VI}$  ნახევარგამტარების ტექნოლოგიის და თვისებების ინდიკატორი**

არიფ ფაშაევი, ომარ დავარაშვილი\*, მეგი ენუქაშვილი\*, ლარისა ბიჩკოვა\*, რევაზ გულიაევი\*, მაია ძაგანია\*\*, ვლადიმირ ზლომანოვი\*\*\*

*აზერბაიჯანის ავიაციის ეროვნული აკადემია, ბაქო*

*\* ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, თბილისი*

*\*\* კ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი*

*\*\*\* მ.ლომონოსოვის სახელობის მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, მოსკოვი*

**რეზიუმე**

ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა რომ  $A^{IV}B^{VI}$  ნახევარგამტარების კრისტალური მესრის პარამეტრი შეიძლება განვიხილოთ როგორც ინდიკატორი გარეშე ფაქტორების გავლენისა - ცვლილებების: შემადგენლობის, წნევის და ტემპერატურის, რასაც აგრეთვე აკრძალული ზონის სიგანის კვლევისას ვავლენთ. მესრის პარამეტრის ასეთი როლი განპირობებულია რენტგენული სხივების მაღალი შთანთქმით  $A^{IV}B^{VI}$  ნახევარგამტარებში. ეპიტაქსიური ფენების PbSSe და PbSnTe კრისტალური მესრის გამოკვლევისას დადგენილია მათი შემადგენლობა და ტექნოლოგიური სტაბილურობა, რომელიც განმტკიცებულია რენტგენული ხაზების მცირე ნახევარსიგანით. მესრის პარამეტრის მონაცემები გამოყენებულია აგრეთვე ფენების სისქეების დადგენისას, როდესაც წინასწარი მონაცემები სიმკვრივის შესახებ იქნა გაანალიზებული. წარმოდგენილია გამოთვლის ეტაპები ფენების სისქეების დასადგენად ექსპერიმენტალური და ლიტერატურული მონაცემის გამოყენებით. ფენებში გაზრდილ სხვადასხვა საფენებზე განხილულია მესრის პარამეტრის კვლევის მნიშვნელობა დეფორმაციის დასადგენად.

**LATTICE CONSTANT AS AN INDICATOR OF TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF  $A^{IV}B^{VI}$  SEMICONDUCTORS**

A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili\*, M.I.Enukashvili\*, L.P.Bychkova\*, R.G.Gulyaev\*, M.A.Dzagania\*\*, V.P.Zlomanov\*\*\*

*National Aviation Academy, Baku, Azerbaijan*

*\* Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia*

*\*\* Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia*

*\*\*\* M.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**SUMMARY**

Our investigations show that lattice constant of IV-VI semiconductors maybe as an indicator of the influences: composition, pressure and temperature such as forbidden gap width. This fact is stimulated also by high absorption of X-ray by IV-VI semiconductors. By research of the lattice constants of epitaxial layers  $PbS_{1-x}Se_x$  and  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  were determined their compositions and technological stability, additionally confirmed by narrow halfwidth of X-ray lines. Data on lattice constants were used also at layers' thickness analysis, when at the beginning was necessary the knowledge of the density of the concrete layer. In the paper are presented also steps of the calculation of layers' thickness by using experimental and literature data. The object of the discussion is an expediency of the determination of lattice constants at the research of the deformations in the layers obtained on the different substrates.

**ალკანების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა ქვაზი-ანბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში**

ნინო კუპატაძე, გიული ოთინაშვილი, მიხეილ გვერდწითელი  
 ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მათემატიკურ-ქიმიურად შესწავლილია ალკანების ჰომოლოგიური რიგი ქვაზი-ანბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში. აგებულია სამი კორელაციური განტოლება. კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მოდიფიკაციები წარმატებით გამოიყენება მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლისათვის [1]. ასეთ მატრიცათა ტიპს მიეკუთვნება ანბ-მატრიცაც, რომლის დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების ატომური ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობა [2].

ABC სტრუქტურის მოლეკულისათვის ანბ-მატრიცას გააჩნია ფორმა:

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

სადაც:  $Z_A, Z_B$  და  $Z_C$  A,B და C ქიმიური ელემენტების ატომური ნომრებია,  $\Delta_{AB}, \Delta_{AC}$  და  $\Delta_{BC}$  A~B, A~C და B~C ქიმიური ბმების ჯერადობებია.

როული აღნაგობის მოლეკულების შემთხვევაში, გამოთვლების გამარტივების მიზნით, უფრო ხელსაყრელია ანბ-მატრიცის გამარტივებული ვარიანტის ქვაზი-ანბ-მატრიცების გამოყენება. ქვაზი-ანბ-მატრიცა ფორმით (1) მატრიცის ანალოგიურია, მხოლოდ აქ A, B და C აღნიშნავს არა ცალკეულ ატომს, არამედ მოლეკულის სტრუქტურულ ფრაგმენტებს [3].

ქვაზი-ანბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში შესწავლილია ალკანების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ათი წარმომადგენელი (მეთანიდან დეკანამდე). მათთვის შემუშავებულია მარტივი მოდელები Me-R, სადაც Me აღნიშნავს  $CH_3$  რადიკალს, R ალკანების რადიკალებს. ამგვარად, შესაბამისი ანბ-მატრიცაა:

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

ამ მატრიცების დეტერმინანტი გამოითვლება მარტივი ფორმულით:

$$\Delta = 9Z_R - 1 \quad (3)$$

ცხრილში 1 მოტანილია  $\lg(\Delta)$ ,  $t_{ლლ.}$ ,  $t_{ლუ.}$  და d-ს მნიშვნელობები მეთანიდან დეკანის ჩათვლით

**ცხრილი 1.**  $\lg(\Delta)$ ,  $t_{ლლ.}$ ,  $t_{ლუ.}$  და d ალკანებისათვის [4]

ალკანი	$\lg(\Delta)$	$t_{ლლ.}^{\circ}C$	$t_{ლუ.}^{\circ}C$	d (თხევად მდგომარეობაში)
CH <sub>4</sub>	0.90	-184	-162	0.42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.90	-183	-88	0.45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.18	-168	-42	0.54
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.35	-138	0	0.60
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.47	-130	36	0.63
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.57	-95	69	0.66
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2.64	-91	98	0.68
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.71	57	126	0.70
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2.77	-30	151	0.72
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2.81	10	10	0.73



უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია სამი კორელაციური განტოლება:

$$t_{\text{ლლ}} = 383.3 \lg(\Delta) - 953.3 \quad (4)$$

$$t_{\text{ლუღ}} = 333.3 \lg(\Delta) - 910.7 \quad (5)$$

$$d = 0.30 \lg(\Delta) - 0.11 \quad (6)$$

კორელაციის კოეფიციენტი  $r$  შესაბამისად ტოლია 0.988; 0.987 და 0.986. ამგვარად, ჯაფუს კრიტერიუმების მიხედვით[5], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Rurvay P.R. Chemical Application of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
2. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications . Tbilisi, 1996.
3. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства“ в рамках методов ПНС-, квази- ПНС- и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, с.36-39.
4. Nekrasov B. Textbook of General Chemistry. Moscow, 1989, p.214.
5. გვერდწითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982, გვ.19.

#### MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF ALKANES WITHIN THE SCOPE OF QUASI-ANB-MATRICES METHOD

Nino Kupatadze, Giuli Otinashvili, Mikheil Gverdtsiteli  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

Within the scope of quasi-ANB-matrices method three correlation equations were constructed and investigated for alkanes. Correlations are satisfactory.

#### МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАНОВ В РАМКАХ МЕТОДА КВАЗИ-АНС-МАТРИЦ

Н.О.Купатадзе, Г.Г.Отинашвили, М.И.Гвердцители  
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

В рамках метода квази-АНС-матриц построены и исследованы три корреляционных уравнения для алканов. Корреляции удовлетворительны.

**[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal]<sup>2+</sup> + V<sup>2+</sup> რედოქს რეაქციების მათემატიკურ-ქიმიური ბამოკვლევა ბლოკ-მატრიცების მეთოდის შარბლებში**

ქეთევან კუპატაძე, მიხეილ გვერდწითელი\*

ილიას სახელმწიფო უნივერსიტეტი

\*ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბლოკ-მატრიცის მეთოდის ფარგლებში ჩატარებულია ზოგიერთი რედოქ რეაქციების მათემატიკურ-ქიმიური ბამოკვლევა. შემუშავებულია კორელაციური განტოლება. კორელაცია დამაკმაყოფილებელია.

ტოპოლოგიური ინდექსების (მოლეკულური დისკრიპტორების) მეთოდი წარმატებით გამოიყენება მათემატიკურ ქიმიაში მოლეკულებისა და მათი გარდაქმნების შესასწავლად [1-2]. ამჟამად არსებობს ხუთ ათეულზე მეტი ტოპოლოგიური ინდექსი, რომელთა მნიშვნელოვანი ნაწილი აგებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცების ამა თუ იმ მოდიფიკაციის ბაზაზე [3].

ჩვენს მიერ შემუშავებული და აპრობირებულია ოთხი ახალი ტოპოლოგიური ინდექსი, რომლებიც კონსტრუირებულია ანბ-, ქვაზი-ანბ-, ფსევდო-ანბ- და ეპ-მატრიცების საფუძველზე [4-5]. აღსანიშნავია, რომ ტოპოლოგიური ინდექსების მეთოდი სპეციფიკურ სირთულეს აწყდება კოორდინაციული ნაერთებისა და მათი გარდაქმნების შესწავლისას. სწორედ ამ პრობლემის გადაჭრის ერთ-ერთი მიდგომაა წარმოჩენილი წარმოდგენილ კვლევაში.

კოორდინაციული ნაერთების ისეთი ჯგუფის დახასიათებისთვის, სადაც სტრუქტურებში იცვლება მხოლოდ ერთი მონოდენტატური ლიგანდი (კერძო შემთხვევაში-ერთატომიანი) შემუშავდა ე.წ. ბლოკ-მატრიცა. კოორდინაციული ნაერთის მოლეკულა იყოფა ორ სტრუქტურულ ფრაგმენტად: მონოდენტურ ლიგანდად და მოლეკულის დანარჩენ ნაწილად. ასეთი მიდგომის ფარგლებში შესწავლილია რედოქს რეაქცია:



სადაც: Hal= F, Cl, Br, I

ამ რეაქციისთვის არსებობს ექსპერიმენტულად განსაზღვრული სიჩქარის მუდმივების (lgk) მონაცემები [6]. ბამოკვლეულია კორელაცია [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal] სტრუქტურასა და შესაბამის lgk-ს მნიშვნელობებს შორის.

კომპლექსური კათიონისთვის შემუშავებულია მოდელი:

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

სადაც: X-ჰალოგენიდია, B-მოლეკულის დანარჩენი ფრაგმენტი (ბლოკი). შესაბამისი ბლოკ-მატრიცა (B-მატრიცა) შემდგება:

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

სადაც: Z<sub>B</sub>-ბლოკში შემავალი ყველა ატომის ატომური ნომრების ჯამია, Z<sub>X</sub>-შესაბამისი ჰალოგენის ატომური ნომერი.

ცხრილში 1 მოცემულია lg(Δბ) და lgk მნიშვნელობები განხილული სისტემებისთვის.

**ცხრილი 1. lg(Δბ) და lgk**

კომპლექსური კათიონი	lg(Δბ)	Lgk
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> F] <sup>2+</sup>	2,84	0,415
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	3,12	0,568
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br] <sup>2+</sup>	3,42	1,406
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> I] <sup>2+</sup>	3,61	2,080

უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია კორელაციური განტოლება:

$$\lg k = 1,700 \lg(\Delta j) - 4,414 \quad (4)$$

კორელაციის კოეფიციენტი  $r=0,991$ . ასე რომ, ჯაფეს კრიტერიუმით [7] ადგილი აქვს კარგ კორელაციას.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. გ.გამზიანი. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, მეცნიერება, 1990. გვ.113 (25-38).
2. გ.გამზიანი, ნ. კობახიძე, მ.გვერდწითელი. ზოგი რამ ტოპოლოგიური ინდექსების შესახებ. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1995. გვ. 33.
3. M.Gverdtsiteli, G.Gamziani, I. Gverdtsiteli. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Tb. Univ. Press. 1996. p.38.
4. Н.Н. Сидамонидзе, К.Т. Купатадзе, М.И. Гвердцители. Теоретическое исследование корреляции “структура- свойства” в рамках методов ПНС-, квази- ПНС- и ЭП- матриц. Прикладная Физика, 2009, #6. Стр. 36-39.
5. K.Kupatadze, T.Lobzhanidze, M.Gverdtsiteli. Algebraic-chemical Investigation of some Organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, Publ. House “Universal”, 2007. p.21.
6. Е.Т.Денисов. Константы скорости гомологических низкофазных реакций. Москва., “Наука”, 1971, стр.679 (597-599).
7. მ.გვერდწითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1982. გვ.19.

#### MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF REDOX REACTIONS [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal]<sup>2+</sup> + V<sup>2+</sup> WITHIN THE SCOPE OF BLOCK-MATRICES METHOD

Ketevan Kupatadze, Mikheil Gverdtsiteli\*  
Ilia State University

\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

Within the scope of Block-matrices method four redox reactions were investigated. The correlation equation was constructed. Calculations show that correlation is satisfactory.

#### МАТЕМАТИКО - ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС РЕАКЦИЙ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Hal]<sup>2+</sup> + V<sup>2+</sup> В РАМКАХ МЕТОДА БЛОК МАТРИЦ

К.Т.Купатадзе, М.И.Гвердцители\*

Государственный университет им И. Чавчавадзе

\*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

В рамках метода блок- матриц проведено математико-химическое исследование некоторых редокс реакций. Построено корреляционное уравнение. Корреляция удовлетворительна.

## CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS

**Bis(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapentadienato)-M(II) (M = Cu and Ni) COMPLEXES AS A USEFUL SYNTHONS FOR THE CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES**

Namiq Q. Shixaliyev

*Baku State University, Department of Chemistry, Azerbaijan namiqst@gmail.com*

1,3,5-triazapentadienato complexes  $[M\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2](\text{Solvent})_2$  [ $M=\text{Cu}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  (**1**);  $M=\text{Ni}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  (**2**);  $M=\text{Ni}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (**3**);  $M=\text{Ni}$ , no solvent (**4**)] were prepared by reaction of  $\text{CCl}_3\text{CN}$  with ammonia in the presence of  $\text{CuCl}_2$  or  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . The complexes were characterized by ESI-MS, IR spectroscopy, elemental and single-crystal X-ray diffraction analyses. Their molecules are interconnected by means of  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen and  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  or  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  halogen bonds between the solvent molecules and the  $\text{NH}$  of **1–3**, and  $-\text{CCl}_3$  groups of **1–4**. The non-covalent bonding motifs are identical in all the four inclusion compounds showing the robustness and directionality of this perspective synthon for crystal design and supramolecular chemistry. Accordingly, the overall arrangements in **1–4** are related; the mutual orientation of the host molecules provides identical helical catemers by means of strong  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  or  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  intermolecular hydrogen and halogen bonds.

**Introduction**

The coordination chemistry of 1,3,5-triazapentadienes (tap) is a topic of current interest, as attested by the diversity of the synthesized members of this growing family and the increasing number of their structurally characterized complexes [1]. The tap complexes are related to the well-studied and widely used phthalocyanines [2]; they are very stable and possess interesting structural, magnetic and catalytic properties. For instance, they behave as catalysts for the Henry reaction or in oxidation of alkanes and alcohols [3–5]. Particular attention has been paid to the synthesis of complexes with halogenated tap ligands due to their thermal and chemical stability, specific volatility and high solubility in halocarbons and supercritical  $\text{CO}_2$  [1,6–24]. The complexes of chlorinated aliphatic tap ligands can be easily generated by the single-pot reaction of metal salts with the organonitriles [25]. The important advantages of this method are its simplicity, use of inexpensive and commercially available chemicals, rather mild reaction conditions and good yields of products. At the same time not much attention has been paid to the possible application of the rather robust and stable metal complexes of halogenated tap ligands as useful synthons for crystal and supramolecular design with predictable geometry of the non-covalent interactions.

It is known [26] that halogen atoms can participate both in hydrogen and halogen bonds which can provide relatively strong and directional intermolecular interactions. In particular, the halogen bonding is of interest in all the research fields where the control of intermolecular recognition and self-assembly processes play a key role. This type of non-covalent interactions has been intensively studied and can be considered as a possible option in the design and synthesis of new supramolecular systems with desired architectures and functions, liquid crystals, magnetic and conducting materials, biological systems, etc. [26–30].

Hence, we describe herein the easy synthesis and characterization of a series of symmetrical complexes with chlorinated aliphatic tap ligands,  $[M\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2](\text{Solvent})_2$  [ $M=\text{Cu}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  (**1**);  $M=\text{Ni}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  (**2**);  $M=\text{Ni}$ , solvent =  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (**3**);  $M=\text{Ni}$ , no solvent (**4**)], derived from the corresponding metal salts and trichloroacetonitrile ( $\text{CCl}_3\text{CN}$ ) in the presence of ammonium hydroxide. The main aim of this work is to evaluate the potential of the synthesized complexes for supramolecular chemistry, with particular attention paid to the halogen-halogen interactions.

**Experimental***Materials and methods*

Infrared spectra ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded on a BIO-RAD FTS 3000MX instrument in KBr pellets. Carbon, hydrogen, and nitrogen elemental analyses were done using a "2400 CHN Elemental

Analyzer" by Perkin Elmer. Electrospray mass spectra of all solutions were recorded on an Agilent LC/MSD 1100 SL mass spectrometer (electrospray ionization at atmospheric pressure, positive ion mode, ion trap mass analyzer, solution flow rate of 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , drying gas ( $\text{N}_2$ ) temperature of 120°C, nebulizer voltage of 5500 V, capillary voltage of 0–300 V). Scanning was performed from  $m/z$  100 to 1200 in methanol solution.

#### Syntheses of the complexes

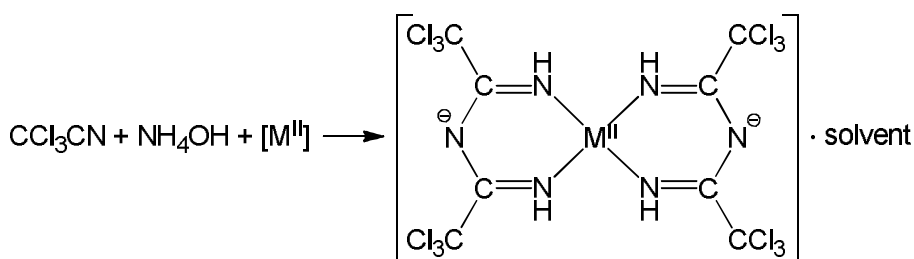
To the mixture of 1.6 mL (11 mmol)  $\text{CCl}_3\text{CN}$  and 2.5 mL (1 M)  $\text{NH}_4\text{OH}$  in 20 mL DMSO, 1 mL water solution of 1.1 mmol of the appropriate metal salt [ $\text{CuCl}_2$  or  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ] was added and stirred for 10 min at ambient conditions giving red (**1**) or orange (**2–4**) precipitates of the products which were filtered off and dried in air. The suitable for X-ray structural analysis crystals were obtained by recrystallization of **1** and **2** from DMF, **3** from DMSO and **4** from ethanol.

$[\text{Cu}\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2].((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})_2$  (**1**): Yield 70 %; IR (KBr, selected bands,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3253 and 3227  $\nu(\text{N-H})$ , 1684  $\nu(\text{C=O})$ , 1661  $\nu(\text{C=N})$ , 1613  $\delta(\text{NH})$ . ESI-MS (in methanol):  $m/z$  674  $[\text{M}-2\text{DMF}+\text{H}]^+$ . Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_{12}\text{N}_8\text{CuO}_2$ ,  $M = 819.33$ : C 20.52, H 2.21, N 13.68; found: C 20.43, H 2.23, N 13.47.

$[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2].((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})_2$  (**2**): Yield 66 %; IR (KBr, selected bands,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3251 and 3219  $\nu(\text{N-H})$ , 1681  $\nu(\text{C=O})$ , 1660  $\nu(\text{C=N})$ , 1607  $\delta(\text{NH})$ . ESI-MS (in methanol):  $m/z$  669  $[\text{M}-2\text{DMF}+\text{H}]^+$ . Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_{12}\text{N}_8\text{NiO}_2$ ,  $M = 814.47$ : C 20.65, H 2.23, N 13.76; found: C 20.49, H 2.27, N 13.81.

$[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2].((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2$  (**3**): Yield 71 %; IR (KBr, selected bands,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3244 and 3216  $\nu(\text{N-H})$ , 1652  $\nu(\text{C=N})$ , 1611  $\delta(\text{NH})$ . ESI-MS (in methanol):  $m/z$  669  $[\text{M}-2\text{DMSO}+\text{H}]^+$ . Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{S}_2$ ,  $M = 824.55$ : C 17.48, H 1.96, N 10.20; found: C 17.31, H 1.92, N 10.08.

$[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}\}_2]$  (**4**): Yield 77 %; IR (KBr, selected bands,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3226 and 3202  $\nu(\text{N-H})$ , 1655  $\nu(\text{C=N})$ , 1616  $\delta(\text{NH})$ . ESI-MS (in methanol):  $m/z$  669  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{Ni}$ ,  $M = 668.29$ : C 14.38, H 0.60, N 12.58; found: C 14.17, H <2.00, N 12.37.



- 1:  $[\text{M}^{\text{II}}] = \text{CuCl}_2$ , solvent = DMF
- 2:  $[\text{M}^{\text{II}}] = \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , solvent = DMF
- 3:  $[\text{M}^{\text{II}}] = \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , solvent = DMSO
- 4:  $[\text{M}^{\text{II}}] = \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , no solvent

**Scheme.** Synthesis of 1–4

#### X-ray structure determination

For the crystal structure determination, the single-crystal of compounds were used for data collection on a Bruker APEX-II CCD diffractometer. The program SHELXTL [31] was used for collecting frames of data, indexing reflections and for the determination of the lattice parameters, SAINTP [32] - for integration of the intensity of reflections and scaling, SADABS [33] - for absorption correction, and SHELXTL [31] - for the space group and structure determination, least-squares refinements on  $F_2$ . Crystallographic and selected structural details are listed in Table 1.

**Table 1.** Crystallographic data and structure refinement details for **1–4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>12</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>12</sub> NiN <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>6</sub> Ni
fw	819.30	814.47	824.54	668.28
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Cryst. Syst.	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P -1	P -1	Fddd	P -1
<i>a</i> (Å)	5.868(5)	5.9010(4)	13.9360(5)	5.8003(13)
<i>b</i> (Å)	12.078(2)	12.0713(9)	19.2741(7)	9.053(2)
<i>c</i> (Å)	12.537(5)	12.4494(13)	23.0434(8)	10.960(3)
$\alpha$ , °	114.310(4)	114.794(2)	90	99.397(4)
$\beta$ , °	94.935(5)	95.144(2)	90	96.082(4)
$\gamma$ , °	101.946(6)	102.5060(10)	90	101.985(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	777.5(8)	769.49(11)	6189.5(4)	549.6(2)
<i>Z</i>	1	1	8	1
Density	1.750	1.758	1.770	2.019
GOOF	1.030	1.069	1.000	1.000
R1 <sup>a</sup> ( <i>I</i> ≥ 2σ)	0.0403	0.0377	0.0318	0.0437
wR2 <sup>b</sup> ( <i>I</i> ≥ 2σ)	0.1034	0.0878	0.1098	0.1187

$$^a RI = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

## Results and Discussion

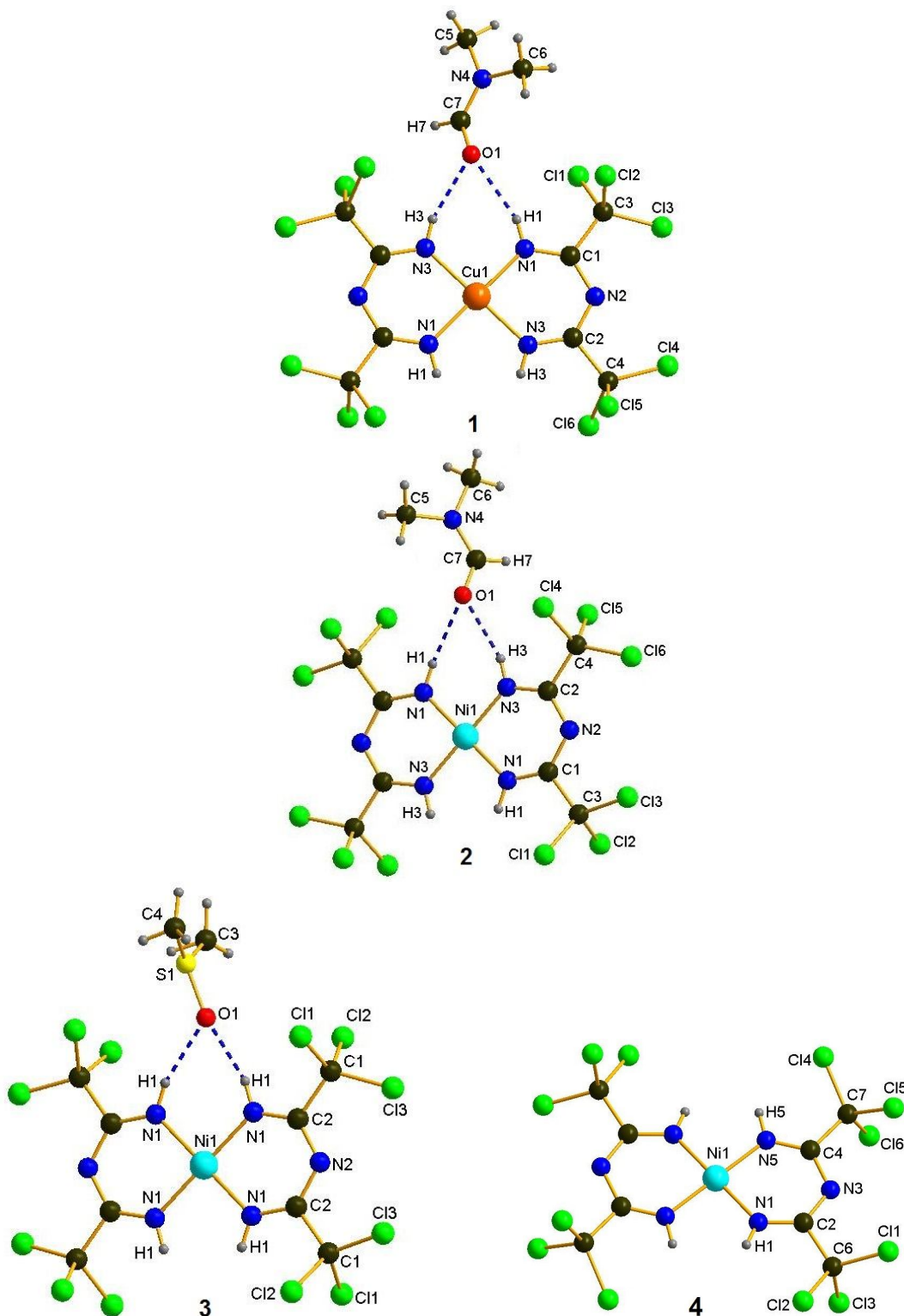
### *Template condensation of trichloroacetonitrile with ammonia*

The Cu<sup>II</sup>- and Ni<sup>II</sup>-1,3,5-triazapentadienato complexes [M{NH=C(CCl<sub>3</sub>)NC(CCl<sub>3</sub>)=NH}<sub>2</sub>].(Solvent)<sub>2</sub> [M = Cu, solvent = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**1**); M = Ni, solvent = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**2**); M = Ni, solvent = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (**3**); M = Ni, no solvent (**4**)] were easily prepared in one step, by modification of a known method [4,5,23,24], using simple and cheap starting materials i.e., CuCl<sub>2</sub> or Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>CN, ammonium hydroxide and DMSO (Scheme). The reaction involves the template nucleophilic addition of ammonia to the cyano group of CCl<sub>3</sub>CN, and the derived 1,3,5-triazapentadienato acts as a chelating ligand forming a square-planar confined arrangement, as in other air-, thermo- and moisture-stable metal<sup>II</sup>-tap complexes [1]. All the products were characterized by IR spectroscopy, electrospray mass spectrometry (ESI-MS), elemental analyses and single-crystal X-ray diffraction.

The IR spectra of **1–4** show typical [4,5,24,25]  $\nu$ (NH),  $\nu$ (C=N) and  $\delta$ (NH) vibrations with maxima in the ranges of 3202–3253, 1652–1661 and 1616–1607 cm<sup>-1</sup>, respectively, while the  $\nu$ (C≡N) band of the starting nitrile disappears. Moreover, in **1** and **2** the  $\nu$ (C=O) of DMF is observed at 1684 and 1681 cm<sup>-1</sup>, respectively. Elemental analysis and ESI-MS in methanol (peak of [M+H]<sup>+</sup> at *m/z* 674 (Cu<sup>II</sup> complex) and 669 (Ni<sup>II</sup> complexes)) support the proposed formulation as a diligand monomer, [M{NH=C(CCl<sub>3</sub>)NC(CCl<sub>3</sub>)=NH}<sub>2</sub>], the common composition for many other tap complexes [1], which is also supported by X-ray crystallography (see below).

### *Single crystal X-ray structural analysis of 1–4*

The X-ray-quality crystals were obtained upon slow evaporation of solutions of the compounds in DMF (**1** and **2**), DMSO (**3**) or ethanol (**4**) at ambient conditions. The crystallographic data and processing parameters are summarised in Table 1, crystal structures are presented in Fig. 1. In **1–4** (Scheme), the central metal atoms are in square-planar coordination environments with two monoanionic 1,3,5-triazapentadienato species acting as N,N-chelators and forming two six-membered metal metallacycles; the average N–M–N [88.05(9)–91.95(9)°] and the average M–N [1.852(3)–1.950(2) Å] bond lengths are close to those in relevant bis-1,3,5-triazapentadienato-M<sup>II</sup> complexes [4,5,24,25] (see footnote of Fig. 1). The C–N bond lengths [1.286(3)–1.326(3) Å] support [4,5,24,25] the formation of delocalised  $\pi$ -bonding systems within the metallacycles. The positive charges of the metal ions are equilibrated by the deprotonated nitrogen atoms of the ligands (Scheme). In **1–3**, the (N)H atoms of the ligands interact with oxygen atoms of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO or (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O with formation of the six-membered intermolecular resonance assisted hydrogen bonding, while Cl atoms of the –CCl<sub>3</sub> groups participate in Cl⋯Cl interactions thus generating a 2D supramolecular assembly of a distinctive geometry. The nature of metal ion does not significantly influence the N–H⋯O distance, while upon the replacement of DMF by DMSO the distances shorten from 2.989(3) to 2.868(3) Å in **2** and **3**, respectively (Table 2).



**Fig. 1.** Crystal structures of 1–4. Bond distances and angles (Å, °),

- 1: Cu1–N1 1.941(2), Cu1–N3 1.950(2), N(3)–C(2) 1.286(3), N(2)–C(2) 1.326(3), N(1)–Cu(1)–N(3) 88.05(9),  
N(1)#–Cu(1)–N(3) 91.95(9), N(1)–Cu(1)–N(1)#1 180.0;
- 2: Ni1–N1 1.861(2), Ni1–N3 1.866(2), N(3)–C(2) 1.298(3), N(2)–C(2) 1.322(3) N1–Ni(1)–N3 89.74(9),  
N(1)#–Ni(1)–N(3) 90.26(9), N(1)#–Ni(1)–N(1) 180.000(1);
- 3: Ni1–N1 1.9443(19), Ni(1)–N(1)#1 1.9443(19), N(1)–C(2) 1.296(3), N(2)–C(2) 1.322(3), N(1)#1–Ni(1)–N(1)#2  
91.43(12), N(1)#2–Ni(1)–N(1) 88.58(12), N(1)#1–Ni(1)–N(1) 179.07(12);
- 4: Ni(1)–N(5)#1 1.852(3), Ni(1)–N(1)#1 1.858(3), N(1)–C(2) 1.287(5), C(2)–N(3) 1.319(5), N(3)–C(4) 1.327(5),  
N(5)#1–Ni(1)–N(1)#1 89.40(13), N(5)–Ni(1)–N(1)#1 90.60(13), N(5)#1–Ni(1)–N(5) 180.00(19).

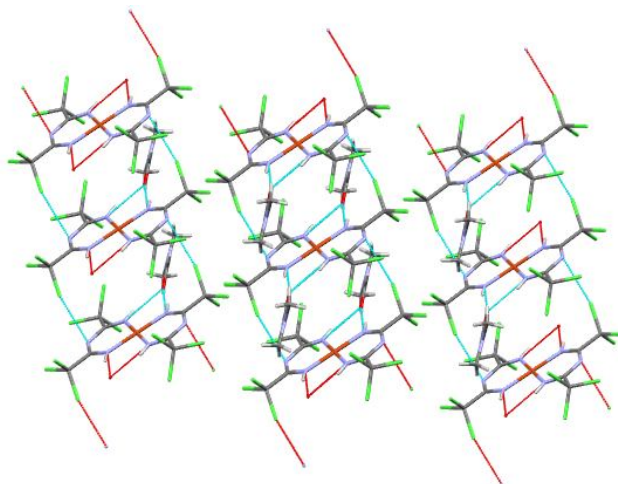
In the structures of **1** and **2**, two types of halogen bonding are found. The first is an interaction with the negatively charged nitrogen (N2) with contact distances of 3.425 Å and 3.227 Å in **1** and **2** respectively. The second halogen bond is a Cl···Cl interaction with distances of 3.445 Å and 3.232 Å in **1** and **2** respectively. Thus, in **4**, the Cl···Cl distance is longer in comparison to **1–3**. Moreover, the presence of DMSO instead of DMF allows to eliminate the halogen Cl···N bond formation and creates a hydrogen bonding Cl···H–C (from methyl group of DMSO). Thus, the solvent molecule plays a key role in the interplay between the hydrogen and halogen bonding in this type of compounds (Table 2).

**Table 2.** Hydrogen bond interactions in **1–4** (Å, °)

Compound	<i>D–H···A</i>	Distances (Å)			Angles (°)
		<i>D–H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D–H···A</i>
<b>1</b>	N(1)–H(1)···O(1)	0.84	2.20	2.999(4)	159.8
	N(3)–H(3)···O(1)	0.84	2.14	2.954(3)	163.6
<b>2</b>	N(1)–H(1)···O(1)	0.84	2.16	2.989(3)	167.5
	N(3)–H(3)···O(1)	0.84	2.14	2.952(3)	162.3
<b>3</b>	N(1)–H(1)···O(1)	0.86	2.03	2.868(3)	163.5
<b>4</b>	N(1)–H(1)···Cl(2)	0.86	2.47	2.963(3)	116.7
	N(5)–H(5)···Cl(4)	0.86	2.43	2.932(3)	117.8

Symmetry codes: (1) -x, -y, -z+1; x-1, y-1, z; -x+1, -y+1, -z+1; (2) -x, -y+1, -z+1; (3) -x+5/4, y, -z+5/4; x, -y+1/4, -z+5/4; -x+5/4, -y+1/4, z; (4) -x+2, -y+2, -z.

In general, the change of solvent molecule and metal ions strongly influence the supramolecular arrangement of **1–4**. The complex molecules are assembled by Cl···Cl intermolecular interactions between four chlorine atoms, thus creating the molecular assembly which extends parallel to the crystallographic ac-plane [34,35]; the Cl···Cl distances vary with the nature of the central metal-ion and solvent molecules. Moreover, the central and coordinated nitrogen atoms participate in the intermolecular halogen and hydrogen bonding, respectively (Fig. 2). As a consequence, an overall 2D supramolecular structure is formed.



**Fig. 2.** Hydrogen N–H···O and halogen Cl···N bonding in **1** along the crystallographic *c*-axis.

### Conclusions

A series of Cu<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup>-tap complexes are prepared and fully characterized. In the complexes, the central metal ions are in square-planar coordination environments with two monoanionic 1,3,5-triazapentadienato species acting as N,N-chelators and forming two six-membered metal metallacycles. Intermolecular six-membered resonance assisted hydrogen bonds are formed between an oxygen atom of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO or (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O and (N)H moiety of the tap ligand. The formation of intermolecular Cl···N halogen bonding depends on the solvent molecule used for the preparation of the M<sup>II</sup>-tap-solvent assembly. The complexes are combined by strong hydrogen N–H···O, N–H···Cl and halogen Cl···N, Cl···Cl interactions in infinite strands, thus producing supramolecular 2D sheets.



**Appendix A. Supplementary material**

CCDC 963562, 963563, 905624 and 903468 contain the supplementary crystallographic data for compounds **1**, **2**, **3** and **4**, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/>.

**ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 339.
2. Phthalocyanines, Eds.; C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, VCH Publishers: New York, 1989.
3. P.J. Figiel, M.N. Kopylovich, J. Lasri, M.F.C. Guedes da Silva, J.J.R.F. da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2766.
4. M.N. Kopylovich, Y.Yu. Karabach, M.F.C. Guedes da Silva, P.J. Figiel, J. Lasri, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 899.
5. N.Q. Shixaliyev, A.M. Maharramov, A.V. Gurbanov, V.G. Nenajdenko, V.M. Muzalevskiy, K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, *Catalysis Today* 217 (2013) 76.
6. J.A. Flores, Y. Kobayashi, H.V.R. Dias, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10351.
7. H.V.R. Dias, J.A. Flores, M. Pellei, B. Morresi, G.G. Lobbia, S. Singh, Y. Kobayashi, M. Yousufuddin, C. Santini, *Dalton Trans.* 40 (2011) 8569.
8. J.A. Flores, H.V.R. Dias, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4448.
9. H.V.R. Dias, S. Singh, *Dalton Trans.* (2006) 1995.
10. H.V.R. Dias, S. Singh, T.R. Cundari, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4907.
11. H.V.R. Dias, S. Singh, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7396.
12. H.V.R. Dias, S. Singh, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5786.
13. U. Fekl, R. van Eldik, S. Lovell, K.I. Goldberg, *Organometallics* 19 (2000) 3535.
14. P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7748.
15. M.N. Kopylovich, K.V. Luzyanin, M. Haukka, A.J.L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin, *Dalton Trans.* (2008) 5220.
16. K.V. Luzyanin, V.Y. Kukushkin, M.L. Kuznetsov, A.D. Ryabov, M. Galanski, M. Haukka, E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2296.
17. M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, A. Fischer, L. Kloo, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7239.
18. M.N. Kopylovich, A.M. Kirillov, E.A. Tronova, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 2425.
19. M.N. Kopylovich, J. Lasri, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Dalton Trans.* (2009) 3074.
20. M.N. Kopylovich, M. Haukka, A.M. Kirillov, V.Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 786.
21. P.V. Gushchin, K.V. Luzyanin, M.N. Kopylovich, M. Haukka, A.J.L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3088.
22. K. Suematsu, *Chem. Pharm. Bull.* 32 (1984) 291.
23. N.G. Shikhaliyev, A.M. Maharramov, V.M. Muzalevskiy, V.G. Nenajdenko, V.N. Khrustalev, *Acta Cryst.* E68 (2012) m1220.
24. N.Q. Shixaliyev, A.M. Maharramov, A.V. Gurbanov, N.V. Gurbanova, V.G. Nenajdenko, V.M. Muzalevskiy, K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, *J. Mol. Struct.* 1041 (2013) 213.
25. V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1771.
26. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 6114.
27. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M. Haukka, G.S. Mahmudova, E.F. Esmaeila, F.M. Chyragov, A.J.L. Pombeiro, *J. Mol. Struct.* 1048 (2013) 108.
28. T. Caronna, R. Liantonio, T.A. Logothetis, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4500.
29. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 386.
30. P.V. Gushchin, G.L. Starova, M. Haukka, M.L. Kuznetsov, I.L. Eremenko, V.Y. Kukushkin, *Crys. Grow. Des.* 10 (2010) 4839.
31. SHELXTL Reference Manual, Version 5.1, Bruker AXS, Analytic X-ray Systems, Inc., Madison, WI, 1997.

32. SMART & SAINT Software Reference Manuals, Version 6.22, Bruker AXS Analytic X-ray Systems, Inc., Madison, WI, 2000.
33. G.M. Sheldrick, SADABS Software for Empirical Absorption Correction, University of Göttingen, Germany, 2000.
34. J.Dominikowska, M. Palusiak, Chem. Phys. Lett. 583 (2013) 8.
35. B. Bankiewicz, M. Palusiak, Struct. Chem. 24 (2013) 1297.

**კომპლექსები ბის(2,4-ბის(ტრიქლორმეთილ)-1,3,5-ტრიაზაპენტადიენატო)-M(II) (M = Cu და Ni), როგორც სუპრამოლეკულური სტრუქტურების ასაბეზად სასარგებლო სინტონები**

ნ.გ.შახალიევი

*ბაქოს სახელმწიფო უნივერსიტეტი, აზერბაიჯანი*  
**რეზიუმე**

1,3,5-ტრიაზაპენტადიენატური კომპლექსები  $[M\{NH=C(CCl_3)NC(CCl_3)=NH\}_2]$  (გამხსნელი)<sub>2</sub> [M = Cu, გამხსნელი = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**1**); M = Ni, გამხსნელი = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**2**); M = Ni, გამხსნელი = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (**3**); M = Ni, გამხსნელის გარეშე (**4**)] მიღებული იყო CCl<sub>3</sub>CN-ის ამიაკთან რეაქციით CuCl<sub>2</sub>-ის ან Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-ის თანაობისას. კომპლექსური ნაერთები დახასიათებულია მას-სპექტრომეტრული, ი.წ.-სპექტრული, ელემენტური ანალიზისა და რენტგენულ-სტრუქტურული მეთოდებით. ნივთიერების მოლეკულები მიერთებულია წყალბადური ბმებით N-H...O და ჰალოგენური N...Cl ან Cl...Cl ბმებით, რომლების წარმოიქმნება გამხსნელის მოლეკულებსა და NH-ჯგუფებს (ნაერთები 1 – 3), ასევე CCl<sub>3</sub>-ჯგუფებს (ნაერთები 1 – 4) შორის. ოთხივე ნაერთში არაკოვალენტური ბმების ბუნება ერთნაირია და ამ პერსპექტული სინტონების მდგრადობასა და სუპრამოლეკულურ ქიმიაში კრისტალების დიზაინისათვის მათი გამოყენების შესაძლებლობაზე მიუთითებს. შესაბამისად აიხსნება საერთო განლაგება ნაერთებში 1 – 4, სტუმარი მოლეკულების ორიენტაცია განაპირობებს იდენტური სპირალური კატემერის არსებობას ძლიერი N-H...O და N...Cl ან Cl...Cl მოლეკულათაშორისი წყალბადური და ჰალოგენური ბმების მეშვეობით.

**КОМПЛЕКСЫ БИС(2,4-БИС(ТРИХЛОРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗАПЕНТАДИЕНАТО)-M(II) (M = Cu И Ni), КАК ПОЛЕЗНЫЕ СИНТОНЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР**

Н.Г.Шихалиев

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан*

**РЕЗЮМЕ**

1,3,5-триазапентадиенатные комплексы  $[M\{NH=C(CCl_3)NC(CCl_3)=NH\}_2]$  (растворитель)<sub>2</sub> [M = Cu, растворитель = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**1**); M = Ni, растворитель = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO (**2**); M = Ni, растворитель = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (**3**); M = Ni, без растворителя (**4**)] были получены реакцией CCl<sub>3</sub>CN с аммиаком в присутствии CuCl<sub>2</sub> или Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Комплексы были охарактеризованы масс-спектрометрическим, ИК-спектроскопическим, элементным и рентгеноструктурным методами анализа. Молекулы соединения взаимосвязаны между собой водородными связями N-H...O и галогеновыми N...Cl или Cl...Cl связями, возникающими между молекулами растворителя и NH группами соединений **1–3**, а также –CCl<sub>3</sub> группами соединений **1–4**. Природа нековалентных связей во всех четырех соединениях включения одинакова и указывает на устойчивость и направленность этих перспективных синтонов для дизайна кристаллов и супрамолекулярной химии. Соответственно относится общее расположение в **1–4**; взаимная ориентация молекул гостя обеспечивает идентичный спиральный катемер посредством сильных N-H...O и N...Cl или Cl...Cl межмолекулярных водородных и галогеновых связей.

## *Tribulus terrestris* – კუროსთავის ცალკეული ვებმეტატიური ორბანომების ბამოკვლევა

ვაჟა ნებიერიძე

საქართველოს საკატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტი  
თსსუ იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

დადგენილია ცალკეული ვეგეტატიური ორგანოს მასური წილი კუროსთავის მთლიან მცენარეში: ფოთლები - 36,6%; ნაყოფები - 26,3%; ღეროები - 31,5%; ფესვები - 2,6%. ფუროსტანოლური გლიკოზიდების შემცველობა შეადგენს: ფოთლებში - 3,9%, ნაყოფებში - 1,35%, ღეროებში - 0,33%, ფესვებში - 1%. სტეროიდული გლიკოზიდების თვისობრივი შედგენილობით ფოთლები, ნაყოფები და ფესვები მსგავსია, ფესვები მნიშვნელოვნად განსხვავდება მათგან.

სტეროიდები, როგორც ფიზიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები უდიდეს როლს ასრულებენ ორგანიზმის ცხოველმყოფელობაში. სტეროიდების კლასის მრავალრიცხოვანი ჯგუფიდან მცენარეებში ძირითადად ბიოსინთეზირდებიან: ეკდიზონები, სპირო - და ფუროსტანოლური გლიკოზიდები, კარდენოლიდები, ბუფადიენოლიდები, ქოლესტანები, პრეგნანები, რომლებიც შედარებით იშვიათად არიან გავრცელებულნი და მათი შემცველი მცენარეების გამოვლინება აქტუალურ საკითხს წარმოადგენს.

გასული საუკუნის 60-იანი წლების დასაწყისში პირველად საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში დადგინდა სტეროიდული საპოგენინის- დიოსგენინის და მისი წარმოებული გლიკოზიდების არსებობა მცენარე *Tribulus terrestris*-ში [1].

*Tribulus terrestris* L. - კუროსთავი (ოჯახი *Zygophyllaceae*) რადიალურად განლაგებული ღეროებით, მიწაზე გართხმული, ერთწლიანი, სარეველა, ფართოდ გავრცელებული მცენარეა - გვხვდება ყველა კონტინენტზე ანტარქტიდის გარდა. მცენარე უძველესი დროიდან გამოიყენება ტრადიციულ მედიცინაში სხვადასხვა დაავადებისათვის [2].

კუროსთავის სტეროიდული გლიკოზიდების საფუძველზე ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში პრეპარატი “Tribusponin“- “ტრიბუსპონინი“ შემუშავდა ათეროსკლეროზის მკურნალობისა და პროფილაქტიკისათვის, არაპორმონალური ანაბოლიტური და ადამიანის გენერაციული ფუნქციის მასტიმულირებელი საშუალება [3-5]. 9 სპეციალიზირებულ სამედიცინო ინსტიტუტში წარმატებით ჩატარდა ტრიბუსპონინის კლინიკური აპრობაცია და საბჭოთა კავშირის ჯანდაცვის სამინისტროს მიერ ნებადართული იქნა მისი წარმოება და სამედიცინო პრაქტიკაში ფართო გამოყენება. ტრიბუსპონინის სუბსტანციას ჩიმკენტის ქიმიურ- ფარმაცევტული ქარხანა აწარმოებდა, მზა სამკურნალო ფორმას - ტაბლეტებს ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის ექსპერიმენტულ-საწარმოო ბაზა. პროდუქცია საბჭოთა კავშირის, საქართველოს, დსთ ქვეყნების სააფთიაქო ქსელში რეალიზდებოდა და დიდი მოთხოვნილებით სარგებლობდა.

ბოლო პერიოდში ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში კუროსთავიდან შემუშავებულია ნატურალური პრეპარატი “Atherospinin” – “ათეროსპონინის” სახელწოდებით (კაფსულები), ბიოლოგიურად აქტიური დანამატის სახით, რომელშიც შენარჩუნებულია მცენარეში არსებული ნივთიერებები ბუნებრივი სახით და ტრიბუსპონინის ანალოგიური მოქმედებით ხასიათდება [5].

90-იანი წლებიდან მთელ რიგ ქვეყნებში ინტენსიურად დაიწყო კუროსთავის ქიმიური და ფარმაკოლოგიური შესწავლა, დადგინდა მისი მრავალმხრივი თერაპევტული ეფექტურობა ორგანიზმის თითქმის ყველა ფუნქციაზე; შემუშავდა მცენარის მრავალრიცხოვანი სამკურნალო პრეპარატი და ბიოლოგიურად აქტიური დანამატი. სხვადასხვა გეოგრაფიულ ზონაში მოხარდი კუროსთავიდან გამოყოფილია: დიოსგენინი, ტიგოგენინი, გიტოგენინი, გეკოგენინი, რუსკოგენინი, იამოგენინი და მათი წარმოებული გლიკოზიდები [2].

ტრიბუსპონინი თავისი მდიდარი და საინტერესო შედგენილობით განსხვავდება ამ მცენარის სხვა პრეპარატებისაგან, რაც მის მაღალ თერაპევტულ მოქმედებას აპირობებს.

სტეროიდული გლიკოზიდები კუროსთავის ცალკეულ ორგანოებში სხვადასხვა რაოდენობით გროვდება და მთლიან მცენარეში მათი შემცველობა ვეგეტატიური ნაწილების წონით შეფარდებაზეა დამოკიდებული. სამკურნალო პრეპარატის წარმოებისათვის მცენარის მასის გამოყენების მიზანშეწონილობის დასადგენად საჭიროება მოთხოვს ცალკეული ორგანოს წონითი შეფარდების და მათში მოქმედი ნივთიერებების განსაზღვრას, რასაც ეძღვნება წარმოდგენილი შრომა.

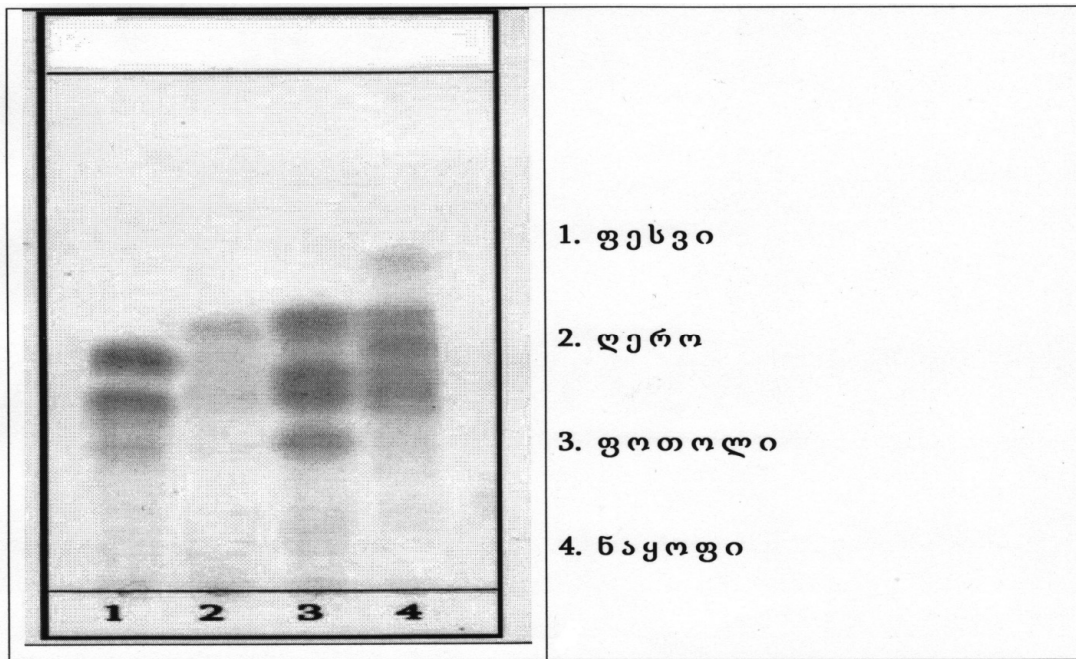
დაკვირვებებმა გვიჩვენა, რომ თბილისის მიდამოებში სექტემბერში შეგროვილ კუროსთავში ცალკეული ორგანოს წონითი შეფარდებითი წილი მთლიანი მცენარის მიმართ ასეთია (%): ფოთოლი 39,6; ნაყოფი 26,3; ღერო 31,5; ფესვი 2,6. შირაქის ველზე მოზარდ მცენარეში ცალკეული ორგანოების წონითი შეფარდება ერთგვარად იცვლება, მაგრამ ფოთლების რაოდენობა 30-40%-ის ფარგლებში მერყეობს.

კუროსთავის ხანგრძლივი ვეგეტაციის პერიოდში ყლორტების ამონაყარი იზრდება, მცენარე ყვავილობს და ნაყოფიერობს. შესაბამისად ცვალებადობს ცალკეული ნაწილების რაოდენობა, თუმცა მათი წონითი შეფარდების აღრიცხული ტენდენცია შენარჩუნებულია.

კვლევის შემდეგ ეტაპზე განვსაზღვრეთ ცალკეული ორგანოებიდან სტეროიდების გამოსავალი და შედგენილობა.

ჰაერმშრალი დაწვრილმანებული ნედლეულის 100 გ-ს 75%-იანი ეთანოლით ვწვლილავდით 3 ჯერადად. გაერთიანებული ექსტრაქტიდან სპირტს გამოვხდიდით, წყლიან სითხეს ვასუფთავებდით ქლოროფორმით, ვასქელებდით, ვაშრობდით და ვწონიდით. ნაშთი გადაგვქონდა ადსორბენტ დიაიონის HP 20-ის სვეტზე.

სვეტს ვრეცხავდით წყლით, 35% მეთანოლით, სტეროიდულ ნივთიერებათა ელუირებას 80% მეთანოლით ვახდენდით. ელუატს ვასქელებდით, ვაშრობდით და ვწონიდით; სტეროიდული გლიკოზიდების ჯამის გამოსავალი ფოთლებიდან შეადგენდა 5,5%-ს, ნაყოფებიდან 3,2%-ს, ღეროებიდან 2,4%-ს, ფესვებიდან 4%-ს. მიღებული ჯამების ფუროსტანოლური სტეროიდების თვისობითი შედგენილობა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული ანალიზის მიხედვით წარმოდგენილია სურათზე 1.



სურათი 1. კუროსთავის ორგანოების ფუროსტანოლური გლიკოზიდების თფქ. სისტემა: ქლოროფორმი:მეთანოლი:წყალი 26:14:3; რეაქტივი-ერლიზი

ჩავატარეთ გამოყოფილი ჯამების სპექტროფოტომეტრული რაოდენობითი ანალიზი. აღმოჩნდა, რომ ფოთლების ჯამში ფუროსტანების რაოდენობა შეადგენს 71%-ს, ნაყოფებში 45%-ს, ღეროებში 14%-ს, ფესვებში 25%-ს. ამრიგად კუროსთავის ფოთლები 3,9% ფუროსტანოლური რიგის სტეროიდებს შეიცავს, ნაყოფები 1,35%, ღეროები 0,33%, ხოლო ფესვები 1%.

**ცხრილი 1. კვლევის შედეგების შეჯამება**

მცენარის ორგანოები	მთლიანი მცენარიდან მასური წილი, %	სტეროიდული გლიკოზიდების ჯამის გამოსავალი, %	ჯამში ფუროსტანოლური გლიკოზიდების შემცველობა, %	მცენარის ცალკეულ ორგანოში ფუროსტანოლური გლიკოზიდების შემცველობა, %
ფოთლოვანი	39,6	5,5	71	3,9
ღერო	31,5	2,4	14	0,33
ნაყოფი	26,3	3,2	45	1,35
ფესვი	2,6	4,0	25	1,0

კუროსთავის ორგანოების სტეროიდული გლიკოზიდების ჯამის მაღალეფექტური სითხოვანი ქრომატოგრაფიული ანალიზი HPLC ჩავატარეთ Agilent 1100 სერიის სისტემის აპარატზე, მობილურ ფაზად ვიყენებდით: A – წყალი +0,1% TFA და B – აცეტონიტრილი +0,1% TFA. დაყოფა მიმდინარეობდა ანალიზურ სვეტზე C<sub>18</sub> (4,6x250 მმ), შემდეგ გრადიენტულ პირობებში:

0 წთ	20 წთ	40 წთ	60 წთ	80 წთ	90 წთ
20% B	40% B	60% B	80% B	100% B	100% B

მობილური ფაზის დინების სიჩქარე შეადგენდა 1,00 მლ/წთ. 1 მლ მეთანოლში გახსნილი 5 მგ სანალიზო ნიმუშის 10 მკლ ავტომატურად მიეწოდებოდა სვეტს.

კუროსთავის ფოთლებში ყველაზე მეტი სტეროიდული გლიკოზიდების პიკები მჟღავნდება, მას უახლოვდება ნაყოფები და უფრო ღარიბია ღეროები. ფესვები თვისობრივად განსხვავდება სხვა ნაწილებისგან, შესაძლოა მათში ქოლესტანები და პრეგნანული გლიკოზიდები ბიოსინთეზირდება.

ფოთლების სტეროიდული გლიკოზიდების ჯამის ადსორბციული ქრომატოგრაფირებით სხვადასხვა ზომის სილიკაგელის სვეტზე, როდესაც მობილურ ფაზად გამოყენებული იყო სისტემა: ქლოროფორმი-მეთანოლი-წყალი 26:14:3 გამოყვავით ხუთი ინდივიდუალური გლიკოზიდი, HPLC/MS (Agilent 6100 და <sup>1</sup>HNMR (300 K AV-300) ანალიზის მონაცემების მიხედვით ორი მათგანი დიოსგენინის, სამი ტიგოგენინის წარმოებული გლიკოზიდებია. კვლევები ნივთიერებათა სტრუქტურის დასადგენად გრძელდება.

ამგვარად კუროსთავის მთლიან მასაში ცალკეული ორგანოების წონითი შეფარდებით ძირითადია ფოთლები, შემდეგ ნაყოფები, ღეროები, ფესვები. მოქმედი ნივთიერებების - სტეროიდული გლიკოზიდების მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ფოთლები, მათ უახლოვდება ნაყოფები და ღეროები. ფესვებში უმეტეს წილად უთუოდ სხვა ნივთიერებები გროვდება, რაც მომავალი კვლევის საინტერესო ობიექტს წარმოადგენს.

პრეპარატების ტრიბუსპონინის და ათეროსპონინის წარმოებისათვის, მცენარის ჰაბიტუსიდან გამომდინარე მიზანშეწონილია მიწისზედა ნაწილის მთლიანი მასის გამოყენება.

**შრომა შესრულებულია საქართველოს შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (პროექტი DO/101/6-420/13).**

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Т. Н. Качухашвили – Диосгенин из Якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris*) произрастающих в Грузии. Медицинская промышленность СССР, 1965, N 3, 46-48
2. M. Akzam, H. M. Asit, Naveed Akhtaret all. *Tribulus terrestris* Linn.: A review article J. of Medical Plants Research, 2011, v.5 (16), 3601-3604
3. Э. П. Кемертелидзе, Т. А. Пхеидзе, Т. Н. Качухашвили и др. Новый атеросклеротический препарат Трибуспонин. Химико-фарм. журнал, 1982, N1, 119-122
4. Э. П. Кемертелидзе, Т. А. Пхеидзе. Стероидные соединения растений произрастающих в Грузии, 1992, Тбилиси, “Мецниереба”, 183 с.
5. E. Kemertelidze, M. Benidze, A. Skhirtladze. Tribusponin and Atherosponin – Remedies of vegetable origin. Bull. Georg. Natl. Acad. Sci, 2013, v.7, N3, 100-104

**STUDY OF CERTAIN VEGETATIVE ORGANS OF *Tribulus terrestris***

Vazha Nebieridze

*St. Andrew the first-called Georgian University of the Patriarchate of Georgia  
TSMU Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry*

**SUMMARY**

Mass portion (%) of vegetative parts of whole plant *Tribulus terrestris* is the following: leaves 36,6; fruits 26,3; stems 31,5; roots 2,6. The content of furostanol glycosides in leaves 3,9%, fruits 1,35%, stems 0,33%, roots 1,0%. Steroidal glycosides composition: of leaves, fruits and stems is similar, but significantly differs in the roots.

Chemical study of certain organs of *Tribulus terrestris* is in progress.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ *Tribulus terrestris***

Важа Небиеридзе

*Грузинский Университет патриархата Грузии им. Андрея Первозванного  
Институт фармакохимии И. Г. Кутателадзе ТГМУ*

**РЕЗЮМЕ**

Массовая доля отдельных вегетативных органов цельного растения *Якорцы стелющиеся* таковы (%): листья – 36,6; плоды – 26,3; стебли – 31,5; корни – 2,6. Содержание фураностаноловых гликозидов составляет: в листьях – 3,9%; в плодах – 1,35%; в стеблях – 0,33%; в корнях – 1,0%. По качественному составу стероидных гликозидов листья, плоды и стебли приближаются друг к другу, корни значительно отличаются от них.

Химическое изучение отдельных органов *Якорцев стелющихся* продолжается.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ,  
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ГРУЗИИ, НА СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

К.Г.Шалашвили, М.Г.Сутиашвили, Т.Г.Сагарейшвили, Н.Ш.Кавтарадзе, Дж.Н.Анели, М.В.Чурадзе,  
М.Д.Алания

*Институт Фармакохимии им.И.Г.Кутателадзе Тбилисского Государственного Медицинского  
Университета*

В данной работе приводятся результаты предварительного исследования растительного материала, собранного в 2009-2013 гг целевыми фармакоботаническими выездами сотрудников Института Фармакохимии в разные районы Грузии. Гербарный материал хранится в отделе фармакоботаники. Систематизация растений была проведена в отделе фармакоботаники Института Фармакохимии.

Из растительных объектов готовили водно-спиртовые экстракты, которые исследовали на присутствие флавоноидов, тритерпеноидов (циклоартанов), цианогенных гликозидов, аминокислот и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты.

Анализы проводили методами, описанными в наших ранних публикациях [1,2,3].

Всего проанализировано 99 образца растений, относящиеся к 35 видам 37 растений (2 из них собраны в разных местах произрастания), 26 родам и 21 семейству. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Для анализа флавоноидов использовали цианидиновую реакцию. Интенсивность реакции на флавоноиды выражали знаком “ + “ по трехбальной системе. Для определения качественного состава флавоноидов в исследуемых образцах применяли Б/Х анализ в системе н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:2) [4].

Флавоноиды обнаружены в 77 образцах. 37 образцы дают сильную(+++ и выше) цианидиновую реакцию, 24 - среднюю(++), 16 - слабую (+). Остальные образцы дают отрицательную реакцию (табл.1).

Среди исследованных растений 14 видов не были ранее подвергнуты анализу (табл. 1. №№ : 2,3,4,5,6,8,9,12,15,22,26,30,34,35).

В результате анализа высоким содержанием флавоноидов отличаются растения *Alhagi pseudalhagi*, *Colchicum speciosum*, *Hedera colchica*, *Galathella dracunculoides*, *Origanum vulgare*, *Polygonum equisetiforme*, *Rhus coriaria*, *Satureja spicigera*, *Scabiosa columbaria*, *Silene compacta*, *Sophora japonica*, *Trifolium pratense*, *Verbascum laxum*, *Vicia angustifolia*.

Виды растений, собранные в других регионах Грузии нами ранее были отнесены к перспективным и рекомендованы для дальнейшего изучения.

Содержание циклоартановых тритерпеноидов анализировали с помощью ТСХ в системе хлороформ-метанол(10:1). Кроме ранее выявленных видов *Astragalus* (сем. *Fabaceae*) богатым содержанием отличаются *Apium graveolens*, *Origanum vulgare* *Rhus coriaria*, *Silene compacta*, *Verbascum laxum*, относящейся к семействам *Anacardiaceae*, *Apiaceae*, *Caryophyllaceae*, *Lamiaceae*, *Scrophulariaceae* (табл.1) [1-3,5].

Образцы исследовались также на содержание  $\gamma$ -аминомасляной кислоты, так как она является биологически активным соединением, проявляющим гипотензивную активность.  $\gamma$ -Аминомасляная кислота обнаружена в незначительных количествах в 15 образцах, а -цианогенные гликозиды найдены только в вегетативных органах *Acalypha australis* (сем. *Euphorbiaceae*) [6, 7].

Аминокислотный состав идентичен почти для всех растений. Аминокислота пролин в значительном количестве присутствует во всех анализируемых видах растений. Известно [8], что она синтезируется в организме животных и человека, входит в состав инсулина и является анаболимом.



Таблица 1. Результаты качественного анализа некоторых растений флоры Грузии на содержание биологически активных соединений

№	Семейство, род, вид	Место и время сбора	Исследуемые части	Тритерпеноиды (циклоартаны)	Флавоноиды		
				Реакция с 25% фосфорновольфрамовой кислотой	Реакция Бруант [4]	Количество пятен	R <sub>f</sub> интенсивных пятен
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Anacardiaceae <i>Rhus coriaria</i> L.	Окр. Тбилиси, Вазисубани, 2013	Листья	++	+++++	5	0.62;0.75
			Плоды	++	+++++	3	0.81
			Стебли	Следы	+++	5	0.33;0.44;0.75
2	Aporocynaceae <i>Vinca herbacea</i> Waldst. et Kit.	Окр. Тбилиси, Ваш.ш.джвари, 2013	Листья	-	+++	7	0.23;0.32
			Стебли	++	++	4	0.32;0.58
			Корни	+	-	-	-
3	Ariaceae <i>Arium graveolens</i> L.	Окр. Тбилиси, Ваш.ш.джвари, 2013	Корни	+++	следы	-	-
4	Araliaceae <i>Hedera colchica</i> K.Koch.	Окр. Тбилиси, 2013	Цветки	Следы	++++	8	0.70;0.60;0.25; 0.20;0.08
5	Asteraceae <i>Galatella dracunculoides</i> (Lam.)Nees.	Бакурпани, 2013	Листья	-	++++	5	0.49;0.67
			Цветки	-	++++	7	0.59;0.64;0.69;
			Стебли	+	+	3	0.59
6	Boraginaceae <i>Aegonychon purpureo-caeruleum</i> (L.)Holub.	Окр.Тбилиси, Бетания, 2013	Листья	-	+	-	-
			Плоды	-	-	-	-
			Стебли	+	+?	-	-
			Корни	-	-	-	-
7	<i>Echium biebersteinii</i> (Lacaita) Dobroc.	Окр.Тбилиси, Бетания, 2013	Листья	-	+	-	-
			Цветки	-	++	6	0.65
			Стебли	-	+	-	-
			Корни	-	-	-	-
8	Caryophyllaceae <i>Silene compacta</i> Fisch.ex Hornem.	Бакурпани, 2011	Цветки	+++	+++	4	0,55 ;0,70
			Листья,	+	++	6	0,55
			Стебли	-	-	-	-
			Корни	-	-	-	-
9	Colchicaceae <i>Colchicum speciosum</i> Stey.	Окр. Бакурпани,2013	Цветки	+	+++++	4	0.28;0.40
10	Cornaceae <i>Swida armazica</i> (Sanadze)Gwiniavili	Мцхета,Армазское ущелье, 2013	Листья	+	+++++	9	0.70;0.78; 0.83
			Цветки	+	+++++	4	0.33; 0.53; 0.67
			Стебли	+	++	4	0.55
11	Corylaceae <i>Corylus avellana</i> L.	Хобский район, Алioni, 2011	Околоплодник	следы	+++	5	0,15; 0,26; 0,52
12	Dipsacaceae <i>Dipsacus laciniatus</i> L.	Гардабани,окр.Норио, 2011	Листья	++	+++	6	0,52; 0,75;0,80
			Цветки,	++	+	3	0,35; 0,79
			иглицы	++	-	-	-
			Стебли	++	-	-	-
Корни	++	-	-	-			
13	<i>Scabiosa columbaria</i> L.	Окр.Тбилиси, Алгети, 2013	Листья	-	++++	7	0.25; 0.45; 0.53; 0.75
			Цветки	-	+++	8	0.30; 0.50; 0.65; 0.75; 0.80
			Стебли	-	++	4	0.52; 0.72
14	Euphorbiaceae <i>Acalypha australis</i> L.	Окр.Тбилиси, Ваш.ш.джвари, 2010	Листья, стебли, корни	- - -	+ - -	- - -	- - -
15	<i>Euphorbia iberica</i> Boiss.	Мцхета,Армазское ущелье, 2013	Листья, Корни	+ +++	++ -	3 -	0,67 -



Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
16	Fabaceae Alhagi pseudalhagi (M.Bieb.)Fisch.	Окр. Гარეჯი, 2013	Листья Цветки Стебли Игл.цы Семена	- - + + -	++++ ++++ + ++ ++	7 7 3 5 2	0.61;0.73 0.52;0.65;0.76 0.69;0.76 0.60;0.68;0.76 0.66;0.76
17	Astragalus falcatus Lam.	Окр.Тбилиси, Ахалдаба, 2010	Листья Стебли	++ ++	+++ следы	4 -	0.20 ; 0,38 -
18	Astragalus galegiformis L.	Мухатцаро, 2010	Цветки Стебли	++ +++	+++ ++	7 3	0.26; 0.46; 0.80 0.46
19	Astragalus galegiformis L.	Цхнети, 2010	Листья Стебли	+++ +++	+++ следы	6 -	0.31; 0.45; 0.73 -
20	Astragalus glycyphylloides DC.	Цхнети, 2010	Листья,плоды Стебли	+++ +++	+++ +	5 -	0.09; 0.45; 0.63 -
21	Astragalus raddeanus Regl.	Окр.Цагвер, 2013	Надз.часть	-	++	8	0.50; 0.63
22	Astragalus troizkii Grossh.	Каспский район с.Ламискана, 2010	Листья, Стебли Цветки Корни	+++ ++ +++	+++ ++ -	4 3 -	0.26; 0.47 0.55 -
23	Lotus caucasicus Kuprian. ex Juz.	Окр.Цагвер, 2013	Листья Стебли Плоды Корни	- - - +	++ + +++ -	4 - 3 -	0.26;0.40 - 0.56;0.72 -
24	Medicago caucasica Vass.	Окр.Тбилиси Ваш.იჯვარი, 2010	Листья, Цветки Стебли Корни	- - - -	+++ ++ - -	5 3 - -	0.20; 0.60 0.20, 0.25 - -
25	Sophora japonica L.	Окр.Тбилиси, 2011	Листья Плоды	- -	++++ ++	5 4	0.60; 0.75 0.32
26	Trifolium pratense L.	Окр. Тбилиси, Бетания, 2011	Надз.часть	-	++++	6	0,65; 0,78; 0,85
27	Vicia angustifolia Reichard	Окр. Тбилиси, Бетания, 2013	Листья Стебли Плоды	- ++ +	++++ ++ ++	6 6 -	0.7;0.85 - -
28	Gentianaceae Gentianella caucasica (hodd ex Sims.)Holub.	Окр.Бакурчани, 2013	Листья,стебли Цветки	+++ +++	+++ ++++	6 10	0.47; 0.52; 0.56; 0.75 0.47; 0.52; 0.67; 0.75; 0.94
29	Lamiaceae Origanum vulgare L.	Окр. Тбилиси, Бетания, 2011	Листья Стебли Цветки Корни	++ +++ ++ ++	Следы + ++ -	- - 3 -	0.31;0.87 -
30	Satureja spicigera (K.Koch.)Boiss.	Окр. Борджом,2013	Листья Цветки Стебли Корни	++ - - -	++++ ++++ ++++ -	5 6 5 -	0.41;0.61;0.80 0.30;0.40;0.62; 0.80 -
31	Lythraceae Lythrum salicaria L.	Хобский р-н, Квалони, 2012	Листья Цветки Стебли	+ + -	++ ++ -	5 4 -	0.24;0.55;0.77 0.24;0.47 -
32	Oleaceae Forsythia suspensa (Thumb.)Vahl.	Хобский р-н, Квалони, 2012	Цветки	+	+++	1	0.64
33	Polygonaceae Polygonum equisetiforme Sibth. et Smith.	Хобский р-н, Квалони, 2012	Листья Цветки Стебли Корни	+ + + ++	+++ ++++ ++ +	4 6 5 3	0.60;0.81 0.40 0.24;0.62 -
34	Ranunculaceae Ranunculus arcis L.	Хашურский р-н, Квишхети, 2013	Листья, Стебли Цветки Семена	++ + - -	++ +++ + +	3 3 - -	0.21;0.35 - - 0.18;0.24

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
	Scrophulariaceae						
35	<i>Verbascum laxum</i> Filar. et Jav.	Окр.Тбилиси, 2011	Листья Цветки Стеб.л Корни	+++ +++ ++ +++	+++ ++ + -	3 2 - -	0.45;0.65 - - -
36	<i>Verbascum laxum</i> Filar. et Jav.	Окр.Тбилиси, Бетания, 2011	Листья Цветки Стеб.л	+ +++ +	++ + следы	3 - -	0.52 0.55 -
	Verbenaceae						
37	<i>Verbena officinalis</i> L.	Окр.Тбилиси Ваш.ш.ჯვარი, 2010	Листья Стеб.л Корни Семена	++ ++ ++ -	+++ ++ - +	5 3 - 3	0.46;0.70 0.50;0.75 - 0.50

Проведенные анализы подтвердили ранее полученные результаты по содержанию флавоноидов. Одновременно дополнительно выявлен ряд перспективных растений, содержащих флавоноидные и циклоартановые соединения. Среди них некоторые стали объектами углубленного исследования (*A. troitzkii*, *Satureja spicigera*, *Trifolium pratense*, *Verbascum laxum*); что касается остальных видов, они могут стать объектами дальнейшего углубленного изучения [1-3,10].

Ввиду того, что *Trifolium pratense*, произрастающий в Грузии, не исследовался на содержание биологически активных соединений мы сочли целесообразным провести более углубленное изучение его химического состава с целью решения вопроса о возможности его применения в медицине.

В народной медицине отвар из клевера красного употребляется как отхаркивающее, мочегонное и желчегонное средство. Сумма флавоноидов этого растения предложена в качестве гипополидемического препарата “Тризофлан” для проведения клинического испытания [11].

Выделение суммы биологически активных соединений из в/с надземной части клевера красного и ее разделение на индивидуальные компоненты осуществляли известными способами [12].

Для идентификации выделенных веществ использовали цветные реакции, показатели физико-химических констант как самих веществ, так и продуктов их кислотного, щелочного и ферментативного гидролиза, данные ИК, УФ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектрометрии.

Из суммы экстрактивных веществ клевера красного (*Trifolium pratense*) выделили вещества 1-4, которые отнесены к изофлавонам и флавонолам.

Вещество 1- состава  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  ярко-желтые кристаллы, т.пл.311-313 $^{\circ}\text{C}$  (из метанола), в УФ спектре  $\lambda_{\text{max}}$  в метаноле 372 и 257 нм; в ИК-спектре,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3385, 3300 (-OH), 1665(C=O), 1565 и 1516  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

На основании полученных данных и сравнением с аутентичным образцом кверцетина вещество 1 идентифицировали как 3,5,7,3',4' – тригидрокси-флавоон (кверцетин) [12].

Вещество 2 – состава  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ , кристаллы желто-зеленоватого цвета; т.пл.270-271 $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  – 48,0 (с 0,1; метанол); ИК –спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000 (-OH), 1660 (C=O), 1570,1520 (C=C). УФ спектр(метанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 365 и 263; Вещество 2 гидролизуется 2% раствором соляной кислоты; агликон с т.пл. 278-280 $^{\circ}\text{C}$ , на Б/Х по подвижности совпадает с аутентичным кемпферолом. В углеводной части вещество 2 на Б/Х обнаружена D-глюкоза. В УФ спектре снятом добавлением комплексообразующих и ионизирующих реагентов, показано присутствие свободных ОН-группы в С-3, С-5 и С-4' положениях и замещение окси-группы при С-7.

На основании полученных данных вещество 2 идентифицировали как кемпферол-7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозид или популлин [12].

Вещество 3 - состава  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , бесцветные кристаллы, т.пл. 255-257 $^{\circ}\text{C}$ ; масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268 ( $\text{M}^+$ , 100). ИК спектр,  $\text{KBr}$ ,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3460, 3350 (-OH), 2900 ( $\text{OCH}_3$ ), 1640 (C=O) и 1590, 1560, 1460 (C=C). УФ спектр(метанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 250, 300(пл); +AcONa 335пл, 258. ЯМР  $^1\text{H}$ (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д., JГц): 8.06(1H,с,Н2); 8.08(1H,д(8.7),Н5); 7.42(1H,дд(8.7;2.3),Н6); 6.92(1H,д(2.3),Н8); 7.55(2H,д(8.90,Н2',6'); 6.96(2H,д(8.9), Н3',5'); 3.82(3H,с, $\text{OCH}_3$ ). ЯМР $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , $\delta$ ,м.д): 150.81(C2); 124.87(C3); 177.6(C4); 128.10(C5); 116.01(C6); 163.71(C7); 102.92(C8); 159.0(C9); 117.73(C10); 125.16(C1'); 129.00(C2'); 114.45(C3'); 160.27(C4'); 114.45(C5'); 129.00(C6'); 55.61 ( $\text{OCH}_3$ ).

Вещество 3 под действием щелочи и кислоты не испытывает структурных изменений. Цианидиновая реакция отрицательна; на Б/Х при проявлении концентрированной серной кислотой, окрашивается красным цветом, что указывает на его изофлавоновую природу [ 13 ].

На основании полученных данных вещество 3 идентифицировали как 7-гидрокси-4'-метокси-изофлавоны - формонетин [13 ].

Вещество 4 – белые кристаллы, состава  $C_{22}H_{22}O_{10}$ , т.пл. 208-209 $^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ -24,8 $^{\circ}$  (с 0,4; метанол); ИК-спектр,  $KBr$ ,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3490, 3380, 3288(-OH); 1660 (C=O); 2910 (OCH $_3$ ), 1620, 1520, 1510, 1460 (C=C). УФ спектр(метанол),  $\lambda_{max}$ , нм: 262 и перегиб при 323; +AcONa 262.

Кислотным гидролизом 2% серной кислоты получили агликон с т.пл.214-215 $^{\circ}C$ , который идентифицировали как 5,7-дигидрокси-4'-метокси изофлавоны - биоханин А. В углеводной части методом Б/Х обнаружили D-глюкозу [12].

Анализ данных УФ спектров приводит к заключению, что углеводная часть к генину присоединена по С-7 флавоноида. Следовательно, вещество 4 идентично 7-0- $\beta$ -D-глюкопиранозил-5-гидрокси-4'-метокси-изофлавоны - биоханин А - 7-0- $\beta$ -D-глюкопирана нозиду [ 13].

Вещества 1-4 из *Trifolium pratense* флоры Грузии выделены впервые.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. М.Д.Алания, Г.Е.Деканосидзе, Д.Г.Турабелидзе, Т.А.Пхеидзе, М.Г.Сутиашвили, Дж.Н.Анели, Э.П.Кемертелидзе. Сб. научных трудов Института Фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе. *Биологически активные вещества флоры Грузии*. Тбилиси, "Мецниереба", 1987, вып.16, с.10-51.
2. М.Д.Алания, Н.Ш.Кавтарадзе, К.Г.Шалашвили, Т.Г.Сагареишвили, Дж.Н.Анели, М.Г.Сутиашвили, М.В.Чурадзе. Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии на содержание биологически активных соединений. Сб. научных трудов Института Фармакохимии: *Изучение Биологически активных соединений из растительного и минерального сырья Грузии*; Тбилиси, "Басиани", 2009, Выпуск 1(17), с.45-57.
3. М.Д.Алания, Е.В.Кереселидзе, Г.Е.Деканосидзе, Т.С.Зурабишвили, Т.А.Пхеидзе, Э.П.Кемертелидзе. Поиски растений, содержащих биологически активные вещества, во флоре некоторых районов западной Грузии. Сб. научн. трудов Института Фармакохимии: *Биологически активные вещества флоры Грузии*. Тбилиси, "Мецниереба", 1976, с.64-99.
4. E.F.Bryant A note on the differentiation between flavonoid glycosides and their aglycones. *Amer. Pharm. Ass. Sci.*, 1950, v.39, N 8, p.480-482.
5. М.Д.Алания. Изопреноиды растений флоры Грузии. Сб. трудов Института фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе: *Биологически активные вещества флоры Грузии*. Тбилиси, "Мецниереба", 1987, выпуск 16, с.10-51.
6. G.Neamtu, C. Bodea. Cercetare chimico-taxonomice la plantele superioare III. Pigmentii carotenoidici doi visc (*Viscum album*). *Stud.si cerc. biochim.*, 1970, v.13, N 1, p.59-63.
7. М.Л. Хоситашвили, О.Б.Гоциридзе, К.Г. Шалашвили, М.Д. Алания. О возможности применения Пьяного меда для приготовления алкогольных напитков. *Georgian Engineering News.*, 1999, с.122-123.
8. თ.საღარეიშვილი, ი.გველესიანი, დ.გულბანი, დ.ღულუნიშვილი. საქართველოში მოზარდი ბალის ქონდრის ფოთლების (*Satureja hortensis L.*) ამინომჟავების შედგენილობა. *საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია*, 2013, ტ.39, № 3-4, გვ. 215-216.
9. К.Г.Шалашвили, М.Д.Алания. Распространение некоторых химических соединений в роде *Trifolium L.* флоры Грузии. *Известия АН ГССР, серия биологическая.*, 1986, т.12, №4, с. 251-257.
10. М.Д.Алания, Н.Ф.Чкадуа. Флавоноиды *Astragalus tana*. *Химия природ. соедин.*, 2000, № 5, с. 425.
11. М.А.Галкин, А.Л.Казаков. Дикорастущие полезные растения Северного Кавказа. Ростов на-Дону, "Изд. Ростовского университета", 1980, 122с.

12. К.Г.Шалашвили, Э.П.Кемертелидзе. Флавоноиды клеверов *Trifolium L.* флоры Грузии. *Изв.АН ГССР*, 1985, № 6, с.388-392.
13. А.Л. Казаков, В.П. Хиля, В.В. Межерицкий, Ю.Литкеи. Природные и модифицированные изофлавоноиды. Ростов На-Дону, "Изд. Ростовского университета", 1985, 181с..

**საქართველოში მოზარდი ზოგიერთი მცენარის წინასწარი გამოკვლევა  
ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების შემცველობაზე**

ქეთევან შალაშვილი, მარინა სუთიაშვილი, თამარ საღარეიშვილი, ნანა ქავთარაძე,  
ჯემალ ანელი, მანანა ჭურაძე, მერი ალანია

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

**რეზიუმე**

ჩატარებულია საქართველოს ფლორის 35 მცენარის 37 ნიმუშის წინასწარი ფიტოქიმიური ანალიზი ფლავონოიდების, ციკლოარტანების, ამინომჟავების, ციანოგენური გლიკოზიდების და  $\gamma$ -ამინობუტროის მჟავას შემცველობაზე. გამოვლენილია პერსპექტიული მცენარეები, რომლებიც მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეიცავენ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს, ზოგიერთი მათგანი მოწოდებულია ღრმა ქიმიური კვლევისათვის. *Trifolium pretense*-დან გამოყოფილია 4 ფლავონოიდი, რომლებიც იდენტიფიცირებულია, როგორც კვერცეტინი, პოპულინი, ფორმონეტინი და ბიოჩანინ A 7-0- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზიდი. ნაერთთა სტრუქტურები დადგენილია ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების, გარდაქმნის პროდუქტების შესწავლით და სპექტრული (შО, ОУ,  $^1\text{H}$  და  $^{13}\text{C}$  ბმრ) მონაცემებით.

**PRELIMINARY INVESTIGATION ON THE CONTENT OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
COMPOUNDS OF SOME PLANTS GROWING IN GEORGIA**

Ketevan Shalashvili, Marina Sutiashvili, Tamar Sagareishvili, Nana Kavtaradze,  
Jemal Aneli, Manana Churadze, Meri Alania

Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry of Tbilisi State Medical University

**SUMMARY**

Preliminary phytochemical investigation has been carried out on the contained of flavonoids, cycloartans, amino acids, cyanogenic glycosides and  $\gamma$ -aminobutyric acid 37 objects of 35 plants growing in Georgia. Some perspective plants rich by biologically active compounds were revealed. Some of these are proposed for the deep chemical investigation. There were isolated and identified 4 flavonoids: quercetin, populin, formononetin and biochanin A-7-0- $\beta$ -D-glucopyranoside from *Trifolium pretense*. The structure of this compounds was determined on the study of physical-chemical properties, transformation products and spectral (UV, UR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) data.

BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

STUDIES OF POSSIBILITIES OF THE USE IODINE AS A REMEDY FOR IODINE DEFICIENCY TREATMENT AND RADIOACTIVE PROTECTION

Nino Abuladze, Pavel Iavich\*, Maka Javakhia, Luiza Churadze\*, Ekaterine Khurtsidze

*Akaki Tsereteli State University*

*\*Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry*

In the modern world, the scale of large incidents and disasters create seriously threaten life and health of world population. Increasing general radiation background and other reasons have caused iodine deficiency progression. *Iodine prophylaxis* and treatment with iodine-containing preparations are of crucial importance for avoiding thyroid gland pathology. In the conditions of increased radiation pollution, use of iodine as a *radioprotector* is of essential importance. Introducing of stable-isotope potassium iodide before penetration of radioactive iodine into the organism protects thyroid gland from radioactive isotopes. The proposed review is aimed at formulation of theoretical foundations for developing iodine-containing alternative preparations, which will certainly help the world population to cope with iodine deficiency problem and to exhibit radioprotective properties. As such type of preparation, we consider the transdermal transport iodine-containing soft drug forms in kind of cosmetic, skin and mouth cavity care preparations, the unique high-absorptive base of which would serve transdermal transport of iodine for its further general action.

People's health is the greatest asset to them and so all works associated with the recovery and preservation of health have a very great value.

All modern scientific discoveries and achievements must be considered in terms of the improvement of quality of human life and preservation of people's health. Based on this fact, producing of a new therapeutic material with long-term (prolonged) therapeutic effect is a very important and resource-saving task because a human being and his health represent a basic resource of any society.

In the modern highly-industrialized world, the extent of severe accidents and disasters pose serious threat to life and health of the planet's population. Worsening of environmental situation associated with increased general radiation background, as well as in the atmosphere – an increase of the amount of toxic substances in soils, water, air and foods, and simultaneously insufficient content of micro- and macro-elements in foods, have caused growth of iodine deficiency.

As of today, the iodine deficiency-related diseases pertain to the most common noninfectious diseases of people. According to World Health Organization (WHO) data, about 2 billion people on the planet live in the conditions of iodine deficiency, and 740 million from them have been diagnosed with *endemic goiter*, of which 43 million – because of iodine deficiency. [1; 13–15; 28; 32; 36]

Iodine is a vital microelement, and it is concentrated in the thyroid gland and blood. From blood, iodine reaches various organs and tissues, and mainly it is flushed out by kidneys. The main role of iodine is to participate in the formation of thyroid gland hormones. Iodine deficiency is accompanied by the following symptoms: work decrement, sleepiness, loss of hair, brittleness of nails, obesity, thyroid gland cancer, papillary carcinoma, etc. According to WHO, the recommended daily amount of iodine daily for adults is 120-150 micrograms, which should be consumed with foods, but the American Thyroid Association recommends 100-250 micrograms. At the same time, the recommended daily dose for Europeans is 500 micrograms, but 1000-1500 and over dose causes pathology. [2; 3; 8–10; 22; 29; 30]

The iodine deficiency problem is a source of concern for the Child Rights Protection Committee. Spread of endemic goiter is expanding, and registered from an early age. The number of women with a thyroid gland dysfunction has been significantly increased before pregnancy and during pregnancy and childbirth. Iodine deficiency causes thyroid hormone insufficiency in fetus; irreversible damage of its brain function, which is resulted in mental subnormality and cretinoid idiocy, physical abnormality, and reproductive system disorder. Deficiency of these hormones damages child's sense of hearing and vision, memory capacity as well as verbal ability. In consequence of all abovementioned, the problem consists not only in goiter, but a negative effect of iodine deficiency on the developing neonatal brain within the "mother-placenta-fetus" system, that is finally manifests itself in reduced intellectual potential of the plant, particularly of nation. [11–12; 33; 38; 40]

Regarding iodine deficiency in our country there had long been sound the alarm, and our doctors together with public health representatives and international organizations have been fighting against it for

many years. The positive results are reflected in numerous final reports, although Georgia still remains an endemic region of disorders caused by iodine deficiency. Iodine deficiency causes serious and complex problems to the country. According to data of epidemiological surveys, 43, 5% of the population are suffering from endemic goiter, including 38% of children. It has been established that among children in the endemic regions there is an alarming tendency of the reduction of intellectual level. The cases with impediments to physical and mental development have become more frequent. There often occur cases with cretinoid idiocy. Every child born in the endemic regions is mentally defective by 10 IQ items in comparison with age mates.

Endemic goiter is much common among the population of high-mountain regions: Mountain Adjara – 53%, Mestia – 54%, Racha-Lechkhumi and KvemoSvaneti – 60%. It should be also noted that the cases of endemic goiter in the same regions are rather more frequent in the mountains (Chokhatauri – 76%, Sacjkhre – 62%), than in the lowlands (Lanchkhuti – 32%, Zestafoni – 26%). At the same time, the number of cases with nodular goiter is much higher than among the population of lowlands that indicates severity of iodine deficiency. After launching the state program on “Prevention of Diseases Caused by Iodine Deficiency” (1997), according to Georgian President’s Edict N466, there has been adopted “Inter-Branch Program for Prevention of Diseases Caused by Iodine Deficiency in 2004-2008”. This Program has contributed to re-establishment of service for prevention of diseases caused by iodine deficiency. The system of epidemiological surveys of disorders caused by iodine deficiency has been put in operation, on the basis of which there has been created epidemiological data bank; conducted the group prophylaxis by iodine preparations among children, youngsters and pregnant women. Specific preparations, such as antistrumin and L-thyroxine have been transferred free to population. There has been conducted distribution of prolonged action iodized capsules among children, pregnant and lactating women. In spite of these efforts, the problem of iodine deficiency still remains serious. [13]

How to help organism to maintain the necessary balance of iodine?

The main source of iodine is the earth, which is steadily depleted. The modern agricultural technologies are not capable of combating to this increasing catastrophe. Iodine should naturally accompany water, air, plant from the earth, and sea products. The scale of ecological catastrophes and their long-term consequences still further strengthen iodine deficiency in the environment and in human organism.

*Iodine prophylaxis* is of crucial importance for avoiding thyroid gland pathology.

Already in the twenties of the 20<sup>th</sup> century there had sounded the alarm on goiter, hypo- and hyperthyroid caused by iodine deficiency in the world that had led to the necessity of producing and spreading of iodine-treated salt. If one century ago the world’s healthy food policy implied using of iodine-treated salt in food rations, today, because of dietary prohibition for people suffering from cardiovascular diseases, restriction of the amount of salt may lead to lamentable results, moreover, if bio-penetrability of iodide into the organism is only 10%.

Iodine-treated salt is widely consumed by all age groups over the world. However, it is capable of preserving iodine just for the period of 3-4 months, but during thermal treatment loses it completely. The amount of iodine-treated salt imported to Georgia cannot meet even half of the population demands for this product. It does not also meet state standards and is not similarly accessible to population of different regions of Georgia.

For high-risk bearer populations there are used the alternative ways for iodizing of foods as follows: edible fats (Romania), drinking water (Italy- Sicilia), tea (China), sugar (Guatemala, Sudan), as well increasing of iodine content in dairy products by adding iodine into cattle fodder that was used in Great Britain, and so on. [1–6; 18; 21; 23–27]

It is 28 years since Chernobyl nuclear disaster; the nuclear incidents had global consequences. As a result of disasters the environment has been polluted with coming from the nuclear reactor radionuclides, including uranium, iodine-131-135, plutonium, cesium-134 and 137, etc.. From 37 iodine isotopes, only iodine-127 is a stable one.

After the radiation illnesses, from the incidents consequences the most dangerous is an action of radioiodine. The biological efficiency of isotopes, which got into the organism is 10 times higher in comparison with <sup>131-135</sup>I. It is especially dangerous babies before one year of age. Isotopes, which got into the skin, lungs, mucous coat and foods at a large amount are concentrated in the thyroid gland and entered the same metabolic process as stable iodine. If there is also iodine deficiency in the environment, the situation is getting worse: by increasing the absorbed dose of radiation radioactive isotopes are intensively accumulated in the thyroid gland. Iodine deficiency in the organism strengthens the ionizing radiation – the synergism effect is revealed. The cases of thyroid gland pathologies among liquidators Chernobyl disaster consequences increased considerably; the large share in this accounted for allergic thyroiditis nodular



goiter. The most diagnosed pathology in surrounding adjacent territories is a diffusion nontoxic goiter, the second place is positioned by chronic lymphocytic thyroiditis, and the third one is nodular goiter.

The long-term consequences of disaster manifest themselves in somatic stochastic effects, in thyroid cancer among children and youngsters; there have been confirmed genetic effects as well.

In consequence of above stated, in the conditions of increased radiation pollution, use of iodine as a *radioprotectoris* of essential importance; before radionuclides get into the organism, injection of potassium iodide, while accumulating in the thyroid gland, will protect it from radioactive isotopes that is effective before or immediately after radiation, even after 6 hours, but later the effect is inconsiderable.

Regular supply of iodine to organism is needed not only by thyroid gland, but by women's mammary gland and mucous coat of stomach as well. Iodine deficiency leads us to mastopathy and to mammary gland and stomach cancer. Iodine deficiency may be a reason for issuelessness and pregnancy rejection. That's why the daily amount of iodine recommended by WHO for nursing mothers is 200-290 micrograms in their food ration.

Iodine deficiency prophylaxis is of essential importance in increased radiation pollution conditions in countries, where have been the nuclear accidents, or which are bordered such territories (Chernobyl, Fukushima -1).

Thus and so, the regular iodine prophylaxis is one of the main possibilities for avoiding accumulation of radioactive iodine in the thyroid gland and iodine deficiency. Iodine prophylaxis reduces the number of cases, which require necessity of surgical operation, in particular thyroid gland cancer, papillary carcinoma, and sometimes – the risk of formation of large nodes of nodal goiter. That is why for correction of this state and avoiding creation of new nodes, one of the means is consumption of iodine containing preparations.

For prevention and *treatment*, more desirable are pharmaceutical products with a full guarantee of quality. The preference is usually given to *potassium iodide*. It is an inorganic iodine-containing substance. It is producing by international non-patented name *Potassium iodide (Kalii iodidum)*, it is produced mainly with two dosages – iodide 100 (130,8mcg KI) and iodide 200 (261 mkg KI) and with various patented names, such as: iodinebalance, iodandine, iodomarine, antisrumine, etc. [16–20; 39]

As of today, *peroral tablets* remain the main drug, although this way of intake is not perfect enough from bio-pharmaceutical standpoint; bio-penetrability is low because of instability of preparation to stomach acid area. Intake of *Per ospotassium iodide* disturbs mucous coat of stomach, thus there is required intake of large amount of water or milk; it causes vomiting, faintness, diarrhea, abdominal pains, nervousness, headache, iodism, salivary flow, tooth and gum aches, etc. On the other hand, assigning of *Per os* may be undesirable during disorder of kidney function as well. Severity of the results of effects depends on the concentration of taken iodine-containing preparation.

There also exist the forms of iodine-containing drugs for outward application, which are used on the skin locally as bactericidal ones. Sometimes, in cases with danger of nuclear contamination, for resorptive effect purposes, there is used smearing of skin with iodine solution. However long-term use of them causes skin irritation.

Studies of literary sources have shown that despite global importance of problem, the level of knowledge and depth of its influence, diversity of the range of iodine deficiency preventive, dietary and pharmaceutical products, they are not similarly available and affordable to all segments of population, they are in short supply and mankind is suffering again from undesirable and perfidious effect of iodine deficiency that is often leads to lamentable results.

In the form of conclusion, we just shall note that the proposed review is aimed at formulation of theoretical foundations for developing iodine-containing alternative preparations, which will certainly help the world population to cope with iodine deficiency problem and to exhibit radioprotective properties. As such type of preparation, we consider the transdermal transport iodine-containing soft drug forms in kind of cosmetic, skin and mouth cavity care preparations, the unique high-absorptive base of which would serve transdermal transport of iodine for its further general action.

#### ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. Iodine deficiency in Europe: a continuing public health problem. World Health Organization 2007 Maria Andersson [et al.]
2. Герасимов Г.А. Йодный дефицит в странах Восточной Европы и Центральной Азии – состояние проблемы в 2003 году // Клиническая тиреоидология, 2003. Т. 1. № 3. С.5–12.

3. Деланж Ф., Йодный дефицит в Европе – состояние проблемы на 2002 год // *Thyroid International*. 2002.
4. Карзевич А.Д. Исследование процесса дейодирования йодсодержащей поваренной соли <http://www.scienceforum.ru/2013/20/227>
5. Abraham GE, Flechas JD, Hakala JC. Orthoiodosupplementation: Iodine sufficiency of the whole human body. *Original Internist* 2002; 9: 30–41.
6. Abraham GE, Brownstein D. A rebuttal of Dr. Gaby’s editorial on iodine. *Townsend Letter for Doctors & Patients*, October 2005. Accessed on April 1, 2007 [www.townsendletter.com/Oct2005/gabyrebuttal1005.htm](http://www.townsendletter.com/Oct2005/gabyrebuttal1005.htm) .
7. Simsek E, Safak A, Yavuz O, et al. Sensitivity of iodine deficiency indicators and iodine status in Turkey. *J Pediatr Endocrinol Metab* 2003;16:197–202.
8. Larsen PR. Ontogenesis of thyroid function, thyroid hormone and brain development, diagnosis and treatment of congenital hypothyroidism. In: DeGroot LJ, Larsen PR, Henneman G, eds. *The Thyroid and Its Diseases*. 6th ed. New York: Churchill Livingstone, 1996;541–67
9. Zois C, Stavrou I, Svarna E, et al. Natural course of autoimmune thyroiditis after elimination of iodine deficiency in northwestern Greece. *Thyroid* 2006; 16:289–293.
10. Дедов И.И., Свириденко Н.Ю. Стратегия ликвидации йоддефицитных заболеваний в Российской Федерации // *Проблемы эндокринологии*.-2001.- Т. 47, №6.- С. 3-12.2. Яйцев С.В. Распространенность рака щитовидной железы /Яйцев С.В., Привалов В.А.// *Проблемы эндокринологии*.- 2002.- №4.- С. 13-1
11. Jamieson A, Semple CG. Successful treatment of Graves’ disease in pregnancy with Lugol’s iodine. *Scott Med J* 2000;45:20–21.
12. Касаткина Э.П. Йоддефицитные заболевания у детей и подростков (плeнарная лекция) // *Проблемы эндокринологии*.- 1997.- Т. 43, №3.- С. 3-7. 4. Касаткина Э.П. Йодное обеспечение населения на юге Ц-Ч региона России /Касаткина Э.П., Шилин Д.Е., Петрова Л.М. и др.// *Проблемы эндокринологии*.- 1999.- №1.- С. 29-34.
13. [https://matsne.gov.ge/index.php?option=com\\_ldmssearch&view=docView&id=34330](https://matsne.gov.ge/index.php?option=com_ldmssearch&view=docView&id=34330)
14. <http://www.sgorhinkoi.ru/zdorovie/obo-vsem/113-iododeficit.html>
15. Iodine Deficiency: A Public Health Crisis By Chris D. Meletis, ND <http://www.integrativepractitioner.com/article.aspx?id=17728>
16. [http://formulary.ge/?area=nodes&node\\_id=2552&lang=geo](http://formulary.ge/?area=nodes&node_id=2552&lang=geo)
17. [http://www.formulary.ge/?area=nodes&node\\_id=147&lang=geo](http://www.formulary.ge/?area=nodes&node_id=147&lang=geo)
18. Thompson C. Dietary recommendations for iodine around the world//*IDD Newsletter*.2002/Vol. 18. № 3. P. 38–42.
19. Кочергина И.И. Профилактика и лечение дефицита йода и эндемического зоба// [http://www.rmj.ru/articles\\_6914.htm](http://www.rmj.ru/articles_6914.htm)
20. Герасимов Г.А. Безопасность йода и йодата калия// *Клиническая тиреоидология*, 2004. Т. 2. №3. С.10–14.
21. Blackburn GL. National Health and Nutrition Examination Survey: Where nutrition meets medicine for the benefit of health. *Am J Clin Nutr* 2003;78:197–198.
22. Prummel MF, Strieder T, Wiersinga WM. The environment and autoimmune thyroid diseases. *Eur J Endocrinol* . Kirk AB, Martinelango PK, Tian K, et al.
23. Perchlorate and iodide in dairy and breast milk. *Environ Sci Technol* 2005;39:2011–2017 2004;150:605–618.
24. Crump C, Michaud P, Tellez R. Does perchlorate in drinking water affect thyroid function in newborns or school-age children? *J Occup Environ Med* 2000;42:603–612.
25. Neonatal thyroxine level and perchlorate in drinking water. Li Z, Li FX, Byrd D, et al. *J Occup Environ Med* 2000;42:200–205.
26. De Groef B, Decallonne BR, Van der Geyten S, et al. Perchlorate versus other environmental sodium/iodide symporter inhibitors: Potential thyroid-related health effects. *Eur J Endocrinol* 2006;155:17.
27. World Health Organization and Food and Agriculture Organization Vitamin and Mineral Requirements in Human Nutrition, 2nd ed. 2004. Online document at: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123\\_chap16.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123_chap16.pdf) Accessed April 1, 2007.
28. Santiago-Fernandez P, Torres-Barahona R, Muela-Martinez JA, et al. Intelligence quotient and iodine intake: A cross-sectional study in children. *J Clin Endocrinol Metab* 2004;89:3851–3857.



29. Aceves C, Anguiano B, Delgado G. Is iodine a gatekeeper of the integrity of the mammary gland? J Mammary Gland Biol Neoplasia 2005;10:189–196.
30. Smyth PP. The thyroid, iodine and breast cancer. Breast Cancer Res 2003;5:235–238.
31. Vermiglio F, Lo Presti VP, Moleti M, et al. Attention deficit and hyperactivity disorders in the offspring of mothers exposed to mild–moderate iodine deficiency: A possible novel iodine deficiency disorder in developed countries. J Clin Endocrinol Metab 2004;89:6054–6060.
32. Qian M, Wang D, Watkins WE, et al. The effects of iodine on intelligence in children: A meta-analysis of studies conducted in China. Asia Pac J Clin Nutr 2005;14:32–42
33. Becker DV, Braverman LE, Delange F, et al. Iodine supplementation for pregnancy and lactation—United States and Canada: Recommendations of the American Thyroid Association. Thyroid 2006;16:949–951.
34. Behrouzian R, Aghdami N. Urinary iodine/creatinine ratio in patients with stomach cancer in Urmia, Islamic Republic of Iran. East Mediterr Health J 2004;10:921–924.
35. Gulaboglu M, Yildiz L, Celebi F, et al. Comparison of iodine contents in gastric cancer and surrounding normal tissues. Clin Chem Lab Med 2005;43:581–584.
36. Chris D. Meletis. Iodine Deficiency: A Public Health Crisis at [www.integrativepractitioner.com/article.aspx?id](http://www.integrativepractitioner.com/article.aspx?id).
37. Яйцев С.В. Распространенность рака щитовидной железы /Яйцев С.В., Привалов В.А.// Проблемы эндокринологии.- 2002.- №4.- С. 13-16.
38. Касаткина Э.П. Йоддефицитные заболевания у детей и подростков (плeнарная лекция) // Проблемы эндокринологии.- 1997.- Т. 43, №3.- С. 3-7. 4. Касаткина Э.П. Йодное обеспечение населения на юге Ц-Ч региона России /Касаткина Э.П., Шилин Д.Е., Петрова Л.М. и др.// Проблемы эндокринологии.- 1999.- №1.- С. 29-34.
39. [http://www.aversi.ge/main\\_jurnal.php?lang=geo&&cat\\_id=2](http://www.aversi.ge/main_jurnal.php?lang=geo&&cat_id=2)
40. Йоддефицитные заболевания (эндемический зоб) <http://www.km.ru/referats/23E27E943EF54BD98E79D22C17448B5D>.

**იოდის, როგორც იოდდეფიციტის მკურნალობისა და რადიაქტიური დაცვის საშუალების გამოყენების შესაძლებლობის კვლევა**

ნინო აბულაძე, პავლე იავიჩი\*, მაკა ჯავახია, ლუიზა ჭურაძე\*, ეკატერინე ხურციძე

*აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
\*იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

თანამედროვე მსოფლიოში მსხვილი ავარიებისა და კატასტროფების მასშტაბები სერიოზულ საფრთხეს უქმნიან პლანეტის მოსახლეობის სიცოცხლესა და ჯანმრთელობას. საერთო რადიაციული ფონის ზრდამ და სხვა მიზეზებმა გამოიწვიეს იოდდეფიციტის მატება. ფარისებრი ჯირკვლის პათოლოგიის თავიდან ასაცილებლად გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს იოდოპროფილაქტიკასა და იოდის პრეპარატებით მკურნალობას. მომატებული რადიაციური დაბინძურების პირობებში განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება იოდის, როგორც რადიოპროტექტორის გამოყენებას. ორგანიზმში რადიაქტიური იოდის მოხვედრამდე სტაბილურიზოტოპიანი კალიუმის იოდიდის შეყვანა იცავს ფარისებურ ჯირკვალს რადიაქტიური იზოტოპებისაგან. ჩვენი მიმოხილვის მიზანია თეორიული საფუძვლების ჩამოყალიბება იოდმემცველი ალტერნატიული პრეპარატების შექმნისათვის, რომლებიც სულ მცირედ მაინც დაეხმარებოდა პლანეტის მოსახლეობას იოდდეფიციტის პრობლემის დაძლევისა და იოდის რადიოპროტექტორული თვისების გამოვლენაში. ასეთ საშუალებებად მივიჩნებთ კანის გზით ორგანიზმში შესყვან იოდმემცველ რბილი წამლის ფორმებს კოსმეტიკური, კანისა და პირის ღრუს მოვლის საშუალებების სახით, რომელთა უნიკალური მაღალადსორბციული ფუნქცია მოემსახურებოდა იოდის ტრანსდერმალურ ტრანსპორტს მისი შემდგომი ზოგადი მოქმედებისათვის.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЙОДА, КАК СРЕДСТВА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЙОДОДЕФИЦИТА И РАДИАКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ

Н.Абуладзе, П.А.Явич\*, М.Джавахиya, Л.Чурадзе\*, Е.Хурцидзе

*Кутаисский университет им. А.Церетели  
\*Институт фармакохимии им. И.Кутателадзе*

### РЕЗЮМЕ

Масштабы крупных аварий и катастроф в современном мире создают серьезную угрозу для жизни и здоровья населения планеты. Рост общего радиационного фона и другие причины вызвали подъем йододефицита. Для предотвращения патологии щитовидной железы ключевое значение имеет йодопрофилактика и лечение препаратами йода. В условиях повышенного радиоактивного заражения, особое значение придается применению йода, как радиопротектора. До попадания в организм радиоактивного йода, введение йодида калия со стабильным изотопом йода, сберегает щитовидную железу от радиоактивных изотопов. Целью нашего обзора является формирование теоретических основ для создания йодсодержащих альтернативных препаратов, которые хоть немного помогли бы населению Планеты для преодаления проблемы йододефицита и проявления радиопротекторных свойств йода. Такими средствами, мы думаем, могут служить введенные через кожу в организм йодосодержащие мягкие лекарственные формы в виде косметических средств, средств для ухода кожи и полости рта, уникальная, высокоадсорбционная основа которого служила бы транспорта йода через кожу для его дальнейшего общего действия.

**მწარეხვევის საბადოს ნავთობის კვლევა**

ნინო ნონიკაშვილი, ნინო ქავთარაძე, ზურაბ ამირიძე, თეიმურაზ უჩანეიშვილი  
 ევ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შესწავლილია მწარეხვევის საბადოს ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური და საექსპლოატაციო მაჩვენებლები. საკვლევი ნავთობი განეკუთვნება მძიმე ნავთობებს ( $\rho_4^{20}$ -0.9505მ/სმ<sup>3</sup>), ხასიათდება ბენზინისა და ნათელი ფრაქციების მცირე გამოსავლიანობით, საერთო გოგირდის მცირე შემცველობით და დაბალი გაყინვის ტემპერატურით. ტექნოლოგიური კლასიფიკაციით განისაზღვრება შემდეგი შიფრით-IT<sub>2</sub>M<sub>2</sub>H<sub>1</sub>Π<sub>2</sub> ქრომატომასსპექტრომეტრული მეთოდით შესწავლილია ბენზინის ფრაქციების ნახშირწყალბადური შედგენილობა. დადგენილია, რომ იზომერულ ალკანებში მონონანაცვლებულები ჭარბობს დინანაცვლებულ იზომერებს.

ყოველ ცალკეულ საბადოთა ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური და საექსპლოატაციო თვისებების კვლევას თანამედროვე ინსტრუმენტული მეთოდების გამოყენებით, მეცნიერულ სიახლესთან ერთად დიდი გამოყენებითი მნიშვნელობა აქვს, ვინაიდან ამის საფუძველზე შესაძლებელია თეორიული და პრაქტიკული წინამძღვრების შემუშავება მათი შემდგომი რაციონალური გადამამუშავებისათვის.

ამ თვალსაზრისით შესწავლილია მწარეხვევის საბადოს ნავთობი, რომელიც მდებარეობს დედოფლის წყაროს რაიონის მუნიციპალიტეტის ტერიტორიაზე და განეკუთვნება XII-სალიცენზიო ბლოკს.

აღნიშნული ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** მწარეხვევის საბადოს ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება

$\rho_4^{20}/\rho_{15}^{15}$ , გრ/სმ <sup>3</sup>	$v^{20}/v^{60}$ , მმ <sup>2</sup> /წმ	ტემპერატურა, °C		Sსაერ., %მას	მჟაური რიცხვი, მგKOH/გ	პარაფინის შემცველობა, % მას.	მარილები, მგNaCl/ლ	ნაცრია- ნობა, %მას
		გაყინვის	აფეთქების					
0.9505/ 0.9512	19.96/ 10.77	- 4	- 1	0.24	2.08	3.3	12.7	0.01

აპარატ APH-2-ზე (15 თ.თ.) გამოხდის შედეგად მიღებული ფრაქციათა პოტენციური შემცველობა წარმოდგენილია 2 ცხრილში.

**ცხრილი 2.** მწარეხვევის საბადოს ნავთობის ნათელ ფრაქციათა შემცველობა

ფრაქციის ტემპერატურული ზღვრები, °C	დ.დ- 65	65- 100	100- 150	150- 200	200- 250	250- 300	300- 350	350- 370	370- 475	475- 525	525- 565	565+
გამოსავალი ნავთობზე, %მას	1.75	2.68	5.17	6.71	8.25	9.69	9.11	3.83	19.31	7.50	4.70	21.0
გამოსავალი ნავთობზე, %მოც	2.54	3.36	6.20	7.66	8.92	10.05	9.22	3.80	18.63	7.03	4.35	18.06
$\rho_4^{20}$ , გრ/სმ <sup>3</sup>	0.6438	0.7233	0.7572	0.7947	0.8395	0.8749	0.8964	0.9141	0.9026	0.9300	0.9435	1.0573

ცხრ. 2 მონაცემებიდან ჩანს, რომ აღნიშნული ნავთობი ხასიათდება ბენზინის ფრაქციის მცირე გამოსავლიანობით (16%), ნათელი ფრაქციების (დ.დ.-350°C) დაბალი გამოსავლიანობით (43%) და საერთო გოგირდის შემცველობა არ აღემატება 0,002%-ს.

ანილინის მეთოდით ბენზინის ფრაქციის (დ.დ.-200°C) ჯგუფური შედგენილობის შესწავლით დადგინდა, რომ აღნიშნული ფრაქცია ძირითადად წარმოდგენილია პარაფინული და ნაფტენური ნახშირწყალბადების შემცველობით-9.7%. ხოლო არომატული ნახშირწყალბადების რაოდენობა მცირეა (ცხრილი 3).

**ცხრილი 3.** მწარეხვევის საბადოს ნავთობის ბენზინის ფრაქციის (დ.დ.-200<sup>0</sup>C) ჯგუფური შედგენილობა

ნახშირწყალბადები	შემცველობა, % მას
პარაფინული ნახშირწყალბადები მათ შორის	47.0
ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადები	25.5
ნაფტენური ნახშირწყალბადები	45.9
არომატული ნახშირწყალბადები	6.8

ნაჯერი ნახშირწყალბადები (პარაფინები+ციკლანები) საერთო შემადგენლობის -93%-ს შეადგენს, ხოლო იზოპარაფინების ფარდობა ნ-პარაფინებთან დაახლოებით 3-ის ტოლია.

ცხრ. 4 წარმოდგენილია ცალკეული პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერებს შორის განაწილება ბენზინის ფრაქციისათვის. მონაცემები მიღებულია ქრომატო-მასსპექტრომეტრის (GS/MS) HP6890/5973-ის გამოყენებით. იზომერული ნახშირწყალბადების შემოკლებული აღნიშვნებისათვის გამოყენებულია [1-2] ნაშრომში მოცემული ხერხი.

**ცხრილი 4.** ცალკეული ალკანების იზომერიული განაწილება, % მას.

C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	52.2
	i-C <sub>5</sub>	47.8
C <sub>6</sub>	n-C <sub>6</sub>	44.0
	2,2-დიმეთილ-C <sub>4</sub>	1.2
	2,3-დიმეთილ-C <sub>4</sub>	5.9
	2-მეთილ-C <sub>5</sub>	28.6
	3-მეთილ-C <sub>5</sub>	20.5
	ფარდობა: $\sum$ მონოჩანაცვლებული / $\sum$ დიჩანაცვლებული	6.8
C <sub>7</sub>	n-C <sub>7</sub>	46
	2,2-დიმეთილ-C <sub>5</sub>	1.1
	2,3- იმეთილ-C <sub>5</sub>	10.3
	3,3-დიმეთილ-C <sub>5</sub>	1.1
	2,4-დიმეთილ-C <sub>5</sub>	4.6
	2-მეთილ-C <sub>6</sub>	15.0
	3-მეთილ-C <sub>6</sub>	21.8
	3-ეთილ-C <sub>5</sub>	-0.0
	ფარდობა: $\sum$ მონოჩანაცვლებული / $\sum$ დიჩანაცვლებული	2.2

როგორც ცხრილი 4-დან ჩანს ალკანებს შორის გამორჩეულად ჭარბობს მეთილჩანაცვლებული სტრუქტურები (2-ნჯერ), ხოლო გემ-ჩანაცვლებული სტრუქტურები უმნიშვნელო კონცენტრაციისაა.

საკვლევი ნავთობიდან რექტიფიკაციით მიღებული იქნა სხვადასხვა დისტილატური ნავთობპროდუქტები, რომელთა დახასიათება წარმოდგენილია ცხრ. 5.

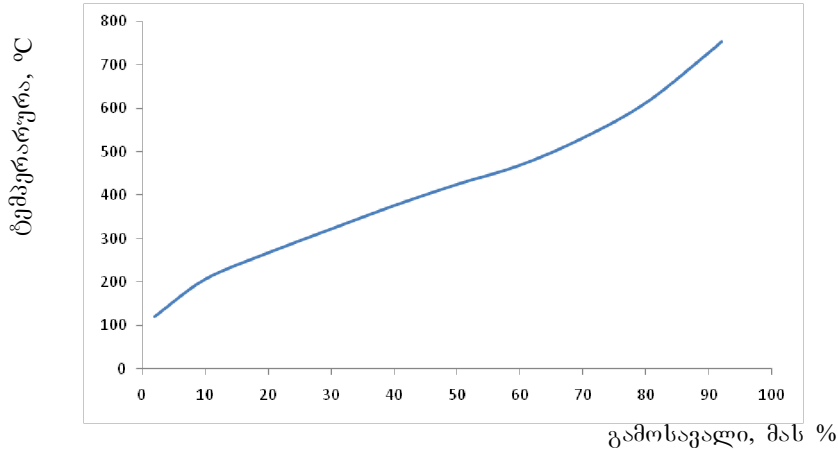
**ცხრილი 5.** პირდაპირ ნახადი რექტიული და ღიზელის საწვავის დახასიათება

გამოხდის ტემპერატურული ზღვრები, <sup>0</sup> C	გამოსავალი ნავთობზე, % მას	u <sup>20</sup> , სსტ.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , გრ/სმ <sup>3</sup>	Sსაერ. %მას	ტემპერატურა, <sup>0</sup> C		არომატული ნახშირწყალბად., %მას	ცეტანის რიცხვი
					კრისტალიზაციის	გაყინვის		
120-230	17	1.264	0.7971	0.034	< -60	-	-	-
120-240	18.4	1.345	0.7836	0.038	< -58	-	-	-
180-350	29.9	4.072	0.8587	0.041	-	-49	40	41
240-350	21.1	5.84	0.8730	0.042	-	-34	41	43

როგორც ცხრ. 5-დან ჩანს, დისტილატები 120-230<sup>0</sup>C და 120-240<sup>0</sup>C აკმაყოფილებენ TC-1 და TC-2 (ს(ოსტ)10227-62) რექტიულ საწვავებზე მოთხოვნებს, როგორც საერთო გოგირდის შემცველობით და კრისტალიზაციის ტემპერატურის დასაწყისით, ისე სხვა მაჩვენებლების მიხედვით.

ფრაქციები 180-350<sup>0</sup>C და 240-350<sup>0</sup>C საექსპლოატაციო მაჩვენებლებით შეესაბამებიან “ДЗ“ მარკის (ს(ოსტ) 4749-49) საწვავს მაღალბრუნვიანი დიზელის მოტორებისათვის, რომელთა პოტენციური შემცველობა 21-30%.

ნახაზზე 1 წარმოდგენილია მწარეხევის საბადოს ნავთობის სიმულაციური დისტილაციის მრუდი.



ნახ. 1. მწარეხევის საბადოს ნავთობის მრუდი.

სიმდილიაციური მრუდის, 1 და 2 ცხრილების საფუძველზე, საკვლევი ნავთობი განეკუთვნება მძიმე ნავთობებს და ხასიათდება ბენზინისა და ნათელი დისტილატების მცირე გამოსავლიანობით. ტექნოლოგიური კლასიფიკაციით განისაზღვრება შემდეგი შიფრით: 1T<sub>2</sub>M<sub>2</sub>I<sub>1</sub>P<sub>2</sub> [3].

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

6. Ал. А. Петров. Углеводороды нефти, М. 1984, 263с.
7. Э.К. Брянская, З.К. Оленина, Ал. А. Петров. Анализ прямогонных бензинов методом газожидкостной хроматографии с применением капиллярных колонок. Методы анализа органических соединений нефти их смесей и производных. АН СССР, Изв «Наука», М. 1969, с.7-20.
8. Справочник нефтепереработчика. Л. «Химия» 1986. 648с.

**STUDY OF MTSAREKHEVI OIL**

N.Nonikashvili, N.Kavtaradze, Z.Amiridze, T.Uchaneishvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at  
 Iv. Javakhishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

Physical-chemical operational indicators of oil of Mtsarekhevi mine are studied. Studied oil belongs to the oil of heavy type, is characterized by the small exit of the petrol and light fractions, by the low content of general sulfur and by low freezing point. By technological classification is determined by the code: 1T<sub>2</sub>M<sub>2</sub>I<sub>1</sub>P<sub>2</sub>. The hydrocarbonic composition of oil fractions is studied by GC-MS method. It is established that in isomeric alkanes the content of the mono substituted isomers predominates over the disubstituted isomers.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЦАРЕХЕВСКОЙ НЕФТИ**

Н.У.Ноникашвили, Н.А.Кавтарадзе, З.Амиридзе, Т.Г.Учанеишвили  
*Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили, Институт физической и  
 органической химии им. П. Меликишвили*

**РЕЗЮМЕ**

Изучены физико-химические эксплуатационные показатели мцарехевской приисковой нефти. Исследуемая нефть принадлежит к нефти тяжелого типа, характеризуется небольшим выходом бензина и светлых фракций, малым содержанием общей серы и низкой температурой замерзания. По технологической классификации определяется шифром: 1T<sub>2</sub>M<sub>2</sub>I<sub>1</sub>P<sub>2</sub>. Хроматомасспектрометрическим методом изучен углеводородный состав нефтяных фракций. Установлено, что в изомерных алканах, монозамещенные преобладают над дизамещенными изомерами.

**ადგილობრივი მეორადი ნელეულის ბაზაზე საბრიკეტი კომპოზიციების  
შემუშავება, საცდელი ბრიკეტების დამზადება და მათი ზოზიერთი  
მანასიათებლის შესწავლა**

ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი, ზურაბ გონგლიაშვილი, ესმა უშარაული, ქეთევან  
გოდერძიშვილი, ირინე მჭედლიშვილი, მადლენა ჩხაიძე, ზაზა მოლოდინაშვილი

*შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი  
თსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიზიის ინსტიტუტი*

*ადგილობრივი მეორადი ნელეულის ბაზაზე (ქვანახშირი, ხის ნახერხი, ხე-ბურბუშელას ფილის ნაფქვი) შედგენილია რამდენიმე საბრიკეტე კომპოზიცია როგორც შემკვრელების (თიხა, მძიმე ნავთობი და სხვ.), ისე მოდიფიკატორების დამატებით. ამ კომპოზიციებიდან დამზადდა საცდელი ბრიკეტები დაწნეხვით სხვადასხვა ტემპერატურისა და წნევის პირობებში. შესწავლილია ბრიკეტების ტექნიკურ-მექანიკური მანასიათებლები და გამოიკვთა შეკუმშვის მიმართ მდგრადი კომპოზიციები.*

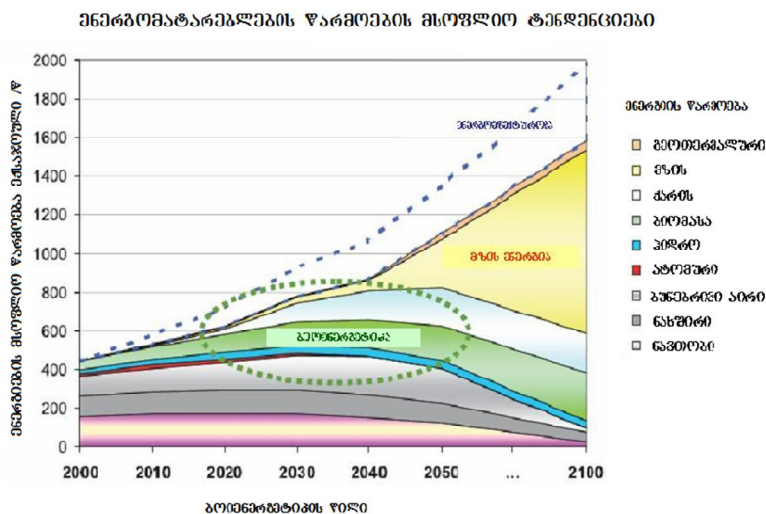
მსოფლიოში ნებისმიერი ქვეყნისთვის საკუთარი ენერგეტიკული რესურსებით უზრუნველყოფა მთავარ პრიორიტეტს წარმოადგენს. ენერგორესურსების პროდუქციაც მოიხმარება მრეწველობის ყველა დარგის მიერ. ამისთვის აუცილებელია ქვეყნის მასშტაბით არსებული როგორც ტრადიციული, ასევე არატრადიციული ენერგორესურსების რაციონალურად გამოყენების შესაძლებლობის რაოდენობრივი შეფასება. ბუნებრივი საწვავიდან თბური ენერჯის მისაღებად ეკოლოგიური, ეკონომიკური და სოციალური თვალსაზრისით უპირატესობა ენიჭება ენერგორესურსების დაზოგვის ტექნოლოგიების განვითარებას.

დღეისათვის მეორადი ნელეულის უტილიზაციის საფუძველზე წვადი ბრიკეტების წარმოება წარმოადგენს მალაღებექტურ საშუალებას და იგი ფართოდ არის გავრცელებული მსოფლიოში. ამ პროცესში ჩართულია ევროპის თითქმის ყველა ქვეყანა, აშშ, იაპონია, ავსტრალია და რუსეთი. ნახშირის საფუძველზე დამზადებული ბრიკეტების მსოფლიო წარმოება შეადგენს 110 მლნ ტონაზე მეტს წელიწადში.

საქართველოში დღეისათვის არსებული თბური ენერჯის დეფიციტი გამოწვეულია როგორც მსოფლიოში ენერგეტიკული კრიზისის შედეგებით, ასევე ჩვენს ქვეყანაში არსებული ბუნებრივი ენერგომატარებლების შეზღუდული რაოდენობით. საწვავი ბრიკეტების წარმოება აქტუალურია და გააჩნია თბური ენერჯის პრობლემის გადაჭრის პერსპექტივა, ქვეყნის როგორც ცენტრალურ, ასევე მთიან რაიონებში. ბრიკეტირების მეშვეობით შესაძლებელია გარემოში გამოუყენებელი ნარჩენების უტილიზაციის გზით ალტერნატიული საწვავის წარმოება, რომელიც უზრუნველყოფს დამატებითი თბური ენერჯის მიღებას. ნახაზზე 1 გრაფიკულად წარმოდგენილია მსოფლიოში თბური ენერჯის განვითარების ტენდენციები.

ტრადიციული ენერგორესურსების დაზოგვის ტექნოლოგიების განვითარება ხელს უწყობს ალტერნატიული საწვავის წარმოების დანერგვას და განახლებადი ენერგორესურსების (ქარი, მზე, ტერმალური წყლები, ჰიდროენერჯია) რეალიზაციას. ალტერნატიული საწვავის ძიების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაა მყარი ნახშირბადშემცველი ნარჩენებისგან კომპოზიციური საწვავი ბრიკეტების წარმოება.

ახალი სახის საწვავის წარმოება ადგილობრივი მეორადი ნელეულის ბაზაზე თავისთავად იძლევა დადებით შედეგს ტრადიციული ენერგორესურსების დაზოგვის მიმართულებით. გარემოს ეკოლოგიური დაბინძურება ძირითადად ხდება მრეწველობის, სოფლის მეურნეობის და ქალაქის საყოფაცხოვრებო ნარჩენებით, ასევე დაკავშირებულია მყარი წვადი ნარჩენების გროვებთან, რომლებიც აბინძურებს გარემოს. ამ პრობლემის გადაჭრის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაა მეორადი და არალიკვიდური ნარჩენების უტილიზაციის ტექნოლოგიის შემუშავება, რაც შესაძლებელია კომპოზიციური საწვავი ბრიკეტების წარმოებით. ამ საწვავის გამოყენება შესაძლებელია საყოფაცხოვრებო-კომუნალურ, მცირე საწარმოებში, გამშრობ დანადგარებში, თბოელექტროცენტრალებში და მცირე ენერგეტიკაში [1, 2].



ნახაზი 1. თბური ენერჯიის წარმოების მსოფლიო ტენდენციები

ადგილობრივი მეორადი ნადლეულის საფუძველზე ბრიკეტული საწვავის წარმოება წარმოადგენს რაციონალურ, მაღალეფექტურ და რენტაბელურ საშუალებას. ასეთი თვისებების მიღწევა მხოლოდ ნახშირბადშემცველი ნარჩენების დაწნევით შეუძლებელია. საჭირო ხდება სხვადასხვა ორგანული და არაორგანული შემკვრელების, წვის აქტივატორების, მაჰიდროფობიზებული მასალების და სხვათა გამოყენება [3, 4].

აღნიშნულის გათვალისწინებით ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა საქართველოს ტერიტორიაზე არსებული სხვადასხვა ნახშირბადშემცველი წვადი ნედლეულის ნარჩენების ბაზაზე ბრიკეტული საწვავის დამზადება, რომელშიც შემკვრელებად, წვის აქტივატორებად და მოდიფიკატორებად ადგილობრივი მასალები იქნება გამოყენებული.

ნახშირბადშემცველი ნარჩენებიდან ყურადღება შევაჩერეთ ქვანახშირის ნაყარ გროვებზე, ხის ნახერხზე და ხე-ბურბუშელას ფილის ნაფეკავზე.

ქვანახშირის დაქუცმაცებისა და გაცრის შემდეგ საბრიკეტე კომპოზიციებისთვის მომზადდა ორი წვრილმარცვლოვანი ფრაქციის ნარევი შემდეგი თანაფარდობით.

- I 0 – 1,25 მმ – 60%
- II 1,25 – 2,50 მმ – 40%

დაქუცმაცებული ხის მასალიდან გაცრით გამოიყო 3 მმ-ზე ნაკლები მარცვლოვნების ფრაქციები. ბრიკეტირების პროცესისთვის მნიშვნელოვანია მაცემენტბელი და შემცნობი თვისებების მქონე შემკვრელი მასალის შერჩევა. მნიშვნელოვანია შერჩეული შემკვრელი მასალა იყოს ადგილობრივი, იაფი და ხელმისაწვდომი. შემკვრელ მასალად ორგანული ნაერთებიდან შერჩეულ იქნა ნავთობშლამები, ხოლო არაორგანული ნაერთებიდან – სხვადასხვა თიხები (ქიმიური შედგენილობა მოცემულია ნახაზებზე 2 და 3). წვის აქტივატორად გამოყენებული იყო უროტროპინი და სხვა ნაერთები.

მოდიფიკატორებად გამოყენებული იყო გუდრონი, პენოპლასტი, მაგნიუმის შემცველი გეოლოგიური მასალა, მაგნეზიტი და კომპოსტი.

ჩამოთვლილი მასალების გამოყენებით მომზადდა რამდენიმე საბრიკეტე კომპოზიცია:

- I კომპოზიცია – ქვანახშირი
- II კომპოზიცია – ხის ნარჩენი მასალა
- II<sup>I</sup> კომპოზიცია – ხის ნარჩენი მასალების კომპოზიციები
- III კომპოზიცია – შერეული

ამ კომპოზიციების დაწნევით სხვადასხვა წნევის (100-300 ატმ) და ტემპერატურის (100°C-250°C) პირობებში დამზადდა საცდელი ბრიკეტები “Decimal-Press Dp-36” გერმანული წარმოების პრესზე “Fotek-300°C” ტიპის თერმორეგულატორით ჩვენს მიერ დამზადებულ ყალიბებში. მდგრადობა შეკუმშვაზე განისაზღვრა სტანდარტის შესაბამისად (ГОСТ 21289).

ზემოაღნიშნული კომპოზიციებიდან დამზადდა ბრიკეტების 30-მდე ნიმუში. ეს ნიმუშები ერთმანეთისაგან განსხვავდებოდნენ დაწნევის პირობებით და მოდიფიკატორებით. საცდელი ბრიკეტების გამოშრობა ხდებოდა 110°C-ზე დაახლოებით 2 საათის განმავლობაში. ვსაზღვრავდით ბრიკეტების ტექნიკურ-მექანიკურ მახასიათებლებს.

კომპოზიციების შემადგენლობა, დაწნევის პირობები და ბრიკეტების დახასიათება მოცემულია ცხრილში 1. ცხრილის მონაცემებიდან ნათლად ჩანს, რომ შეკუმშვის მიმართ ყველაზე უფრო მდგრადები აღმოჩნდნენ 250°C ტემპერატურისა და 250 ატმ წნევის პირობებში დამზადებული ბრიკეტების კომპოზიციები (II და II<sup>I</sup>).

**ცხრილი 1.** საწვავი ბრიკეტების საცდელი ნიმუშების კომპოზიციების მახასიათებლები

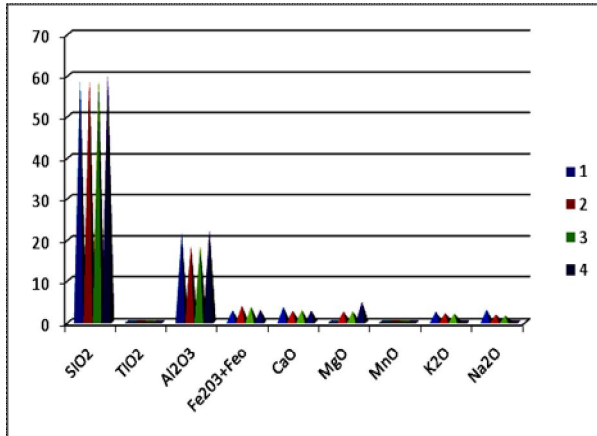
№	საწვავი ბრიკეტების კომპოზიციები	დაბრესვის		გამოშრობის ტემპერატურა, °C და დრო, სთ	ხვედრითი წონა გ/სმ <sup>3</sup>	მდგრადობა შეკუმშვის მიმართ
		ტემპერატურა, °C	წნევა ატმ			
1	I კომპოზიცია	ოთახის	200	110°C, 2 სთ	1,241989	არ დაიბრესა
2	I კომპოზიცია	100	200	110°C, 2 სთ	1,356109	უძლებს 10 ატმ.
3	I კომპოზიცია	150	250	110°C, 2 სთ	1,52502	უძლებს 10 ატმ.
4	I <sup>I</sup> კომპოზიცია	150	250	—	1,440852	არ დაიბრესა
5	I <sup>II</sup> კომპოზიცია	100	250	110°C, 2 სთ	1,788936	უძლებს 10 ატმ.
6	I <sup>III</sup> კომპოზიცია	100	250	—	1,415477	არ დაიბრესა
7	I <sup>IV</sup> კომპოზიცია	100	250	110°C, 2 სთ	1,625080	დაიბრესა, უძლებს 10 ატმ.
8	I <sup>V</sup> კომპოზიცია	100	250	—	1,456569	დაიბრესა, უძლებს 10 ატმ.
9	I <sup>VI</sup> კომპოზიცია	200	250	—	1,39	დაიბრესა, უძლებს 10 ატმ.
10	I <sup>VII</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,26	დაიბრესა, უძლებს 10 ატმ.
11	I <sup>VIII</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,39	დაიბრესა
12	I <sup>IX</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,44	დაიბრესა, უძლებს 10 ატმ.
13	ხის ნარჩენი	250	250		1,22	დაიბრესა, უძლებს 95 ატმ.
14	II ხის ნარჩენი	100	150		0,73	უძლებს 20 ატმ
15	II კომპოზიცია	100	200		0,77	უძლებს 20 ატმ
16	II კომპოზიცია	100	250	-	1,12	-
17	II კომპოზიცია	100	300		1,22	-
18	II კომპოზიცია	150	150		0,78	უძლებს 25 ატმ
19	II <sup>I</sup> კომპოზიცია	200	200		0,60	უძლებს 25 ატმ
20	II <sup>I</sup> კომპოზიცია	250	250	-	1,19	დაიბრესა, უძლებს 100 ატმ.
21	III კომპოზიცია	ოთახის	200	110°C, 2 სთ	0,75	არ დაიბრესა
22	III კომპოზიცია	100	200		0,86	დაიბრესა
23	III <sup>I</sup> კომპოზიცია	150	250		0,90	დაიბრესა, უძლებს 25 ატმ.
24.	III <sup>I</sup> კომპოზიცია	250	250		1,03	დაიბრესა, უძლებს 40 ატმ.
25	III <sup>II</sup> კომპოზიცია	150	250		1,1	უძლებს 35 ატმ.
26	III <sup>III</sup> კომპოზიცია	200	250		1,27	უძლებს 25 ატმ.
27	III <sup>V</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,33	უძლებს 25 ატმ
28	III <sup>V</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,31	უძლებს 25 ატმ.
29	III <sup>VI</sup> კომპოზიცია	200	250	110°C, 2 სთ	1,33	უძლებს 25 ატმ.



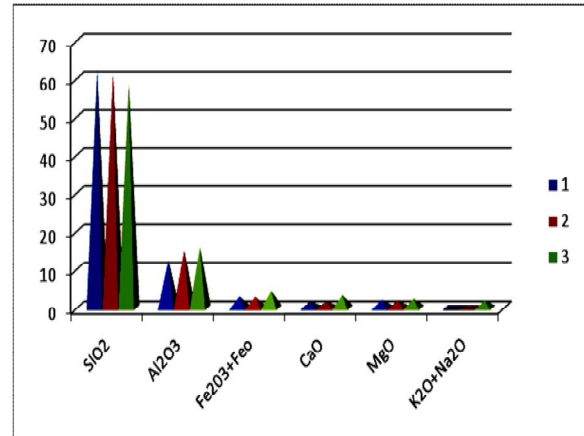
აღნიშნული ბრიკეტებისთვის განისაზღვრა სიმკვრივე და თბოუნარიანობა. შერჩეული ბრიკეტების კომპოზიციების მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილში 2. ცხრილის მონაცემებიდან ცხადი ხდება, რომ ერთი და იმავე რაოდენობის მოდიფიკატორების გამოყენებისას III კომპოზიციის დაწნევის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება ბრიკეტის სიმკვრივე და შესაბამისად იზრდება თბოუნარიანობაც.

ცხრილი 2. საწვავი ბრიკეტების კომპოზიციების ტექნიკურ-მექანიკური მახასიათებლები

საწვავი ბრიკეტების კომპოზიცია	დაწნევის		ნაცრია- ნობა, %	ხვედრითი წონა გ/სმ <sup>3</sup>	თბოუნა- რიანობა კკალ/დმ <sup>3</sup>	მდგრადობა შეკუმშვაზე, ატმ
	ტემპერა- ტურა, °C	წნევა, ატმ				
II კომპოზიცია	250	250	1,61	1,22	4880	95
III <sup>I</sup> კომპოზიცია	250	250	1,17	1,19	4760	100
III <sup>I</sup> კომპოზიცია	150	250	7,9	0,90	6404,91	25
III <sup>I</sup> კომპოზიცია	250	250	8,28	1,03	6653,5	40
III <sup>II</sup> კომპოზიცია	150	250	8,23	1,1	6788	35

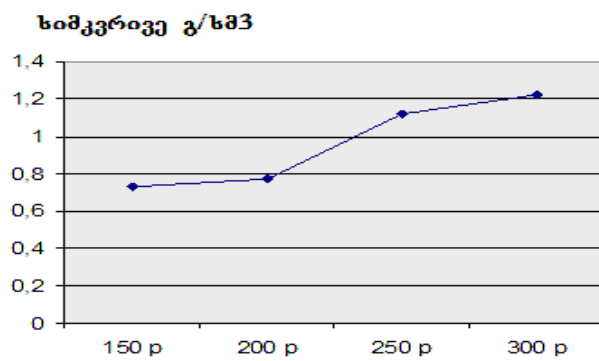


ნახაზი 2. მოცემულია ადვილობრივი თიხების ქიმიური ანალიზის შედეგები.

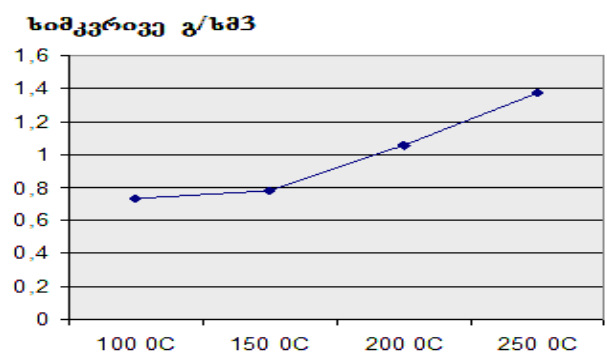


ნახაზი 3. სხვადასხვა თიხების და წარმოების ნარჩენი თიხების ქიმიური ანალიზი

ზე-ბურბუშელას ფილის ნაფქვის მაგალითზე შესწავლილი იყო აგრეთვე ბრიკეტების სიმკვრივის დამოკიდებულება დაწნევის ტემპერატურისა და წნევის მიმართ. შედეგები ასახულია ნახაზებზე 4 და 5.



ნახაზი 4. ბრიკეტების სიმკვრივის დამოკიდებულება დაწნევის წნევაზე მუდმივი ტემპერატურის პირობებში (100<sup>0</sup>C)



ნახაზი 5. ბრიკეტის სიმკვრივის დამოკიდებულება დაწნევის ტემპერატურაზე მუდმივი წნევის პირობებში (150 ატმ.)

ამრიგად, ადგილობრივი მეორადი ნედლეულის ბაზაზე მომზადებულია საბრიკეტე კომპოზიციები შემკვრელი მასალებისა და მოდიფიკატორების დამატებით. შესწავლილია მათი ტექნიკურ-მექანიკური მახასიათებლები. დადგენილია, რომ დაწნეხვის ტემპერატურისა და წნევის ზრდასთან ერთად იზრდება საცდელი ბრიკეტების სიმკვრივე და თბოუნარიანობა.

## ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ეთოფურია, ე.უშარაული, ზ.გონგლიაშვილი, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი, მ.ჩხაიძე, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.ხეცურიანი. საქართველოს მეორადი ენერგეტიკული ნედლეულიდან წვადი ბრიკეტების მიღების პერსპექტივები. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები. თბილისი, 2013, გვ. 71-76
2. ეთოფურია, ნ.ხეცურიანი, ს.შენგელია. ბრიკეტული საწვავი – თბური ენერჯის ალტერნატიული ნედლეული. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2010, ტ. 10, № 2, გვ. 186-195.
3. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими. М. Недра, 1972, 160с.
4. Хотунцев Л.Л. Физико-химические явления в процессе брикетирования твердого топлива. М. Академия наук, 1960, 147с.

## DEVELOPMENT OF BRIQUETTE COMPOSITIONS ON THE BASIS OF LOCAL SECONDARY RESOURCES, PREPARATION OF BRIQUETTE SAMPLES AND DETERMINATION OF SOME OF THEIR CHARACTERISTICS

E.Topuria, N.Khetsuriani, Z.Gongliachvili, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, M.Chkhaidze, Z.Molodinashvili

*Shota Rustaveli National Science Foundation  
TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organical Chemistry*

### SUMMARY

Several briquette compositions have been prepared on the basis of local secondary resources (coal, subdust, chipboard millings) with addition of binding materials (clay, heavy oils, etc.) and modifiers. Samples of briquettes have been prepared from these compositions in different temperature and pressure conditions. Technical and mechanical characteristics of the briquettes have been studied and compression resistant compositions have been revealed.

## РАЗРАБОТКА БРИКЕТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ БРИКЕТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, З.Гонглиашвили, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мchedlishvili, М.Н.Чхаидзе, З.Ф.Молодинашвили

*Национальный Научный Фонд им. Шота Руставели  
ТГУ, Институт физической и органической химии им. Петра Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

На базе местного вторичного сырья (каменный уголь, древесная стружка, помол древесно-стружечной плиты) приготовлено несколько брикетных композиций с добавлением как связующих веществ (глина, тяжелые нефти и др.), так и модификаторов. Из указанных композиций в разных условиях температуры и давления приготовлены опытные образцы брикетов. Изучены технико-механические показатели брикетов и выявлены устойчивые к сжатию композиции.

**ცხოველთა მსტოკარაზიტების საწინააღმდეგო ახალი ეფექტური პრეპარატი „ბიომეტრინი“**

ომარ ლომთაძე, გივი ჩიმაკაძე, ქეთევან ებრაღიძე, ნუნუ შალვაშვილი, ამირან რამიშვილი

*ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

სინთეზური პირეტროიდებისა და მაღალსტაბილური წყალზეუთვის ემულსიის გამოყენებით შემუშავებულია კომპოზიციური პრეპარატი, რომლის ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების მიმართ აკარიციდული აქტიობა თითქმის ორჯერ აღემატება არსებული იმპორტული აკარიციდული პრეპარატების აქტიობას.

პარაზიტული ტკიპების და განსაკუთრებით საქართველოში გავრცელებულ იქსოდიდეს (Ixodidae) ოჯახის ტკიპების საწინააღმდეგო ღონისძიებების გატარება მეტად აქტიურია, რამდენადაც მათი როლი ცხოველთა ინფექციური დაავადებების გადამტანების და ჰემოსპორიდოზული დაავადებების აღმძვრელების გავრცელებაში მნიშვნელოვანია [1-3]. სასოფლო-სამეურნეო და შინაური ცხოველების პატარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან დასაცავად ტარდება მათი სხეულის კანის საფარველის დამუშავება სპეციალური აკარიციდული პრეპარატებით. საქართველოს ვეტერინარულ ბაზარზე წარმოდგენილია მხოლოდ იმპორტული პრეპარატები, რომლებიც სიძვირის გამო მცირე ფერმერებისთვის ძნელად ხელმისაწვდომია. აღნიშნულის გამო პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო პრეპარატებით ცხოველთა დაცვითი ღონისძიებები ან საერთოდ არ ტარდებაზე, ან ტარდება ნაწილობრივ. შედეგად ხშირია სხვადასხვა ინფექციური და ინვაზიური დაავადების გავრცელება და საქონლის დაცემა. აღნიშნულიდან გამომდინარე, აქტუალური იყო ადგილობრივი წარმოების ეფექტური აკარიციდული პრეპარატის შემუშავება, რომლის გამოყენების შემთხვევაში მეცხოველეობით დაკავებულ ფერმერებს პარაზიტული ტკიპების თავდასხმისაგან საქონლის დაცვა უფრო იაფი დაუჯდებოდათ.

რამდენადაც იმპორტული პრეპარატების რეცეპტურული შედგენილობის მსგავსი უფრო იაფი ანალოგების დამზადება შეუძლებელია (საქართველოში არ იწარმოება აკარიციდული პრეპარატების მოზადებისთვის საჭირო არც ერთი შემადგენელი კომპონენტი), შემუშავდა კომპოზიციური პრეპარატი, რომელსაც იმპორტულ პრეპარატების აკარიციდულ აქტოვობაზე (12-15 დღე) უფრო ხანგრძლივი (22-25 დღე) მოქმედების პერიოდი აქვთ.

აკარიციდული მოქმედების გახანგრძლივება შესაძლებელი გახდა კომპოზიციაში ძირითადი მოქმედი ნივთიერების (სინთეზური პირეტროიდი) დამხმარე კომპონენტად ზეთის ფაზის მაღალი (75-80%) შემცველობის, წყალზეუთვის ემულსიური კონცენტრატის გამოყენებით. ასეთი ემულსიის კონცენტრატი მიღებულ იქნა წყალზეუთვის სისტემაში ორი, ჰიდროფილური და ორგანოფილური, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების გამოყენებით. ამ შემთხვევაში მიიღება მაღალი მდგრადობის მიკროემულსია, რომლის შემადგენელი კომპონენტების სფეროსმაგვარი აგრეგატები კოლოიდური (არაუმეტეს 0.1 მკმ) ზომისაა. ემულსია თერმოდინამიკურად სტაბილურია, ფაზათა შორის ზედაპირული დაჭიმულობის მინიმალურ მნიშვნელობამდე შემცირების გამო. ასეთი მიკროემულსიის შემცველი გახანგრძლივებული მოქმედების პრეპარატზე მიღებულია საქართველოს პატენტი გამოგონებაზე GEP20115346 B.

შემუშავებული პრეპარატის, პირობითი სახელწოდებით “გიომეტრინი”, კომერციალიზაციასთან დაკავშირებული სამუშაოები შესრულდა აშშ-ის სამოქალაქო კვლევებისა და განვითარების ფონდის (CRDF-Global) და სსიპ შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ ერთობლივად დაფინანსებული №29/01 საგრანტო პროექტის შესრულების ფარგლებში. პროექტით გათვალისწინებული სამუშაოების შესრულების შედეგად:

- დამზადდა და დამონტაჟდა პრეპარატ „გიომეტრინი“-ს კომერციული პროტოტიპის მისაღები დანადგარი;
- გამოშვებული იქნა პრეპარატ “გიომეტრინის” საცდელი პარტია, რომელიც დაფასოებულ იქნა 100 მლ მოცულობის ფლაკონებში;
- გ. ნათიძის სახელობის ჰიგიენისა და სამედიცინო ეკოლოგიის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტში ჩატარებული კვლევების საფუძველზე, გაიცა ჰიგიენური და ტოსიკოლოგიური დასკვნა,

პრეპარატ „გიომეტრინი“-ს უსაფრთხოებაზე ადამიანისა და ცხოველებისათვის და მისი გამოყენების შესაძლებლობაზე ცხოველების პარაზიტული ტკიპებისაგან დასაცავად.

➤ ჩატარდა პრეპარატ „გიომეტრინი“-ს კომერციული პროტოტიპის ფართომასშტაბიანი საველე გამოცდები სხვადასხვა გეოგრაფიულ და კლიმატურ პირობებში (ზომიერი და მაღალი სინესტე, დაბლობი და მაღალმთიანი ზონა).

პრეპარატ „გიომეტრინი“-ს კომერციული პროტოტიპის საველე გამოცდები ჩატარდა შერჩეულ ფერმერული მეურნეობებში (კახეთი, ქვემო ქართლი, სამეგრელო, წალკის მაღალმთიანი ზონა და თბილისის გარეუბნები). რამდენადაც პრეპარატი „გიომეტრინი“ არის ინოვაცია საქართველოს ბაზრისთვის, ჩატარდა გაცნობითი ხასიათის სამუშაოები მეცხოველეობით დასაქმებული მოსახლეობისთვის და ფერმერებისთვის. იმისთვის რომ მოსახლეობა და ფერმერები დარწმუნებულიყო „გიომეტრინი“-ს უპირატესობაში, მათ მიერ გამოყენებულ იმპორტულ პრეპარატებთან შედარებით, ვახდენდით ჩვენი სახსრებით მათ პირუტყვის დამუშავებას და ყოველგვარი საფასურის გარეშე ვურიგებდით პრეპარატს. შემდგომ ვატარებდით მოსახლეობისა და ფერმერების მუდმივ გამოკითხვას და „გიომეტრინით“ დამუშავებული პირუტყვის მუდმივი მონიტორინგსა და კონტროლს.

ჩატარებული საველე გამოცდების პერიოდში „გიომეტრინით“ დამუშავდა 1879 სული მსხვილი რქოსანი საქონელი (მეწველი, მოზარდი, ხბო). ცხოველების დამუშავება ხდებოდა პრეპარატის „გიომეტრინი“-ს წყალში 1:50 თანაფარდობით გახსნის შედეგად მიღებული რძისმაგვარი სამუშაო ხსნარით. დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ ტარდებოდა ცხოველთა კლინიკური მდგომარეობის შემოწმება (წნევა, პულსი, ტემპერატურა). არ დაფიქსირებულა არცერთი შემთხვევა პრეპარატით დამუშავების შემდეგ ცხოველის კლინიკური მდგომარეობის გაუარესებისა.

პრეპარატ „გიომეტრინით“ დამუშავების შემდეგ პირუტყვის კანის საფარველზე არსებული ნახევრად მშიერი და მშიერი იმაგოების პარალიზება ხდებოდა დამუშავებიდან 10-20 წთ-ის შემდეგ. მაძლარი დედალი ტკიპები პარალიზდებოდნენ კანტანიმაციიდან 15-20 წუთში. შეგროვილი დედალი ტკიპებიდან არც ერთმა არ გამოამჟღავნა კვერცხის დადების უნარი. მათი დანოცვა დაფიქსირდა 4-5 დღის შემდეგ.

„გიომეტრინი“-ს აკარიციდული მოქმედების ხანგრძლივობა თითქმის ორჯერ აღემატება არსებული იმპორტული პრეპარატებისას. გიომეტრინით დამუშავებულ ცხოველების კანის საფარველზე პარაზიტული ტკიპას ერთეული ინდივიდების გამოჩენა შეინიშნება დამუშავებიდან 25-ე - 28-ე დღეს, ხოლო სისხლისმწოვი ზოოფილური ბუზებისგან პირუტყვი დაცული იყო 16-18 დღე. გამოყენებული იმპორტული აკარიციდული პრეპარატების შემთხვევაში ცხოველების კანის საფარველზე პარაზიტული ტკიპას არსებობა დაფიქსირდა დამუშავებიდან მე-10 - მე-12 დღეს, ხოლო ბუზების თავდასხმა მე-5 - მე-7 დღეს.

ჩატარებული გამოცდების შედეგად მოსახლეობამ და ფერმერებმა თავად დაინახეს ჩვენი პრეპარატის უპირატესობა. „გიომეტრინის“ გამოყენებით მნიშვნელოვნად მცირდება პირუტყვის დამუშავების ჯერადობა და სეზონის განმავლობაში ტკიპების თავდასხმისაგან გარანტირებულად დაცვისათვის საკმარისია საქონლის „გიომეტრინით“ მხოლოდ 8-9-ჯერადი დამუშავება, რის შედეგადაც 40%-ით მცირდება გამოსაყენებელი პრეპარატის რაოდენობა. თუ მხდველობაში მივიღებთ ემულსიური პრეპარატის იმპორტულთან შედარებით 10-15%-ით ნაკლებ ღირებულებას, „გიომეტრინი“-ს გამოყენებით ცხოველების ექტოპარაზიტებისგან დაცვაზე გაწეული დანახარჯები მთლიანობაში შეეცირდება თითქმის 2-ჯერ, რასაც ადასტურებს ცხრილი 1-ში მოტანილი მონაცემები.

ცხრილი 1. „გიომეტრინი“-ს ეფექტურობა იმპორტულ აკარიციდულ პრეპარატთან შედარებით

პრეპარატი	აკარიციდული აქტივობა, დღე	დამუშავების ჯერადობა სეზონზე	პრეპარატის ხარჯი 1 სულ საქონელზე, მლ	გახარჯული პრეპარატის ღირებულება, ლარი
პირეტროიდი	12-15	15	30	1,5
გიომეტრინი	22-25	8-9	17	0,76

ჩატარებული სამუშაოების შედეგად მოხდა მიზნობრივი კლიენტების დაინტერესება აღნიშნული პრეპარატით, რაც ხელს შეუწყობს შემდგომში პრეპარატის რეალიზაციას და მის უფრო სწრაფ დამკვიდრებას საქართველოს ბაზარზე.

„გიომეტრინი“ სრულად აკმაყოფილებს ვეტერინარული პრეპარატებისადმი წაყენებულ თანამედროვე მოთხოვნებს: არის 1. გამოსაყენებლად მარტივი და ადვილად მოსახმარებელი; 2 ცხოველებსა და ადამიანების ჯამრთელობისათვის უსაფრთხო; 3. არა აქვს კუმულაციური თვისებები; 4. ახასიათებს მოქმედების ფართო სპექტრი და გახანგძლივებული აკარიციდული მოქმედების ეფექტი; 6. შენახვის პირობებში არ ხდება ფიზიკურ-ქიმიური მასსიათებლების ცვლილება; 7. ვარგისია დამზადებიდან 3 წლის განმავლობაში.

ზემოთაღნიშნულიდან გამომდინარე პრეპარატ „გიომეტრინი“-ს ფართომასშტაბიანი გამოყენება მნიშვნელოვნად შეუწყობს ხელს საქართველოში პირუტყვის მოვლა-პატრონობის გაუმჯობესებას და მეცხოველეობის პროდუქციის წარმოების გაზრდას.

### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Новиков Т.В. и др.* Экология иксодовых клещей и эпизоотология передаваемых ими заболеваний. “Ветеринария”. 2004, № 11, с.32.
2. *Балашов Ю.С.* Кровососующие клещи (Ixodidae) переносчики болезней человека и животных. Л. 1967.
3. *Антикова Л.П. и др.* Иксодовые клещи (Acogia Ixodidae), клещевой энцефалит, клещевой барелиоз (болезни Лаима) на территории города Санкт-Петербурга. Проблемы энтомологии в России. 1998, т. 1, с. 41-43.

### NEW EFFECTIVE DRUG "GIOMETRIN" AGAINST PARASITIC MITES OF ANIMALS

Omar Lomtadze, Givi Chimakadze, Ketevan Ebralidze, Nunu Shalvashvili, Amiran Ramishvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Tbilisi State University*

### SUMMARY

Was developed emulsion drug "Giometrin" with prolonged acaricidal action, to protect animals from attack by parasitic mites. Field tests "Giometrin" were conducted in different geographical and climatic zones Georgia. Was shown that the cost of protective measures which been performed using "Giomtrin" almost two times lower than the costs using imported acaricidal drugs.

### НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРЕПАРАТ «ГИОМЕТРИН» ПРОТИВ ПАРАЗИТАРНЫХ КЛЕЩЕЙ ЖИВОТНЫХ

Омар Ломтадзе, Гиви Чимакадзе, Кетеван Эбралидзе, Нуну Шалвашивили, Амиран Рамишвили  
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,  
Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

Разработан композиционный препарат «ГИОМЕТРИН» использованием синтетического пиретроида и высокостабильной водомасляной эмульсии. По акарицидной активности полученный препарат почти два раза превосходит существующих импортных акарицидных препаратов.

## წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ წყლებში ქლორისა და იოდის რაოდენობის განსაზღვრა

მანუჩარ კიკალიშვილი, მადონა კუხალიშვილი

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ წყლებში პირველად იქნა განსაზღვრული ქლორისა და იოდის იონების შემცველობა წყლის ოცდახუთ ნიმუშში წელიწადის სხვადასხვა დროს, რისთვისაც შერჩეული იქნა განსაზღვრის შედარებით მარტივი და სწრაფი გზები ქლორისათვის - მერკურომეტრული, ხოლო იოდისათვის რეზინიკოვას მეთოდები. შესწავლილი ნიმუშებიდან ქლორის შემცველობა საშუალოდ ყველაზე მეტია №14 ჭის წყალში (153,4 მგ/ლ) და მცირეა №2 ჭის წყალში (11,4 მგ/ლ). დანარჩენ წყლებში ქლორის რაოდენობა მერყეობს 21,4-93,3 მგ/ლ-დე. იოდის შემცველობა ყველაზე მეტია №4 (12,0 მიკრგ/ლ), №17 (12,0 მიკრგ/ლ) და №6 (12,4 მიკრგ/ლ) ჭის წყლებში. დანარჩენ წყლებში იოდის შემცველობა 2,0-11,0 მიკრგ/ლ-მდეა. ყველაზე დიდი რაოდენობით ქლორსა და იოდს შეიცავს ზაფხულში აღებული წყლები, რაც უკავშირდება ივნის-ივლისის თვეში უხვი ატმოსფერული ნალექების რაოდენობას.

საქართველოს განსაკუთრებული გეოგრაფიული მდებარეობა აქვს, რამაც განაპირობა მისი ბუნების მრავალფეროვნება. მის შედარებით მცირე ტერიტორიაზე არის დედამიწის ზედაპირზე არსებული ჰავის თითქმის ყველა ზონა დაწყებული ნოტიო სუბტროპიკულიდან, დამთავრებული მარადიული თოვლითა და მყინვარებით, და ამ მრავალფეროვანი ბუნების მქონე ქვეყნის ერთერთი გამორჩეული მხარეა იმერეთი. იმერეთში რამდენიმე თვითმმართველი ქალაქი და რაიონია, ერთერთი წყალტუბოს რაიონია [1].

წყალტუბოს რაიონი გაშენებულია ეგრეთწოდებული წყალტუბოს ტალღოვანი ვაკის ზონაში. მისი რელიეფი ვაკე და ბორცვიანია, რის გამოც ახასიათებს ერთფეროვანი კლიმატური რეჟიმი, ჰავა - ნოტიო სუბტროპიკული, იცის თბილი ზამთარი და ცხელი ზაფხული.

რაიონის მნიშვნელოვანი მდინარეებია: სემი, რომელიც რაიონისთვის ტრანზიტულია, ყუმის წყალი, ცხუნკურელა, კილასკურა, თავუკულმა დელე და სხვ. კვდომის პროცესში იმყოფება წყალტუბოს ტბა.

რაიონში გაბატონებულია კორდიან-კარბონატული, ძლიერ ხირხატიანი, გაკულტურებული საშუალო და დიდი სისქის კორდიან-კარბონატული, ალუვიური და ყვითელმიწა ნიადაგები. რაიონის დაბლობ ზონაში ადრე კოლხური ტიპის ტყე იყო გავრცელებული, მაგრამ ადამიანის უარყოფითი ზემოქმედებით იგი განადგურდა და ახლა მისი მცირე ფრაგმენტებია შემორჩენილი.

წყალტუბოს რაიონი განთქმულია მიწისქვეშა კარსტული მღვიმეებით, შახტებით და მიწისქვეშა წყლებით. ესენია: პრომეთეს მღვიმე, სათაფლიის მღვიმე, შახტი ქარიანი, შახტი ხრამები და სხვ.

წყალტუბოს ძირითადი სამკურნალო ფაქტორია უნიკალური მინერალური წყალი (სუსტად რადონული, აზოტური, ქლორიდულ-ჰიდროკარბონატულ-სულფატური, ნატრიუმიან-კალციუმიან-მაგნიუმიანი), რომელსაც საკმაოდ მდგრადი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები აქვს. წყაროების დღე-ღამური დებიტი 18-20 მლნ ლ.; ტემპერატურა - 33-35°C; იყენებენ აბაზანებისათვის, შესასხურებლად. სამკურნალო ფაქტორია აგრეთვე კარსტული მღვიმეების მიკროკლიმატი, რომელიც კარგად მოქმედებს ჰიპერტონულ დაავადებებზე, ჰიპოტონიაზე, ბრონქულ ასთმაზე, ნევროზზე და სხვ.

წყალტუბოდან სულ რაღაც 3 კმ-ის დაშორებით მდებარეობს სოფელი გვიშტიბი. იგი გაშენებულია წყალტუბოს კირქვული მასივის ანუ ტალღოვანი ვაკის დასავლეთ ნაწილში. ისტორიკოსების ცნობით სიტყვა გვიშტიბი გულში თბილს ნიშნავს. ცნობილია, რომ ძალიან დიდი ხნის წინათ ამ ტერიტორიაზე თბილი წყალი ამოდიოდა, რომელსაც დიდი სამკურნალო მნიშვნელობა ჰქონდა.

გვიშტიბი დიდი, მჭიდროდ დასახლებული სოფელია. მოსახლეობა სასმელად და საყოფაცხოვრებო დანიშნულებით იყენებს გრუნტის წყლებს, რომელთა გამოკვლევას ქიმიური შემადგენლობის მიხედვით დიდი მნიშვნელობა აქვს [2].

ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა ამ სოფლის ჭის წყლები ქლორის და იოდის შემცველობის თვალსაზრისით. ჭები ერთმანეთისაგან 300-400 მ-ით არის დაშორებული. მოცემული ჭის წყლები ჰიდროკარბონატულ-კალციუმიან-მაგნიუმიანი ტიპისაა.

ქლორი და იოდი მიეკუთნება ბიოლოგიურად აქტიურ ელემენტთა რიცხვს, ისინი მოიპოვებიან, როგორც დედამიწის ქერქში, ასევე მდინარეების, ტბებისა და ზღვების წყლებში.

ქლორის შემცველობა ადამიანის ორგანიზმში 0,15%-ია. ქლორი ძირითადად არაუჯერდელ სითხეშია ლოკალიზებული. იგი მონაწილეობს სისხლის ბუფერული სისტემის წარმოქმნაში, ოსმოსური წნევის რეგულირებასა და ნივთიერებათა ცვლაში. ქლორი შედის მრავალ ფერმენტულ სისტემაში. მარილმჟავა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს საჭმლის მონელების პროცესში. ჯანმრთელი ადამიანის კუჭის წვენი შეიცავს დაახლოებით 0,5% მარილმჟავას. სხვადასხვა დაავადების დროს მარილმჟავას შემცველობა იცვლება. მიკრობის უჯრედებში ქლორის ატომები ურთიერთქმედებს ამინომჟავების ამინოჯგუფთან, რის შედეგადაც იშლება მათი სტრუქტურა და მიკროორგანიზმი იღუპება. ქლორს ამ თვისების გამო საღებინფექციოდ იყენებენ [3].

ადამიანის ორგანიზმში შეიცავს  $1,9 \cdot 10^{-50}\%$  იოდს. იოდის ძირითადი ფიზიოლოგიური როლი არის, მისი მონაწილეობა ფარისებრი ჯირკვლის და მის ახლო მდებარე ჯირკვლების ჰორმონების მეტაბოლიზმში. იოდის აკუმულირების უნარი დამახასიათებელია ფარისებრი და სარძევე ჯირკვლებისათვის. იგი აგრეთვე გროვდება ნერწყვში. ამჟამად თვლიან, რომ იოდი შეუცვლელ როლს ასრულებს ფარისებრი ჯირკვლის მოქმედებაში. რიგი იონები ხელს უშლიან იოდის შთანთქმას.

იოდის უკმარისობა ხასიათდება შემდეგი სიმპტომებით: სისუსტე, კანის გაყვითლება, სიცვიის შეგრძნება. ფარისებრი ჯირკვლის ჰორმონის სიჭარბე იწვევს ორგანიზმის დაკნინებას, ნევრალგიას, წონაში დაკლებას და ოფლიანობას, რაც დაკავშირებულია პეროქსიდაზული აქტივობისა და მის ხარჯზე თირეოგლობულინების იოდირების გაზრდასთან [4].

მდინარის, წყაროს, ჭისა და სხვა წყლების შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ წყლები წლის სახვადასხვა დროს შეიცავენ იოდის სხვადასხვა რაოდენობას, რაც დამოკიდებულია რიგ პირობებზე. მაგ: ქანებზე, რომლიდანაც გამოდის წყარო და შემდეგ მიედინება ადგილობრივ რელიეფში, ატმოსფერულ პირობებზე, დროზე, როცა კვლევა მიმდინარეობდა და სხვ. მტკნარ წყალსატევებში ქლორისა და იოდის რაოდენობა დამოკიდებულია ნიადაგის ტიპზე, წლის სეზონსა და დღეღამის დროზე [5].

დიდხანია შემჩნეული იყო, რომ ერთ-ერთი მიზეზი, რომელიც იწვევს ჩივით დაავადებას, არის იოდის უკმარისობა სასმელ წყალში.

გამოკვლევებით დადგენილია, რომ იქ, სადაც სასმელი წყალი ერთ ლიტრში შეიცავს 0,0001-0,001 მგ იოდს ანუ 0,1-1,0 მიკროგრამს, 1000 ადამიანიდან 15-30 კაცი დაავადებულია ჩივით, სადაც იოდის შემცველობა ლიტრში აღწევს 0,001-0,01 მგ-ს რეგისტრირებული იყო ერთი შემთხვევა 1000 ადამიანიდან. კრეტინიზმთან ბრძოლის მიზნით მთიან ადგილებში, სადაც წყალში იოდი არ არის საკმარის რაოდენობით, (ჩვენში ასეთ ადგილებს ეკუთნის სვანეთი), ჩვეულებრივ, იყიდება იოდით მდიდარი საკვები და გასაყიდ მარილს უმატებენ იოდს, მაგრამ არავითარ შემთხვევაში არ შეიძლება სასმელი წყლის იოდირება, რადგან ის გამოიწვევს მეორე დაავადებას იოდომიინკაზს [6].

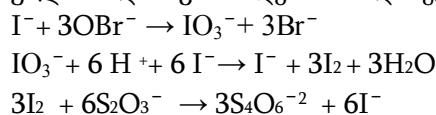
ბუნებრივ წყლებში იოდი გვხვდება ძირითადად ნატრიუმის ქლორიდის სახით (მის გარდა წყალში შეიძლება იყოს კალციუმის ქლორიდი და მაგნიუმის ქლორიდი).

ჩვეულებრივ სასმელი წყალი უნდა შეიცავდეს ნატრიუმის ქლორიდს არა უმეტეს 400 მგ/ლ, მაგნიუმის ქლორიდს-არა უმეტეს 100 მგ/ლ, კალციუმის ქლორიდს -არა უმეტეს 500 მგ/ლ. [7]

ვითვალისწინებდით რა ქლორისა და იოდის მნიშვნელობას ადამიანის ცხოველური და მცენარეული ორგანიზმების სასიცოცხლო პროცესების წარმართვაში, ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ წყლებში ქლორისა და იოდის შემცველობა და დაგვედინა მისი გამოყენება სასმელად ქლორისა და იოდის შემცველობის მიხედვით. საკითხის აქტუალობა მდგომარეობს იმაში, რომ მოცემულ წყლებში პირველად იქნა განსაზღვრული ქლორისა და იოდის იონების შემცველობა, რისთვისაც შეირჩა მგრძნობიარე მეთოდები.

კვლევა ტარდებოდა ნიმუშის აღებიდან 5 დღის შემდეგ. ქლორი და იოდი ისაზღვრებოდა სოფელ გვიშტიბის მტკნარი წყლების 25 ნიმუშში. იოდი და.რეზნიკოვას მეთოდით [8], ხოლო ქლორი მერკურომეტრული მეთოდით [1].

იოდის განსაზღვრის მეთოდი ემყარებოდა ბრომიანი წყლის საშუალებით იოდიდების იოდატებამდე დაჟანგვას და გამოყოფილი იოდის განსაზღვრას იოდომეტრიული მეთოდით:



ქლორის განსაზღვრის მეთოდი ემყარებოდა ქლორ-იონების ტიტრაციას ვერცხლისწყლის ნიტრატის ხსნარით ინდიკატორ დიფენილკარბაზონის თანაობისას. ვერცხლისწყლის იონები ტიტრაციის დროს უერთდებიან ქლორ-იონებს მცირედ დისოცირებად HgCl<sub>2</sub>-ის წარმოქმნით, ხოლო ვერცხლისწყლის ჭარბი იონები დიფენილკარბაზონთან წარმოქმნიან იისფერ კომპლექს-ნაერთებს [9].

ანალიზის შედეგები მოცემულია ქვემოთ მოცემულ ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ წყლებში იოდისა და ქლორის რაოდენობა ჩვენი ანალიზის მიხედვით

წყლის №	იოდის რაოდენობა მიკროგ/ლ-ში წყელიწადის დროის მიხედვით					ქლორის რაოდენობა მგექ/ლ-ში წყელიწადის დროის მიხედვით				
	ზამთარი	გაზაფხული	ზაფხული	შემოდგომა	საშუალო	ზამთარი	გაზაფხული	ზაფხული	შემოდგომა	საშუალო
1	2,4	18,5	19,4	3,2	10,8	48,6	114,5	103,4	89,8	89,0
2	1,1	11,0	9,7	12,8	8,7	8,1	23,8	31,8	23,8	11,4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	0,8	5,3	5,0	8,6	3,4	37,8	53,3	64,4	59,6	21,4
4	8,2	4,1	25,0	23,5	12,0	11,8	46,1	43,7	39,7	35,2
5	7,3	3,2	9,9	0,9	5,3	44,7	61,1	57,2	52,5	53,9
6	8,9	13,2	15,0	12,8	12,4	5,0	23,8	29,4	15,9	18,5
7	5,6	16,0	13,8	12,6	12,0	25,6	44,5	41,3	44,5	38,9
8	3,2	12,6	12,0	0,9	8,5	49,9	69,9	61,8	71,8	3,0
9	2,0	2,6	24,9	15,5	11,0	37,2	55,6	54,8	47,7	48,8
10	1,4	1,2	21,0	15,8	9,8	41,8	71,5	47,7	52,5	53,4
11	8,0	14,3	17,0	1,4	10,2	29,0	46,9	39,7	96,7	53,0
12	4,3	8,7	14,9	11,7	9,9	21,6	76,3	76,3	35,7	52,9
13	13,5	3,2	7,0	4,2	4,4	20,9	46,1	36,6	32,6	34,0
14	10,3	1,6	9,7	4,1	6,4	66,8	183,6	198,0	165,4	153,4
15	1,1	4,0	2,6	1,4	2,0	43,8	73,1	57,8	60,5	59,0
16	1,8	2,9	13,0	4,4	5,7	22,9	76,3	85,1	82,7	69,0
17	6,9	10,0	12,0	3,8	7,7	16,9	34,4	50,8	51,7	38,4
18	1,9	2,5	15,0	7,4	6,7	23,6	34,2	27,0	27,0	28,0
19	0,9	2,4	2,9	3,5	2,4	79,6	115,3	97,8	82,7	93,3
20	1,3	5,4	1,2	3,8	2,9	28,3	37,2	34,9	23,8	31,0
21	1,2	1,4	11,7	2,9	4,3	36,4	40,3	39,7	22,3	34,7
22	2,3	4,4	11,0	3,8	5,4	25,0	106,5	23,8	19,8	43,3
23	1,4	3,2	9,0	4,0	4,4	23,6	33,6	27,8	30,2	28,8
24	1,0	5,3	9,7	1,4	4,0	63,5	73,9	64,4	54,1	63,9
25	1,7	2,8	4,0	3,2	3,0	34,6	54,8	58,8	134,4	76,6

თებერვალში აღებული წყლებიდან იოდი შედარებით მეტია №13 (13,5 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში და მცირეა №19 (0,9 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში, დანარჩენ წყლებში კი იოდის რაოდენობა მერყეობს 1,1-10,3 მიკროგ/ლ-მდე.

მაისის თვეში აღებული წყლებიდან იოდი შედარებით მეტია №1 (18,5 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში და მცირეა №10(1,2 მიკროგ/ლ), №14 (1,6 მიკროგ/ლ) და №21 (1,4 მიკროგ/ლ) ჭის წყლებში. დანარჩენ წყლებში მერყეობს 1,4-13,2 მიკროგ/ლ-მდე.

ივლისის თვეში აღებული წყლებიდან იოდი ბევრია №4 (25,0 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში და მცირეა №17 (1,2 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში. დანარჩენ წყლებში იოდის რაოდენობა მერყეობს 2,6-17,0 მიკროგ/ლ-მდე.

ხოლო ოქტომბრის თვეში აღებული წყლებიდან იოდის რაოდენობა შედარებით ბევრია №4 (23,5 მიკროგ/ლ) და მცირეა №5 და №8 (0,9 მიკროგ/ლ) ჭის წყალში. დანარჩენ წყლებში იოდის რაოდენობა მერყეობს 1,4-15,5 მიკროგ/ლ-მდე.



ამრიგად, განხილული წყლებიდან იოდის შემცველობა საშუალოდ ყველაზე მეტია №4 (12,0 მიკრგ/ლ), №7 (12,0 მიკრგ/ლ) და №6 (12,4 მიკრგ/ლ) ჭის წყლებში. დანარჩენ წყლებში იოდის შემცველობა მერყეობს 2,0-11,0 მიკრგ/ლ-მდე.

თებერვლის თვეში აღებული წყლებიდან ქლორის რაოდენობა მეტია №19 ჭის წყალში (79,6 მიკრგ/ლ) და მცირეა №6 ჭის წყალში (5,0 მგ ექვ/ლ), დანარჩენ წყლებში ქლორის რაოდენობა მერყეობს 11,8-66,8 მგ ექვ/ლ-დე.

მაისის თვეში აღებული წყლებიდან ბევრია ქლორის რაოდენობა №14 ჭის წყალში (183,6 მგ ექვ/ლ) და მცირეა №2 და №6 ჭის წყლებში (23,8 მლ ექვ/ლ), დანარჩენ წყლებში ქლორის რაოდენობა მერყეობს 33,6-115,3 მგ ექვ/ლ-მდე.

ივლისის თვეში აღებული წყლებიდან ქლორის რაოდენობა მერყეობს 27,0-103,4 მგ ექვ/ლ-მდე.

ოქტომბრის თვეში ბევრია ქლორის რაოდენობა №14 ჭის წყალში და მცირეა №4 ჭის წყალში. დანარჩენ წყლებში ქლორის რაოდენობა მერყეობს 27,0-134,0 მგ ექვ/ლ-მდე.

ამრიგად, განხილული წყლებიდან ქლორის შემცველობა საშუალოდ ყველაზე მეტია №14 ჭის წყალში (153,4 მგ ექვ/ლ) და მცირეა №2 ჭის წყალში (11,4 მგ ექვ/ლ). დანარჩენ წყლებში ქლორის რაოდენობა მერყეობს 21,4-93,3 მგ ექვ/ლ-მდე.

წყალტუბოს რაიონის სოფელ გვიშტიბის მტკნარ წყლებში პირველად იქნა განსაზღვრული ქლორისა და იოდის იონების შემცველობა მერკურომეტრული და რეზინკოვას მეთოდით. ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, რომ იოდისა და ქლორის რაოდენობა ნორმის ფარგლებშია.

წელიწადის დროების მიხედვით თუ ვიმსჯელებთ, იოდი უფრო მეტია ივლისის თვეში აღებულ წყლებში, რაც ჩვენი აზრით დაკავშირებულია იენის-ივლისის თვეებში მოსული უხვი ატმოსფერული ნალექების გამო ქანებში შემავალი ნივთიერებების ინტენსიურ გამორეცხვასთან.

#### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ქართული საბჭოთა ენციკლოპედია, ტომი III; IX, თბ. 1987
2. ჩხეიძე ო. იმერეთის ფიზიკური გეოგრაფია, ტომი II, ქუთაისის 2009
3. შველაშვილი ა. ბიორგანული და ბიოფიზიკური ქიმიის შესავალი, თბ. 1998
4. დელვინი მ. ბიოქიმია კლინიკური კორელაციებით, თბ. 2000
5. პრევენცევი ი. მტკნარი წყალსატევების ჰიდროქიმია, თბ. „განათლება“, 1990
6. Виноградов А.М. Иод в природе, Академия Наук СССР, 1927
7. Бельский С.М., Лаврешкина Г.М. Минеральные воды, Москве, „Легкая и пищевая промышленность“, 1982
8. Резников Д.А., Муликовская Е.М., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод, М, 1970
9. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Чагеева В.И. Основы аналитической химии. Методы химического анализа, Москва, „Высшая школа“, 2004, 503 с.

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF CHLORINE AND IODINE IN THE FRESH WATERS OF GVISHTIBI VILLAGE, TSKALTUBO DISTRICT

Manuchar Kikalishvili, Madona Kukhaleishvili  
*Akaki Tsereteli State University*

### SUMMARY

It's the first time chlorine and iodine content has been identified in twenty-five water samples according to the different times of the year in the fresh waters of Gvishtibi village, Tskaltubo district for the purpose of which there have been selected relatively simple and fast methods –mercurometric methods for chlorine and Reznikova's methods for iodine. The average chlorine content of the selected samples is the most in #14 well water (153,4 mg/l) and it's the least in #2 well water (11,4 mg/l). Chlorine ranges from 21,4 to 93,3 mg/l in the rest of the waters. Iodine content is the highest in #4 (12,0 mcg/l), #17 (12,0 mcg/l), and #6 (12,4 mcg/l) well waters. Iodine content ranges between 2,0-11,0 mcg/l. The greatest amount of chlorine and iodine is contained in spring waters because of the abundant amount of percipitation in June and July

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И ЙОДА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ДЕРЕВНИ ГВИШТИБИ ЦХАЛТУБСКОГО РАЙОНА

М.Кикалишвили, М.Кухалеишвили  
*Государственный университет им. А.Церетели*

### РЕЗЮМЕ

В пресных водах села Гвиштиби Цхалтубского района нами впервые было определено количество хлора и йода. Для Этого в разные времена года были взяты для исследования двадцать пять образцов воды. Количество хлора определяли простым и быстрым меркурометрическим методом, количество йода определяли методом Резникова. Самое высокое количество хлора в среднем было обнаружено в колодце №14 (153,4 мкг/л). Самое низкое – в колодце №2 (11,4 мкг/л). В водах остальных источников количество хлора колеблется от 21,4 до 93,3 мкг/л. Самое высокое содержание йода выло обнаружено в воде колодцев №4 (12,0 мкг/л), №17 (12,0 кг/л) и №6 (12,4 мкг/л), в водах остальных источников количество йода колеблется от 2,0 до 11,0 мкг/л. Самое большое количество хлора и йода обнаружено в образцах, взятых весной, что по нашему мнению связано с сезоном дождей в июне и в июле.

მოსალოდნელი „თიხაფიტალური ეპოლოგიური კატასტროფა“ და მისი პრევენციის ტექნოლოგიური ბუნი

ელენე შაფაქიძე, რაჟდენ სხვიტარიძე, ლამარა გაბუნია, იზოლდა ქაძუშაძე, იოსებ გეგვაძე

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
კავკასიის ალექსანდრე თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი*

განხილულია მდ. ღურუჯის ხეობაში მოსალოდნელი ეკოლოგიური კატასტროფის საშიშროება და მისი პრევენციის რაციონალური გზები, რაც გულისხმობს ღვარცოფის შედეგად წლების მანძილზე მილიონობით ტონა ნატანი ქანების (თიხაფიტალის ნაშლის) მაქსიმალურად უტილიზაციას, მათი სამშენებლო მასალების წარმოებაში გამოყენების მიზნით. ამ მხრივ პერსპექტიულად არის მიჩნეული მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალების და ცემენტის მინერალური დანამატის წარმოებები. ლაბორატორიულ პირობებში მდ. ღურუჯის თიხაფიტალის და ბუნებრივი მაკორექტირებელი დანამატის 1200 - 1250 °C-ზე შეცვლით მიღებულია ერთგვაროვანი სტრუქტურის მქონე თბოსაიზოლაციო მასალა, რომლის საექსპლუატაციო პარამეტრებია: მოცულობითი მასა – 500 - 900 კგ/მ<sup>3</sup>, სიმტკიცის ზღვარი კუმშვაზე – 0,6 - 2,5 მგპა, წყალშთანქმა - 3,5 – 7 %, ფორიანობა - 60 – 80 %. მიმდინარეობს კვლევები ამ პარამეტრების დასახვეწად. არანაკლებ მნიშვნელოვანია მდ. ღურუჯის მიერ ჩამონატანი ნაშალი თიხაფიტალის საფუძველზე ცემენტის მინერალური დანამატის მიღება ევროსტანდარტის (EN 197-1) მიხედვით - „პორტლანდცემენტი გამოშვარი თიხაფიტალის“ საწარმოებლად, რაც აგრეთვე დამატებით ლაბორატორიულ კვლევებს საჭიროებს.

ამჟამად ეჭვს არ იწვევს ის ფაქტი, რომ მდ. ღურუჯის მიერ ღვარცოფების შედეგად ჩამონატალი 30 მლნ. ტონაზე მეტი თიხური ფიტალის ნაგროვები (ყოველწლიური ნამატი დაახლ. 500 ათას ტონას შეადგენს) ეკოლოგიური კატასტროფით ემუქრება ადგილობრივ გარემოს და კერძოდ, ქალაქ ყვარელს, რომელიც მალალი რისკის ფაქტორის ზონაში იმყოფება.

სპეციალისტების დაკვირვებებზე დაყრდნობით, მეტ-ნაკლებად დადგენილია ის კანონზომიერება, თუ რა პერიოდულობით ყალიბდება კატასტროფული ღვარცოფული ნაკადები მდინარე ღურუჯის ზედა კალაპოტში. ეს პერიოდი საშუალოდ 12- 14 წელიწადს შეადგენს. ასეთ დროს ქვატალახოვანი ნაკადი სავსეა დიდი ზომის ლოდებით, რომლებიც ღვარცოფის მოვარდნის პროცესში მალალი სიჩქარით (80 - 100 კმ/სთ) მოძრაობენ და ადვილად ძლევენ და ანადგურებენ ნებისმიერ წინააღმდეგობას.

ქართველი მეცნიერების მიერ მრავალწლიანი დაკვირვებების შედეგად გაკეთებულია პროგნოზი ღურუჯის ხეობაში მზის აქტიურობასთან დაკავშირებით ეროზიულ-მეწყერული პროცესებისა [1].

დაკვირვების ბოლო 100 წლის განმავლობაში (1899-1999 წ.წ.) ღურუჯის ხეობაში ღვარცოფული ნაკადის მოვარდნის შემთხვევები დაფიქსირდა 40-ჯერ.

მდ. ღურუჯმა პირველად ყვარელი დაანგრია 1832 წელს. შემდეგ 1904 წელს, ღვარცოფულმა ნაკადმა მთელი ქალაქი წალეკა და ადამიანთა და შინაური პირუტყვის დიდი მსხვერპლი გამოიწვია. ილია ჭავჭავაძის თაოსნობით 1906 წელს მდინარეზე დამცავი ნაგებობები ააშენეს. იგი გარკვეული პერიოდი იცავდა ქალაქს. კიდევ ერთი კატასტროფა 1949 წელს მოხდა, როდესაც ადიდებულმა ღურუჯმა 200-მდე ადამიანი ცოცხლად დამარხა ქვატალახოვან მასაში.

ამის შემდეგ კვლავ აიგო 6,5 კმ სიგრძის დამცავი დამბა, რომელმაც ქალაქი დაიცვა მძლავრი ღვარცოფული პროცესებისაგან, მაგრამ დროთა განმავლობაში იგი მწყობრიდან გამოვიდა და ნაწილობრივ დაინგრა. ამჟამად, დამცავი დამბის მონაკვეთი ამორტიზირებულია და ყვარელისთვის საშიშ დონეზე - ქალაქის ნიშნულზე 8 -10 მეტრით მაღლაა აწეული.

ამჟამად ყვარელის ტერიტორია და მდინარე ღურუჯის ხეობა საგანგებო ეკოლოგიური მდგომარეობის ზონად არის გამოცხადებული, შემუშავებულია მრავალი კონსტრუქციული პროექტი და წინადადება ახალი დამცავი ნაგებობის აშენებაზე.

ჩვენი აზრით, საინჟინრო ღონისძიებები, რომლებმაც XIX – XX საუკუნეებში ნაწილობრივ მაინც შეასრულეს თავისი დანიშნულება, XXI საუკუნეში საკმარისი აღარაა ღურუჯი-ყვარელის პრობლემის პრევენციისათვის. ბოლო 20-25 წლის განმავლობაში დაგროვილ 30 მლნ. ტონაზე მეტ თიხაფიტალურ ნატანს რა ვუყოთ? სად წავიღოთ? საგარაულო ღვარცოფის მოვარდნის შემთხვევაში ეს დაგროვილი 30 მლნ. ტონა მასაც ხომ ამოძრავდება? ამიტომ, ღვარცოფის შედეგების პრევენციის და რეგიონში ეკოლოგიური წონასწორობის აღდგენის მიზნით, უპირველესად საჭიროა და აუცილებელია დაგროვილი

თიხაფიქალური მასის გატანა ქ. ყვარელის ზემოთა ღურუჯის ხეობიდან, ეს კი წარმოქმნის მეორე პრობლემას: - სად წავიღოთ გატანილი მასა? პასუხი ტექნოლოგიურია: **რადგან ერთხელ უკვე დაიტვირთა თვითმცლელის მარაზე, იგი მიტანილი და დაცლილი უნდა იყოს რომელიმე ისეთ საწარმოში, სადაც მზადდება საშენი მასალები!** აქედან გამომდინარე, ტექნოლოგიების აქტივობა ჩამონატანი ქანების უტილიზაციის მიმართულებით უნდა განვითარდეს. აქ კი სასაპარეზოდ დიდი არეალია გამოყოფილი. საქმე იმაშია, რომ მდ.ღურუჯის მიერ ჩამონატანი კლდოვანი ქანები წარმოადგენს თიხაფიქალების ნაშალს, ანუ ეს არის პოტენციურად სასარგებლო ე.წ. „ეკოგენური“ ნედლეული მასალის ბუნებრივი ნაყარ-საცავი, რომლის რაციონალური გამოყენების შემთხვევაში შეიძლება მრავალი სახეობის პროდუქცია ვაწარმოოთ მოსალოდნელი საგრძნობი ეკონომიკური ეფექტით, რომ აღარაფერი ვთქვათ ეკოლოგიურ მიზანშეწონილობაზე.

სხვადასხვა წლებში ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგენილია, რომ თიხაფიქალები წარმატებით შეიძლება გამოყენებული იქნას სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგში.

თიხაფიქალების გამოყენების სავარაუდო მიმართულებებია:

- სოფლის მეურნეობა: სასუქის სახით, განსაკუთებით ეფექტიურია მევენახეობაში, გამოიყენება წმინდა ფრაქცია (ლამი);
- მინის და მინანქრის მრეწველობა: სატარე მინის დამხმარე ნედლეულის სახით, სხმული მინისა და მინა-სიტალების ნაკეთობების; ტექნიკური საგრუნტე და საფარი, მათ შორის, ანტიკოროზიული ემალების წარმოებაში;
- კერამიკული მრეწველობა: აგურის, კრამიტის, მოსაპირკეთებელი ფილების და სხვათა საწარმოებლად;
- ცემენტის წარმოება: როგორც ცემენტის ნედლეულის კაზმის კომპონენტი, ასევე, როგორც მინერალური დანამატი ცემენტის დაფქვის დროს;
- სამშენებლო მასალების წარმოება: სხვადასხვა სახის აფუებული მასალების მისაღებად, ბეტონის მსუბუქი შემავსებლის (კერამიზიტი, შუნგიზიტი) და მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალების საწარმოებლად.

მიუხედავად ჩამონატალის მრავალფეროვნებისა, დღემდე არ ხდება ხსენებული თიხაფიქალების სამრეწველო გადაამუშავება ამა თუ იმ მიმართულებით და საკითხი ერთ ადგილზეა შეჩერებული, ხოლო ქ. ყვარელი მორიგი ეკოლოგიური კატასტროფის მოლოდინშია.

ჩვენი აზრით, აქცენტი უნდა გაკეთდეს იმ მიმართულებებზე, რომლებიც ამჟამად ყველაზე მოთხოვნადია საქართველოში და რომელთა ინფრასტრუქტურა განვითარებულია. ამავე დროს, ჩვენს მიერ შემოთავაზებული ტექნოლოგიები უფრო მარტივი, იაფი და შედეგზე მეტად ორიენტირებული უნდა იყოს. ამ მხრივ პერსპექტიულად მიგვაჩნია მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალების და ცემენტის წარმოებები.

თავის დროზე, ენერგომატარებლებზე არსებულმა დაბალმა ფასებმა განაპირობა შენობების სითბოდაცვითი თვისებების უგულვებელყოფა, რის გამოც გაიზარდა ენერგომომხმარება შენობების გათბობაზე. გაზზე და ელექტროენერჯაზე ფასების არნახულმა ზრდამ დღის წესრიგში დააყენა შენობების დათბობის საკითხი, როგორც ეს მსოფლიოს მოწინავე ქვეყნებშია დაწინაურებული. ამ პრობლემის დაძლევის ერთგვარად ხელს შეუწყობს ახალი მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალების (ფილების, ბლოკების, შემავსებლების) წარმოება ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულის გამოყენებით.

თიხაფიქალების თვისება – მაღალტემპერატურულ ინტერვალში თვითაფუების უნარი, დაელო საფუძვლად მათგან ფოროვანი თბოსაიზოლაციო მასალების მიღების ტექნოლოგიას, რომლის მეშვეობით მიღებული თბოსაიზოლაციო მასალა გამოირჩევა დაბალი თბოგამტარობით, მცირე წყალშთანთქმით, მექანიკური და ბიოლოგიური მედეგობით, ხანმედეგობით და რაც მთავარია, ცეცხლმედეგობით. ეს საშუალებას იძლევა მასალა გამოყენებული იქნას მშენებლობაში მსუბუქი ტიხრების მოსაწყობად, კარკასული კონსტრუქციების შესავსებად, კედლების დასათბობად, იატაკისა და სართულშორისი გადახურვების თბოიზოლაციისათვის, მასალის ნარჩენები (ფილების ჩამონახერხი) კი – ბეტონის მსუბუქ შემავსებლად და თბოსაიზოლაციო ღორღის სახით სართულთაშორის გადახურვებში.

სამუშაო ჩატარებულია ლაბორატორიული კვლევის დონეზე: მდ. ღურუჯის თიხაფიქალის და ბუნებრივი მაკორექტირებელი დანამატის 1200 - 1250 °C-ზე შეცხობით მიღებულია ერთგვაროვანი სტრუქტურის მქონე მასალა, რომლის საექსპლოატაციო პარამეტრებია: მოცულობითი მასა – 500 - 900 კგ/მ<sup>3</sup>, სიმტკიცის ზღვარი კუმშვაზე – 0,6 - 2,5 მგპა, წყალშთანთქმა - 3,5 - 7 %, ფორიანობა - 60 - 80 % [2,3].

ცნობილია ღურუჯის თიხაფიქლისაგან თბოსაიზოლაციო მასალების მიღების ალტერნატიული ტექნოლოგიაც [4].

2006 წ. სატატიის ავტორების მიერ შედგენილი იქნა ბიზნეს-გეგმა მდ. ღურუჯის თიხაფიქლებისგან მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალის წარმოების ტექნოლოგიური ხაზის ორგანიზება-გამართვის თაობაზე. ბიზნეს-გეგმა შედგენილია საწვავზე და ელექტროენერგიაზე ძველი ფასებიდან გამომდინარე და ყოფილი საბჭოთა დანადგარების გამოყენებით, რაც ეხლა მოძველებულად გვესახება, ამიტომ ის აქ არ მოგვეყვას სრულად. წარმოადგენთ მხოლოდ ზოგიერთ მონაცემს:

1728 მ<sup>2</sup> ფართის შენობის ასაგებად და საჭირო დანადგარებით უზრუნველსაყოფად, საპროექტო დოკუმენტაციის შესადგენად, ასევე საკონტროლო ლაბორატორიული და საწარმოო გამოცდების ჩასატარებლად, გათვალისწინებული იყო 535 000 აშშ დოლარი. ასეთი მინი-ქარხნის მუშაობა უზრუნველყოფდა თბოსაიზოლაციო მასალის წარმოებას 5 სმ-იანი სისქის ფილის სახით 5 მ<sup>3</sup>/დღე-ღამეში ოდენობით (100 მ<sup>2</sup>), რაც წლიურად შეადგენს 1650 მ<sup>3</sup> (5 X 330 დღ.) = 33 000 მ<sup>3</sup>/წ.

სათანადო უწყებების დაინტერესების შემთხვევაში უნდა შედგეს ახალი ბიზნეს-გეგმა ახალი ფასებისა და ასაშენებელი ქარხნის სიმძლავრის გათვალისწინებით.

აღნიშნული პროექტის განხორციელებით საქართველოში საფუძველი ჩაეყრება ახალი ხანძარმდეგი, უკუპობადი, ხანმდეგი, ეკოლოგიურად სუფთა მსუბუქი თბოსაიზოლაციო მასალის წარმოებას, რაც განაპირობებს მისგან ცეცხლგამძლე კონსტრუქციების და სეისმომდეგი ნაგებობების აშენების შესაძლებლობას და საგრძნობლად შეამცირებს მათ გასათბობად დახარჯულ ენერგიას.

ღურუჯის თიხაფიქლების საფუძველზე თბოსაიზოლაციო მასალების მიღების ტექნოლოგიის დასახვეწად თსუ-ს კავკასიის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტში ამჟამადც მიმდინარეობს ლაბორატორიული კვლევები. [5]

მდ. ღურუჯის მიერ ჩამონატანი ნაშალი თიხაფიქლების სამრეწველო გამოყენების მეორე მნიშვნელოვან მიმართულებად გვესახება თიხაფიქლების საფუძველზე ცემენტის მინერალური დანამატის მიღება ევროსტანდარტის (EN 197-1) მიხედვით - „პორტლანდცემენტი გამომწვარი თიხაფიქლებით“ საწარმოებლად.

რიგ მიზეზთა გამო, 20 წელზე მეტია, რაც საქართველოს ცემენტის ქარხნები განიცდიან სტანდარტების შესაბამისი ხარისხის მინერალური დანამატების დეფიციტს. ეს მათ აიძულებს გამოიყენონ არაკონდიციური მასალები, ან განახორციელონ მინერალური დანამატების იმპორტი რაც, საბოლოოდ იწვევს ან ცემენტის ხარისხის გაუარესებას, ან ძვირადღირებული კლინკერის ხარჯის გაზრდას, პროდუქციის თვითღირებულების ზრდას და ამცირებს ბაზარზე კონკურენტუნარიანობას, მეზობელი ქვეყნებიდან იმპორტირებულთან შედარებით.

ევროპულ ქვეყნებში დიდი ხანია იყენებენ გამომწვარ თიხაფიქლებს პორტლანდცემენტის მინერალურ დანამატად: 6-დან 20 %-მდე CEM II/A-T-ის და 21-დან 35 %-მდე - CEM II/B-T-ის საწარმოებლად. ევროპული ტექნოლოგიით თიხაფიქლების წინასწარი გამოწვა დაახლოებით 800°C ტემპერატურაზე წარმოებს და მიიღება მასალა, რომელიც მაღალი პუცოლანური თვისებებით ხასიათდება, სავარაუდოდ თიხაფიქლების შემადგენლობაში არსებული კაჟმიწისა და თიხამიწის გააქტიურების ხარჯზე.

თიხაფიქლების დიდი ბუნებრივი ნაგროვების არსებობის პირობებში, რასაც მდ. ღურუჯის ხეობა წარმოადგენს, მიზანშეწონილად მიგვაჩნია მისი შესწავლა ცემენტში მინერალურ დანამატად გამოყენების მიზნით.

აღნიშნული მიმართულებით წლების განმავლობაში ქართველი სპეციალისტების მიერ. ევროგაერთიანების ფინანსური მხარდაჭერით, ჩატარებულია გარკვეული წინასწარი სამეცნიერო და საწარმო-პრაქტიკული სამუშაოები, რომლებიც საჭიროებენ გაგრძელებას [6].

ჩვენი აზრით, გამომწვარი თიხაფიქლიანი ცემენტების ფართოდ დასანერგად წარმოებაში საჭიროა დამატებითი კვლევების ჩატარება გარკვეული მიმართულებით, კერძოდ:

– დადგინდეს ფიქლების გამოწვის ისეთი ტემპერატურული ინტერვალი, რომლის ფარგლებში მოცემულ მინერალურ დანამატს კირის შთანთქმის მხრივ, მაქსიმალური აქტიურობა გააჩნია;

– შეირჩეს დანამატის ოპტიმალური რაოდენობა 6-35% ფარგლებში, რომლის დროსაც მიიღწევა ცემენტის მაქსიმალური სიმტკიცე და არ დაირღვევა ცემენტის ქვის გაფართოების თანაბარზომიერება.

– შეირჩეს ცემენტის დაფქვის ერთობლივი ან განცალკევებული მეთოდებიდან უპირატესი.

ამრიგად, პერსპექტივაში თიხაფიქლების სამრეწველო მასშტაბით მოხმარების პირობებში, გადაწყდება რამოდენიმე მნიშვნელოვანი პრობლემა: მაღალი რისკის მქონე რეგიონი გაიწმინდება

პოტენციურად საშიში ბუნებრივი ნარჩენებისგან, მშენებლობა უზრუნველყოფილი იქნება ხარისხიანი და ეკოლოგიურად უსაფრთხო თბოსაიზოლაციო მასალით და EN197-1 ევროსტანდარტის შესაბამისი პორტლანდ- და კომპოზიტური ცემენტით, დაიზოგება ენერგო- და თბორესურსები შენობების გასათბობად, რაც, თავის მხრივ, გარდა ეკონომიკური შედეგისა, ეკოლოგიურადაც მნიშვნელოვანია მსოფლიო გლობალური დათბობის ფონზე.

**ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Г.В. Гавардашвили. Эрозионно-селевые процессы и солнечная активность. ж. „Экологические системы и приборы“, Москва, 2007, №3, стр. 46–49.
2. საქართველოს პატენტი გამოგონებაზე 3382 „ნედლეულის კაზმი ფოროვანი მასალის მისაღებად“. ნ.გაბუნია, ლ.გაბუნია, ც.ნაფეტვარიძე, ი.ქაბუშაძე, 2004, 11.25. №22, „საქპატენტი“.
3. ნ.გაბუნია, ც.ნაფეტვარიძე, ლ.გაბუნია, ი.ქაბუშაძე. შემსუბუქებული თბოსაიზოლაციო მასალები ადგილობრივი ქანების საფუძველზე. სტუ-ს შრომები, თბილისი, №4(458), 2005, გვ. 37–38.
4. საქართველოს პატენტი სასარგებლო მოდელზე №118, С 04В, 33, 00, 1996. შ.ლომიძე, ა.საკანდელიძე და სხვ.
5. ლ. გაბუნია, ი. ქაბუშაძე, ე. შაფაქიძე, ი. გევაძე, რ. კვატაშიძე. აფუებული მასალების მიღება ადგილობრივი მაგმატური ქანების გამოყენებით. ჟ. „კერამიკა“, თბილისი, 2011, №2(25), გვ. 3–5.
6. А.Д.Мирианашвили, Л.Койвунен, Т.Г. Долидзе, Р. Е. Схвитаридзе. Экономическая целесообразность применения Кварельских сланцев и промышленных отходов г. Рустави в производстве строительных материалов. სამთო ჟურნალი, თბილისი, 2002, №1(8), გვ. 52–55.

**EXPECTED "CLAY-SLATE DISASTER" AND TECHNOLOGICAL WAYS OF ITS PREVENTION**

E.Shapakidze, V.Sxvitaridze, L.Gabunia, I.Kamushadze, I.Gejadze  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*  
*Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources*

**SUMMARY**

Danger of the expected ecological disaster in the river Duruji gorge and rational ways of avoiding it are discussed, which means maximal utilization of millions of ton of river load (decomposed clay-slates) accumulated because of mudflow for many years and using them in producing building materials. For this reason the most perspective is producing heat-insulating materials and mineral additives of cement. In the laboratory conditions, by sintering of clay-slates of the river Duruji and natural correcting additive at 1200-1250<sup>0</sup>C temperature, light heat-insulating material of homogenous structure is produced with the following parameters: volume weight – 500 - 900 kg/m<sup>3</sup>, ultimate compression strength – 0.6 – 2.5 MPa, water absorption- 3.5 – 7 %, porosity - 60 – 80 %. Researches are being conducted for improvement these parameters. Not least important is producing mineral additives for cement by European standard (EN 197-1) on the basis of the falling rocks of mudflows of the river Duruji – for producing “Port land cement with burned clay-slates”, which needs additional laboratory researches.

**ОЖИДАЕМАЯ "ГЛИНИСТО-СЛАНЦЕВАЯ КАТАСТРОФА" И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПУТИ ЕЕ ПРЕВЕНЦИИ**

Е.В.Шапакидзе, Р.Е.Схвитаридзе, Л.В.Габуня, И.Г.Камушадзе, И. В.Геджадзе  
*Тбилисский Государственный Университет им. Иванэ Джавахишвили*  
*Кавказский Институт Минерального Сырья им. Александра Твалчрелидзе*

**РЕЗЮМЕ**

Отмечена опасность экологической катастрофы в ущелье р. Дуруджи и рациональные пути ее предупреждения, что подразумевает максимальную утилизацию миллионов тонн горных пород (глинистых сланцев), нанесенных селево-грязевыми потоками, с целью их использования в производстве строительных материалов. С этой точки зрения более перспективным можно считать производство легких теплоизоляционных материалов и минеральной добавки для цемента. В лабораторных условиях спеканием глинистых сланцев и корректирующей добавки при температуре 1250<sup>0</sup>С получен пористый теплоизоляционный материал однородной структуры, с эксплуатационными параметрами: объемная масса - 500-900 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие - 0.6-2.5 МПа, водопоглощение 3.5-7%, пористость - 60-80%. Исследования по оптимизации этих параметров продолжаются. Не менее важно получение минеральной добавки к цементу на основе глинистых сланцев р. Дуруджи для производства "Портландцемента с обожженным сланцем" по требованиям евростандарта (EN 197-1), что также требует дополнительных исследований.

**PROSPECTIVE PREPARATIVE FORMS OF ANTIOXIDANTS FROM UNRIPE GREEN FRUITS OF HAZELNUT**

A.Dolidze, Z.Alavidze\*, M.Goderdzishvili\*, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

*of Iv. Javakishvili Tbilisi State University*

*\*G. Eliava Institute of Bacteriophage, Microbiology and Virology*

Plant extracts are the main source of antioxidants. Unripe green hazelnuts have not been yet used for extraction of antioxidants mixture. The gathering of unripe green hazelnut fruits, reprocessing with extracting of antioxidant concentrates and elaboration of different preparative forms on their basis is proposed. Expansion of the raw material base for antioxidant preparations promotes improvement of health and living standards of population.

The significance of antioxidants in environment is well-known. Plant extracts are the main source of antioxidants. Important properties and economical value of the hazelnuts have specified wide spread of their plantations. Unripe green hazelnuts have not been yet used for extraction of antioxidants (vitamin C, bioflavonoid and etc.) mixture. At the same time, it is known, that there are lots of vitamins, microelements and different antioxidants, as well as multifunctional compounds in unripe green fruits of hazelnuts.

The species of Hazelnut (*Corylus*) belongs to the family of *Betuceae*. Growing wild plants of this species often called as hazelnut fruit, but cultural as filbert. The worldwide production of filbert annually is about 200-250 tonnes, approximately 50% of it is produced in Turkey. Azerbaijan and Georgia play leading role in producing hazelnut in former Soviet Union. The kernel of a nut contains 72% oil, 20% protein and about 8% carbohydrate, 2-3% mineral salt and some vitamins as well. The culture lives near 100 years, fructification is in 4-5 years after planting. After harvest it is kept for 2-3 days in shelter and it is usually dried in the sun. After fruits are ready for prolonged storage. The hazelnut fruit are usually kept at 3-10°C in the dry place during the year or in the refrigerator at 0° C for 4 years. Generally hazelnut yield is 2-3 tonnes of hazelnut per hectare.

Researches concerning antioxidant content in the foodstuff were carried out at Boston university USA. Antioxidant content in the spices is high, less in the beans and hazelnut fruits. It is significant to indicate that antioxidant ability to convert into grams of walnut and hazelnut are the similar.

Antioxidant set in the plants is richer than in the tissues of animals and human beings. Along with vitamin C and E the plants contain carotinoides and flavonoides as well (phytoestrogen or polyphenol). Flavonoides are characterized with strong antioxidant qualities. They keep vitamin C and E in active condition and protect from destruction. The issue to fight against free radicals is the subject for all plants. All extracts are characterized with antioxidant quality. Although there are some plants that contain the most successful antioxidant mixtures.

The producers interest is rising in view of the natural antioxidants. Nevertheless, chemists make an attempt to synthesis new antioxidants or modify structure of natural ones. However, the quota of synthetic antioxidants is insignificantly. The extracts of pine cortex, red grapes, horse-chestnut, sea-buckthorn, green tea, rosemary and etc are often used as a source of antioxidants. The manufacture interest requires expansion of base for obtaining antioxidant on the basis of vegetable raw materials, especially hazelnut. Antioxidants are most effective in sufficiently low concentrations. The hazelnut for a long time is used as restorative and pyretic in folk medicine, regulates metabolism, assists cholesterol level reduction, strengthen cardiac muscles and improve circulation of the blood. They are useful in case of anemia. Hazelnut fruits are effective remedy for tiredness removal, are used in sportsmen's diets, are recommended for insertion in food allowance in cases of urolithiasis, rheumatism, burns, hair falling out and etc.

There are lots of vitamins E, B, B<sub>2</sub>, C, as well as potassium, calcium, phosphorus, iron, selenium and etc. It contains substances conducive liver abluion from scoria and immunity restorative matters. There is also detected the substances that depresses cancerous cells.

Vitamin E ( $\alpha$ -tocopherol) is liposoluble antioxidant (so-called youth vitamin). In organism it works together with ascorbic acid, catches free radicals, stops peroxidation chain reactions. Vitamin C (ascorbic acid), water-soluble antioxidant, protects various biological active compounds from oxidation, including vitamin E. Bioflavonoids (plant polyphenols) are plant origin, their structure looks like human estrogen (called phytoestrogen). In plants bioflavonoids produce antioxidant mixtures, that displays synergism of action. The own flavonoid composition exists in various plants. They define medicinal properties of extracts. Resveratrol (3,5,4-trihydrostilben), phytoalexin is synthesized in different plants (pine-tree, vine, hazelnut and etc.). It is fat regulator, joins and removes free radicals from organisms and etc.

It is well known that imbalance of redox reaction initiates free radicals that causes oxidative stress. This factor causes maturation of different pathologies: infectious, inflammatory, burn, allergy, pain, fever, radiation injury and others [1-4]. Lipid peroxidation is one of the ways for producing free radicals in vivo. That is regular metabolic process, that is expanded practically in every organs and tissues.  $Fe^{+2}$  is the strong catalyst for lipid peroxidation, reacts with hydro peroxides, as a result their decomposition takes place and new chains of radicals are formed. It is well known polyunsaturated fatty acids in lipids contain methyl groups that are oxidized simply as by auto-oxidation as well as by enzymatic. Hydro peroxides are obtained in both cases according [5]. The generation of different radicals via membrane-combined enzymes should be noted particularly. The different type abnormalities are connected with such structures, that are formed due to influence on organism, namely on membranes as a result of various physical and chemical factors. Mitochondrion during oxidation by different substrate forms super oxide anion and hydrogen peroxide. This rapid oxidation is the initial stage of immune response. Neitrophyles have the same ability. Flavin nucleotide dependent oxygenases of blood participate in this process that is usually destroys foreign cells as bacterial, viral or metastases intruded into organism [6].

Application of bioflavonoides in the applied sciences such as biology and medicine becomes topical. Bioflavonoides are the vegetative biologically active compounds and can be used to produce preventive medicinal preparations against inflammatory processes [7-8]. As opposed to synthetic preparations they are characterized with wide action spectrum, are non toxic, do not have any side effects and contraindication. It should be noted that the scientists have investigated only 10% of the vegetative world with the object to search biologically active compounds [9]. Flavonoides easily take part into biological redox processes and therefore presents effective catalyst for electron transferring reactions. It indicates that their physiological standard potentials are localized in the biochemically active redox couple and that the activation energy of gain and loss of an electron is quite low. Flavonoides generally are inactivated after oxidation and easily lose the electron than gain one. Accordingly large quantities of flavonoides is consumed to capture omnipresent active form of oxygen. In this connection protection of biological oxidants is the one of the important functions of flavonoides (for example ascorbic acid) [10]. Recently flavonoides inhibit ability towards enzyme systems were discovered, such are cyclo oxygenase, lipoxygenase NADPH-oxidase and others [11-14].

These enzymes are characterized with redox activity and play a great role as inflammatory mediators. They are involved in the process of conversion of polyunsaturated fatty acids, especially arachidonic acid. This is the initial stage in formation of cell inflammatory response. Two isomers of enzyme cyclooxygenase are known: cyclooxygenase 1 and 2. Cyclooxygenase 1 is permanently synthesized in the organism and along with other processes participates in the organism reducing processes while cyclooxygenase 2 is only released during inflammatory processes. As a result toxic products for organism are produced. Acetylsalicylic acid (aspirin) inhibits the both isomers of this enzyme and correspondingly high dose causes serious side effects such as bleeding, decreasing lymphocyte activity, neural disorder. In comparison with it alternative means flavonoides directly inhibit only cyclooxygenase 2 activity and those processes that cause allergic and inflammatory reactions. Prostaglandins and eicosanoids play signal compound role in case of pain, chemotaxis and clonuses. Some flavonoides can: stimulate macrophages; stop subsequent formation of eicosanoids; destroy oxidative compounds and provide recovery of inflamed tissue to the normal condition.



It is quite perspective to employ flavonoids in combination with other preparations to prevent and treat different pathological infectious and oxidative processes [15]. Hence, during developing inflammatory processes in the organism caused by oxidative stress, the employment of flavonoids has a great perspective as preventive and medicinal means.

Improvement of health of the population can be reached by means of expansion of the base of vegetative raw materials for obtaining of effective antioxidant preparations. Effective preparative forms of antioxidant connections from unripe green fruits of hazelnut. Such vegetative raw materials are applied for the first time to manufacturing of antioxidant preparations. Selection of system of solvents and optimum conditions if reception of various biologically active fractions will allow to define the maintenance of target connections in green fruits of hazelnut and to plan rational use of all volume of raw materials. The further characteristics of separate fractions, definition of influence on processes of oxidizing stress, research influence on physiological functions of organisms, definition biophysical, biochemical, microbiological, immunological parameters, definition of pharmacological properties becomes a basis of rational reception of treatment-prophylactic means and their application.

The combination of vitamins, bioflavonoids as well as various biologically active substances is perspective for definition of new valuable properties of natural mixes of these substances, basically antioxidants. Working-out of effective preparative forms of medical appointment on the basis of allocated vegetative extracts is expected. The developed method is a waste-free, all crop of unpolluted unripe green fruits of a hazelnut is used, thus, problems of storage and processing of an unsuitable shell disappear.

Realization of proposed method will permit expand source of raw materials for getting of phyto-genous antioxidants, together with subsequent production of effective preparations for medical purpose. Plant raw materials without content of mycotoxin as well as without negative impact on environment ensure the obtaining of medical products without side effects.

Harvest of hazelnut unripe green fruits will be conducted at the end of the June and will be reprocessed according to selected principles for the purpose of flavonoid fraction separation. After physico-chemical characterization and composition identification antioxidant activity of flavonoids will be studied by means of chemiluminescent method. To determine medical and preventive properties of flavonoids, their influence on the processes caused by oxidative stress will be investigated. Various biophysical, biochemical, microbiological, immunological and physiological parameters will be used in experiments (both in vitro and in vivo). On the basis of experimental data analysis we will gain insight about mechanism of influence of investigated extracts on pathological processes. Solving of these problems will assist creation of medical and preventive remedies against inflammatory and infectious diseases. The diagnostic recommendations, as well as medical and preventive ones for the procedures that assist human rehabilitation will be worked out.

#### ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

7. Frederikse P., Garland D., Zigler J., Piatigorsky J. Oxidative stress increases production of beta-amyloid precursor protein and beta-amyloid (Abeta) in mammalian lenses, and Abeta has toxic effects on lens epithelial cells. *J Biol Chem.* 1996 , 271(17), 10169-10174;
8. Mutalik S., Paridhavi K., Rao CM., Udupa N. Antipyretic and analgesic effect of leaves of *Solanum Melongena Linn.* in rodents. *Indian journal of pharmacology*, 2003, 35 (5), 312-315;
9. Owoyele B., Oladimeji A., David A., Soladoye A. Antipyretic activities of the leaf extract of *Chromolaena odorata*. *The Tropical Journal of Health Sciences*, 2007, 14 (1): 1-3;
10. Owoyele VB, Adediji JO, Soladoye AO. Anti-inflammatory activity of aqueous leaf extract of *Chromolaena odorata*. *Inflammopharmacology*. 2005, 13(5-6):479-84;
11. Brusselmans K., Vrolix R., Verhoeven G., Swinnen JV. Induction of cancer cell apoptosis by flavonoids is associated with their ability to inhibit fatty acid synthase activity. *J Biol. Chem.*, 2005, 280(7), 5636-5645;
12. Kujumgiev A, Tsvetkova I, Serkedjieva Y, Bankova V, Christov R, Popov S. Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin. *J Ethnopharmacol.*, 1999, 64(3), 235-240;

13. Nijveldt R.J., Nood E., Hoorn D.E., Boelens P.G., Norren K., Leeuwen P.A. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *Am J. Clin. Nutr.*, 2001; 74(4), 418-425;
14. Verhoeven M., Bovy A., Collins G., Muir S., Robinson S., Vos C., Colliver S. Increasing antioxidant levels in tomatoes through modification of the flavonoid biosynthetic pathway. *Journal of Experimental Botany*, 2002, 53, 377, 2099-2106;
15. Korkina L., Afanasiev I. Antioxidant and chelating properties of flavonoids. *Adv. Pharmacol.* 1997, 38, 151-163;
16. Holland, J., O'Donnell R., Chang M., Johnson D., Ziegler L. Endothelial Cell Oxidant Production: Effect of NADPH Oxidase inhibitors. *Endothelium*, 2000, 7, 109-119;
17. Kuchukashvili Z., Davitaia G., Gorosia I., Kvesitadze G., Lomidze E., Khatisashvili G. Antioxidant characteristics of phenolic compounds of *Satureja hortensis* L. *J. of Biol. Physics and Chemistry*, 2003, 3.85-88;
18. Brandão M., Krettl A., Soares L., Nery C., Marinuzzi H. Antimalarial activity of extracts and fractions from *Bidens pilosa* and other *Bidens* species (Asteraceae) correlated with the presence of acetylene and flavonoid compounds. *J Eth-nopharmacol.*, 1997, 57, 131-138;
19. Yochum L., Kushi L., Meyer K., Folsom A. Dietary flavonoid intake and risk of cardiovascular disease in postmenopausal women. *Am. J. Epidemiol.*, 1999, 149(10), 943-949;
20. Kyo R., Nakahata N., Sakakibara I., Kubo M., Ohizumi Y. Baicalin and baicalein, constituents of an important medicinal plant, inhibit intracellular  $Ca^{2+}$ -elevation by reducing phospholipase C activity in  $C_6$  rat glioma cells. *J Pharm Pharmacol.*, 1998, 50(10), 1179-1182;
21. Davitaia G., Kalandarishvili L. The combine medical-prophylactic remedies against inflammation pathologies and microbiological infection, Patent certificate P 4423, 2007.

#### ანტიოქსიდანტების პერსპექტიული პრეპარატიული ფორმების მიღება თხილის მწვანე უმწიფარი ნაყოფიდან

ავთანდილ დოლიძე, ზემფირა ალავიძე\*, მარინა გოდერძიშვილი\*, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

\*გელიავას სახელობის ფაქტერიოფაგის, მიკრობიოლოგიის და ვირუსოლოგიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

მცენარეული ექსტრაქტები წარმოადგენენ ანტიოქსიდანტების მიღების ძირითად წყაროს. ანტიოქსიდანტების ნარეგების გამოსაყოფად თხილის უმწიფარი მწვანე ნაყოფი ჯერ არ არის გამოყენებული. მოწოდებულია თხილის უმწიფარი მწვანე ნაყოფის შეგროვება და მისი შემდგომი გადამუშავება ანტიოქსიდანტების კონცენტრატების გამოყოფით და მათ საფუძველზე სხვადასხვა პრეპარატიული ფორმების შემუშავება. ანტიოქსიდანტური პრეპარატების ნედლეულის ბაზის გაფართოება ხელს შეუწყობს მოსახლეობის ჯანმრთელობისა და ცხოვრების დონის გაუმჯობესებას.

#### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТИВНЫЕ ФОРМЫ АНТИОКСИДАНТОВ ИЗ НЕЗРЕЛЫХ ЗЕЛЁНЫХ ПЛОДОВ ФУНДУКА

А.В.Долидзе, З.И.Алавидзе\*, М.Г.Годердзишвили\*, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

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

\*Институт Бактериофага, микробиологии и вирусологии им. Г.Элиава

#### РЕЗЮМЕ

Растительные экстракты являются основным источником антиоксидантов. Незрелые зелёные плоды фундука для выделения смеси антиоксидантов пока не применялись. Предлагается сбор незрелых зелёных плодов фундука и его переработка с выделением антиоксидантных концентратов и разработка различных препаративных форм на их основе. Расширение сырьевой базы для получения антиоксидантных препаратов способствует улучшению здоровья и жизненного уровня населения.

## ახალი თაობის სამკურნალო-პროფილაქტიკური კვების პროდუქტები

თენგიზ წიგწივაძე, ნოდარ ჩიგოგიძე, რევაზ კლდიაშვილი, რევაზ სხილაძე, გივი სულაქველიძე

*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიოლოგიურად  
აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრი*

ნაშრომში წარმოდგენილია ავტორების მიერ შემუშავებული ინულინის შემცველი მცენარეებიდან კვების პროდუქტებისათვის ბიოლოგიურად აქტიური დანამატების (ბად-ი) მიღების ორიგინალური ხერხები და მეთოდები. ჩვენს მიერ ასევე დამუშავებულია ახალი თაობის სამკურნალო-პროფილაქტიკური დანიშნულების პურპროდუქტების - „ელიტარული“, „პიკანტური“ და იოდიზირებული „მლოვკიანი პური“ რეცეპტურები და მათი წარმოების ტექნოლოგიები.

მოსალოდნელი კატაკლიზმებიდან (გლობალური დათბობა, აცივება, რადიაციული და ტექნიკური კატასტროფები, დამანგრეველი მიწისძვრები და სხვ.) გამომდინარე, რაც მსოფლიოს უქადის უმძიმეს მომავალს და რასაც გარდაუვლად მოჰყვება პარკოსან-მარცვლეული კულტურების (ხორბლეული, სიმინდი, სოიო და სხვ.) განადგურება, წინა პლანზე დგება საკვები პროდუქტების სტრატეგიული მნიშვნელობის სარეზერვო მცენარეული კულტურების მოძიება და ახალი ტექნოლოგიების შექმნა [1-3].

სწორედ ასეთი მნიშვნელოვანი პრობლემების გადაწყვეტაშია ჩართული საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრის მეცნიერთა ერთი ჯგუფი, რომელმაც წლების განმავლობაში ჩატარებული მეცნიერული კვლევა-ძიების შედეგად შეძლო რამდენიმე სარეზერვო მცენარეული კულტურის (ვარდკაჭაჭა, ტოპინამბური, კოჭა და სხვ.) შერჩევა-შესწავლა, რომელთაგან ერთ-ერთი – ტოპინამბური (მიწავაშლა) საუკეთესო აღმოჩნდა [4].

ტოპინამბური არის უაღრესად პერსპექტიული და მაღალეფექტური მცენარე (გამოიყენება მისი ყველა ნაწილი – ღერო, ფოთლები, ყვავილები, ფესვები, ბოლქვები და სხვ.), რომელიც გამოირჩევა უხემოსავლიანობით (50 ტონაზე მეტი ჰექტარზე) და მკაცრი კლიმატური პირობებისადმი შემგუებლობით ( $\pm 50^{\circ}\text{C}$ -ის ფარგლებში). როგორც ნახევრადველური მცენარე იგი არ საჭიროებს განსაკუთრებულ აგროტექნიკურ პირობებს, ერთხელ ჩათესვა-ჩარგვა საკმარისია 8-10 წლის განმავლობაში უწყვეტი მოსავლის მისაღებად. იგი უნიკალურია თავისი ბიოქიმიური შედგენილობით: 70%-მდე ინულინური ბუნების პოლისაქარიდებისა და სპეციფიკური ცილების მაღალი შემცველობა (ყველა შეუცვლელი ამინომჟავით), პოლიპეპტიდები, პოლივიტამინები, ორგანული მჟავები, ფერმენტები, 40-მდე მაკრო- და მიკროელემენტი (მათ შორის 8%-მდე ბიოფილური სილიციუმი), რომლებიც აუცილებელია ცოცხალ ორგანიზმთა ნორმალური ზრდა-განვითარებისათვის.

ტოპინამბურისაგან დამზადებულ პროდუქტებს, უნიკალურ კვებით ღირებულებასთან ერთად, აქვთ ფასდაუდებელი სამკურნალო-პროფილაქტიკური თვისებები, რადგან იგი შეიცავს 18%-მდე ფრუქტოზის ტკბილი გემოს მქონე პოლიმერულ ინულინს – ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებას, რომელიც ხასიათდება მნიშვნელოვანი ანტიდიაბეტური თვისებებით და იხმარება მედიცინაში დიაბეტის დროს შაქრისა და სახამებლის შემცველად [5, 6].

ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრში შემუშავებულ ინულინის შემცველ მცენარეებიდან კვების პროდუქტებისათვის ბიოლოგიურად აქტიური დანამატების (ბად-ი) მიღების ორიგინალურ ხერხებსა და მეთოდებს სადღეისოდ ანალოგები არ მოეპოვებათ მსოფლიოში.

ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია მცენარეული ტოპინამბურით (5%-მდე) გამდიდრებული ბიოლოგიურად აქტიური დანამატი, საკვები და სამკურნალო-პროფილაქტიკური დანიშნულების ახალი თაობის ანტიდიაბეტური თეთრი პურის „ელიტარული“ რეცეპტურა და მისი წარმოების ტექნოლოგია [6, 7, 10].

მაღალ გემოვნურ თვისებებთან ერთად, ახალი თაობის დიაბეტის საწინააღმდეგო პურს – „ელიტარული“ – გააჩნია გამორჩეული კვებითი და სამკურნალო-პროფილაქტიკური ღირებულება, რადგან მცენარეული ტოპინამბური თავად შეიცავს ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა უნიკალურ კომპლექსს, რომელიც დადებითად მოქმედებს დიაბეტით დაავადებულებზე.

და რაც მთავარია, ბუნებრივი მცენარეული დანამატით – ტოპინამბურით გამდიდრებული პური – „ელიტარული“, არ საჭიროებს რეკომენდაციებს დოზირებაზე, ანუ შეზღუდვებს მოხმარებაზე (მიერთვან იმდენი, რამდენიც სურთ – გონიერების ფარგლებში) [8, 9, 11].

ანტიდიაბეტური პური „ელიტარული“ ასევე შეუძლიათ მიირთვან მომატებული „რისკ-ფაქტორის“ (სიმსუქნე, ჰიპერტონია, იშემია, სტომატიტი, დისბაქტერიოზი, სიმსივნური წარმონაქმნები და სხვ.) პირებს და საერთოდ, ნებისმიერ მომხმარებელს სამკურნალო-პროფილაქტიკური მიზნით [10].

ჩვენი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ ასევე შემოთავაზებულია ახალი თაობის პური „პიკანტური“, ანტიდიაბეტური დანამატებით, რომელზეც გაცემულია შესაბამისი სერტიფიკატი [6].

ახალი თაობის პურის „პიკანტური“-ს შესახებ შეიძლება ითქვას, რომ თავად სუნელთა ნარევის კონცენტრატი შეიცავს მცენარეული ნედლეულიდან მიღებულ ბიოლოგიურად აქტიურ ბუნებრივ კომპონენტთა კომპლექსს, ბალანსირებულ მინერალურ შედგენილობას, უმნიშვნელოვანეს ამინომჟავათა უნიკალურ თანაფარდობას, რაც არსებით როლს ასრულებს ორგანიზმში ნივთიერებათა ცვლის პროცესში.

მნიშვნელოვანია იმის აღნიშვნაც, რომ აქცენტი გაკეთებულია ადგილობრივ მცენარეთა (ქონდარი, კვლიავი, კამა, ცერეცო, რეჰანი, ტარხუნა, ოხრახუმი, ნიახური, ქინძის თესლი, წიწიბურა, დაფნის ფოთოლი და სხვ.) ნედლეულზე და არა უცხოურ ეგზოტიკურ სუნელებზე, რაც ორმაგად მომგებიანია – პირველი, ქართული სუნელ-სანელებლები გამოჩვენებულ უფრო აქტიურია მედიკო-ბიოლოგიური თვისებებით და მეორე, გაცილებით მომგებიანია ეკონომიკური თვალსაზრისით პურის მასიური წარმოების დროს [12].

ექსპერტთა საერთო დასკვნით, ახალი თაობის პური „პიკანტური“ არის ანტიდიაბეტური, შედარებით ხანგრძლივი შენახვის, არაჩვეულებრივი გემოსი და შეუდარებელი არომატის მქონე პროდუქტი.

დღეს განსაკუთრებით მწვავედ დგას მოსახლეობის ფუნქციურად სასარგებლო კომპონენტებით უზრუნველყოფის საკითხი, ვინაიდან საკვები პროდუქტები, კვებით ღირებულებასთან ერთად, არეგულირებს ადამიანის ორგანიზმის მრავალრიცხოვან ბიოქიმიურ პროცესს. სხვადასხვა ტოქსიკანტის ზემოქმედებისას, საჭიროა არა მხოლოდ ესენციალური საკვები ნივთიერებების შევსება, არამედ საკვებში ისეთი ნივთიერებების ჩართვა, რომლებიც ხელს შეუწყობს ქიმიურად მავნე ნაერთების დეტოქსიკაციას და მათ სწრაფ გამოტანას ადამიანის ორგანიზმიდან [13].

სწორედ ამ მიზნით ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია სრულიად ახალი ტიპის იოდიზირებული „მლოგვიანი პური“, რომელიც შეიცავს სხვადასხვა მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის ადვილად ათვისებად ცილებსა და ბუნებრივ ანტისეპტიკებს, რომელთა მოქმედების სინერგიზმი იცავს მას მავნე მიკროორგანიზმებისა და საფუარის სიჭარბისაგან [11, 14].

იოდიზირებული „მლოგვიანი პურის“ წარმოებაში გამოყენებულია დაპატენტებული ტექნოლოგიური სიახლენი და მთელი რიგი „ნოუ-ჰაუ“, რაც ძირითადად განასხვავებს მას სხვა ქვეყნებში წარმოებულ ანალოგიური პროდუქტებისაგან, სადაც გამოიყენება მლოგვის ცხიმოვანი ზეთი.

ჩვენს მიერ წარმოებული ახალი ნიმუშის პური კარგად იჭერს ბმული იოდის ცილოვან მოლეკულებს, ამიტომ იოდდეფიციტის პროფილაქტიკისათვის მასში დამატებით შეტანილია ორგანული იოდის დონორი-ზღვის კომპოსტოს (ლამინარიის) ფხვნილ-კონცენტრატი, ბიოლოგიურად აქტიური კომპლექსით (მაკრო- და მიკროელემენტები, სტერინები, ქლოროფილის წარმოებულები და სხვ.).

შემოთავაზებული იოდიზირებული „მლოგვიანი პურის“ ამაღლებული მედიკო-ბიოლოგიური ღირებულება – ახდენს პირის ღრუსა და კუჭ-ნაწლავის დეზინფექციას, სასარგებლოა დიეტის მიმდევართა და იმ პირებისათვის, რომლებიც უჩივიან შაქრიან დიაბეტს, ნაწლავთა დისბაქტერიოზს და აქვთ წინამდებარე ჯირკვლის (პროსტატის) ადენომას საწყისი სტადია. იოდიზირებული პურის შენახვის ვადის ხანგრძლივობა და მაღალი ორგანოლექტიკური მასისათვის მნიშვნელოვნად ზრდის მის კონკურენტუნარიანობას საბაზრო ეკონომიკის პირობებში.

მთლიანობაში შეიძლება ითქვას, რომ ზოგადად საკვები, კერძოდ კი სამკურნალო-პროფილაქტიკური კვების ახალი თაობის პროდუქტების წარმოება უკვე აღარ მიიჩნევა აუცილებლობად მხოლოდ სიცოცხლის შენარჩუნებისათვის, იგი გადაიქცა სტაბილური ჯანმრთელობისაკენ მიმავალ მაგისტრალურ გზად [15].

შორს აღარ არის მედიცინის ფუძემდებლის ჰიპოკრატეს მოწოდების აღსრულება: "საკვები უნდა იყოს თქვენი წამალი, ხოლო წამალი – თქვენი საკვები".

## ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. თ. წივწივაძე, ნ. ჩიგოგიძე, რ. სხილაძე, რ. კლდიაშვილი, გ. სულაქველიძე. ტოპინამბურისა და მისი გადამუშავების პროდუქტების მედიკო-ბიოლოგიური გამოყენების პერსპექტივები და ძირითადი მიმართულებები. საერთაშორისო კონფერენციის მასალები: „სპეციფიკური თვისებების მქონე ნაერთები და მასალები წარმოების ნარჩენების და მეორადი ნედლეულის ბაზაზე. თანამედროვე ქიმიური ნაერთები და ტექნოლოგიები“, 18-19 სექტემბერი, 2008წ., თბილისი, 10-11.
2. თ. წივწივაძე, რ. კლდიაშვილი, ნ. ჩიგოგიძე, რ. სხილაძე, გ. სულაქველიძე. ზოგიერთი პერსპექტიული მცენარისაგან მიღებული ბუნებრივ ტკბილ ნივთიერებათა ქიმიური თვისებები, აღნაგობა, ფიზიოლოგიური აქტიურობა და გამოყენების აქტუალობა. საქ. ქიმიური ჟურნ. 9(3), 2009წ., 252-255.
3. Цивцивадзе Т.И., Чигогидзе Н.Ш., Парцхаладзе К.Г., Схиладзе Р.А., Клдиашвили Р.Ш., Сулаквелидзе Г.А., Доквадзе Т.А. Внедрение в общественное питание диетических продуктов нового поколения антидиабетической направленности. Сб. трудов международной научной конференции „Проблемы безопасности продовольствия“. Тбилиси, Грузия, 28029 мая 2009, 99-104с.
4. თ. წივწივაძე, რ. კლდიაშვილი, ნ. ჩიგოგიძე, რ. სხილაძე, გ. სულაქველიძე. ბიოკოორდინაციული ნაერთების შედგენილობა-აღნაგობა-თვისებები და მათი როლი არატრადიციული სამკურნალო საშუალებების, ბიოლოგიურად აქტიური დანამატებისა და კვების პროდუქტების შემუშავებაში. მონოგრაფია. თბილისი, 2009, გვ. 172.
5. Цивцивадзе Т.И., Чигогидзе Н.Ш., Клдиашвили Р.Ш., Схиладзе Р.А., Сулаквелидзе Г.А. Глобальное ухудшение экологической обстановки и возможности науки в производстве дополнительных пищевых ресурсов./Труды международной научно-технической конференции „Устойчивое развитие и охрана окружающей среды“ - Тбилиси, 2010г., с. 125-127.
6. Цивцивадзе Т.И., Чигогидзе Н.Ш., Клдиашвили Р.Ш., Схиладзе Р.А., Сулаквелидзе Г.А. Проблемы и перспективы производства новых пищевых продуктов./ Труды международной научно-практической конференции „Иновационные технологии и современные материалы“ - Кутаиси, 2010, с. 125-126.
7. Цивцивадзе Т.И., Чигогидзе Н.Ш., Клдиашвили Р.Ш., Схиладзе Р.А., Сулаквелидзе Г.А., Чигогидзе Е.Н. Новые консерванты и стабилизаторы для хлебопекарной промышленности. Сборник трудов международной научно-практической конференции „Иновационные технологии и защита окружающей среды“ Кутаиси, 2012, с. 409-412.
8. თ. წივწივაძე, ნ. ჩიგოგიძე, რ. კლდიაშვილი, რ. სხილაძე, გ. სულაქველიძე, ე. ჩიგოგიძე. ახალი თაობის სამკურნალო-პროფილაქტიკური ფუნქციონალური კვების პროდუქტები. რ. აგლაძის დაბადების 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია გამოყენებით ქიმიაში. 18-19 ოქტომბერი, 2011წ., თბილისი, თეზისები, გვ. 113-114.
9. თ. წივწივაძე, ნ. ჩიგოგიძე, რ. კლდიაშვილი, რ. სხილაძე, გ. სულაქველიძე, ე. ჩიგოგიძე. კინოა – პერსპექტიული მცენარეული ნედლეული ახალი თაობის კვების პროდუქტების წარმოებისთვის. International conference. 1-2 November, 2011, Tbilisi, p. 16-17.
10. თ. წივწივაძე, ნ. ჩიგოგიძე, რ. კლდიაშვილი, რ. სხილაძე, გ. სულაქველიძე, ე. ჩიგოგიძე. ნატურალური ბუნებრივი კონსერვანტი კვების პროდუქტებისთვის. საქ. მეცნ. ეროვნ. აკად. მაცნე, ბიომედ სერია, 2012, ტ. 38, №3-4, გვ. 217-225.
11. В.А. Соловьева. Биологически активные добавки. СПб., Изд. Дом „Нева“, 2003, 128с.
12. Вольская Е.А. Симпозиум „Пища и лекарство“. Фарматека, 1998, №6, с. 62-64.
13. Кочеткова А.А., Нестерова И.Н. Функциональные ингредиенты и концепция здорового питания. Ingredients, №2(9), с. 4-7.
14. Рисман Майкл. Биологически активные пищевые добавки: неизвестное об известном. Справочник//М., Арт-Бизнес-Центр, 1998, 489с.
15. Пищевая химия/Под. ред. А.П. Нечаева//Санкт-Петербург, ГИОРД, 2007.

## NEW GENERATION OF THERAPEUTIC AND PROPHYLACTIC PRODUCTS

T.I.Tsivtsivadze, N.Sh.Chigogidze, R.Sh.Kldiashvili, R.A.Skhiladze, G.A.Sulakvelidze

*Scientific Center of biologically active substances  
Georgian Technical University*

### SUMMARY

As a result of long-term purposeful searching and research, scientists of the scientific center of biologically active substances of Georgian Technical University selected a group of prospective reserve vegetable crops of strategic importance, among them Jerusalem artichoke, that is able to survive in harsh climatic conditions (within temperature range from  $-50^{\circ}\text{C}$  to  $+50^{\circ}\text{C}$ ) and provides the nutrition of population after the natural disasters. Foods cooked of Jerusalem artichoke along with unique nutritional value have also invaluable therapeutic and prophylactic qualities. Jerusalem artichoke contains up to 18% of natural polymer - inulin - a biologically active substance that has antidiabetic qualities and is used in medicine to substitute sugar and starch in the treatment of diabetes. We have proposed antidiabetic new generation white bread "Elite" that is enriched with flour made of Jerusalem artichoke (up to 5%), its compositions and production flow chart are elaborated. New generation black bread "Savoury" with the concentrate of mixture of Georgian spices as antidiabetic supplements has been also proposed. It was awarded with certificates of conformity and production standard. We have proposed new type of iodinated "Mustard bread." Patented technological innovations and a number of "know-how" are used in its production. Iodinated "Mustard bread" is primarily useful to consumers who suffer from intestinal dysbacteriosis, goitre, and diabetes.

## ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Т.И.Цивцивадзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Р.А.Схиладзе, Г.А.Сулаквелидзе

*Научный центр биологически активных веществ  
Грузинского Технического Университета*

### РЕЗЮМЕ

В результате многолетнего целенаправленного поиска и исследований учёными Научного центра биологически активных веществ Грузинского Технического Университета, отобрана группа перспективных резервных растительных культур стратегического значения, среди них и топинамбур, который способен выживать в суровых климатических условиях (в интервале температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ ) и после природных катаклизмов обеспечить население питанием. Приготовленные из топинамбура продукты питания наряду с уникальной питательной ценностью обладают ещё и бесценными лечебно-профилактическими свойствами. Топинамбур содержит до 18% природного полимера инулина – биологически активного вещества, которое характеризуется антидиабетическими свойствами и используется в медицине для замены сахара и крахмала при терапии сахарного диабета. Нами предложен антидиабетический белый хлеб нового поколения «Элитарный», обогащённый мукой из топинамбура (до 5%), разработаны его рецептуры и производственная технологическая схема. Также предложен чёрный хлеб нового поколения «Пикантный» с концентратом из смеси грузинских пряностей в виде антидиабетической добавки, на который получены сертификаты соответствия и производственный стандарт. Нами предложен йодированный «Горчичный хлеб» нового типа. В его производстве использованы запатентованные технологические новшества и ряд «ноу-хау». Йодированный «Горчичный хлеб» полезен, в первую очередь, тем потребителям, которые страдают кишечным дисбактериозом, зобом и сахарным диабетом.

2014 წლის 1-4 სექტემბერს თბილისში ჩატარდა რუსეთის მას-სპექტრომეტრიის საზოგადოების, ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტისა და საქართველოს ნავთობქიმიკოსთა ასოციაციის მიერ ორგანიზებული მას-სპექტრომეტრიის მე-10 საერთაშორისო კონფერენცია ნავთობქიმიასა და ეკოლოგიაში, სპონსორი – კომპანია „მს ანალიტიკა“.



კონფერენციის გახსნის ცერემონიაზე სიტყვით გამოვიდა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის პრეზიდენტი აკადემიკოსი გიორგი კვესიტაძე, კონფერენციის სხდომებს ატარებდნენ თავმჯდომარეები – ალბერტ ლებედევი, რუსეთის მას-სპექტრომეტრიის საზოგადოების პრეზიდენტი, და ვლადიმერ ციციშვილი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორი.

კონფერენციაზე წარმოდგენილი და განხილული იყო შემდეგი ლექციები და მოხსენებები:

**ა.გ.მარშალი** (თანაავტორები ვ.ვ.ლობოდინი, ი.ე.კორილო, პ.მ.ლალი, ლ.ს.კრაიევსკი, ს.მ.როულანდი, ა.მ.მაკენა, რ.პ.როჯერსი; იონ-ციკლოტრონული რეზონანსის პროგრამა, ძლიერი მაგნიტური ველების ეროვნული ლაბორატორია, ფლორიდას შტატის უნივერსიტეტის მომავლის საწვავების ინსტიტუტი, აშშ) – *პეტროლეომიკა: ნედლი ნავთობის დახასიათება ფურიე გარდაქმნის იონ-ციკლოტრონული რეზონანსის მას-სპექტრომეტრით.*



**ვ.ციციშვილი** (თანაავტორი ნ.ხეცურიანი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო) – *საქართველოს ნავთობისა და ბიტუმების საზადოები.*

**ა.ტ.ლებედევი** (თანაავტორები დ.მ.მაზური, ო.ვ.პოლიაკოვა; მ.ვ.ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის ფაკულტეტი, რუსეთის ფედერაცია) – *თოვლის ნიმუშების მას-სპექტრომეტრია ჰაერის დაბინძურების შეფასებისათვის.*

**ე.ს.ჩერნეცოვა** (თანაავტორები გ.ა.კალაზინი, ი.ა.რეველსკი; რუსეთის ხალხთა მეგობრობის უნივერსიტეტის მეცნიერებისა და ინოვაციების ფაკულტეტი, მ.ვ.ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის ფაკულტეტი, რუსეთის ფედერაცია) – *DART მას-სპექტრომეტრიის გამოყენების მეთოდოლოგიური ასპექტები წამლებისა და სხვა მრავალკომპონენტური ნიმუშების ანალიზში.*

**გ.მ.შაიდულინა** (სს “ლეგო ცენტერ-მ”, მოსკოვი, Moscow, რუსეთის ფედერაცია) – *ნავთობის კომპონენტების განსაზღვრის გაუმჯობესება ქრომატო-მას-სპექტრომეტრული TOFMS მეთოდით.*

**ვ.ციციშვილი** (თანაავტორები ვ.გვახარია, თ.ლალიძე, ნ.გელაშვილი, გ.მაისურაძე, მ.სტამატელი; გამა კონსალტინგი, თბილისი, საქართველო) – *ნავთობპროდუქტებით ისტორიული დაბინძურება – საქართველოში ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პრობლემა.*



**ნ.ს.ფომინა** (თანაავტორები ლ.ნ.გალი, ს.ვ.მასიუკევიჩი, დ.ნ.კულეშოვი, ნ.რ.გალი; ანალიზური ხელსაწყოების ინსტიტუტი, პეტერბურგი, რუსეთის ფედერაცია) – ულტრაბილი იონიზაცია: პრობლემები, მათი გადაჭრა, შეზღუდვები და იონ-ოპტიკური საშუალებები.

**ვ.ი.კოზლოვსკი** (თანაავტორები ი.ვ.სულიმენკოვი, ვ.ს.ბრუსოვი, ა.რ.პიხტელევი, ვ.ვ.ზელენოვი, ვ.ვ.ფილატოვი; რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიური ფიზიკის ენერგეტიკული პრობლემების ტალროზეს ინსტიტუტის ჩერნოგოლოვკის ფილიალი, რუსეთის ფედერაცია) – ორგანული ნაერთების კვალის შემცველი აირადი ნიმუშების ანალიზი ფუჟვადი განმუხტვის იონური წყაროსა და მაღალი გარჩევისუნარიანობის O-TOF მას-სპექტრომეტრის კომბინაციის გამოყენებით.

**მ.ი.ტოკარევი** (მს ანალიტიკა, რუსეთის ფედერაცია) – ნავთობქიმიამში, გეოლოგიასა და ხარისხის კონტროლში პრეცეზიული და რუტინული კვლევებისათვის კომპანია ThermoFisher Scientific მიერ წარმოებული მას-სპექტრომეტრული აპარატურის გამოყენების მიმოხილვა.

**ა.ა.შვარცბურგი** (ვიჩიტას უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი, აშშ) – მაღალი გარჩევისუნარიანობის დაყოფა დიფერენციალური იონური ძვრადობის მიხედვით (FAIMS) მას-სპექტრომეტრის გამოყენებით.

**კ.ა.გონზალესი** (სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტი, აშშ) – სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტის ეტალონური მასალები, მათი განვითარება და მონაცემთა ბაზებთან ერთად გარემოსდაცვით და ნავთობქიმიურ კვლევებში გამოყენება.



**ა.ი.მიქაია** (თანაავტორები კ.ვ.ტრეტიაკოვი, ნ.გ.თოდუა; სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტი, აშშ) – ქრომატო-მას-სპექტრომეტრია არომატული ამინების სტრუქტურის განსაზღვრისათვის.

**ა.ი.მიქაია** (თანაავტორები ნ.ხეცურიანი, ე.თოფურია, ჯ.ა.მიურეი, ნ.გ.თოდუა, კ.ა.გონზალესი; სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი) – ნედლე ნავთობში პოლიციკლური არომატიკის შედგენილობის კვლევა.

**ი.შვარცბაუერი** (თანაავტორი ნ. ალ სადუკ-ლინკე, ნავთობისა და ნახშირის გეოლოგიისა და გეოქიმიის ინსტიტუტი, აახენის უნივერსიტეტი, გერმანია) – საბურღ სითხეებში დანამატების ანალიზი პიროლიზური ქრომატო-მას-სპექტრომეტრის საშუალებით გარემოსდაცვითი მარკერების სახით მათი გამოყენების მიზნით.



**ნ.მაჩიტაძე** (თანაავტორები ნ.გელაშვილი, გ.მაისურაძე, ვ.გვახარია, ნ.ჯანაშვილი, თ.სხირიელი; სამეცნიერო-კვლევითი ფორმა გამა, თბილისი, საქართველო) – ნავთობური ნახშირწალბადებით ნიადაგის დაბინძურება თბილისში.

**რ.ს.ბორისოვი** (თანაავტორები ნ.იუ.პოლოვკოვი, დ.ი.ზილიაევი, ვ.გ.ზაიკინი; ა.ვ.ტოპჩიევის სახ. ნავთობქიმიური სინთეზის ინსტიტუტი, მოსკოვი, რუსეთის ფედერაცია) – სპირტების გარდაქმნები „ერთ ქოთანში“ MALDI-ToF ანალიზისათვის.

**ლ.ს.გლეზოვი** (თანაავტორები ვ.გ.ზაიკინი, გ.ა.კლინგერი, ა.ი.მიქაია; ა.ვ.ტოპჩიევის სახ. ნავთობქიმიური სინთეზის ინსტიტუტი, სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტი) – ქრომატო-მას-სპექტრომეტრთან შერწყმული კატალიზური დანადგარის გამოყენება მაღალი ეფექტურობის საწვავების მისაღებად.



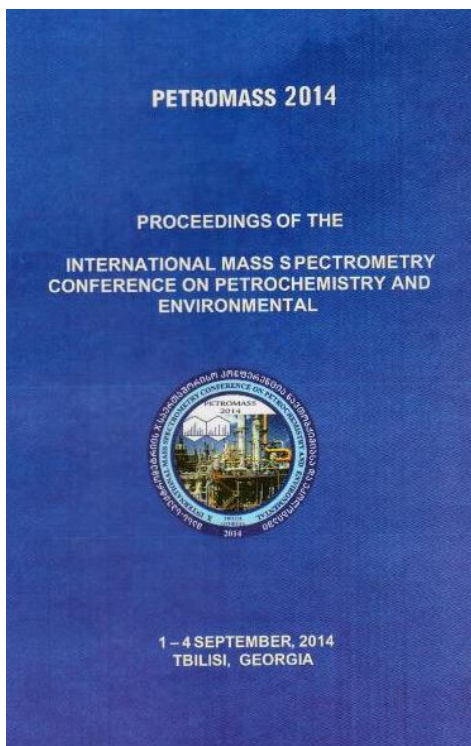


**ნ.ხეცურიანი** (თანაავტორები ე.უშარაული, ე.თოფურია, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი; პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო) – საქართველოს ბუტუმების შემცველი ქანები.

**ფ.შმიტ-კოპლინი** (თანაავტორები მ.ჰარირი, მ.გონსიორი, ნ.ჰერტკორნი; მიუნქენის ჰელმჰოლცის ცენტრი, გერმანია) – მოლეკულური მასის განსაზღვრა ერთი ელექტრონის სიზუსტით ორგანულ მატერიაში მიმდინარე გარდაქმნების გააზრების მიზნით გლობალურ მასშტაბში.

**ს.ვ.მასიუკევიჩი** (თანაავტორები ვ.დ.საჩენკო, ნ.ს.ფომინა, ლ.ნ.გალი, ნ.რ.გალი; ანალიზური ხელსაწყოების ინსტიტუტი, პეტერბურგი, რუსეთის ფედერაცია) – MI-350AV მას-სპექტრომეტრის იონ-ოპტიკური საშუალებები ერთდოული იზოტოპური და ქიმიური კვლევებისათვის.

**ლ.ნ.გალი** (თანაავტორები ს.ვ.მასიუკევიჩი, ნ.რ.გალი; ანალიზური ხელსაწყოების ინსტიტუტი, პეტერბურგი, რუსეთის ფედერაცია) – ელექტრონული დარტყმის გამოყენებით მიმდინარე მას-სპექტრომეტრული გაზომვების მრავალნიშნულობა.



**ს.ხობლოვი** (მს ანალიტიკა) – კომპანია ThermoFisher Scientific მიერ წარმოებული მას-სპექტრომეტრული აპარატურის გამოყენება სიცოცხლისშემსწავლელ მეცნიერებებში (საყოფაცხოვრებო და სამედიცინო გამოყენება, დოპინგ-კონტროლი, კვების პროდუქტებისა და სასმელების კონტროლი).

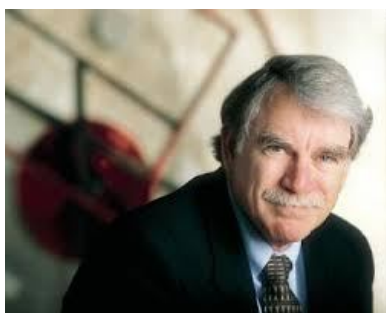
**ნ.რ.გალი** (თანაავტორები მ.ნ.ლაპუშკინი, ა.ს.ბერდნიკოვი; ანალიზური ხელსაწყოების ინსტიტუტი, პეტერბურგი, რუსეთის ფედერაცია) – იონური მოძრაობის სპეციფიკა აირით შევსებულ არქიმედულ იონურ მიმმართველებში.

მე-10 საერთაშორისო კონფერენციის პეტრომას 2014 გამოქვეყნებული მასალები მოიცავს 30 სტატიას და იწყება პროფესორ ვლადიმერ გიორგის ძე ზაიკინის მიერ შედგენილი „პეტრომას კონფერენციების ჩატარების ისტორიით“.



**PETROMASS 2014**, the 10<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry and Environmental, organized by Russian Society for Mass Spectrometry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, and Georgian Association of Petrochemists under sponsorship of MS Analytica, has been held in Tbilisi 1-4 September.

Opening Ceremony started at the Ivane Javakhishvili Tbilisi State University by speech of President of the Georgian National Academy of Sciences Giorgi Kvesitadze, followed by speeches of the Conference Chairmen Albert T. Lebedev, President of the Russian Society for Mass Spectrometry, and Vladimer G. Tsitsishvili, Director of the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry.



Following lectures and reports have been presented:

**A.G.Marshall** (co-authors V.V.Lobodin, Y.E.Corilo, P.M.Lalli, L.C.Krajewski, S.M.Rowland, A.M.McKenna, R.P.Rodgers; Ion Cyclotron Resonance Program, National High Magnetic Field Laboratory; Department of Chemistry & Biochemistry, Florida State University; Florida State University Future Fuels Institute, USA) *Petroleomics: Characterization of Crude Oil by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance and Ion Mobility Mass Spectrometry.*

**V.G.Tsitsishvili** (co-author N.T.Khetsuriani, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia) *Georgian Crude Oil and Bitumen Deposits.*

**A.T.Lebedev** (co-authors D.M.Mazur, O.V.Polyakova; Organic Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation) *Mass spectrometry of snow samples to estimate air pollution.*



**A.A.Shvartsburg** (Department of Chemistry, Wichita State University, USA). *High-Resolution Differential Ion Mobility (FAIMS) Separations with Mass Spectrometry.*

**E.S.Chernetsova** (co-authors G.A.Kalabin, I.A.Revelsky; Peoples Friendship University of Russia, Science and Innovation Department; Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russian Federation) *Methodological aspects of using DART mass spectrometry for fast analysis of pharmaceuticals and other complex samples.*

**G.M.Shaydullina** (JSC “LECO CENTER-M”, Moscow, Russian Federation). *Enhancing of petroleum components determination by GC×GC-TOFMS.*

**V.Tsitsishvili** (co-authors V.Gvakharia, T.Lagidze, N.Gelashvili, G.Maisuradze, M.Stamateli; Gamma Consulting, Tbilisi, Georgia) *Past pollution with petroleum products- one of the major environmental problems in Georgia.*

**N.S.Fomina** (co-authors L.N.Gall, S.V.Masukevich, D.N.Kuleshov, N.R.Gall; Institute for Analytical Instrumentation RAS. Petersburg, Russian Federation) *Supersoft ionization: problems, solutions, limitations, and ion-optic decisions.*

**V.I.Kozlovskiy** (co-authors I.V.Sulimenkov, V.S.Brusov, A.R.Pikhtev, V.V.Zelenov, V.V.Filatov; The Branch of Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,

Chernogolovka, Russian Federation). *Analysis of gaseous samples containing organic compounds traces using the glow discharge ion source combined with the high resolution O-TOF MS.*

**M.I.Tokarev** (MS Analytica, Russian Federation). Review of the mass spectrometry instrumentation for accurate and routine studies in oil chemistry, geology, and quality control produced by ThermoFisher Scientific.



**C.A.Gonzales** (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA). *NIST Standard Reference Materials (SRMs) and Development of Standard Reference Materials and Data (SRMDs) for Environmental and Petrochemical Studies.*

**A.I.Mikaia** (co-authors K.V.Tretyakov, N.G.Todua; National Institute of Standards and Technology, USA) *GC-MS for structure determination of aromatic amines.*



**A.I.Mikaia** (co-authors N.T.Khetsuriani, E.N.Topuria, J.A.Murray, N.G.Todua, C.A.Gonzalez; National Institute of Standards and Technology, USA; Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia) *Study of the Composition of Polycyclic Aromatics in Crude Oil.*



**J. Schwarzbauer** (co-author N. al Sandouk-Linke; Institute for Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, RWTH Aachen University, Germany) *Analysis of drilling fluid additives by pyrolysis-GC-MS with regard to their application as environmental marker.*

**N.Machitadze** (co-authors N.Gelashvili, G.Maisuradze, V.Gvakharia, N.Janashvili, T.Skhiereli; Scientific-research firm Gamma, Tbilisi, Georgia) *Petroleum hydrocarbon pollution of soil in Tbilisi.*

**R.S.Borisov** (co-authors N.Yu.Polovkov, D.I.Zhilyaev, V.G.Zaikin; A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, Russian Federation) *One-pot Derivatization of Alcohols for Analysis by MALDI-ToF.*

**L.S.Glebov** (co-authors V.G.Zaikin, G.A.Kliger, A.I.Mikaia; A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, Russian Federation; National Institute of Standards and Technology, USA) *Application of online Catalysis – GC/MS for the development of high efficiency fuels.*

**N.Khetsuriani** (co-authors E.Usharauli, E.Topuria, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili; Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia) *Bituminous Rocks of Georgia.*





**P.Schmitt-Kopplin**, (co-authors M.Harir, M.Gonsior, N.Hertkorn; Helmholtz Zentrum München; Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (GmbH), Germany): *Weighting molecules with the precision of the electron to understand organic matter transformations on a global scale.*

**S.V.Masyukevich** (co-authors V.D.Sachenko, N.S.Fomina, L.N.Gall, N.R.Gall; Institute for Analytical Instrumentation RAS. Petersburg, Russian Federation) *Ion optical solutions for mass-spectrometer MI-350AV for simultaneous isotopic and chemical studies.*

**L.N.Gall** (co-authors, S.V.Masyukevich, N.R.Gall; Institute for Analytical Instrumentation RAS. Petersburg, Russian Federation) *Multicriteriality of mass-spectrometric measurements using electron impact.*

**S.Khokhlov** (MS Analytica) – *Application of mass spectrometric instrumentation produced by ThermoFisher Scientific in Life Sciences (forensic and medical applications, doping-control, food and drinks control)*

**N.R.Gall** (co-authors M.N.Lapushkin, A.S.Berdnikov; Institute for Analytical Instrumentation RAS. Petersburg, Russian Federation) *Specifics of ion motion in gas-filled Archimedean ion guides.*



ПЕТРОМАСС 2014

ПЕТРОМАСС 2014 – 10<sup>я</sup> Международная масс-спектрометрическая конференция по нефтехимии и экологии, организованная Российским обществом масс-спектрометрии, Тбилиским государственным университетом им. Иване Джавахишвили, Институтом физической и органической химии им. Петре Меликишвили и Грузинской ассоциацией нефтехимиков под спонсорством компании МС Аналитика, прошла в Тбилиси 1-4 сентября.



На церемонии открытия с речью выступил президент Национальной Академии наук Грузии академик Георгий Квеситадзе, заседания проводили председатели конференции Альберт Тарасьевич Лебедев, президент Российского общества масс-спектрометрии, и Владимир Георгиевич Цицишвили, директор Института физической и органической химии им. Петре Меликишвили.

Были представлены следующие лекции и доклады:

**А.Г.Маршалл** (соавторы В.В.Лободин, И.Е.Корило, П.М.Лалли, Л.К.Краевский, С.М.Роуланд, А.М.МакКенна, Р.П.Роджерс; Программа ион-циклотронного резонанса, Национальная лаборатория



сильных магнитных полей; Факультет химии и биохимии и Институт топлив будущего Университета штата Флорида, США) *Петролеомика: характеристика нефти с помощью Фурье масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса и ионной подвижности.*

**А.Т.Лебедев** (соавторы Д.М.Мазур, О.В.Полякова; Факультет органической химии Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Российская Федерация)

*Масс-спектрометрия образцов снега для оценки загрязнения воздуха.*

**В.Г.Цицишвили** (соавтор Н.Т.Хецуриани, Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили – ИФОХ, Тбилиси, Грузия) *Грузинские месторождения нефти и битума.*

**В.Цицишвили** (соавторы В.Гвахария, Т.Лагидзе, Н.Гелашвили, Г.Маисурадзе, М.Стаматели; Гамма Консалтинг, Тбилиси, Грузия) *Историческое загрязнение нефтепродуктами – одна из основных экологических проблем Грузии.*



**Е.С.Чернецова** (соавторы Г.А.Калабин, И.А.Ревельский; Департамент науки и инноваций Университета Дружбы Народов России, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Российская Федерация) *Методологические аспекты применения масс-спектрометрии DART для быстрого анализа лекарств и других комплексных образцов.*





**Г.М.Шайдуллина** (АО “LECO CENTER-M”, Москва, Российская Федерация). *Улучшение определения компонент нефти хромато-масс-спектрометрией TOFMS.*

**Н.С.Фомина** (соавторы Л.Н.Галл, С.В.Масюкевич, Д.Н.Кулешов, Н.Р.Галл; Институт аналитического приборостроения Российской АН – ИАПРАН, Петербург, Российская Федерация) *Сверхмягкая ионизация: проблемы, решения, ограничения и ионо-оптические устройства.*



**В.Л.Козловский** (соавторы И.В.Судименков, М.Ы.Брюсов, А.Р.Пихтелев, В.В.Зеленов, В.В.Филатов; Отделение Института Тальрозе энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка, Российская Федерация) *Анализ газовых образцов, содержащих следы органических соединений, с использованием ионного источника тлеющего разряда в комбинации с масс-спектрометром высокого разрешения O-TOF.*

**М.И.Токарев** (МС Аналитика) *Обзор производимой компанией ThermoFisher Scientific масс-спектрометрической аппаратуры для точных и рутинных измерений в нефтехимии, геологии и контроле качества.*



**С.Хохлов** (МС Аналитика) – *Применение масс-спектрометрического оборудования производства ThermoFisher Scientific в науках о жизни (бытовое и медицинское применение, допинг-контроль, контроль качества пищевых продуктов и напитков).*

**А.А.Шварцбург** (Химический факультет университета штата Вичита, США) *Разделения с высокой разрешающей способностью по ионной подвижности (FAIMS) с помощью масс-спектрометрии.*

**К.А.Гонзалес** (Национальный институт стандартов и технологии – НИСТ, США) *Стандартные эталоны НИСТ и развитие стандартных эталонных материалов и баз данных для природоохранных и нефтехимических исследований.*

**А.И.Микаиа** (соавторы К.В.Третьяков, Н.Г.Тодуа; НИСТ, США) *Хромато-масс-спектрометрия для определения структуры ароматических аминов.*

**А.И.Микаиа** (соавторы Н.Т.Хецуриани, Э.Н.Топурия, Дж.А.Мюррей, Н.Г.Тодуа, К.А.Гонзалес; НИСТ, США; ИФОХ, Грузия) *Исследование состава полициклических ароматических соединений в нефти.*

**Я.Шварцбауэр** (соавтор Н. Аль Сандук-Линке, Институт геологии и геохимии нефти и угля Университета Аахена, Германия) *Анализ добавок к буровым жидкостям с помощью пиролитической хромато-масс-спектрометрии с целью их использования в качестве экологических маркеров.*

**Н.Мачитадзе** (соавторы Н.Гелашвили, Г.Маисурадзе, В.Гвахария, Н.Джанашвили, Т.Схиерели; Научно-исследовательская фирма «Гамма», Тбилиси, Грузия) *Загрязнение почвы в Тбилиси нефтяными углеводородами.*



**Р.С.Борисов** (соавторы Н.Ю.Половков, Д.И.Жиляев, В.Г.Заикин; Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, Москва, Российская Федерация) *Получение производных спиртов «в одной пробирке» для их анализа с помощью MALDI-ToF.*

**Л.С.Глебов** (соавторы В.Г.Заикин, Г.А.Клингер, А.И.Микаиа; Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, Москва, Российская Федерация; НИСТ, США) *Применение сопряжённой с хромато-масс-спектрометром каталитической установки для разработки высокоэффективных топлив.*



**Н.Хецуриани** (соавторы Э.Ушараули, Э.Торугია, К.Годердзишвили, И.Мчедlishვილი; ИФОХ, Грузия) *Битумсодержащие породы Грузии.*

**Ф.Шмитт-Коплин** (соавторы М.Харир, М.Гонсиор, Н.Гертцкорн; Мюнхенский Гельмгольц-центр, Германия) *Взвешивание молекул с точностью до одного электрона для понимания превращений органических веществ в глобальной шкале.*



**С.В.Масюкевич** (соавторы В.Д.Саченко, Н.С.Фомина, Л.Н.Галл, Н.Р.Галл; ИАПРАН, Петербург, Российская Федерация) *Ионооптические устройства для масс-спектрометра MI-350AV для изотопных и химических исследований.*

**Л.Н.Галл** (соавторы С.В.Масюкевич, Н.Р.Галл; ИАПРАН, Петербург, Российская Федерация) *Многокритериальность масс-спектрометрических измерений при использовании электронного удара.*



**Н.Р.Галл** (соавторы М.Н.Лапушкин, А.С.Бердников; ИАПРАН, Петербург, Российская Федерация) *Специфика ионного движения в заполненных газом Архимедовых направляющих.*

Сборник материалов конференции ПЕТРОМАСС 2014 содержит 30 статей и начинается с «Истории конференций ПЕТРОМАСС», составленной профессором В.Г.Заикиным.



**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, ქართული ტექსტი LitNusx-ში, ინგლისური და რუსული – Times New Roman-ში) სახით, ნახაზები და სურათები – შავ-თეთრი გრაფიკული (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე “ლიბერტი” ბანკში № GE80LB0121115150495000, საიდენტიფიკაციო კოდი 203851536.

**INFORMATION for AUTHORS**

The journal “**Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series**” is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (\*.doc or \*.rtf, Georgian texts in LitNusx, English and Russian texts in Times New Roman), figures and pictures – as monochrome (\*.bmp, \*.dib) or black/white (\*.jpg, \*.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages.

Agreed with the Editorial Board publishing expences are to be paid at the Liberty Bank on the account of the Georgian National Academy of Sciences No GE80LB0121115150495000, identification code 203851536.

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ**

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (\*.doc или \*.rtf, тексты на грузинском в LitNusx, на английском и русском – в Times New Roman), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках.

Оплата расходов по публикации производится перечислением согласованной с коллегией суммы на счёт Национальной Академии наук Грузии в банке «Либерти» № GE80LB0121115150495000, идентификационный код 203851536.