

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	
2011 № 1 – 2	Volume	37
	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**

	<b>ტომი</b>	
<b>2011 № 1 – 2</b>	<b>Volume</b>	<b>37</b>
	<b>Том</b>	

**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 37 № 1 – 2

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

2011

## სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი, ი.ჟორდანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), კ.ჯაფარიძე, თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქებრალიძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-62; 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

T.Andronikashvili, K.Japaridze, E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Rózylo (Poland),  
Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze,  
Z.Pachulia

Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-62; 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

Т.Г.Андроникашвили, К.Г.Джапаридзе, И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло  
(Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (редактор),  
Т.Р.Агладзе, А.Б.Бакуридзе, З.В.Пачулия

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. 54-15-62; 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

### არაორბანული ქიმიის

- რ.ჭელია, ოლეკაშვილი, ც.კაკულია, ლ.ჯანიაშვილი, მ.ბეროშვილი, თ.ქორქია, ქ.სარაჯიშვილი, ა.შელოუძოვი, ფ.დოღუშინი, მ.ეზერნიცკაია.* ფეროცენილბუტადინილის კომპლექსის  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  სინთეზი და მისი რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი 12
- თ.ჭყონია, ბ.ფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი, გ.კანტიძე, ი.ჩხაიძე, მ.სვანიძე, თ.ლეჟავა, ნ.ბარნოვა.* ჭიათურის მანგანუმის ლამებიდან რეაქტიული მანგანუმის კარბონატის მიღება 20
- ლ.ებანიძე, ნ.ბოკუჩავა, ა.სარუხანიშვილი.* ფზოველის სამკურნალო ტალახის არაორგანული შემადგენლის რაობის საკითხები\* 25
- ბ.ფურცელაძე, თ.ჭყონია, ე.შოშიაშვილი, გ.კანტიძე, ი.ჩხაიძე, მ.სვანიძე, მ.აგალიანი, თ.ლეჟავა, ნ.ბარნოვა.* პოლიმეტალური სულფიდური მადნების ოზონირების პროცესის კინეტიკის შესწავლა 30

### ანალიზური ქიმიის

- რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩიძე, ც.ბასილაძე, გ.ხიდეშელი, გ.შანიძე, მ.ამარდაშვილი, ნ.კვიციანი.* ახალი ლოზიმეტრული სისტემების შერჩევა ოზონის განსაზღვრისათვის 31

### ელექტროქიმიის

- თ.ლეჟავა, ნ.ანანიაშვილი, მ.გაჩილაძე, ჯ.მეტრეველი, ე.ცხაკაია, რ.ხოსიტაშვილი.* სპილენძის ელექტროკამოლექტის პროცესში არსენატ- და ქლორ-იონების გავლენა კათოდურ პოლარიზაციაზე 35

### ორბანული ქიმიის

- ზ.ფაჩულია, ნ.ფირცხელაანი.* α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსი-ალილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება 38
- ნ.ჩაგანავა, მ.ბუზარიაშვილი, მ.ვაჩიშვილი.* ფლავონოიდების შემცველობა ხილსა და ბოსტნეულში 41
- ი.ჯინიყაშვილი, ქ.სარაჯიშვილი, მ.ბურჯანაძე, თ.ქორქია, რ.დედარანი, ვ.ციციშვილი.* ბენზოპირანო-დიკუმარინების სინთეზი\* 47
- ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ე.თოფურია, ი.მჭედლიშვილი.* ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების არომატული სტრუქტურების კვლევა\* 52

### ბიოორბანული ქიმიის

- რ.კუბლაშვილი, ნ.ქარქაშაძე, ნ.თავართქილაძე.* ბუნებრივი არაცილოვანი ამინომჟავები 53

### ფიზიკური ქიმიის

- ე.ქაჩიბაია, რ.იმნაძე, თ.პაიკიძე, რ.აზვლედიანი, შ.მანათაძე.* Li-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდე მასალებად ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული კობალტითა და ნიკელით დოპირებული ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელების ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ , Me=Co, Ni და  $x=0.1$ ) ფაზური შედგენილობა და სტრუქტურული თავისებურებები\* 61
- ე.ქაჩიბაია, რ.იმნაძე, თ.პაიკიძე.* ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის ნიკელით მოდიფიცირებული  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -ტიპის ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელების საფუძველზე საკათოდე მასალების ფაზური შედგენილობისა და სტრუქტურული მახასიათებლების კვლევა\* 66
- ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, რ.გულიაევი, მ.ძაგანია, ვ.ზლომანოვი.* ტყვია სელენიდის ებითაქსიალური ფენების დისპერსიულობის გამოკვლევა\* 70
- ანადირაძე, რ.რაზმაძე, ქ.ეკლუბა, ი.ფულარანი.* კაჟმიწისა და კალციუმის სილიკატის ალუმინით აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი\* 77

\* რეზიუმე

<i>ჯ.კერესელიძე, მ.ქვარაია, ზ.ფაჩულაია.</i> პურიული ნუკლეოტიდური ფუძეების ტაუტომერული გარდაქმნების ციკლურ-დიმერული მექანიზმები*	81
<i>ვ.ციციშვილი.</i> ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური სისტემის მოდელი*	86
<b>მათემატიკური ძივები</b>	
<i>გ.გ.ჩაჩავა, მ.რუსია, გ.ნ.ჩაჩავა, მ.გვერდწითელი.</i> ნიობიუმის (V) ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	87
<i>რ.კუბლაშვილი, მ.გვერდწითელი.</i> კარბონმჟავების ანჰიდრიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდის გამოყენებით	89
<i>ნ.კუპატაძე, ნ.ცეცაძე, მ.გვერდწითელი.</i> ტეტრაამინოპლატინა (II) დიჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	91
<i>ქ.კუპატაძე, თ.ლობჯანიძე, მ.გვერდწითელი.</i> კვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური კვლევები ნახშირწყლებში ჟანგვა-აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფებისა*	95
<i>თ.ლობჯანიძე, ქ.კუპატაძე, მ.გვერდწითელი.</i> მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევები ზოგიერთი კეტონებისათვის კვაზი- ANB მატრიცების მეთოდის ფარგლებში*	97
<i>მ.ქარჩხაძე, მ.გვერდწითელი.</i> ალილჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური შესწავლა*	99
<b>მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ძივები</b>	
<i>ვ.შეროზია, გ.პაპავა, ც.კვირიკაშვილი, ნ.მაისურაძე, მ.გურგენიშვილი, ნ.დობტურიშვილი, ი.ჩიტერეკაშვილი, შ.პაპავა.</i> დიატომიტით და ბორის კარბიდით მოდიფიცირებული კომპოზიტები	100
<b>კოორდინაციულ ნაერთთა ძივები</b>	
<i>თ.ცინცაძე, ნ.თაბუაშვილი, მ.ცინცაძე, დ.ლოჩიშვილი, ნ.კილასონია, ნ.გეგეშიძე.</i> პარადიმეთილამინო-ბენზალდეჰიდის იზონიკოტინოიდჰიდრაზონის ელექტრონული სტრუქტურისა და კომპლექსწარმოქმნის უნარის ქვანტურ-ქიმიური კვლევა AMI მეთოდით	104
<i>ე.ელვალუტაშვილი.</i> წონასწორული დიალიზის გამოყენება Ag(I)-C-ფიკოციანინის კომპლექსებში სხვადასხვა იონური ძალისათვის*	111
<i>ე.ელვალუტაშვილი.</i> მძიმე მეტალთა იონებით C-ფიკოციანინის ტიტრაციის შედარებითი ანალიზი*	114
<i>ა.ლეჟავა, ე.კვეზერელი.</i> გერმანიუმის (IV) შერეული ჰალოგენიდო-თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთები პირიდინკარბონმჟავების ჰიდრაზიდებთან*	118
<i>ა.ლეჟავა, ე.კვეზერელი.</i> გერმანიუმის (IV) კოორდინაციული ნაერთები α-დიპირიდითან და o-ფენანტროლინთან*	121
<i>ა.ლეჟავა, ე.კვეზერელი.</i> გერმანიუმის (IV) კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან*	125
<b>ნავთობის ძივები</b>	
<i>გ.ზიტირი.</i> ნავთობის და ნავთობპროდუქტების მდგრადი ექსპლესიების დაშლა დემულგატორების გამოყენებით	126
<b>ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები</b>	
<i>ვ.წერეთელი, ზ.კურატაშვილი, გ.ჩიმაკაძე, თ.ქათამაძე.</i> ქლორშემცველი დეზინფექტანტის მოქმედების მექანიზმის სრულყოფა	128
<i>თ.წიფივაძე, რ.სხილაძე, ნ.ჩიგოვიძე, რ.კლდიაშვილი, გ.სულაქველიძე.</i> ეგზოტიკური მცენარეული ნელლეულიდან – ესპანური კურდღლისცოცხადან ბიოაქტიური ნაერთების მიღების ზოგიერთი ასპექტი	131
<i>რ.ბაგრატიონი, ლ.ქუნთელი, ი.ჩხარტიშვილი, ს.პაპუნძიძე, მ.კობახიძე.</i> ველურად მზარდი წაბლის ყვავილის ( <i>Castanea sativa</i> Mill.) მთრიმლავე ნივთიერებების გამოკვლევა*	143
<i>გ.პაპუნძიძე, ლ.ქუნთელი, რ.ბაგრატიონი, ს.პაპუნძიძე, ი.ჩხარტიშვილი.</i> წაბლის ყვავილებიდან ( <i>Castanea</i>	146

\* რეზიუმე

sativa Mill.) დამზადებული ბრენდიდ სპირტის არომატული ნაერთები\*

**ბარემოს ქიმიკა**

- ლ.ენუქიძე, თ.ჭელიძე, მ.ჩანკაშვილი, თ.ლოლაძე.* ქობილისში ცაცხვის, ჭადრის, აკაციისა და ალვის ხის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობა 147
- თ.შარაშიძე, ლ.გვერდწითელი, შანდლულაძე.* მდინარე არაგვის აუზის წყლების ქიმიური ანალიზის შედეგები 151
- თ.შარაშიძე, ლ.გვერდწითელი, შანდლულაძე.* მდინარე არაგვის წყლების ძირითადი იონების ქიმიური ანალიზის შედეგები 156
- თ.შარაშიძე, ლ.გვერდწითელი, შანდლულაძე.* მდინარე არაგვის მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები 159

**ქიმიური ეკოლოგია**

- მ.სტეფანიშვილი, ქ.ქორიაშვილი, თ.დგებუაძე, მ.ჯაფარიძე.* დაბინძურებული ნიადაგების გასუფთავების სხვადასხვა მეთოდების შესახებ 162
- ი.მიქაძე, ნ.ჭეთარაძე, რ.ურდია, მ.სტეფანიშვილი, დ.ჩანქსელიანი, ა.დოლიძე.* შავი ზღვის საქართველოს სანაპიროს დაბინძურება და პრევენციის შესაძლო გზები\* 167
- ნ.ხეცურიანი, გ.პაპავა, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.გელაშვილი, ვ.შეროზია.* სორბენტები წყლისა და ნიადაგის ზედაპირიდან ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების შეგროვებისთვის\* 172

**ქიმიური ტექნოლოგია**

- დ.რამაზაშვილი, მ.მიქაბერიძე, ლ.ახვლედიანი, ე.გოზალიშვილი, ლ.თავაძე.* ლითონთა კოროზია და დაცვა მეტროპოლიტენის ატმოსფეროში 173
- ბ.ამალობელი, დ.გაბუნია, ვ.მეტრეველი.* ბულატის ზოგიერთი სტრუქტურული თავისებურების შესახებ 176
- ნ.ლუარსაბიშვილი, დ.რამაზაშვილი, ე.გოზალიშვილი, მ.მიქაბერიძე, ლ.ახვლედიანი, გ.მიქაბერიძე.* ნავთობპროდუქტების ჭაბურღილებში მაღალმტკიცე სატუმბ-კომპრესორული მილების საწარმოო გამოცდების შედეგები 179
- ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.გელაშვილი, გ.პაპავა, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.მაისურაძე, ნ.ხეცურიანი, ე.გავაშვილიძე.* ბუნებრივი სორბენტების გამოყენება ფოროვანი მასალების მისაღებად 184
- ლ.ტატიაშვილი, ნ.წეროძე, ი.მიქაძე, რ.ცისკარიშვილი, თ.უჩანეიშვილი.* ლიგნოცელულოზაშემცველი ნედლეულიდან თხევადი ბიოსაწვავის წარმოების თანამედროვე ტექნოლოგიები 186
- ჯ.გველესიანი, თ.ლეჟავა, მ.მამფორია, ჯ.მესხი, ზ.ხუციშვილი, შ.კიკაბიძე.* ახალი პირომეტალურგიული პროცესი 191
- ვ.შველიძე, რ.გახოკიძე, ლ.ტაბატაძე, მ.თათარიშვილი.* ახალი თაობის მზის სითბური კოლექტორი 198
- მ.მიქაბერიძე, დ.რამაზაშვილი, ლ.ახვლედიანი, ე.გოზალიშვილი, ლ.თავაძე, გ.გორდეზანი.* მაღალი სიმტკიცის და სისალის Ti-Ni-ში სისტემის კოროზიამდებევი შენადნობების შემუშავება სამედიცინო ინსტრუმენტებისათვის\* 204
- ც.გაგნიძე, ჯ.გველესიანი რ.ჩაგელიშვილი, ვ.გაფრინდაშვილი, თ.ლეჟავა, მ.მამფორია, მ.ავალიანი, ლ.წყალობაძე, თ.მეჭურჭლიშვილი.* მადნეულის საბადოს ბარიტ-პოლიმეტალური მადნის ფლოტაციური გამდიდრების კულებიდან ოქროს ამოღების შესაძლებლობის კვლევა\* 211
- ე.გავაშვილიძე, ნ.მაისურაძე, გ.პაპავა, ნ.ხოტენაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.გელაშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი.* ღვინის წარმოების ნარჩენების მოლიფიცირება ჰიბრიდული ფოროვანი საიზოლაციო მასალების მისაღებად 212

**მისალოცი**

**ინფორმაცია ავტორებისათვის**

\* რეზიუმე



---



---

**CONTENTS**
**ANORGANIC CHEMISTRY**

- R.Chedia, O.Lekashvili, T.Kakulia, L.Janiashvili, M.Beroshvili, T.Korkia, K.Sarajishvili, A.Sheloumov, F.Dolgushin, M.Ezernitskaya.** Synthesis and X-Ray Diffraction Analysis of Ferrocenylbutadiynyl Complex  $\text{Re}_2(\text{AuPPH}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8^*$  19
- T.Chkonია, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, G.Kantidze, I.Chkhaidze, M.Svanidze, T.Lezhava, N.Barnovi.** Production of Reactive Manganese Carbonate from Manganese Sludge of Chiatura\* 22
- L.Ebanoidze, N.Bokuchava, A.Sarukhanishvili.** On the Question of the Nature of Pkhoveli Peloid's Inorganic Component 23
- B.Purtseladze, T.Chkonია, E.Shoshiashvili, G.Kantidze, I.Chkhaidze, M.Svanidze, M.Avaliani, T.Lezhava, N.Barnova.** Study of Kinetics of Ozonization Process of Polymetallic Sulphidic Ores\* 30

**ANALYTICAL CHEMISTRY**

- R.Tushurashvili, M.Panchvidze, Ts.Basiladze, G.Khidesheli, G.Shanidze, M.Mamardashvili, N.Kvirkvelia.** Elaboration of New Dosimetric Systems for Ozone Determination \* 34

**ELECTROCHEMISTRY**

- T.Lezhava, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, E.Tskhakaia, R.Khositashvili.** Influence of Arsenate and Chlorine Ions on Cathodic Polarization During Electroplating of Copper\* 37

**ORGANIC CHEMISTRY**

- Z.Pachulia, N.Pirtskheliani.** Quantum-Chemical Modeling of Hydride Addition of  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to Triethoxyallyloxysilane\* 40
- N.Chaganava, M.Buzariashvili, M.Vacheishvili.** Flavonoids in Fruits and Vegetables\* 44
- I.Jinikashvili, K.Sarajishvili, M.Burjanadze, T.Korkia, R.Devdariani, V.Tsitsishvili.** Synthesis of Benzopyranodicoumarins 45
- N.Khetsuriani, E.Usharauli, E.Topuria, I.Mchedlishvili.** Investigation of Aromatic Structures Obtained from Petroleum Tar-Asphaltenic Compounds\* 52

**BIOORGANIC CHEMISTRY**

- R.Kublashvili, N.Karkashadze, N.Thavarthkiladze.** Natural Nonproteic Amino Acids\* 56

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze, R.Akhvlediani, Sh.Makhatadze.** Phase Composition and Structural Features of Obtained by Sol-Gel Method Doped with Cobalt and Nickel Spinel Type Compounds ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ , Me=Co, Ni;  $x = 0.1$ ) as Cathode Materials for Li-Ion Accumulators 57
- E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze.** Study of Phase Composition and Structural Characteristics of Cathode Materials Based on  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  – Type,  $0 \leq x \leq 1$ , Nickel Modified Lithium – Manganese Spinel for Lithium-Ion Accumulators 62
- A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Erukashvili, R.G.Gulyaev, M.A.Dzagania, V.P.Zlomanov.** Research of Dispersion of Lead Selenide Epitaxial Layers\* 70
- A.Nadiradze, R.Razmadze, K.Ukleba, I.Fulariani.** Dynamic Analyses of Processes of Restoration of Silica and Silicate of Calcium Aluminium\* 77
- J.Kereselidze, M.Kvaraia, Z.Pachulia.** Cyclic-Dimeric Mechanisms of Tautomeric Transformation of Purine Nucleotide Bases\* 81
- V.Tsitsishvili.** Model of Statistical System with Nano-Particles\* 86

---

\* Summary



**MATHEMATICAL CHEMISTRY**

- G.G.Chachava, M.Rusia, G.N.Chachava, M.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Niobium(V) Halides\* 88
- R.Kublashvili, M.Gverdsiteli.* Mathematic-Chemical Investigation of Anhydrides of Carbonic Acids within the Scope of Pseudo-ANB-Matrices Method\* 90
- N.Kupatadze, N.Tsetsadze, M.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Tetraamino-platinum (II) Dihalides\* 92
- K.T.Kupatadze, T.E.Lobzhanidze, M.I.Gverdsiteli.* Quantum-Chemical and Mathematic-Chemical Investigation of Intermolecular Oxidation-Reduction Rearrangement in Carbohydrates 93
- T.E.Lobzhanidze, K.T.Kupatadze, M.I.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Some Ketones within the Scope of Quasi-ANB-Matrices Method 96
- M.Karchkhadze, M.Gverdsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Some Allyl Halides\* 99

**CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS**

- V.Sherozia, G.Papava, C.Kvirikashvili, N.Maisuradze, M.Gurgenishvili, N.Dokhturishvili, I.Chtrekashvili, Sh.Papava.* Composites Modified by Diatomite and Boron Carbide\* 103

**CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS**

- T.Tsintsadze, N.Tabuashvili, M.Tsintsadze, D.Lochoshvili, N.Kilasonia, N.Gegechize.* Quanton-Chemical AMI Research of Election Structure and Complex Formation Ability of Paradimethylaminobenzaldehyde Izonikotinoilhydrazone\* 108
- E.Gelagutashvili.* Application of Equilibrium Dialysis for Ag(I)-C-Phycocyanin Complexes at Various Ionic Strength\* 109
- E.Gelagutashvili.* Comparative Analysis of Titration of Heavy Metals by C-Phycocyanin\* 112
- A.Lezhava, E.Kvezereli.* Halogenide-Thiocyanate Coordination Compounds of Germanium (IV) with Hydrazides of Pyridine Carboxylic Acids\* 118
- A.Lezhava, E.Kvezereli.* Coordination Compounds of Germanium (IV) with  $\alpha$ -Dipyridyl and o-Phenanthroline\* 121
- A.Lezhava, E.Kvezereli.* Coordination Compounds of Germanium (IV) with Larusan\* 125

**OIL CHEMISTRY**

- G.Khitiri.* Investigation of Deemulgators for Distraction of Stable Emulsions of Oil and Oil Products\* 127

**BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**

- V.Tsereteli, Z.Kuratashvili, G.Chimakadze, T.Katamadze.* Improvement of Mechanism of Chlorine-Containing Disinfectant Action\* 130
- T.I.Tsivtsivadze, R.A.Skhiladze, N.Sh.Chigogidze, RSh..Kldiashvili, G.A.Sulaqvelidze.* Some Aspects of Receiving Biologically Active Substances from Exotic Herbal Raw Material – Weaver's Broom\* 141
- R.Bagrati, L.Kuntelia, I.Chkhartishvili, S.Papunidze, M.Kobakhidze.* Research of Tanning Substances of Chestnut Blossoms (Castanea Sativa Mill.) 142
- G.Papunidze, L.Kuntelia, R.Bagrati, S.Papunidze, I.Chkhartishvili.* Brandy Alcohol Aroma Compounds Produced of Chestnut Blossoms (Castanea Sativa Mill.) 144

**ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**

- L.Enukidze, T.Chelidze, M.Chankashvili, T.Loladze.* Content of Heavy Metals in Leaves of Linden, Sycamore East, Acacia, and Poplar In Tbilisi\* 150
- T.Sharashidze, L.Gverdsiteli, Sh.Andguladze.* Results of Chemical Analysis of Aragvi River Basin\* 155
- T.Sharashidze, L.Gverdsiteli, Sh.Andguladze.* Results of Chemical Analysis of Main Ions in Aragvi River Water\* 158

\* Summary

<i>T.Sharashidze, L.Gverdtsiteli, Sh.Andguladze.</i> Results of Microbiological Analysis of Aragvi River Basin*	161
<b>CHEMICAL ECOLOGY</b>	
<i>M.Stepanishvili, K.Kochiashvili, T.Dgebuadze, M.Japaridze.</i> About Various Methods of Cleaning Contaminated Soils*	164
<i>I.Mikadze, N.Kavtaradze, R.Uridia, M.Stephanishvili, D.Chankseliani, A.Dolidze.</i> Pollution of the Black Sea Coast of Georgia and Possible Ways of Prevention	165
<i>N.Khecuriani, G.Papava, Z.Molodinashvili, N.Gelashvili, V.Sherozia.</i> Sorbents for Collecting Oil from Water and Soil Surfaces*	172
<b>CHEMICAL TECHNOLOGY</b>	
<i>D.Ramazashvili, M.Mikaberidze, L.Akhvlediani, E.Gozalishvili, L.Tavadze.</i> Corrosion and Protection of Steels in Atmosphere of Tbilisi Underground*	175
<i>B.G.Amaglobeli, D.L.Gabunia, V.Sh.Metreveli.</i> On Some Structural Features of Damascus Steel*	178
<i>N.Luarsabishvili, D.Ramazashvili, E.Gozalishvili, M.Mikaberidze, L.Akhvlediani, G.Mikaberidze.</i> Results of Industrial Tests of High-Strength Tubings in Oil-Extracting Wells*	182
<i>Z.Molodinashvili, N.Gelashvili, G.Papava, N.Dokhturishvili, N.Maisuradze, N.Kchetsuriani, E.Gavashelidze.</i> Usage of Natural Sorbents for Obtaining of Porous Materials*	185
<i>L.Tatiashvili, N.Tserodze, I.Mikadze, R.Tsiskarishvili, T.Uchaneishvili.</i> Modern Technologies of Liquid Bioethanol Production from Lignocellulose Containing Raw Materials*	190
<i>J.Gvelesiani, T.Lezhava, M.Mamporia, J.Meskhi, Z.Khuztishvili, Sh.Kikabidze.</i> New Pyrometallurgical Process*	197
<i>V. Shvelidze, R.Gakhokidze, L.Tabatadze, M.Tatarishvili.</i> Solar Thermal Collector*	199
<i>M.Mikaberidze, D.Ramazashvili, L.Akhvlediani, E.Gozalishvili, G.Gordeziani, L.Tavadze.</i> Corrosion Resistant Ti-Ni-Si System Alloys with Increased Strength and Hardness for Medical Tools	200
<i>T.Gagnidze, J.Gvelesiani, R.Chagelishvili, V.Gaprindashvili, T.Lezhava, M.Mamporia, M.Avaliani, L.Ckalobadze, T.Mechurchlishvili.</i> Research of the Possibility of Gold Extraction from the Tails of Flotation Enrichment of Barite-Polymetallic Ore of Madneuli Deposit*	211
<i>E.Gavashelidze, N.Maisyradze, G.Papava, N.Khotenashvili, N.Dokhturishvili, N.Gelashvili, Z.Molodinashvili.</i> Modification of Residues of Wine Production for Preparation of Hybrid Porous Insulation Materials*	214

**CONGRATULATION****INFORMATION for AUTHORS**

\* Summary

## СОДЕРЖАНИЕ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Р.В.Чедия, О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джаниашивили, М.Г.Берошвили, Т.В.Коркия, К.Г.Сараджишвили, А.М.Шелоумов, Ф.М.Долгушин, М.Г.Езерницкая.* Синтез и рентгеноструктурный анализ ферроценилбутадиинильного комплекса  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  \* 19
- Т.К.Чкония, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашивили, Г.Д.Кантидзе, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе, Т.Т.Лежава, Н.В.Барнова.* Получение реактивного карбоната марганца из отвальных шламов Чиатурского месторождения\* 22
- Л.Эбаноидзе, Н.Бокучава, А.Саруханишвили.* К вопросу о сущности неорганической составляющей лечебной грязи Пховели\* 25
- Б.Х.Пурцеладзе, Т.К.Чкония, Э.Н.Шошиашивили, Г.Д.Кантидзе, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе, М.А.Авалиани, Т.Т.Лежава, Н.В.Барнова.* Изучение кинетики процесса озонирования полиметаллических сульфидных руд 26

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе, М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия.* Разработка новых дозиметрических систем для определения озона\* 34

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Т.Лежава, Н.Ананиашивили, М.Гаччиладзе, Дж.Метревели, Е.Цхакая, Р.Хоситашвили.* Влияние арсенат- и хлорионов на катодную поляризацию в процессе электроосаждения меди\* 37

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- З.В.Пачулия, Н.А.Пирицхелиани.* Квантово-химическое моделирование реакции гидридного присоединения  $\alpha, \omega$ -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триэтоксалилоксилану\* 40
- Н.Т.Чаганова, М.С.Бузариашвили, М.Л.Вачеишвили.* Флавоноиды в фруктах и овощах\* 44
- И.Дженикашвили, К.Сараджишвили, М.Бурджанадзе, Т. Коркия, Р.Девдариани, В.Цицишвили.* Синтез бензопиранодикумаринов\* 47
- Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, Э.Н.Топурия, И.Дж.Мчедлишвили.* Исследование ароматических структур смолисто - асфальтеновых соединений нефти 48

**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе, Н.Таварткиладзе.* Природные небелковые аминокислоты\* 56

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Р.А.Ахвледиани, Ш.М.Махатадзе.* Фазовый состав и структурные особенности допированных кобальтом и никелем литий-марганцевых шпинелей ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$  и  $x=0.1$ ), полученных золь-гель методом в качестве катодных материалов Li-ионных аккумуляторов\* 61
- Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе.* Исследование фазового состава и структурных характеристик катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе модифицированных никелем литий-марганцевых шпинелей типа  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  \* 66
- А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Р.Г.Гуляев, М.А.Дзагания, В.П.Зломанов.* Исследование дисперсности эпитаксиальных слоев селенида свинца 67
- А.А.Надирадзе, Р.С.Размадзе, К.З.Уклеба, Ю.И.Пулариани.* Термодинамический анализ процессов восстановления кремнезема и силиката кальция алюминием 71
- Дж.А.Кереселидзе, М.Т.Квараия\*, З.В.Пачулия.* Циклически-димерные механизмы таутомерных превращений пуриновых нуклеотидных оснований 78

\* Резюме

*В.Г.Цицишвили.* Модель статистической системы с нано-частицами 82

### **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Г.Г.Чачава, М.Г.Русия, Г.Н.Чачава, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование галогенидов ниобия (V)\* 88

*Р.И.Кублашвили, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование ангидридов карбоновых кислот в рамках метода псевдо-ПНС-матриц\* 90

*Н.О.Купатадзе, Н.Р.Цецадзе, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование дигалогенидов тетрааминоплатины (II)\* 92

*К.Г. Купатадзе, Т.Э.Лобжанидзе, М.И.Гвердцители.* Квантово-химическое и математическо-химическое исследование окислительно-восстановительной межмолекулярной перегруппировки в углеводах\* 95

*Т.Э.Лобжанидзе, К.Г. Купатадзе, М.И.Гвердцители.* Математическо-химическое исследование некоторых кетонов в рамках метода квази-АНВ-матриц\* 97

*М.Г.Карчхадзе, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование аллигалогенидов 98

### **ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*В.А.Шерозиа, П.Ш.Папава, Ц.И. Квирикашвили, Н.А. Маисурадзе, М.Б.Гургенишвили, Н.С.Дохтуришвили, И.А.Читрекашвили, Ш.Р.Папава.* Модифицированные диатомитом и карбидом бора композиты\* 103

### **ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Т.Г.Цинцадзе, Н.Л.Табуашвили, М.Г.Цинцадзе, Д.М.Лочошвили, Н.О.Киласония, Н.Г.Гегешидзе.* Исследование электронной структуры и комплексообразующей способности изоникотиноилгидразона парадиметиламинобензальдегида квантово-химическим методом AM1\* 108

*Э.Гелагуташвили.* Использование равновесного диализа для комплексов Ag(I)-С-фикоцианин при различных ионных силах\* 111

*Э.Гелагуташвили.* Сравнительный анализ титрации тяжелыми металлами С-фикоцианина\* 114

*А.П.Лежава, Э.А.Квезерели.* Галогенидо-тиоцианатные координационные соединения германия (IV) с гидразидами пиридинкарбоновых кислот 115

*А.П.Лежава, Э.А.Квезерели.* Смешанные дигалогенидо-дитиоцианатные координационные соединения германия (IV) с  $\alpha$ -дипиридиллом и о-фенантролином 119

*А.П.Лежава, Э.А.Квезерели.* Координационные соединения германия (IV) с ларусаном 122

### **НЕФТЕХИМИЯ**

*Г.Ш.Хитири.* Использование деэмульгаторов для разрушения стойких эмульсий нефтей и нефтепродуктов\* 127

### **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

*В.С.Церетели, З.А.Кураташвили, Г.Г.Чимакадзе, Т.М.Катамадзе.* Усовершенствование механизма действия хлорсодержащего дезинфектанта\* 130

*Т.И.Цивцивадзе, Р.А.Схиладзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Г.А.Сулаквелидзе.* Некоторые аспекты получения биологически активных веществ из экзотического растительного сырья – дрока испанского\* 141

*Р.Багратиони, Л.Кунтелия, С.Папунидзе, И.Чхартишвили, М.Кобахидзе.* Исследование дубильных веществ дикорастущих цветков каштана (*Castanea sativa* Mill.)\* 143

*Г.Папунидзе, Л.Кунтелия, Р.Багратиони, С.Папунидзе, И.Чхартишвили.* Ароматические соединения спирта для бренди из каштановых цветков (*Castanea sativa* Mill.)\* 146

\* Резюме

**ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

- Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе.* Содержание тяжелых металлов в листьях липы, платана восточного, акации и тополя в г.Тбилиси\* 150
- Т.Шарашидзе, Л.Гвердцители, Ш.Андгуладзе.* Результаты химических анализов вод бассейна реки Арагви\* 155
- Т.Шарашидзе, Л.Гвердцители, Ш.Андгуладзе.* Результаты химического анализа главных ионов речных вод Арагви\* 158
- Т.Шарашидзе, Л.Гвердцители, Ш.Андгуладзе.* Результаты микробиологического анализа вод бассейна реки Арагви\* 161

**ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

- М.А.Степанишвили, К.М.Кочиашвили, Т.А.Дгебуадзе, М.Р.Джапаридзе.* О различных методах очистки загрязненных почв\* 164
- И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Р.З.Уридия, М.А.Степанишвили, Д.Ф.Чанкселиани, А.В.Доллидзе.* Загрязнение черноморского побережья Грузии и возможные пути превенции\* 167
- Н.Т.Хецуриани, Г.Ш.Папава, З.Ф.Молодинашвили, Н.С.Гелашвили, В.А.Шерозия.* Сорбенты для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и грунта 168

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

- Д.Р.Рамазашвили, М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахвледiani, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тавадзе.* Коррозия и защита металлов в атмосфере Тбилисского метрополитена\* 175
- Б.Г.Амаглобели, Д.Л.Габуния, В.Ш.Метревели.* О некоторых структурных особенностях булата\* 178
- Н.Н.Луарсабашвили, Д.Р.Рамазашвили, Э.И.Гозалишвили, М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахвледiani, Г.В.Микаберидзе.* Результаты промышленных испытаний высокопрочных насосно-компрессорных труб в нефтедобывающих скважинах\* 183
- З.Ф.Молодинашвили, Н.С.Гелашвили, Г.Ш.Папава, Н.С.Дохтуришвили, Н.А.Маисурадзе, Н.Т.Хецуриани, Е.Ш.Гавашелидзе.* Использование природных сорбентов для получения пористых материалов\* 185
- Л.Т.Татиашвили, Н.П.Церодзе, И.И.Микадзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Г.Учанеишвили.* Современные технологии производства жидкого биотоплива из лигноцеллюлозо-содержащего сырья\* 190
- Дж.Гвелесиани, Т.Лежава, М.Мампория, Дж.Месхи, З.Хуцишвили, Ш.Кикабидзе.* Новый пирометаллургический процесс\* 197
- В.В.Швелидзе, Р.А.Гахокидзе, Л.В.Табатадзе, М.З.Татаршвили.* Солнечный коллектор нового поколения\* 199
- М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледiani, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тавадзе, Г.А.Гордзениани.* Разработка коррозионностойких сплавов системы Ti-Ni-Si с повышенной прочностью и твердостью для медицинских инструментов\* 204
- Ц.М.Гагнидзе, Дж.Ф.Гвелесиани, Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Т.И.Лежава, М.Г.Мампориа, М.А.Авалиани, Л.А.Цкалобадзе, Т.И.Мечурчлишвили.* Исследование возможности извлечения золота из флотационных хвостов обогащения барит-полиметаллической руды Маднеульского месторождения 205
- Э.Ш.Гавашелидзе, Н.А.Маисурадзе, Г.Ш.Папава, Н.З.Хотенашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, З.Ф.Молодинашвили.* Модифицирование остатков винного производства для получения гибридных пористых изоляционных материалов 214

**ПОЗДРАВЛЕНИЕ  
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ**

\* Резюме

## არარობანული ქიმიის

ფეროცენილბუტადინილის კომპლექსის  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$   
სინთეზი და მისი რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

როინ ჭელია, ოლიგო ლეკაშვილი, ციალა კაკულია, ლილი ჯანიაშვილი, მარინე ბეროშვილი, თამარ ქორქია, ქეთევან სარაჯიშვილი, ალექსეი შელოუმოვი\*, ფიოდორ დოლგუმინი\*, მარიამ ეზერნიცკაია\*

მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*ან. ნესძეიანოვის სახელობის ელემენტორგანულ ნაერთთა ინსტიტუტი, რმა, ქმოსკოვი

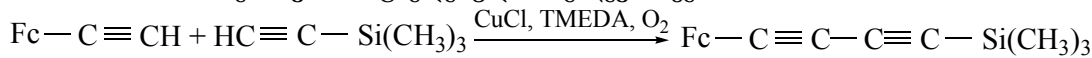
მუხტების გადატანის პროცესების შესწავლა წარმოადგენს ქიმიისა და ბიოლოგიის ერთერთ მნიშვნელოვან საკითხს. შიდამოლეკულური ელექტრონული კომუნიკაციების დადგენა აქტუალურია ასევე ნანოზომის ელექტრონული და ოპტიკური მოწყობილობების შესაქმნელად [1]. ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ორგანული და არაორგანული შეუღლებული ფრაგმენტების შემცველი ნაერთების სინთეზს. ამ თვალსაზრისით ფრიად საინტერესოა რამოდენიმე მეტალის ატომის შემცველი ნაერთების (კომპლექსები, კლასტერები და სხვ.) მიღება, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ როგორც მეტალ-მეტალ, ასევე მეტალ-ნახშირბადის (ან სხვა ელემენტის) ბმებს. შიდამოლეკულური ელექტრონული კომუნიკაცია ხორციელდება ასევე  $\sigma$ -პოლიინილ ფრაგმენტების მეშვეობით, რომლებიც ასრულებენ გამტარის როლს მოლეკულაში. ამჟამად ინტენსიურად იკვლევენ M-C<sub>n</sub>-M ჯაჭვების შემცველ ნაერთებს, სადაც C<sub>n</sub> წარმოადგენს პოლიინილ ჯგუფს. შერეული ვალენტობის [Mixed-Valence (MV)] ნაერთები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მარტივი სისტემები ელექტროგამტარი მოდელების ტესტირებისათვის. ამ სისტემებში არსებით კომპონენტებს წარმოადგენენ ელექტრონების დონორი (D) და აქცეპტორი (A), რომლებიც დაკავშირებულია ხიდური (სპეისერული) ბმებით. საინტერესო შედეგებია მიღებული იმ სისტემებისათვის, რომლებიც მეტალ-მეტალ ხიდებს შეიცავენ. ფეროცენი (Fc) ხასიათდება მაღალი შექცევადი რედოქს-თვისებებით და მდგრადი (+1/0) წყვილის გამო ის ხშირად გამოიყენება მუხტის გადატანის შესასწავლად [2-4].

უკანასკნელ წლებში დიდი ძალისხმევით მიმართული ელექტრონული კომუნიკაციის შესასწავლად მეტალ-შემცველი ფრაგმენტებისა და კლასტერების მეშვეობით. ამ მიზნით, რედოქს-ცენტრებად ფეროცენილ დამხმარე ჯგუფებს იყენებენ და ჩვეულებრივ, საწყისი ნაერთის როლს ასრულებს ეთინილფეროცენი. ეთინილფეროცენის რეაქციები ოსმიუმისა და რუთენიუმის კლასტერულ კარბონილებთან პირველად აღწერილია ა. ქორიძის მიერ 1987 და 1992 წლებში [5,6]. ამჟამად ცნობილია ორბირთვული და კლასტერული კომპლექსების დიდი რიცხვი ფეროცენილეთინილური ლიგანდით. თუმცა, ექვივალენტური ფეროცენილური ჯგუფების შემცველი მეტალური კლასტერების მაგალითები იშვიათია და მხოლოდ რამდენიმე მათგანია სტრუქტურულად დახასიათებული. კლასტერული ფრაგმენტების შემცველ მოლეკულურ ჩონჩხში ელექტრონის გადატანის დამადასტურებელი მაგალითები მცირეა და ორი ექვივალენტური ფეროცენილ ჯგუფების შემცველ ცნობილ კლასტერებში მეტალ-მეტალ სპეისერები არ ახდენენ ფეროცენის ერთეულებს შორის ეფექტურ ელექტრონულ კომუნიკაციას [7]. გარდამავალ მეტალთა კლასტერული კარბონილების ალკინური და ალკინილური (აცეტილენილური) ნაწარმები მეტალორგანულ ნაერთთა მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს [8,9]. მათ მიმართ ინტერესი გამოწვეულია ნახშირწყალბადოვანი ლიგანდების მრავალმხრივი კოორდინაციის შესაძლებლობებით მეტალურ ჩონჩხთან და ლიგანდების უჩვეულო გარდაქმნებით. ეს გარდაქმნები მოიცავს უჯერი ნახშირწყალბადების ოლიგომერიზაციას, რომელსაც ზოგჯერ თან ახლავს CO ჯგუფთან შეუღლება და რაც განსაკუთრებით აღსანიშნავია, C-C და C-H ბმების წარმოქმნა და გაწყვეტა. ამ მხრივ ყველაზე მდიდარია რუთენიუმისა და ოსმიუმის ალკინურ და ალკინილურ ნაწარმების კლასტერების ქიმია [10]. ამავე დროს, რუთენიუმის კლასტერების შესაბამისი ნაერთები ნაკლებადაა შესწავლილი.

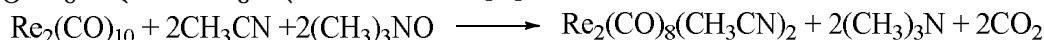
წინამდებარე ნაშრომში განხილულია ფეროცენილბუტადინილ კომპლექსის  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  (1) სინთეზი და შესწავლილია მისი სტრუქტურული აღნაგობა. ოქრო-რუთენიუმის ჰეტერომეტალური კლასტერების მისაღებად საწყისი ნივთიერებების – ეთინილფეროცენისა და ბუტადინილფეროცენის ნაწარმების სინთეზი განხორციელდა შემდეგი სქემის მიხედვით:

ფეროცენი (FcH) → მონოაცეტილფეროცენი → β-ქლორ-β-ფეროცენილაკროლეინი ეთინილფეროცენი 1-ტრიმეთილსილილ-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინი 1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინი.

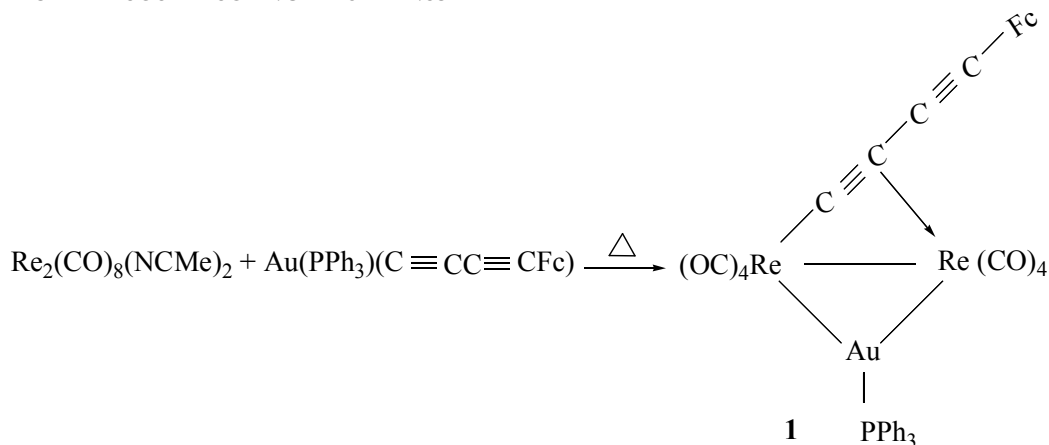
FcC<sub>4</sub>AuPPh<sub>3</sub>-ის სინთეზი განხორციელებულია შემდეგი სქემით:



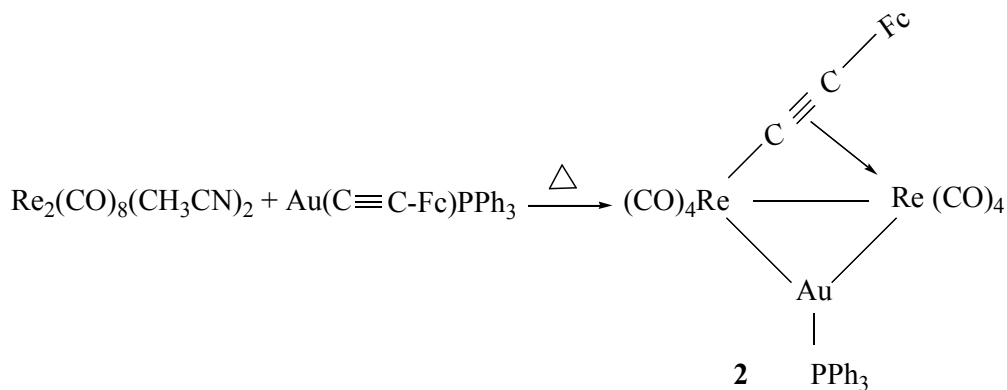
ღირენიუმის კარბონილის ბის-აცეტონიტრილიანი კომპლექსი მიღებულია აცეტონიტრილში 25-35°C-ზე ტრიმეთილამინის ოქსიდის თანაობისას [11]:



ოქროს ფეროცენილბუტადიინილ ნაწარმის Au(PPh<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>Fc) ურთიერთქმედებით Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(NCMe)<sub>2</sub>-თან არომატული ნახშირწყალბადების არეში (ტოლუოლი, ეთილბენზოლი, ქსილოლი) 80-110°C წარმოიქმება ხიდური ფეროცენილბუტადიინილის ლიგანდის შემცველი სამწევრა ღირენიუმ-ოქროს ჰეტერომეტალური კომპლექსი 1.



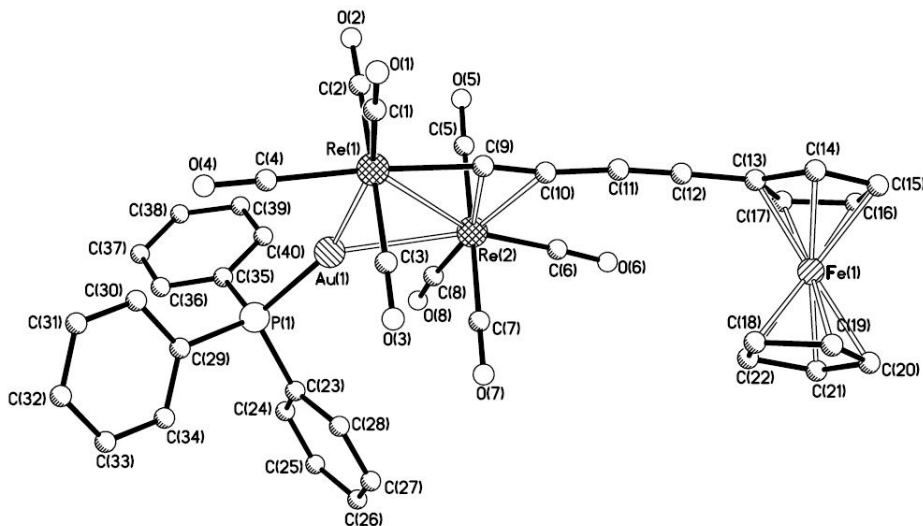
კომპლექსის 1 სპექტრალური მახასიათებლები ფეროცენილეთინილური კომპლექსის {Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ-C<sub>2</sub>Fc)(CO)<sub>8</sub>} (2) მსგავსია და მიუთითებს მათი აღნაგობის ერთგვარობაზე (2 კომპლექსის სპექტრალური მონაცემები მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში).



პირველად კომპლექსი 2 მიღებული და დახასიათებული იყო ა. ქორიძისა და თანამშრომლების მიერ [12,13]. კომპლექსის 1 ბმრ <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} სპექტრში აღინიშნება ერთადერთი სიგნალი δ 81.7 მ.ნ. ბმრ <sup>1</sup>H სპექტრში ფეროცენილის ჯგუფის რეზონანსული სიგნალებია δ 4.26 (t, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, 2H), 4.27(s, 5H) და 4.56 (t, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, 2H), ხოლო ტრიფენილფოსფინის სამი ფენილის ჯგუფის პროტონების მულტიპლეტი აღინიშნება 7,45-7.57მ.ნ. ველის არეში. დადგენილია, 1 კომპლექსთან ერთად დაბალი გამოსავლით წარმოიქმნება მუქი-წითელი კლასტერი Re<sub>4</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)(μ<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>)(μ<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>Fc)(NCMe)(CO)<sub>13</sub> (3), რომელიც წარმოადგენს 1-ის და Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(NCMe)<sub>2</sub> რეაქციის მთავარ პროდუქტს. კომპლექსების 1 და 2 სინთეზის პირობები ერთნაირია, მაგრამ მათი გამოსავლიანობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება (შესაბამისად 30% და 77%). კომპლექსის 1 აღნაგობა დამტკიცებულია მონოკრისტალის რენტგენოსტრუ-



ქტურული გამოკლევით. დადგენილია, რომ ფეროცენილბუტადინილის ლიგანდი Re(1) ატომთან წარმოქმნის  $\sigma$ -ბმას, ხოლო Re(2)-თან  $\pi$ -ბმას, რომელთა სიგრძეებია შესაბამისად 2.027 და 2.319 Å. მანძილი C(9)-C(10) 1.241 Å ტოლია და საგრძნობლად აღემატება შესაბამისი ბმის სიგრძეს (1.200 Å)  $\sigma$ -აცეტილენიდურ კომპლექსში  $Re_2(\mu-H)(\sigma-C\equiv CPh)(CO)_7(\mu-Me_2PCH_2PMe_2)$ , რაც გამოწვეულია რენიუმის ატომთან აცეტილენური  $\pi$ -ბმის კოორდინაციით [12,14].



ნახ. 1.  $Re_2Au(PPh_3)(\mu-C_4Fc)(CO)_8$  კომპლექსის მოლეკულური სტრუქტურა

ცხრილი 1.  $Re_2Au(PPh_3)C_4Fc$  კომპლექსის ზოგიერთი კრისტალოგრაფიული პარამეტრი.

პარამეტრი	მახასიათებელი	
მოლეკულური ფორმულა	$C_{40}H_{24}O_8PAuFeRe_2$	
მოლური მასა	1288.78	
სინგონია	მონოკლინური	
სივრცითი ჯგუფი	$P2_1/c$	
ელემენტური უჯრედის პარამეტრი	a/Å	12.6585(6)
	b/Å	17.3929(7)
	c/Å	17.1033(8)
	$\alpha$ /გრად	90
	$\beta$ /გრად	97.744(1)
	$\gamma$ /გრად	90
ელემენტური უჯრედის მოცულობა, $V/\text{Å}^3$	3731.3(3)	
Z	4	
რენტგენული სიმკვრივე, $d_{\text{გამოტ./გ.სმ}^{-3}}$	2.294	
ბრეგის კუთხის მაქსიმალური მნიშვნელობა, $2\Theta_{\text{მაქს}}/\text{გრად.}$	58	
დიფრაქტომეტრი	SMART APEX II	
გამოსხივება	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)	
შთანქმის კოეფიციენტი, $\mu/\text{სმ}^{-1}$	108.63	
დამოუკიდებელი არეკვლის რაოდენობა, ( $R_{\text{int}}$ )	9885(0.0780)	
$R_1$ ( არეკვლის მნიშვნელობა, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0331(7626)	
$wR_2(F^2$ ყველა არეკვლა)	0.0668	

ცხრილი 2.  $\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  კომპლექსის ატომთა შორის მანძილები ( $d/\text{\AA}$ ) და კუთხეები (დ/გრად)

$d/\text{\AA}$					
Au(1)-P(1)	2.3179(15)	Re(2)-C(7)	2.000(6)	C(30)-C(31)	1.381(8)
Au(1)-Re(1)	2.7369(3)	Re(2)-C(9)	2.327(6)	C(31)-C(32)	1.386(8)
Au(1)-Re(2)	2.8268(3)	Re(2)-C(10)	2.388(6)	C(32)-C(33)	1.362(9)
Re(1)-C(1)	1.940(6)	Fe(1)-C(14)	2.020(6)	C(33)-C(34)	1.383(8)
Re(1)-C(4)	1.980(6)	Fe(1)-C(19)	2.027(7)	C(35)-C(36)	1.385(8)
Re(1)-C(3)	1.985(6)	Fe(1)-C(13)	2.027(6)	C(35)-C(40)	1.390(8)
Re(1)-C(2)	1.990(6)	Fe(1)-C(15)	2.031(6)	C(36)-C(37)	1.408(8)
Re(1)-C(9)	2.076(6)	Fe(1)-C(17)	2.036(6)	C(37)-C(38)	1.385(9)
Re(1)-Re(2)	3.1848(3)	Fe(1)-C(21)	2.036(7)	C(38)-C(39)	1.385(9)
Re(2)-C(6)	1.912(6)	Fe(1)-C(20)	2.037(7)	C(39)-C(40)	1.397(8)
Re(2)-C(8)	1.936(6)	Fe(1)-C(22)	2.038(6)	O(2)-C(2)	1.136(7)
Re(2)-C(5)	1.987(6)	Fe(1)-C(18)	2.042(6)	O(3)-C(3)	1.149(7)
Re(2)-C(7)	2.000(6)	Fe(1)-C(16)	2.049(6)	O(4)-C(4)	1.143(7)
Re(2)-C(9)	2.327(6)	P(1)-C(35)	1.808(6)	O(5)-C(5)	1.138(7)
Re(2)-C(10)	2.388(6)	P(1)-C(29)	1.819(6)	O(6)-C(6)	1.162(7)
Fe(1)-C(14)	2.020(6)	P(1)-C(23)	1.820(5)	O(7)-C(7)	1.132(7)
Fe(1)-C(19)	2.027(7)	Fe(1)-C(16)	2.049(6)	O(8)-C(8)	1.154(7)
Fe(1)-C(13)	2.027(6)	P(1)-C(35)	1.808(6)	C(9)-C(10)	1.241(8)
Fe(1)-C(15)	2.031(6)	P(1)-C(29)	1.819(6)	C(10)-C(11)	1.379(8)
Fe(1)-C(17)	2.036(6)	P(1)-C(23)	1.820(5)	C(11)-C(12)	1.201(8)
Fe(1)-C(21)	2.036(7)	O(1)-C(1)	1.146(7)	C(12)-C(13)	1.427(8)
Fe(1)-C(20)	2.037(7)	O(2)-C(2)	1.136(7)	C(13)-C(14)	1.422(8)
Fe(1)-C(22)	2.038(6)	O(3)-C(3)	1.149(7)	C(13)-C(17)	1.438(8)
Fe(1)-C(18)	2.042(6)	O(4)-C(4)	1.143(7)	C(14)-C(15)	1.401(9)
Fe(1)-C(16)	2.049(6)	O(5)-C(5)	1.138(7)	C(15)-C(16)	1.415(9)
P(1)-C(35)	1.808(6)	O(6)-C(6)	1.162(7)	C(16)-C(17)	1.415(9)
P(1)-C(29)	1.819(6)	O(7)-C(7)	1.132(7)	C(18)-C(22)	1.414(10)
P(1)-C(23)	1.820(5)	O(8)-C(8)	1.154(7)	C(18)-C(19)	1.419(10)
O(1)-C(1)	1.146(7)	C(9)-C(10)	1.241(8)	C(19)-C(20)	1.398(10)
O(2)-C(2)	1.136(7)	C(10)-C(11)	1.379(8)	C(20)-C(21)	1.423(10)
O(3)-C(3)	1.149(7)	C(11)-C(12)	1.201(8)	C(21)-C(22)	1.420(9)
O(4)-C(4)	1.143(7)	C(12)-C(13)	1.427(8)	C(23)-C(24)	1.382(8)
O(5)-C(5)	1.138(7)	C(13)-C(14)	1.422(8)	C(24)-C(25)	1.379(8)
O(6)-C(6)	1.162(7)	C(13)-C(17)	1.438(8)	C(25)-C(26)	1.386(9)
O(7)-C(7)	1.132(7)	C(14)-C(15)	1.401(9)	C(26)-C(27)	1.383(9)
O(8)-C(8)	1.154(7)	C(15)-C(16)	1.415(9)	C(27)-C(28)	1.379(8)
C(9)-C(10)	1.241(8)	C(16)-C(17)	1.415(9)	C(29)-C(34)	1.390(8)
C(10)-C(11)	1.379(8)	C(18)-C(22)	1.414(10)	C(29)-C(30)	1.394(8)
Au(1)-P(1)	2.3179(15)	C(18)-C(19)	1.419(10)	C(30)-C(31)	1.381(8)
Au(1)-Re(1)	2.7369(3)	C(19)-C(20)	1.398(10)	C(31)-C(32)	1.386(8)
Au(1)-Re(2)	2.8268(3)	C(20)-C(21)	1.423(10)	C(32)-C(33)	1.362(9)
Re(1)-C(1)	1.940(6)	C(21)-C(22)	1.420(9)	C(33)-C(34)	1.383(8)
Re(1)-C(4)	1.980(6)	C(23)-C(24)	1.382(8)	C(35)-C(36)	1.385(8)
Re(1)-C(3)	1.985(6)	C(23)-C(28)	1.403(8)	C(35)-C(40)	1.390(8)
Re(1)-C(2)	1.990(6)	C(24)-C(25)	1.379(8)	C(36)-C(37)	1.408(8)
Re(1)-C(9)	2.076(6)	C(25)-C(26)	1.386(9)	C(37)-C(38)	1.385(9)
Re(1)-Re(2)	3.1848(3)	C(26)-C(27)	1.383(9)	C(38)-C(39)	1.385(9)
Re(2)-C(6)	1.912(6)	C(27)-C(28)	1.379(8)	C(39)-C(40)	1.397(8)
Re(2)-C(8)	1.936(6)	C(29)-C(34)	1.390(8)		
Re(2)-C(5)	1.987(6)	C(29)-C(30)	1.394(8)		

ა/გრად					
P(1)-Au(1)-Re(1)	154.37(4)	C(14)-C(13)-Fe(1)	69.2(3)	O(4)-C(4)-Re(1)	176.1(5)
P(1)-Au(1)-Re(2)	134.91(4)	C(14)-Fe(1)-C(20)	133.6(3)	O(5)-C(5)-Re(2)	177.5(5)
Re(1)-Au(1)-Re(2)	69.818(9)	C(19)-Fe(1)-C(20)	40.2(3)	O(6)-C(6)-Re(2)	177.5(5)
C(1)-Re(1)-C(4)	89.7(2)	C(19)-Fe(1)-C(17)	174.3(3)	O(7)-C(7)-Re(2)	178.4(6)
C(1)-Re(1)-C(3)	91.3(2)	C(13)-Fe(1)-C(17)	41.5(2)	O(8)-C(8)-Re(2)	173.1(5)
C(4)-Re(1)-C(3)	89.0(2)	C(15)-Fe(1)-C(17)	68.8(3)	C(10)-C(9)-Re(1)	169.7(5)
C(1)-Re(1)-C(2)	92.9(2)	C(14)-Fe(1)-C(21)	174.3(3)	C(10)-C(9)-Re(2)	77.5(4)
C(4)-Re(1)-C(2)	90.6(2)	C(19)-Fe(1)-C(21)	67.9(3)	Re(1)-C(9)-Re(2)	92.5(2)
C(3)-Re(1)-C(2)	175.8(2)	C(13)-Fe(1)-C(21)	144.5(3)	C(9)-C(10)-C(11)	162.0(6)
C(1)-Re(1)-C(9)	94.2(2)	C(15)-Fe(1)-C(21)	135.7(3)	C(9)-C(10)-Re(2)	72.0(4)
C(4)-Re(1)-C(9)	175.4(2)	C(17)-Fe(1)-C(21)	114.3(3)	C(11)-C(10)-Re(2)	125.8(4)
C(3)-Re(1)-C(9)	88.5(2)	C(13)-Fe(1)-C(20)	173.3(3)	C(12)-C(11)-C(10)	173.5(7)
C(2)-Re(1)-C(9)	91.5(2)	C(15)-Fe(1)-C(20)	109.9(3)	C(11)-C(12)-C(13)	178.2(7)
C(1)-Re(1)-Au(1)	162.12(17)	C(17)-Fe(1)-C(20)	144.7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	126.9(6)
C(4)-Re(1)-Au(1)	72.68(16)	C(21)-Fe(1)-C(20)	40.9(3)	C(14)-C(13)-C(17)	107.9(5)
C(3)-Re(1)-Au(1)	85.51(16)	C(14)-Fe(1)-C(22)	143.3(3)	C(12)-C(13)-C(17)	125.1(6)
C(2)-Re(1)-Au(1)	90.36(17)	C(19)-Fe(1)-C(22)	68.3(3)	C(12)-C(13)-Fe(1)	123.7(4)
C(9)-Re(1)-Au(1)	103.24(16)	C(13)-Fe(1)-C(22)	113.1(3)	C(17)-C(13)-Fe(1)	69.6(3)
C(1)-Re(1)-Re(2)	141.12(18)	C(15)-Fe(1)-C(22)	175.7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	108.0(6)
C(4)-Re(1)-Re(2)	129.10(16)	C(17)-Fe(1)-C(22)	109.6(3)	C(14)-C(13)-Fe(1)	69.2(3)
C(3)-Re(1)-Re(2)	87.63(16)	C(21)-Fe(1)-C(22)	40.8(3)	C(12)-C(13)-Fe(1)	123.7(4)
C(2)-Re(1)-Re(2)	89.35(17)	C(20)-Fe(1)-C(22)	68.9(3)	C(17)-C(13)-Fe(1)	69.6(3)
C(9)-Re(1)-Re(2)	46.89(16)	C(14)-Fe(1)-C(18)	112.5(3)	C(15)-C(14)-Fe(1)	70.2(4)
Au(1)-Re(1)-Re(2)	56.418(7)	C(19)-Fe(1)-C(18)	40.8(3)	C(13)-C(14)-Fe(1)	69.7(3)
C(6)-Re(2)-C(8)	87.5(2)	C(13)-Fe(1)-C(18)	108.4(3)	C(14)-C(15)-C(16)	108.6(6)
C(6)-Re(2)-C(5)	92.1(2)	C(15)-Fe(1)-C(18)	143.3(3)	C(14)-C(15)-Fe(1)	69.3(3)
C(8)-Re(2)-C(5)	89.8(2)	C(17)-Fe(1)-C(18)	134.2(3)	C(16)-C(15)-Fe(1)	70.4(4)
C(6)-Re(2)-C(7)	89.6(2)	C(21)-Fe(1)-C(18)	68.3(3)	C(17)-C(16)-C(15)	108.6(6)
C(8)-Re(2)-C(7)	91.8(2)	C(20)-Fe(1)-C(18)	68.6(3)	C(17)-C(16)-Fe(1)	69.2(3)
C(5)-Re(2)-C(7)	177.7(2)	C(22)-Fe(1)-C(18)	40.6(3)	C(15)-C(16)-Fe(1)	69.0(3)
C(6)-Re(2)-C(9)	111.4(2)	C(14)-Fe(1)-C(16)	68.4(3)	C(16)-C(17)-C(13)	106.9(6)
C(8)-Re(2)-C(9)	160.9(2)	C(19)-Fe(1)-C(16)	144.5(3)	C(16)-C(17)-Fe(1)	70.2(4)
C(5)-Re(2)-C(9)	87.1(2)	C(13)-Fe(1)-C(16)	68.4(2)	C(13)-C(17)-Fe(1)	68.9(3)
C(7)-Re(2)-C(9)	90.9(2)	C(15)-Fe(1)-C(16)	40.6(3)	C(22)-C(18)-C(19)	107.3(6)
C(6)-Re(2)-C(10)	80.9(2)	C(17)-Fe(1)-C(16)	40.5(2)	C(22)-C(18)-Fe(1)	69.6(3)
C(8)-Re(2)-C(10)	168.0(2)	C(21)-Fe(1)-C(16)	111.3(3)	C(19)-C(18)-Fe(1)	69.0(4)
C(5)-Re(2)-C(10)	87.5(2)	C(20)-Fe(1)-C(16)	115.0(3)	C(20)-C(19)-C(18)	109.4(7)
C(7)-Re(2)-C(10)	91.2(2)	C(22)-Fe(1)-C(16)	135.7(3)	C(34)-C(29)-P(1)	121.9(4)
C(9)-Re(2)-C(10)	30.49(19)	C(18)-Fe(1)-C(16)	174.5(3)	C(30)-C(29)-P(1)	118.8(4)
C(6)-Re(2)-Au(1)	153.57(19)	C(35)-P(1)-C(29)	106.1(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.0(5)
C(8)-Re(2)-Au(1)	67.17(16)	C(35)-P(1)-C(23)	105.8(3)	C(30)-C(31)-C(32)	120.2(6)
C(5)-Re(2)-Au(1)	95.16(16)	C(29)-P(1)-C(23)	105.1(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(6)
C(7)-Re(2)-Au(1)	83.95(18)	C(35)-P(1)-Au(1)	114.74(19)	C(32)-C(33)-C(34)	121.1(6)
C(9)-Re(2)-Au(1)	94.34(14)	C(29)-P(1)-Au(1)	113.7(2)	C(33)-C(34)-C(29)	119.7(6)
C(10)-Re(2)-Au(1)	124.69(14)	C(23)-P(1)-Au(1)	110.70(19)	C(36)-C(35)-C(40)	120.2(5)
C(6)-Re(2)-Re(1)	151.92(19)	O(1)-C(1)-Re(1)	178.8(6)	C(36)-C(35)-P(1)	121.3(4)
C(8)-Re(2)-Re(1)	120.53(16)	O(2)-C(2)-Re(1)	178.2(5)	C(40)-C(35)-P(1)	118.5(4)
C(5)-Re(2)-Re(1)	89.16(16)	O(3)-C(3)-Re(1)	179.2(5)	C(35)-C(36)-C(37)	119.5(6)
C(7)-Re(2)-Re(1)	88.64(16)	C(20)-C(19)-Fe(1)	70.3(4)	C(38)-C(37)-C(36)	120.4(6)
C(9)-Re(2)-Re(1)	40.63(14)	C(18)-C(19)-Fe(1)	70.2(4)	C(39)-C(38)-C(37)	119.6(6)
C(10)-Re(2)-Re(1)	71.11(14)	C(19)-C(20)-C(21)	107.2(7)	C(38)-C(39)-C(40)	120.5(6)
Au(1)-Re(2)-Re(1)	53.764(7)	C(19)-C(20)-Fe(1)	69.5(4)	C(35)-C(40)-C(39)	119.8(6)
C(14)-Fe(1)-C(19)	108.7(3)	C(21)-C(20)-Fe(1)	69.5(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.3(6)
C(14)-Fe(1)-C(13)	41.1(2)	C(22)-C(21)-C(20)	108.3(6)	C(27)-C(28)-C(23)	119.8(6)
C(19)-Fe(1)-C(13)	133.8(3)	C(22)-C(21)-Fe(1)	69.7(4)	C(34)-C(29)-C(30)	119.2(5)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.5(2)	C(20)-C(21)-Fe(1)	69.6(4)	C(24)-C(23)-P(1)	122.3(5)
C(19)-Fe(1)-C(15)	113.7(3)	C(18)-C(22)-C(21)	107.8(7)	C(28)-C(23)-P(1)	118.0(4)
C(13)-Fe(1)-C(15)	68.5(2)	C(18)-C(22)-Fe(1)	69.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(6)
C(14)-Fe(1)-C(17)	69.5(3)	C(21)-C(22)-Fe(1)	69.5(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(6)
		C(24)-C(23)-C(28)	119.7(5)	C(27)-C(26)-C(25)	119.7(6)

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ბმრ  $^1\text{H}$  და  $^{31}\text{P}$  სპექტრები რეგისტრირებულია სპექტრომეტრებზე Bruker AMX-400 (400.13 და 161.98 მკც შესაბამისად); იწ სპექტრები – Bruker-IFS-113 სპექტრომეტრზე. რენტგენოსრუქტურული კვლევები ჩატარებულია დიფრაქტომეტრით “SMART APEX II”, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) გამოსხივებით. კლასტერის კრისტალოგრაფიული კვლევების ჩატარებისას გამოყენებულ იქნა SAINT, SADABS და SHELXTL-97 პროგრამები. ყველა სინთეზი ჩატარდა არგონის ატმოსფეროში.

I. **მონოაცეტილფეროცენის სინთეზი** განხორციელდა ფეროცენის აცეტილირებით ძმარმჟავა ანჰიდრიდით 85% ფოსფორმჟავის თანაობისას  $100^\circ\text{C}$ -ზე (10 წთ). სარეაქციო ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფით ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ბროკმან-II, ელუენტი ბენზოლი-ეთერი 2:1) მიღებულია მონოაცეტილფეროცენი. მისი გადაკრისტალებით n-ჰექსანიდან მიიღება ნარინჯისფერი კრისტალები, ლღ.ტ.  $85-86^\circ\text{C}$  (78-80%).

II.  **$\beta$ -ქლორ- $\beta$ -ფეროცენილაკროლინი** სინთეზირებულია ვილსმაიერის კომპლექსის გამოყენებით. აბსოლუტური დიმეთილფორმამიდის ურთიერთქმედებით  $\text{POCl}_3$ -თან ( $+6 \div 10^\circ\text{C}$ , 30 წთ, Ar) მიღებული იქნა ვილსმაიერის კომპლექსი  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCHOPOCl}_2]\text{Cl}$ . ამ კომპლექსზე მონოაცეტილფეროცენის დამატებით ( $-5 \div +2^\circ\text{C}$ , 90 წთ, Ar) და ნარევის შემდგომი გაცხელებით ( $45 \div 50^\circ\text{C}$ , 3 სთ) მიღებულია მოწითალო-იასამნისფერი  $\beta$ -ქლორ- $\beta$ -ფეროცენილაკროლინი. ფისოვანი მინარევებისაგან მას ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულად ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ელუენტი ბენზოლი). ლღ.ტ.  $76-78^\circ\text{C}$ , (70-82%).

III. **ეთინილფეროცენის სინთეზი** განხორციელდა  $\beta$ -ქლორ- $\beta$ -ფეროცენილაკროლინის ურთიერთქმედებით 5N NaOH დიოქსანსნართან. რეაქცია გრძელდება 3÷4 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასრულება მოწმდება თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით (სილუფოლი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 10:1). სარეაქციო ნარევიდან ეთინილფეროცენის გამოყოფა ხდება სვეტური ქრომატოგრაფიის მეთოდით ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 10:1). მიიღება ნარინჯისფერი ეთინილფეროცენი, ლღ.ტ.  $54-56^\circ\text{C}$ , (65-83%).

**$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზი.** სამეცლა კოლბაში შეაქვთ 400 მლ აცეტონიტრილი და 30 წთ-ის განმავლობაში ატარებენ არგონს. შემდეგ შეაქვთ ახლად სუბლიმირებული 5გ დირენიუმდეკაკარბონილი და 1.2 გ ტრიმეთილამინოქსიდი. (ტრიმეთილამინოქსიდი მიღებულია  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ის გაუწყლოებით დიმეთილფორმამიდის მეშვეობით). სარეაქციო ხსნარში 20 წთ-ის შემდეგ უმატებენ დირენიუმდეკაკარბონილისა (5 გ) და ტრიმეთილამინოქსიდის (1.2 გ) ახალი ულუფებს. 40 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევი კვლავ შეაქვთ იგივე ნივთიერებების ნარევი. სარეაქციო ხსნარს ურევენ  $35^\circ\text{C}$ -ზე 40 წთ-ის განმავლობაში, შემდეგ კი აკონცენტრირებენ როტორული ამორთქლებელით. მიიღება “15 გ მყარი ნაშთი. მიღებული ნარევიდან მიზნობრივი ნივთიერებების გამოყოფა ხდება ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (80სმ X 2.5სმ), რომელიც შევსებულია სილიკაგელით ( $40\div 100 \text{ მკმ}$ ). ელუენტად გამოყენებულია ბენზოლი. ელუენტის ჰაერზე ან როტორულ ამორთქლებელზე დაკონცენტრირებით მიიღება 6.4 გ ყვითელი ფერის კრისტალური ნივთიერება, 2,6- $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , ლღ.ტ.  $155-159^\circ\text{C}$  და 2,6- და 2,3-იზომერების ნარევი (“3.0 გ). გამოსავალი 60-63%. იწ  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ,  $\nu(\text{CO})/\text{სმ}^{-1}$ : 2070, 2016, 2002, 1969, 1930, 1905.

#### 1-{(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო}-2-ფეროცენილეთინის სინთეზი, $\text{Fc-C}\equiv\text{C-AuPPh}_3$ .

ორველა ორმაგკედლიან ბრტყელშირ მინის რეაქტორში შეაქვთ 400 მგ (0.808 მმოლი)  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  და 40 მლ აბს. ეთანოლი (ან მეთანოლი). წარმოქმნილ სუსპენზიას უმატებენ ნატრიუმის ეთილატს, რომელიც მიღებულია 20 მგ მეტალური ნატრიუმის გახსნით 5 მლ ეთანოლში. 5 წუთის შემდეგ რეაქტორში შეაქვთ 169 მგ ახლად სუბლიმირებული ეთინილფეროცენი (0.808 მმოლი). სარეაქციო ნარევის აღულებენ 1 სთ-ს და შემდეგ გამხსნელს აცილებენ ვაკუუმით. ეთერით ნაშთის ექსტრაქციით აცილებენ ეთინილფეროცენს. სამიზნო ნაერთს გამოწვლილავენ ქლორმეთილენით (2X40 მლ) და ხსნარს ფილტრავენ; შემდეგ აკონცენტრირებენ 20 მლ-მდე და უმატებენ 100 მლ ჰენტანს. გამოლექილ ნარინჯისფერ ნალექს აშრობენ. მიიღება 385 მგ (72%) პროდუქტი. ბმრ  $^1\text{H}$  სპექტრი ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , მნ., J/Hz): 4.10 (t, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J=2,0$ ), 4.21 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.43 (t, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J=2,0$ ), 7.40-7.60(m, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). ბმრ  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  სპექტრი ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  მნ.): 43.18 (s).

#### 1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადინის სინთეზი, $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$ [15].

ეთინილფეროცენისა და ტრიმეთილსილილაცეტილენის კონდენსაციით ტეტრა-მეთილეთილენდიამინისა და  $\text{CuCl}$ -ის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანში მიიღება 1-ტრიმეთილსილილ-4-

ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინი.  $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$  სინთეზი განხორციელდა მეთანოლში: 75 მლ კალიუმის ტუტის (500 მგ KOH, 9 მმოლი) მეთანოლხსნარში შეაქვთ 360 მგ (1.175 მმოლი)  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$  და 525 მგ (1.06 მმოლი)  $\text{AuCl(PPh}_3)$  ნარევი. 1 სთ-ის შემდეგ ხსნარს აცივებენ  $-3 \div -5^\circ\text{C}$ -მდე. გამოყოფილ ნალექს რეცხავენ ცივი მეთანოლით (2X15 მლ) და აშრობენ ვაკუუმში. მიიღება 646 მგ (92%) მოწითალო-ნარინჯისფერი  $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$ . იწ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu(\text{CO})/\text{სმ}^{-1}$ : 2065, 2007, 1978, 1943;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})/\text{სმ}^{-1}$ : 2194, 2077. ბმრ <sup>1</sup>H სპექტრი (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , მ.ნ., J/Hz): 4.26 (t,  $J_{\text{H-H}}=1.7$  Hz; 2 H), 4.27 (s, 5 H), 4.56 (t,  $J_{\text{H-H}}=1.7$  Hz; 2 H), 7.52 (m, 15 H). <sup>31</sup>P ბმრ (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  81.70 (s).

**Re<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -C<sub>4</sub>Fc)(CO)<sub>8</sub> სინთეზი 1.** კომპლექსი 1 მიღებული იქნა  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$  და  $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$  ურთიერთქმედებით არომატული ნახშირწყალბადების არეში (ბენზოლი, ტოლუოლი, ეთილბენზოლი). 103 მგ (0.152 მმოლი)  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$  და 105 მგ (0.152 მმოლი)  $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$  ნარევს ხსნიან 40 მლ აბს. ტოლუოლში (არგონის ნაკადი). 5 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევის ფერი ნარინჯისფერიდან გადადის მუქ წითელში, ხოლო 15-20 წთ-ის შემდეგ მუქდება. რეაქცია მთავრდება 1 სთ-ში. სარეაქციო ნარევის გაცივება ხდება არგონის ნაკადში. გამხსნელის მოშორების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, რომელიც შევსებულია სილიკაგელით (სილიკაგელი L40/100,  $d=1,5$  სმ,  $h=50$  სმ, ელუენტი ეთერი:დიქლორმეთანი 2:1), მიიღება 70 მგ (30%) მუქი ნარინჯისფერი კრისტალური ნივთიერება. მინიმალური რაოდენობით ასევე გამოყოფილია მუქი-წითელი კლასტერი  $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ .

წარმოდგენილი სამუშაო შესრულებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის დაფინანსებით (სახელმწიფო სამეცნიერო გრანტი №407; სამეცნიერო ხელმძღვანელი პროფ. ა. ქორიძე).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. N. Robertson, C.A. McGowan. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics. Chem. Soc. Rev., 2003, 32, 96-103.
2. J.F. Berry, F.A. Cotton, C.A. Murillo. A trinuclear EMAC-type molecular wire with redox-active ferrocenylacetylide 'alligator clips' attached. Organometallics, 2004, 23, 2503-2506.
3. N.D. Jones, M. O. Wolf, D. M. Giaquinta. Synthesis of a ferrocenyl-capped ruthenium(II) bis-(acetylide) complex: a model for organometallic molecular wires. Organometallics, 1997, 16, 1352-1354.
4. S.C. Jones, S. Barlow, D. O'Hare. Electronic coupling in mixed-valence dinuclear ferrocenes and cobaltocenes with saturated bridging groups. Chem. Eur. J., 2005, 11, 4473-4481.
5. A.A. Koridze, O. A. Kizas, P.V. Petrovskii, N. E. Kolobova, G. M. Mikheeva. Protonation of vinylidene ligand of triosmium cluster with subsequent migration of a hydrogen atom to the metallic core. Dokl. AN SSSR, 1987, 293, 117-119.
6. A. A. Koridze, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov. Reaction of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  with ferrocenylacetylene. X-ray crystal structure of  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_2]$ . J.Organomet. Chem., 1992, 441, 277-284.
7. A. Albinati, F. Fabrizi de Biani, P. Leoni, L. Marchetti, M. Pasquali, S. Rizzato, P. Zanello. Redox control of light-induced platinum-cluster-to-iron charge transfer in bis(ferrocenylethynyl)-substituted hexanuclear platinum derivative. Angew. Chem., Int. Ed., 2005, 44, 5701-5705.
8. P.J. Low, M.I. Bruce. Transition metal chemistry of 1,3-diynes, polyynes, and related compounds. Adv. Organomet. Chem., 2001, 48, 71-288.
9. A.A. Koridze. Acetylide derivatives of transition metal cluster carbonyls. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2000, 49, 1135-1163.
10. A.A. Koridze. Reactions of ruthenium and osmium cluster carbonyls with heteroatom-substituted and functionalized alkynes. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2000, 49, 1-18.
11. ოლეკაშვილი, ც.კაკულია, ლ.ჯანიაშვილი, ნ.ქავთარაძე, მ.ბეროშვილი, რ. ჭვდია. აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009, 35, 4, 429-432.
12. A.A. Koridze, V.I. Zdanovich, A.M. Sheloumov, F.M. Dolgushin, M.G. Ezernitskaya, P.V. Petrovskii. Synthesis of the gold-dirhenium ferrocenylacetylide cluster. The crystal structure of  $\text{Re}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\{\text{Au(PPh}_3)\}(\text{CO})_8$ . Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2001, 50, 2441-2444.

13. A.A. Koridze, A.M. Sheloumov, F.M. Dolgushin, M.G. Ezernitskaya, E. Rosenberg, A. Sharmin, M. Ravera. Bis(ferrocenylethynyl)-substituted digold-tetrarhenium cluster: unusual structure and electronic communication between ferrocenyl groups. *Organometallics*, 2008, 27, 6163-6169.
14. K.-W. Lee, W.T. Pennington, A.W. Cordes, T.L. Brown. Reactions of  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu-(\text{L-L})]$  (L-L = dpmm, dmpm) and  $\text{Re}_2(\text{CO})_7[\mu-(\text{L-L})]\text{NCMe}$  with alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 631-641.
15. A.B. Antonova, M.I. Bruce, B.G. Ellis, M. Gaudio, P.A. Humphrey, M. Jervic, G. Melino, B.K. Nicholson, G.J. Perkins, B.W. Skelton, B. Stapleton, A.H. White, N.N. Zaitseva. A novel methodology for the synthesis of complexes containing long carbon chains linking metal centres: molecular structures of  $\{\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cp}^*\}_2(\mu\text{-C}_{14})$  and  $\{\text{Co}_3(\mu\text{-dpmm})(\text{CO})_7\}_2(\mu_3\text{:}\mu_3\text{-C}_{16})$ . *Chem. Commun.* 2004, 960-961.

### SYNTHESIS AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF FERROCENYL BUTADIYNYL COMPLEX $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$

Roin Chedia, Oliko Lekashvili, Tsiala Kakulia, Lili Janiashvili, Marine Beroshvili, Tamar Korkia, Ketevan Sarajishvili, Alexey Sheloumov\*, Fedor Dolgushin\*, Mariam Ezernitskaya\*  
*Institute of Organometallic Chemistry, I. Javakhishvili Tbilisi State University*

\* A.N. Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds, Russian Academy of Sciences (Moscow)

#### SUMMARY

Complex  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  (**1**) containing bridging ferrocenylbutadiynyl ligand was obtained by the thermal reaction of  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  with ferrocenylbutadiynyl derivative of gold,  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ . The reaction performed in dry toluene at  $90^\circ\text{C}$  for 1 hour in argon atmosphere gave orange complex **1** along with deep-red cluster  $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$  in very low yield. The structure of complex **1** was confirmed by a single-crystal X-ray diffraction.

### СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФЕРРОЦЕНИЛБУТАДИИНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$

Р.В.Чедия, О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джаниашвили, М.Г.Берошвили, Т.В.Коркия, К.Г.Сараджишвили, А.М.Шелоумов\*, Ф.М.Долгушин\*, М.Г.Езерницкая\*  
*Институт металлоорганической химии, Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили*

\* *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова, Российская Академия наук, Москва*

#### РЕЗЮМЕ

Комплекс  $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$  (**1**), содержащий мостиковый ферроценилбутадиинильный лиганд, получен термической реакцией  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  с ферроценилбутадиинильным производным золота  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ . Реакция протекает в сухом толуоле при нагревании до  $90^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 1 часа. Наряду с образованием комплекса **1** оранжевого цвета, отмечено образование темно-красного кластера  $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$  с очень низким выходом. Строение комплекса **1** подтверждено рентгеноструктурным исследованием монокристалла.

## ჰიათურის მანგანუმის ლამებიდან რეაქტიული მანგანუმის კარბონატის მიღება

თენგიზ ჭყონია, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი, გიორგი კანტიძე, იზოლდა ჩხაიძე, მაყვალა სვანიძე, თამარ ლეჟავა, ნანა ბარნოვა

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

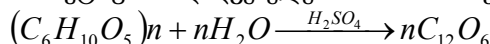
დაბალხარისხიანი მანგანუმის ლამების გამდიდრების ქიმიური მეთოდის მიზანშეწონილება ძირითადად განისაზღვრება ნედლეულის გადამუშავების ხარჯებით, გამოყენებული რეაგენტების ღირებულებით და მიღებული პროდუქტების ხარისხიანობით [1,2,3].

ჰიათურის ლამებიდან მანგანუმის ამოღების პრობლემა დიდი ხანია დგას და დღემდე მნიშვნელოვანი პრაქტიკული შედეგები ამ მიმართულებით მიღებული არ არის. ამის მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს ის, რომ აღნიშნულ ლამებში მანგანუმის მნიშვნელოვანი ნაწილი წარმოდგენილია მანგანუმის დიოქსიდის სახით, რომელიც არ იხსნება გოგირდმჟავაში, ხოლო რაც შეეხება აღდგენით გამოწვას, მისი MnO-ში გადასაყვანად, ინერტული მასის დიდი რაოდენობის გამო მიზანშეწონილი არ არის.

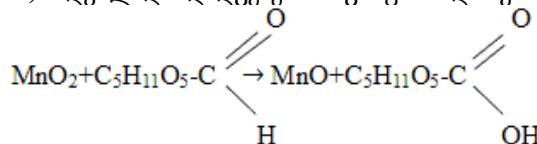
ქვემოთ მოტანილია ცდებში გამოყენებული ჰიათურის ერთ-ერთი მანგანუმის ლამის ქიმიური ანალიზი %.

$\Sigma$ Mn-10.39; MnO-91; Mn<sup>4+</sup>-4.98; MnO-6.99; Mn<sup>2+</sup>-54.2; R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4.77; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.56; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.26; CaO-3.58; Ca-2.56; Mg-1.29; Mg-0.78; SO<sub>3</sub>-0.68; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.4; SiO<sub>2</sub>-64.99; სინესტე-1.49.

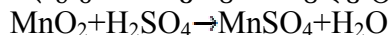
ქიმიური ანალიზიდან ჩანს, რომ წარმოდგენილ ლამში საერთო მანგანუმის ნახევარი ოთხვალენტიანია, რომელსაც მჟავური გადამუშავებისათვის სჭირდება მანგანუმის აღდგენა. ჩვეულებრივი მანგანუმის აღდგენას აწარმოებენ მაღალ (700-800 °C) ტემპერატურაზე, აირადი ან მყარი აღმდგენელების გამოყენებით, მაგრამ აღსანიშნავია, რომ ისეთი ღარიბი ნედლეულის (ლამების) გადამუშავებისათვის, რომელიც ~90%-მდე ბალასტს შეიცავს, მაღალტემპერატურული აღდგენა არარენტაბელურია. ამასთან დაკავშირებით მანგანუმის ლამების აღსადგენად გამოყენებულია მეთოდი, სადაც მანგანუმის მაღალფანგეულების აღდგენა ხორციელდება 80-85°C ტემპერატურაზე თხევად ფაზაში, სადაც გამოყენებულია ხის ნახერხი (ცელულოზა), რომელიც გაცხელებით და მჟავის კატალიზური მოქმედებით განიცდის ჰიდროლიზს აქტიური აღმდგენელების – მონოსაქარიდების გამოყოფით:



მონოსაქარიდები (გლუკოზა) აღვილად აღადგენენ მანგანუმის დიოქსიდს



აღდგენილი MnO იხსნება გოგირდმჟავაში მანგანუმის სულფატის მიღებით



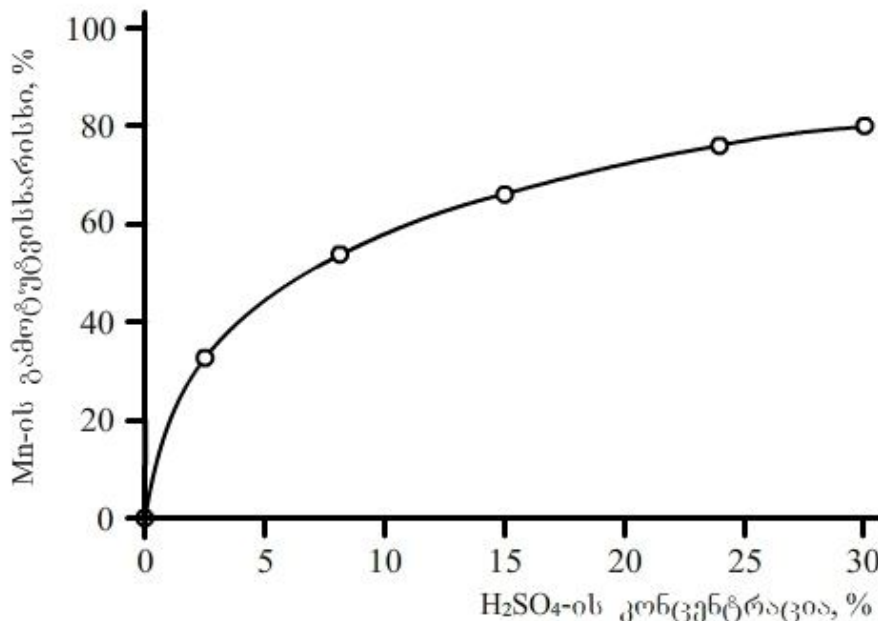
ხის ნახერხის გამოყენებისას მანგანუმის ლამების გოგირდმჟავური გამოტუტვის პროცესში ერთდროულად მიმდინარეობს სამი სხვადასხვა ქიმიური პროცესი:

1. ნახერხის ჰიდროლიზი მონოსაქარიდების გამოყოფით;
2. მანგანუმის მაღალი ფანგეულების აღდგენა მონოსაქარიდებით;
3. აღდგენილი მანგანუმის გახსნა გოგირდმჟავაში.

ცდებს ვატარებდით Э.И-943 მასალისაგან დამზადებულ რეაქტორში, რომელიც აღჭურვილია სარეველათი ~250 ბრ/წთ. სარეაქციო არის გაცხელება საჭირო ტემპერატურამდე ~80 °C ხდებოდა რეაქტორზე განლაგებულ გამთბობი მოწყობილობით.

ნახაზზე 1 მოცემულია ხის ნახერხის და გოგირდმჟავის სხვადასხვა კონცენტრაციის გამოყენებით ჩატარებული ცდების შედეგები; ცხრილში 1 მოცემულია მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი გოგირდმჟავასა და ხის ნახერხის გამოყენებით.





ნახ. 1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის კონცენტრაციის გავლენა მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხზე

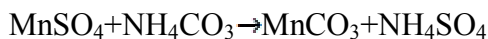
ცხრილი 1. მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი გოგირდმჟავასა და ხის ნახერხის გამოყენებით

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		მყარი:თხევადი	დრო, საათი	მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი, %
კონცენტრაცია, %	ჭარბი, %			
15	5	1:2.5	3	71.2
15	5	1:2.5	3	73.1
22	5	1:1.65	3	74.5
30	5	1:1.1	3	86.82
22	30	1:2	3	84.2
30	30	1:1.36	4	91.3

ცდების შედეგებიდან გამომდინარე, გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გაზრდით (მისი მოცულობის შეუცვლელად) მნიშვნელოვნად მატულობს მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი. ამავე დროს გამოირკვა, რომ მოცემული პირობებისათვის 30%-იანი გოგირდმჟავა ზღვრულ სიდიდეს წარმოადგენს, ვინაიდან კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდა, როდესაც მისი აბსოლუტური რაოდენობა არ იცვლება, იწვევს მეტად ბლანტი კონცენტრაციის შენაერთის წარმოშობას, რის გამოც ფერხდება ლიფუზიური პროცესები – გაფილტვრის სინქარე.

მიღებული მანგანუმის სულფატური ხსნარი იწმინდება მინარევებისაგან, ძირითადად რკინისა, ალუმინისა და ძვირფასი ლითონისაგან. ამისათვის საკმარისია სულფატური ხსნარი განეიტრალებს ამიაკით pH=3.5-4.5-მდე. მძიმე ლითონების მოცილების მიზნით გამოყენებულია – H<sub>2</sub>S. ჭიათურის მანგანუმის ლამების ცდებისათვის, ხის ნახერხისა და გოგირდმჟავას გამოყენებით, ოპტიმალურ პირობად უნდა ჩაითვალოს: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის კონცენტრაცია 28-30%, მისი რაოდენობა – 5%-ით ჭარბი სტექიომეტრულთან შედარებით, პროცესის დრო – 3.5-4 საათი, ტემპერატურა - 80-85 °C, ნახერხის რაოდენობა 0,8-1,0კგ გამოსატუტ ლამში არსებულ ყოველ 1 კგ ოთხვალენტიან მანგანუმზე. მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი შეადგენს 86-90 %-ს.

მიღებული სულფატური ხსნარების სათანადო დამუშავებით ამონიუმის კარბონატით მიიღება MnCO<sub>3</sub>



“ყ” მარკის სტანდარტი და ჭიათურის ლამების გადამუშავებით მიღებული მანგანუმის კარბონატის ქიმიური შემადგენლობა მოცემულია ცხრილში 2.

**ცხრილი 2. მანგანუმის კარბონატის ქიმიური შემადგენლობა**

მაჩვენებლების დახასიათება	MnCO <sub>3</sub> -ის მიღებულ სინჯში, %	“ყ” მარკის პროდუქტში, სტანდარტი 7205-77, %
მანგანუმის მასური წილი (Mn)%	43-42	42-45
მარილმჟავაში უხსნადი მასური წილი, % არა უმეტეს	არ არის	0.03
აზოტის (N) მასური წილი, % არა უმეტეს	არ არის	0.1
სულფატის (SO <sub>4</sub> ) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.007	0.04
ქლორიდების (Cl) მასური წილი, % არა უმეტეს	არ არის	0.01
რკინის (Fe) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.007	0.01
თუთიის (Zn) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.025	0.03
მძიმე ლითონის (Pb) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.004	0.005
კალციუმის (Ca) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.32	0.4
ნატრიუმის (Na+K) მასური წილი, % არა უმეტეს	0.08	0.12

როგორც მონაცემებიდან ჩანს, ჩვენს მიერ რეკომენდირებული მეთოდი საშუალებას იძლევა ჭიათურის ლამებიდან მიღებული იქნას მანგანუმის რეაქტიული სისუფთავის ძვირადღირებული შენაერთი, რაც ეკონომიურად გამართლებული იქნება

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Сали А., Мяс Т., Самойлович И. Изучение химического обогащения марганцевых шламов. Горный журнал. 1963, № 10, с. 14/
2. თ.ჭყონია, ბ. ფურცელაძე, ი.ჩხაიძე, ე.შოშიაშვილი, ი.რაქვიაშვილი, მ.სვანიძე, ვ.ცხველიანი, ი.ჩხაიძე, თ.მასლენცოვა. მანგანუმის კარბონატის მიღება. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. 2004, ტ.30, №3-4, გვ. 393/
3. თ.ჭყონია, ბ. ფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი, ი.რაქვიაშვილი, ი.ჩხაიძე, მ.სვანიძე. ჭიათურის მანგანუმის შლამების გამოტუტვა აზოტმჟავისა და ხის ნახერხის გამოყენებით. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. 2010, ტ.36, №1, გვ. 13.

**PRODUCTION OF REACTIVE MANGANESE CARBONATE FROM MANGANESE SLUDGE OF CHIATURA**

T.Chkonia, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, G.Kantidze, I.Chkhaidze, M.Svanidze, T.Lezhava, N.Barnovi  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

The article illustrates, the results from manganese sludge of Chiatura layer using the application of sawdust and nitric acid. The received reactive manganese carbonates qualities for “ყ” standards.

**ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКТИВНОГО КАРБОНАТА МАРГАНЦА ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАМОВ ЧИАТУРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Т.К.Чкonia, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили, Г.Д.Кантидзе, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе,  
Т.Т. Лежава, Н.В.Барнова

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джავахишвили*

**РЕЗЮМЕ**

В статье приводятся результаты выщелачивания марганцевых шламов Чиатурского месторождения с применением древесных опилок и серной кислоты. Полученный реактивный карбонат марганца соответствует марке «ყ».

## INORGANIC CHEMISTRY

## ON THE QUESTION OF THE NATURE OF PKHOVELI PELOID'S INORGANIC COMPONENT

Liana Ebanoidze, Nana Bokuchava, Archil Sarukhanishvili  
*Georgian Technical University*

Peloid is the product of Pkhoveli mud volcano, it belongs to so-called “bald mountain peloids” group. It is characterized by curative properties.

Information on the nature of this clay's inorganic component is given in [1]. Here is showed that the basic mineral of Pkhoveli peloid inorganic part is Montmorillonite. Though, is not specified in which form this mineral is represented and which minerals coexist with it.

Information sources (e.g. [1-7]) analysis clearly shows, that individualization of Montmorillonite, namely of anhydrous sheet silicates involves some problems. For example, in case of clay minerals such effective research methods of crystals' study, as diffractography, doesn't allow us to make univocal conclusions. It is a result both of difficulty in obtaining of respective reference standards for most of minerals, and of identity of their X-ray reflection.

That's why that clays analysis needs multistage (multistep) complex research. It consists of diffractography, IR spectroscopy, derivatography, crystal optics, various means of chemical analysis, respective treatment of the subject etc.

For a most part the carrying out of two stages of research – research of primary (initial) sample and study of received products by various methods of clay treatment according to the results of this research is recommended.

Just because that the results of initial samples researches have been represented in previous work, our research objective was the determination of nature of peloid's inorganic component, and that points a necessity of carrying out of subject's thermal processing, in order to remove organic components that are a part of clay and adsorbed water, the part less bonded with basic mass. Thus, processed clay's content is shown in the first column of Table 1. Using this content and data presented in information sources [1-6], petrochemical calculation has been carried out by us in order to determinate clay's possible mineral content. Obtained results are given in Table 1.

Table 1.

Oxides	Quantity		Minerals										The rest	
	Mass. %	Number of moles	Pirite P	Montmorillonite (Mt)	Beidellite (Bei)	Glauconite (Gl)	Kaolinite (Kt)	Anorrite (An)	Orthoclase (Or)	Albite (Ab)	Quartz (Q)	Calcite (Cc)		
TiO <sub>2</sub>	0,78	0,0097		0,0097										
SiO <sub>2</sub>	52,50	0,8654		0,1383	0,1400	0,0683	0,0006	0,0200	0,0132	0,2382	0,2468			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,2	0,1589		0,0414	0,0422	0,0231	0,0003	0,0100	0,0022	0,0397				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	0,0214		0,0136	0,0078									
FeO	1,16	0,0161	0,0081			0,0080								
CaO	5,90	0,1052		0,0030	0,0029			0,0100				0,0896		
MgO	1,65	0,0409		0,0409										
Na <sub>2</sub> O	4,30	0,0693		0,0125	0,0091	0,0080				0,0397				
K <sub>2</sub> O	2,10	0,0222				0,0200			0,0022					
SO <sub>3</sub>	1,29	0,0161	0,0161											
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,44	0,1358		0,0729	0,0411	0,0212	0,0003							
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	4,24	0,2455		0,1227	0,1228									
CO <sub>2</sub>	4,02	0,0914					0,0012					0,0896	0,0018	
FeS <sub>2</sub>			0,0081											
O <sub>2</sub>			0,0161											
	100,0	1,7979		0,4550	0,3659	0,1486		0,0400	0,0176	0,3176	0,2468	0,1792	0,0018	1,7979
Mineral content, mass %														
Anhydrous sheet silicates					Feldspars			Quartz (Q)		Calcite (Cc)		Pirite P		
50,47					39,68			14,83		8,98		0,87		

It is clear from data presented in the Table that oxides entering into the composition are completely “situated” in the following minerals:

**Montmorillonite (Mt)** –  $(Ca,Na)_{0,35}(Al,Mg,Fe)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ ;

**Beidellite (Bei)** –  $(Ca,Na)_{0,3}Al_2[(Al,Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ ;

**Glaucanite (Gl)** –  $(K,Na)(Al,Fe)_2[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2$ ;

**Pyrite** –  $FeS_2$ ;

**Feldspars: Anortite (An)** –  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ;

**Albite (Ab)** –  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ;

**Orthoclase** –  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ;

**Calcite (Q)** –  $CaCO_3$ ;

**Kaolinite (Kt)** –  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ;

Two from enumerated minerals are from Montmorillonite-Beidellite group and are inclined to mutual binding, while structural binding between them and Glaucanite-Kaolinite is expectable. As to others – they can be numbered among the secondary products according to the consideration of soil mineralogy.

Mineral content of Pkhoveli clay inorganic part is testified by the diffractogram of subject of research (Fig. 1). Reflections are clearly distinguished that are characteristic for the most of minerals [Mt-Bei, Gl, Cc, Q, Fs P (An, Ab,Or)], and are sufficient for giving a research gradation for the rest.

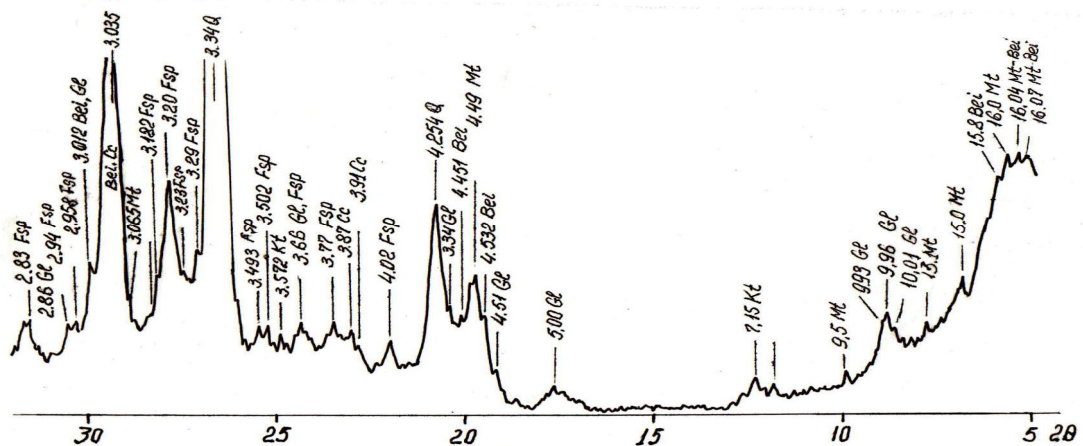


Fig. 1. Fragment of diffractogram

Absorption bands existing in IR spectrum point out the existence of expectable minerals (Fig. 2). In shortwave area are distinguished three groups of bands: bands existing in  $3800-3400\text{ cm}^{-1}$  area should be caused by the oscillation of structural hydroxides in octahedral layer (sheet),  $3625-3650\text{ cm}^{-1}$  – of **Al-OH** bond, while  $3400-3410\text{ cm}^{-1}$  – by oscillation of adsorbed hydroxides, that gives the band of malformed oscillation at  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

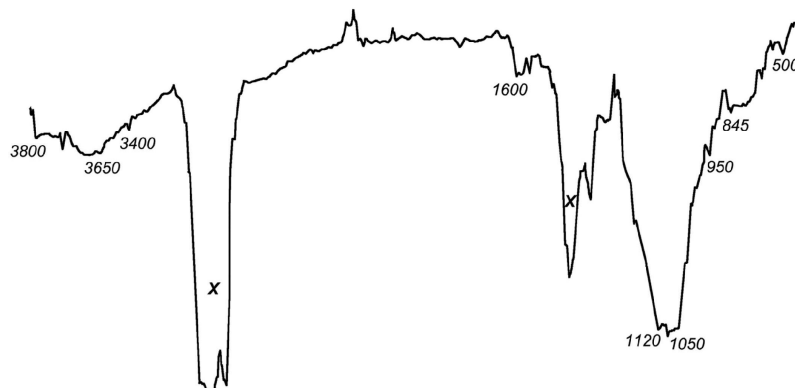
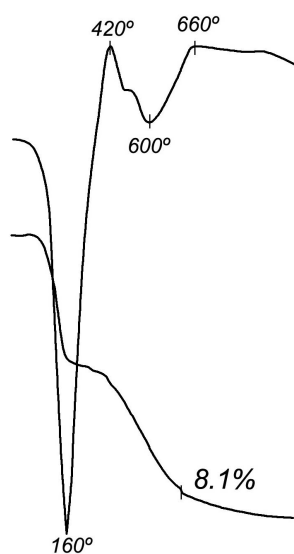


Fig. 2. IR-spectrum

In the long-wave area the bands existing in  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  should reflect oscillations of **Si-O** bond, in  $900-950\text{ cm}^{-1}$  – of aluminum being in tetrahedral state, in  $845\text{ cm}^{-1}$  – of three-layer minerals, while in  $500-535\text{ cm}^{-1}$  – by oscillations of **Si-O-Al(IV)** bond.



Thermography fixes clearly one “strong” (160°C) endo-effect and another one with lesser value (600°C). First among them should be linked with removal of adsorbed water, while the second one – with removal of structural water, that must be succeeded *Mt-Bei* structure’s shift. This phenomenon, as it seems, should be accompanied by heat generation started at 600°C. Exothermic (heat-generation) effect with the maximum at 420°C in our opinion should be linked with organic matter’s water. Its value points out that it is the part of organic matter, that doesn’t removed from the subject during initial thermal processing. **TG** curve is in exact accordance with phenomena fixed by **GTA** (Fig. 3).

Fig. 3. Thermography curves

Mineral-petrographic analysis shows that basic mass of polished specimen is less crystallized (its grains are of colloidal size), in which calcite and quartz (feldspar) grains are included in the form of insertions. It is more difficult to make a conclusions during analysis of polished specimen of locally taken sample, though the photography of polished specimen discovers the picture characteristic for montmorillonites.

Therefore, we can conclude that inorganic component of Pkhoveli healing clay basically represents sheet silicates of montmorillonite-beidellite group, to which minerals of glist and probably kaolinite group are merged. Quartz, Calcite, Feldspar, probably Pirite, too are diffused in this basic, mostly amorphous mass. As it seems inorganic part of clays from this location can be divided into primary and secondary minerals. The firsts include minerals that are developed as a result of low-temperature processes or formed during attenuation in-statu. Minerals of the second group are developed under high temperatures and pressures and get into peloids in the course of sediments deposition cycle.

In the end we would like to mention that thoughts expressed by us have the nature of rather assumption, than substantiation and needs the carrying out of special new cycle of researches that is scheduled for the future.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ნ.ბოკუჩავა. საქართველოს სამკურნალო ტალახები. დისერტაცია, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2002, 228 გვ.
2. В.Е Трегер. Оптическое определение порообразующих минералов. М.Недра, 1968, 98 с.
3. Л. Берри, Б. Мейсон, Р. Дитрих. Минералогия. М. Мир, 1987, 592 с.
4. Г. Фекличев. Диагностические спектры менералов. М. Недра, 1977, 288 с.
5. Минералогическая энциклопедия. П/р К.Фрея. М.Недра, 1985, 512 с.
6. В.А. Фанк-Каменецкий. Природа структурных примесей в минералах. Л.ЛГУ, 1964, 140 с.
7. Минералогическая энциклопедия. П/р. К.Фрея. Л.: Недра, 1985, 512 ст.

#### ფსოვების სამკურნალო ტალახის არაორგანული შემადგენლის რაობის საკითხებზე

ლიანა ებანოიძე, ნანა ბოკუჩავა, არჩილ სარუხანიშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

ნაშრომში განიხილება ფსოვების სამკურნალო ტალახის არაორგანულ ნაწილში შემავალი მინერალები. გამოითქვა მოსაზრება, რომ მოცემული თიხა პირველადი (მონტმორილონიტ-ბეიდელიტის ჯგუფის მინერალი, გლაუკონიტი, კაოლინიტი) და მეორადი (კვარცი, მინდვრის შპატები, კალციტი, პირიტი) მინერალებისაგან შედგება.

#### К ВОПРОСУ О СУЩНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ ПХОВЕЛИ

Лиана Эбаноидзе, Нана Бокучава, Арчил Саруханишвили  
Грузинский технический университет

#### РЕЗЮМЕ

В работе рассматривается минералогический состав лечебной грязи Пховели. Высказывается мнение, что данная грязь содержит две группы минералов: первичную (минерал группы монтмориллонита-бейделита, глауконит, каолинит) и вторичную (кварц, полевые шпаты, кальцит и пирит).

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ  
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Б.Х.Пурцеладзе, Т.К.Чкония, Э.Н.Шошиашвили, Г.Д.Кантидзе, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе,  
М.А.Авалиани, Т.Т.Лежава, Н.В.Барнова

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джავахишвили*

В технологии различных химических процессов большая доля отводится реакциям окисления. В последнее время привлекает внимание разработка процессов с применением озона в качестве окислителя.

Бурное развитие техники озонаторостроения и тенденция к снижению себестоимости озона, создают все предпосылки для его использования в промышленном масштабе.

Предметом данных исследований является изучение процесса окисления флотационных суспензий, содержащих свинцово-цинковые сульфидные соединения озонавоздушной смесью, отработка методов расчета кинетических параметров процесса по известным математическим моделям. Озон является универсальным по своей природе компонентом, легко синтезируемым на воздухе непосредственно на производственном комплексе.

При применении озона необходимо создать условия мягкого окисления минералов. Это условие достигается применением озона на стадии окисления низко концентрированных газовых смесей. Установлено, что большинство неокисленных сульфидных минералов благодаря весьма низкой степени растворимости не взаимодействуют с собирателем и поэтому плохо флотируются. Но с другой стороны, сильно окисленные сульфиды со сплошным образованием на их поверхности сульфатных реагентов легко вступают в химическое взаимодействие с ксантатами, что резко снижает флотиремость из-за образования тяжелых фракций ксантогената свинца, которые отслаиваются на поверхности минерала, снижая выход полезного компонента. Поэтому проблема выбора оптимальных условий является одной из главных задач интенсификации процесса.

Для выбора оптимальных условий нами отработана методика анализа озона в газовом потоке, позволяющая регистрировать озон в газе с концентрациями  $10^{-5}$  и  $10^{-7}$  моль/л.

Данная методика имеет свои особенности. Особенность проведенных нами исследований заключается в том, что кинетика осложняется присутствием в реакторе 3-фаз: твердой фазы – сульфидные соединения полезных компонентов Zn, Pb, Fe, Ag, Au и т.д. жидкой фазы – растворимые сульфиты металлов и газообразной фазы – озона-кислородной смеси.

При отработке методики нами принято приближение, что вследствие высоких скоростей процесса окисления сульфидов и высокой концентрации озона в жидкой фазе скорость процесса лимитируется только подводом озона из газа в жидкость и не лимитируется реакцией озона на активных центрах твердого компонента. С другой стороны, неоднородность проб флотационных суспензий также склоняет к принятому приближению и поэтому, о ходе процесса судили по изменению концентрации озона в газовой фазе. На основании ряда экспериментов был разработан метод изучения кинетики в реакторе полунепрерывного действия [1,2] типа барботажного реактора, снабженного шотовской перегородкой для диспергирования газа в жидкость. Для данного реактора нами отработана методика эксперимента и математическая модель, описывающая кинетику в барботажном реакторе.

Обычно барботажный реактор рассматривают как реактор идеального смешения, как по жидкой, так и по газовой фазам.

Для такой модели [3-6] существует математическое описание в виде системы трех дифференциальных уравнений:

$$V_{\Gamma} \frac{dO_3^k}{d\tau} = W([O_3^O] - [O_3^K]) - K_S(d[O_3^K]) - [O_3^{ж}]V_{ж} \quad (1)$$

$$\frac{d[O_3^{ж}]}{d\tau} = K_S(d[O_3^K]) - [O_3^{ж}] - K[A][O_3^{ж}] \quad (2)$$

$$\frac{d[A]}{d\tau} = -K[A][O_3^{ж}] \quad (3)$$

Где:  $[O_3^O]$  - концентрация озона в газовой фазе на входе в реактор;

$[O_3^K]$  - концентрация озона в газовой фазе на выходе из реактора;

$[O_3^{ж}]$  - концентрация озона в жидкой фазе;

$V_{ж}$  - объём жидкой фазы;

$V_{\Gamma}$  - объём газовой фазы в реакторе;

$W$  - объёмная скорость подачи газовой смеси;

$\alpha$  - коэффициент распределения озона между жидкостью и газом;

$K$  - наблюдаемая в эксперименте константа скорости озона с восстановителем;

$[A]$  - текущая концентрация восстановителя;

$K_S$  - коэффициент массоотдачи, характеризующий условие диффузии озона в жидкой фазе.

Для стационарных условий

$$\frac{dO_3^{ж}}{d\tau} = \frac{dO_3^K}{d\tau} = 0 \quad (4)$$

Проводя соответствующие преобразования находим:

$$K_H = \frac{K_S \cdot K \cdot [A]}{K_S + K \cdot [A]} \quad (5)$$

Где:

$$K_H = \frac{W}{V_{ж}} (O_3^O - O_3^K) / d[O_3^K] \quad (6)$$

$$1/K_H = 1/K_{эф} + (1/K_S) \cdot [A] \quad (7)$$

Процесс протекает в нестационарных условиях. Для таких процессов необходимо решать систему трех уравнений. В работе [7] сделана попытка решения этих уравнений. С нашей точки зрения подобные системы легче решать известными методами [8].

Необходимым условием решения уравнений по стандартным программам является отыскание по экспериментальным данным параметров  $K_S$  и задача может быть численно решена, так как все остальные параметры –  $W$ ,  $V_{ж}$ ,  $V_{\Gamma}$ ,  $[O_3^O]$ ,  $[O_3^{ж}]$ ,  $K_{эф} \cdot [A]$ ,  $O_3^{ж} = \alpha [O_3^O]$  известны.

В работе используется стационарная программа усовершенствованного метода Рунге-Кутты-Мерсона для решения уравнений (1-3).

Подбирая значения  $K_p$  – константы скорости процесса, при остальных известных параметрах, нами получена кинетическая зависимость близкая к реальной, полученная в эксперименте.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлена зависимость изменения озона в газовой и жидкой фазах (линия 1,2) и экспериментальная кинетическая кривая (линия 3). Как видно из графика, при единичной концентрации субстрата  $1 \cdot 10^{-6}$  и константы скорости равной  $1,2 \cdot 10^2$ , теоретическая кинетическая кривая близка к экспериментальной, так как истинная концентрация активных центров находятся в интервале  $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ , то ошибка в константе скорости лежит в интервале  $\pm 50\%$ , что несущественно в практических расчетах, стехиометрия процесса может быть вычислена по площади ограниченной линией исходной концентрации и  $[O_3^K] = f(\tau)$ , где  $\tau$  - время. Данные по стехиометрии процесса представлены в таблице 1.



Таблица 1. Данные по стехиометрии процесса

№	Загрузка компонента	$O_3^0$	$\alpha$	$K_s$	$K_n$	Стехиометрический коэффициент
	Моль/л. $10^{-6}$	моль/л	л/сек.	Сек $^{-1}$	моль $^{-1}$	Моль $O_3$ /моль руды
1	2,0	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,288	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,255	4,39
2	4,0	$9,4 \cdot 10^{-6}$				4,21
3	6,0	$13,7 \cdot 10^{-6}$				4,17
4	8,0	$17,7 \cdot 10^{-6}$				4,47
5	10,0	$22,4 \cdot 10^{-6}$				5,03
6	12,0	$22,4 \cdot 10^{-6}$				4,36

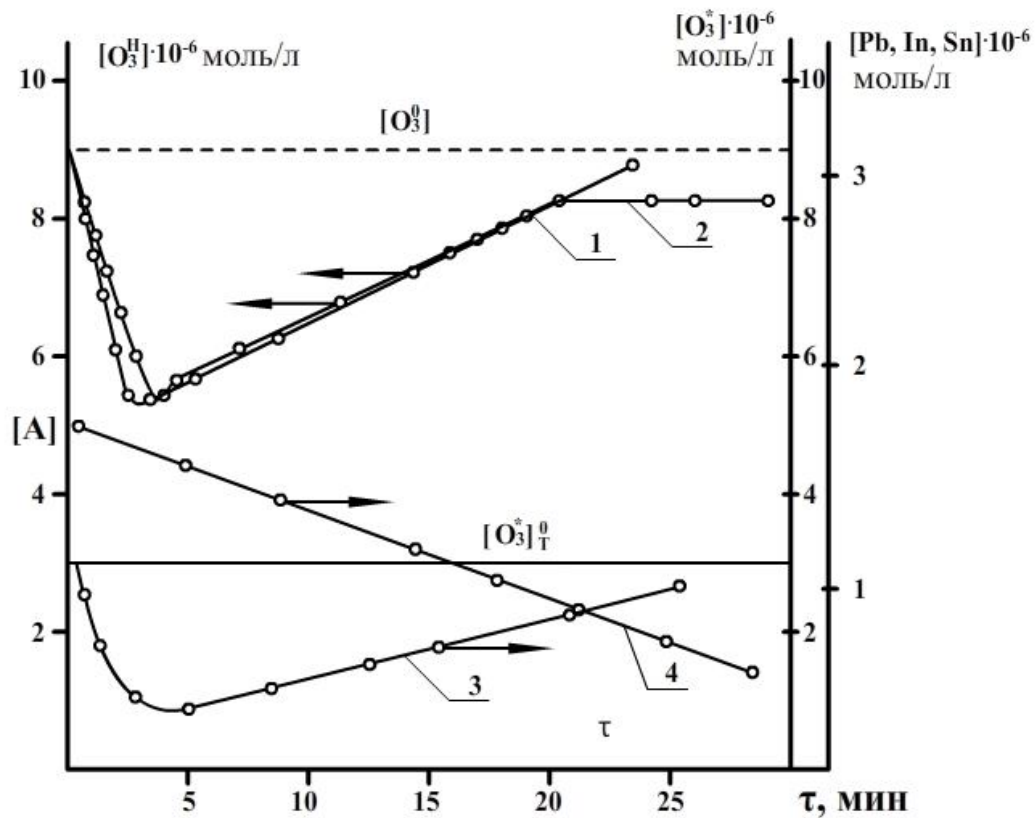
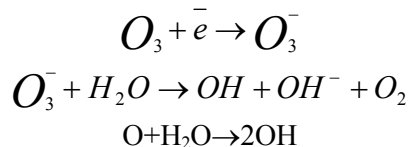


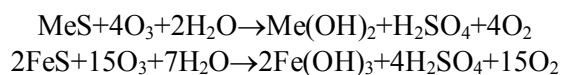
Рис. 1. Нестационарная кинетика окисления полиметаллических сульфатных руд.

Проверка математической модели: 1 – теоретическая, 2 – экспериментальная, 3 – рассчитанное теоретическим путем изменение концентрации фильтрата, 4 – изменение концентрации озона в жидкой фазе  
 $W=1.14 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$ ;  $K_s=2.5 \cdot 10^{-2}$  се $^{-1}$ ;  $V_{ж}=0,5$ л;

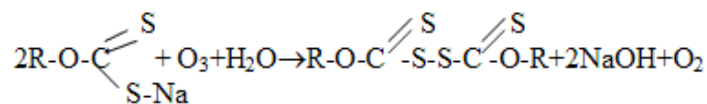
Основное окисляющее действие озона в газовой фазе осуществляется за счет атомного кислорода  $O_3 \rightarrow O_2 + O$ , в водных же растворах оно усиливается образованием  $OH$  радикалов (9):



При действии озона на флотационную пульпу будут энергично происходить различные окислительные реакции, как на поверхности сульфидных минералов, так и в самой пульпе [9,10]:



Ксантогенат будет переходить в диксантогенид:



Многие ионы и молекулы жидкой фазы флотационной пульпы способны также окисляется озоном. На рисунке 2 показана флотуемость сульфидных минералов при действии озона.

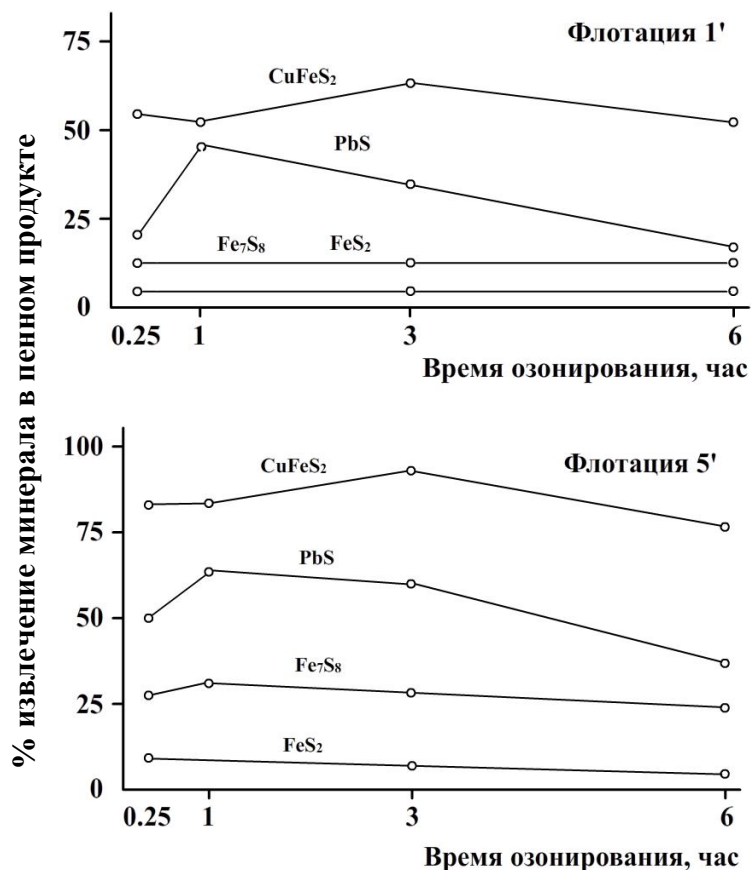


Рис. 2. Флотуемость сульфидных минералов при действии озона  
Флотация 1' и 5': 1 – FeS<sub>2</sub>; 2 – Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>; 3 – PbS; 4 – CuFeS<sub>2</sub>

Согласно полученным данным, при шестичасовом озонировании исходной суспензии флотуемость пирита практически не меняется, а галенита в конце первого часа озонирования достигает максимума и при 5 минутной флотации составляет ~60%. Дальнейшее же пропускание через пульпу озона влечет за собой снижение степени извлечения в пенный продукт галенита и в результате шестичасового озонирования указанная величина снижается до 45-48%.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Якоби В.А. Озонирование органических соединений, М. 1978. с.69-92
2. Замашиков В.В. Изучение активности катализаторов озонирования. Отчет по хозтеме с РФ ВМИ г. Донецк. 1978
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. Из-во "Наука". М. 1974, ст.38-40
4. Александров Ю.А. Жидкофазное окисление элементоорганических соединений. М. "Наука" 1978. ст.227

5. Якоби В.А. Днепровский Ю.А. Кинетика окисления озоном иодионов и марганца в диффузионно-кинетической области. Ст.31-33
6. Разумовский С.Д. Заиков Г.Е. О возможности использования барботажного метода для исследований кинетики реакций озона с различными соединениями. Кинетика и катализ. т.16, №6, 1975. ст.1624-1627
7. Лисицин Д.М. Позняк Т.И. Разумовский С.Д. Математическое моделирование процессов взаимодействия озона с некоторыми органическими соединениями в барботажном реакторе периодического действия. Кинетика и катализ. т.17. 1976. ст.1049-1056
8. Справочник стандартных программ на ЭВМ МИР-2, изд. “Наука” М., 1976
9. Плаксин И.Н. Зырянов М.Н. Комплексная переработка свинцово-цинкового сырья. М. “Недра”, 1963. ст.190-203
10. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, 2008, №2, ტომი34, გვ.133-138.

### პოლიმეტალური სულფიდური მადნების ოზონირების პროცესის კინეტიკის შესწავლა

ბორის ფურცელაძე, თენგიზ ჭყონია, ეთერ შოშიაშვილი, გიორგი კანტიძე, იზოლდა ჩხაიძე, მაყვალა სვანიძე, მარინე ავალიანი, თამარ ლეჟავა, ნანა ბარნოვა  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესწავლილია პოლიმეტალური სულფიდური მადნების დაჟანგვის კინეტიკა, სადაც ოზონი გამოიყენება სფალერიტის და პირიტის დეპრესორად. შედგენილია დიფერენციალური განტოლებების ციფრული ამოხსნის პროგრამა, რომელიც შეესაბამება ოზონირების კინეტიკას არასტაციონარულ პროცესებში. გათვლილია პოლიმეტალური სულფიდური მადნების პროცესის სინქარის კონსტანტის პირობები ოზონირების პროცესში.

#### STUDY OF KINETICS OF OZONIZATION PROCESS OF POLYMETALLIC SULPHIDIC ORES

Boris Purtseladze, Tengiz Chkonia, Eter Shoshiashvili, George Kantidze, Izolda Chkhaidze,  
Makvala Svanidze, Marine Avaliani, Tamar Lezhava, Nana Barnova  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

The kinetics of oxidation of polymetallic sulfide ores is researched, where the ozone in the capacity of depressant of sphalerite and pyrite is used. The program of numerical calculation of differential equation, which corresponds to the kinetics of ozonization in nonstationary process, is determined. The conditions of the rate constant of the process of polymetallic sulfide ores in the process of ozonization are calculated.

## ახალი ღოზიმიტრული სისტემების შემრევა ოზონის ბანსაზღვრისათვის

რიმზეტ თუმურაშვილი, მერაბ ფანჩიძე, ციური ბასილაძე, გივი ხიდუშელი, გენრიეტა შანიძე, მანანა მამარდაშვილი, ნინო კვიციანი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ექცევა სამკურნალო – პროფილაქტიკური დაწესებულებებიდან ჩამდინარე წყლების გაუსნებოვნებას, ვინაიდან მათი მოხვედრა წყალსაცავებში დიდ ზიანს აყენებს ბიოსფეროს, რაც გამოიხატება ინფექციური დაავადებების გავრცელებაში.

ამჟამად ჩვენი ქვეყნის ერთ-ერთ მთავარ ეკოლოგიურ ამოცანას წარმოადგენს ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გაწმენდა – გაუსნებოვნება.

ცნობილია, რომ წყალი მიკროორგანიზმების, ბაქტერიების, ვირუსებისა და ა.შ. გავრცელების ერთ-ერთი ხელშემწყობი არეა. ამ ამოცანის გადასაჭრელად დღემდე გამოიყენება ფილტრაცია ქვიშით, აქტივირებული ნახშირით, ქლორამინით და სხვა. ქლორი, როგორც მადეზინფიცირებელი საშუალება, ხშირ შემთხვევაში იწვევს კანცეროგენული ნივთიერებების წარმოქმნას, რაც საგრძნობლად ავიწროებს მისი გამოყენების არეალს.

დღეისათვის ერთ-ერთი პროგრესული მეთოდი, რომელიც გამოიყენება ჩამდინარე წყლების გაწმენდისათვის, არის ოზონირება [1-2]. აღნიშნული მეთოდის გამოყენებისას გამოირიცხულია გარემოს მორადი დაბინძურება. აღსანიშნავია ისიც, რომ ქლორისაგან განსხვავებით, რომელიც პასიურია ზოგიერთი ტიპის ბაქტერიებისა და ვირუსების მიმართ, ოზონი მიეკუთვნება უნივერსალურ დამჟანგველებს, რომლებსაც მივყავართ მათ მყისიერ ინაქტივაციამდე. საგულისხმოა ისიც, რომ ბაქტერიებისა და ვირუსების ინაქტივაციას იწვევს არა მხოლოდ ოზონის პირდაპირი ზემოქმედება, არამედ მისი დიფუზიით წარმოქმნილი მთელი რიგი დამჟანგველები, მათ შორის თავისუფალი რადიკალები.

წყლის ოზონირება განაპირობებს სწრაფ, საიმედო გაუსნებოვნებას და იწვევს წყლის ორგანოლექტიკური თვისებების გაუმჯობესებას – ისპობა სუნი, უმჯობესდება წყლის შეფერილობის ხარისხი. ამასთანავე გასუფთავებულ წყალს უბრუნდება ჟანგბადის მაღალი შემცველობა, რაც დამახასიათებელია ბუნებრივი წყაროებისათვის.

მთელი რიგი ბაქტერიებითა და ვირუსებით ხელოვნურად დაბინძურებულ მოდელურ სისტემებზე ჩვენს მიერ ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა ოზონის მაღალი ეფექტურობა, რომელსაც, ქლორისაგან განსხვავებით, მივყავართ დამაბინძურებლების მომენტალურ ინაქტივაციამდე.

რესპუბლიკური ინფექციური საავადმყოფოსა და ტუბერკულოზის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის მიკრობიოლოგიური ლაბორატორიების ბაზაზე ოქროსფერი სტაფილოკოკებით, ნაწლავის და ტუბერკულოზის ჩხირებით, დეზინტერიის, სალმონელის, ტიფის, პროტეუსის ლურჯ – მწვანე, სოკოვანი ბაქტერიებითა და სხვადასხვა ვირუსებით დაბინძურებულ მოდელურ სისტემებზე ოზონის ზემოქმედების ერთობლივმა კვლევებმა გვიჩვენა გამოყენებული მეთოდის მაღალი ეფექტურობა [3].

გარდა ამისა, სულ უფრო მეტ აქტუალობას იძენს მძიმე მეტალებითა და სხვადასხვა ორგანული ნაერთებით (მათ შორის დარიშხანის იონებით და საღებრებით) დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდა, ამასთანავე ეკოლოგიურად უსაფრთხო ტექნოლოგიების დამუშავება [4].

დღეისათვის არსებობს ჩამდინარე წყლების გაწმენდის სხვადასხვა მეთოდი. ამ ამოცანის გადასაჭრელად ერთ-ერთ უმთავრესს წარმოადგენს ოზონით დაჟანგვის მეთოდი.

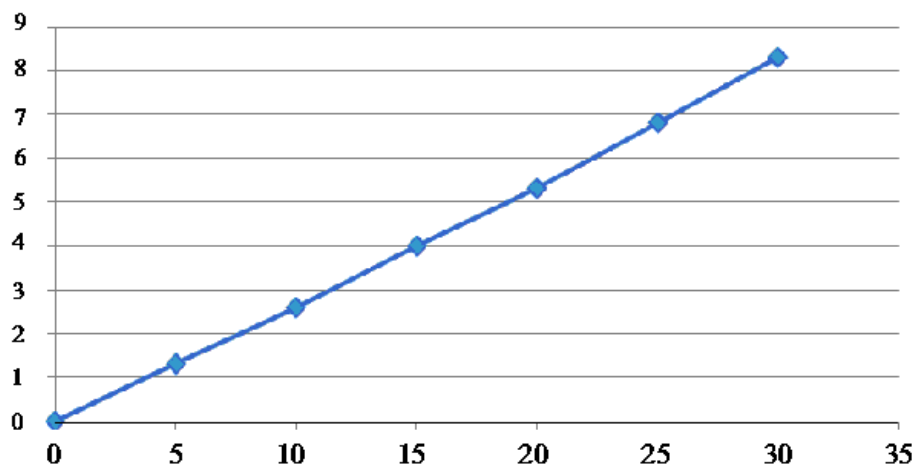
ყოველივე ზემოთქმული გვიჩვენებს, რომ როგორც ბუნებრივ, ისე ხელოვნური გზით გამოწვეულ დაბინძურებაზე ზემოქმედების ყველაზე ეფექტურ საშუალებას წარმოადგენს ოზონირება. მინარეგებზე ოზონის უნივერსალური ზემოქმედების გათვალისწინებით – მძლავრი და სწრაფი დამჟანგველი, ჟანგბადის მიმწოდებლის და დეზინფექტანტის თვისებებით - დღეისათვის ოზონირება წარმოადგენს წყლის გაწმენდისა და გაუსნებოვნების უმთავრეს და ყველაზე პერსპექტიულ მეთოდს. ამავ დროს იგი გვაძლევს ახალი, ეკოლოგიურად უსაფრთხო ტექნოლოგიების დამუშავების შესაძლებლობას.

გამომდინარე ზემოთ აღნიშნულიდან, ადვილი წარმოსადგენია რაოდენ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება შთანთქმული ოზონის რაოდენობის განსაზღვრას ამა თუ იმ სისტემაში. სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს ახალი, გამარტივებული დოზიმეტრული სისტემების შესწავლა ზოგიერთი ორგანული საღებრის საფუძველზე.

შესწავლილია ოზონის ზემოქმედება ორგანულ საღებრებზე პირდაპირი წითელი-2C, ბრომპიროჰალოლ წითელი და მეთილ-ნარინჯი. იმის გათვალისწინებით, რომ ოზონი ახდენს აღნიშნული საღებრების ძალიან სწრაფ გაუფერულებას (5-30წმ), შეუძლებელი იყო უშუალოდ აღნიშნული საღებრების გამოყენება დოზიმეტრებად. ამისათვის შესწავლილ იქნა ამ საღებრებზე ოზონის ზემოქმედება სხვადასხვა დანამატის თანაობისას, რომელთა შეყვანა სისტემაში მკეთრად ამცირებდა გაუფერულების სიჩქარეს, რაც გვაძლევს მათი დოზიმეტრებად გამოყენების საშუალებას.

პირველ ეტაპზე აუცილებელი იყო ოზონის კონცენტრაციის განსაზღვრა სტანდარტული მეთოდით. ეს პროცედურა ტარდებოდა ჰაერის ნაკადის სხვადასხვა სიჩქარეზე: 1 – 5 ლ/წთ. ანალიზის თანმიმდევრობა ასეთია: ჰაერს ვატარებთ მოცემულ სიჩქარეზე დროის სხვადასხვა შუალედებში 5წმ-დან 40 წმ-მდე 5-5წამის ინტერვალით.

ოზონის რაოდენობა ისაზღვრებოდა მოცულობითი მეთოდით [5].



**ნახაზი 1.** წარმოქმნილი ოზონის რაოდენობის დამოკიდებულება ჰაერის ნაკადის გატარების დროზე, 2,5 ლ/წთ სიჩქარისას ( $D \cdot 10^{-1} - T(\text{წმ})$ )

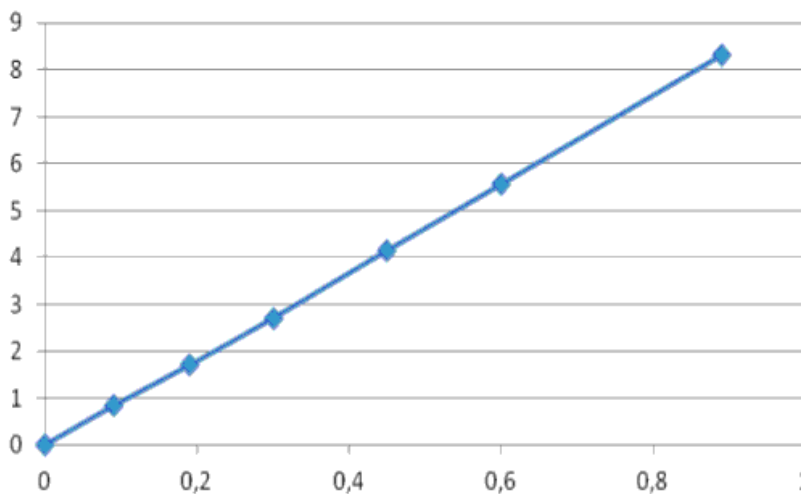
როგორც ნახაზიდან ჩანს, 30 წამის ინტერვალში დამოკიდებულება ატარებს წრფივ ხასიათს. ანალოგიური შედეგები მიღებულია ზევით მოყვანილ სხვა სიჩქარეებზეც, 3ლ/წთ სიჩქარის ჩათვლით. რაც შეეხება უფრო მაღალ სიჩქარეებს, ასეთი დამოკიდებულება არ დაიკვირვება.

შემდეგ ეტაპს წარმოადგენდა სხვადასხვა ორგანული საღებრის შერჩევა დოზიმეტრის მიზნისათვის. ამისთვის შევარჩიეთ მეთილნარინჯი, ბრომპიროჰალოლ წითელი და პირდაპირი წითელი-2C.

შესწავლილია ამ საღებრებზე ოზონის ზემოქმედება სხვადასხვა დროით. როგორც კვლევებმა აჩვენა, დანამატების გარეშე ყველა საღებარი სწრაფად უფერულდება. კერძოდ, პირდაპირი წითელი-2C ( $8.3 \cdot 10^{-5}$ მ/ლ) და მეთილნარინჯისთვის ( $15 \cdot 10^{-5}$ მ/ლ) ეს დრო შეადგენს 5 წამს, ბრომპიროჰალოლ წითელის  $14 \cdot 10^{-5}$ მ/ლ ხსნარისათვის პროცესი მთავრდება 25-30წმ-ში, ხოლო  $7.7 \cdot 10^{-5}$ მ/ლ-თვის კონცენტრაციისას - 10წმ-ში. (ჰაერ-ოზონის ნაკადის სიჩქარეა 2.5ლ/წთ).

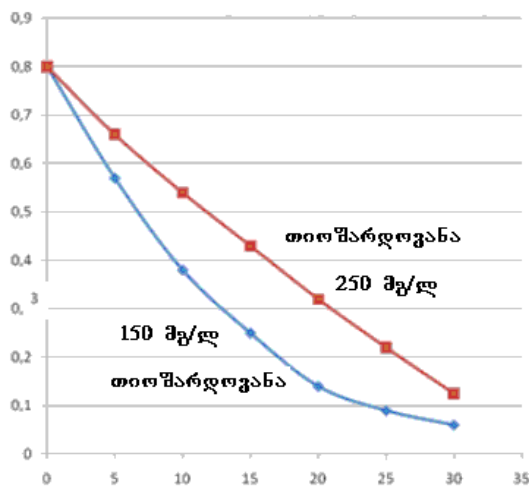
როგორც ზემოთ აღინიშნა, რადგანაც დანამატის გარეშე საღებრების გარდაქმნა მიმდინარეობს ძალიან სწრაფად, რაც არ იძლევა საშუალებას მათი გამოყენებისა ოზონის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის, ამიტომ გადაწყდა სხვადასხვა დანამატის გამოყენება, რომლებიც შეასრულებდნენ გაუფერულების პროცესის ინჰიბიტორის როლს. შემოწმებულ იქნა რიგი ნაერთებისა, როგორებიცაა მეთიონინი, ცისტეინი, თიოშარდოვანა, ნატრიუმის როდანიდი. კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ამ ნაერთებიდან ყველაზე ეფექტურ და სასურველ შედეგს იძლევა თიოშარდოვანა. აღსანიშნავია, რომ გაუფერულების პროცესი ამ შეთხვევაში ნელდება. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა შერჩეული სისტემის გამოყენებისა ოზონის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის თიოშარდოვანას სხვადასხვა კონცენტრაციისას, რომელიც იცვლებოდა 10-300მგ/ლ დიაპაზონში.

შერჩეული საღებრების გაუფერულების ხარისხის განსაზღვრა ტარდებოდა ფოტოელექტრო-კოლორიმეტრ KFK-2 საშუალებით. ამ საღებრებისათვის აიგო შესაბამისი კალიბრაციული მრუდები. ნახაზზე 2 მაგალითისათვის ნაჩვენებია ასეთი მრუდი პირდაპირი წითელი-2C საღებრის შემთხვევისათვის.

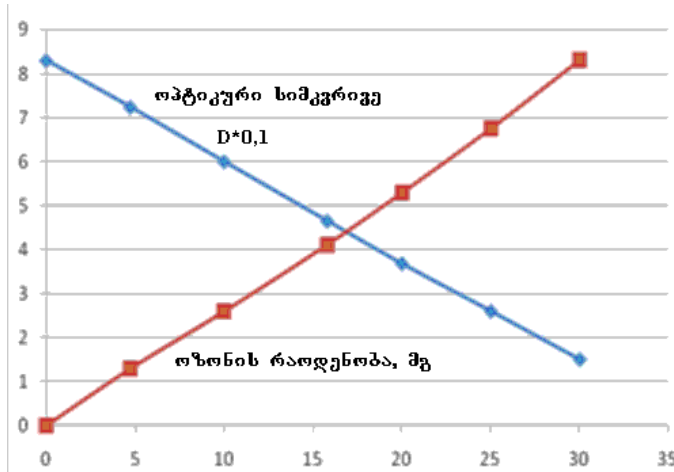


ნახაზი 2. კალიბრაციული მრუდი – პირდაპირი წითელი-2C ( $D \cdot 10^{-1} - C \cdot 10^5$ )

ბრომპროპილული წითელის შემთხვევაში  $14 \cdot 10^{-5}$  მ/ლ წყალხსნარზე ოზონის ზემოქმედებისას 30წმ-ის განმავლობაში საღებარი პრაქტიკულად უფერულდება, მაგრამ არა სწორხაზოვნად. ბრომპროპილული წითელის იგივე კონცენტრაციის ხსნარები შესწავლილ იქნა აგრეთვე სხვადასხვა რაოდენობის თიოშარდოვანას დამატებისას. მაგალითად, ნახაზზე 3 მოტანილია მონაცემები ბრომპროპილული წითელის  $14 \cdot 10^{-5}$  წყალხსნარის ოზონირებისა ოპტიკური სიმკვრივის დროზე და თიოშარდოვანას სხვადასხვა რაოდენობაზე დამოკიდებულებით ოზონის ზემოქმედებისას. ნახაზი 3,1 შეესაბამება 125მგ/ლ თიოშარდოვანას 1 ლიტრ საღებარზე. ნახაზიდან ჩანს, რომ სწორხაზოვნად პროცესი მიმდინარეობს საღებარში 250მგ/ლ (ნახ. 3,2) თიოშარდოვანას ოდენობისას 30წმ-ის ინტერვალში.



ნახაზი 3. ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ოზონირების დროზე ბრომპროპილული წითელი საღებრის წყალხსნარებისათვის D – T(წმ)



ნახაზი 4. ოპტიკური სიმკვრივის D და წარმოქმნილი ოზონის რაოდენობის (მგ) დამოკიდებულება ოზონირების დროზე ბრომპროპილული წითელი წყალხსნარებისათვის

ანალოგიური შედეგებია მიღებული პირდაპირი წითელი-2C-ს და მეთილნარინჯის წყალხსნარების ოზონირების შემთხვევაში თიოშარდოვანას თანაობისას.

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე აგებულია შემაჯამებელი გრაფიკი, რომელზეც ერთდროულად მოყვანილია შემდეგი დამოკიდებულებები: ჰაერის ნაკადის ოზონირებისას წარმოქმნილი ოზონის რაოდენობა – ოზონირების დრო, ოპტიკური სიმკვრივე – ოზონირების დრო. მაგალითისათვის, ნახაზზე 4 მოტანილია ბრომპროპილთა წითელის შემთხვევა. ანალოგიური დამოკიდებულებაა მიღებული მეთილნარინჯის და პირდაპირი წითელი – 2C შემთხვევაში.

ზემოთაღნიშნული გვაძლევს საშუალებას ოზონის რაოდენობის განსაზღვრისა ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობის მიხედვით.

ამრიგად, შესრულებული სამუშაოს საფუძველზე შესწავლილი საღებრები შეიძლება რეკომენდებულ იქნან ოზონის გამარტივებული ექსპრეს-დოზიმეტრიისათვის.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатшвили С.Г., Карцивадзе И.Н., Шанидзе Г.В., Тушурашвили Р.Г. Известия НАН Грузии, серия химическая, 2003, 29, 1-2, с.23-25.
2. Игнатшвили С.Г., Карцивадзе И.Н., Шанидзе Г.В. Известия НАН Грузии, серия химическая, 2004, 30, 1-2, с.16-18.
3. Тушурашвили Р.Г., Шилакадзе Е.М., Басиладзе Ц.М., Тушурашвили И.Р., Наглиაშვილი Н.И. Известия НАН Грузии, серия химическая, 1994-1995, 20-21, 1-4, с.25-28.
4. Абрамишвили Н.В., Басиладзе Ц.М., Тушурашвили Р.Г. Известия НАН Грузии, серия химическая, 1996, 22, 1-4, с.23-26.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд.»Химия», 1966, 976с.

### ELABORATION OF NEW DOSIMETRIC SYSTEMS FOR OZONE DETERMINATION

Rimzet Tushurashvili, Merab Panchvidze, Tsiuri Basiladze, Givi Khidesheli, Genrieta Shanidze, Manana Mamardashvili, Nino Kvirkvelia

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

#### SUMMARY

Ozone effect on aqueous solutions of various dyes – methyl orange, bromine pyrohallol red and direct red – 2C has been studied. It was established that at the absence of the additives the decolouration process proceeds in the course of several seconds, whereas with the additives the process is retarded and bears a linear character. Various compounds were tested as at the additives among which thiourea is the best inhibitor. Ozone concentration was determined at various rates of air – ozone stream and corresponding calibration curves were plotted. Based on experimental data the dyes under study in the presence of thiourea may be recommended as the dosimeters for ozone express determination.

### РАЗРАБОТКА НОВЫХ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА

Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе,  
М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джავახишвили*

#### РЕЗЮМЕ

Изучено воздействие озона на водные растворы различных красителей – метилового оранжевого, бромпирагаллол красного и прямого красного – 2C. Установлено, что в отсутствии добавок процесс обесцвечивания протекает за несколько секунд, в то время как с добавками – замедляется и носит прямолинейный характер. В качестве добавок были использованы различные соединения, среди которых наилучшим ингибитором оказалась тиомочевина. Определена концентрация озона при различных скоростях потока воздух – озон и построены соответствующие калибровочные кривые. На основе экспериментальных данных изученные красители в присутствии тиомочевины могут быть рекомендованы в качестве дозиметров для экспресс определения озона.

## სპილენძის ელექტროგამოლექვის პროცესში არსენატ- და ქლორ-იონების გავლენა კათოდურ პოლარიზაციაზე

თ.ლეჟავა, ნ.ანანიაშვილი, მ.გაჩეჩილაძე, ვ.მეტრეველი, ე.ცხაკაია, რ.ხოსიტაშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

სპილენძის ელექტროგამოლექვის პროცესზე სხვადასხვა ანიონების გავლენის საკითხი ელექტროქიმიაში ძალზე აქტუალურია. სამუშაოებში [1-6] ნაჩვენებია, რომ ქლორ-იონი და რიგი ოქსოანიონები ( $P_2O_7^{4-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $TeO_3^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  და სხვ.) გავლენას ახდენენ მჟავა სულფატური ხსნარებიდან სპილენძის ელექტროგამოლექვაზე. ამ პროცესის მექანიზმი საბოლოოდ დადგენილი არ არის.

წინამდებარე სამუშაოში შესწავლილია მცირე რაოდენობის არსენატ-იონის გავლენა სპილენძის კათოდურ პოლარიზაციაზე ხსნარში  $0,8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4$  ქლორ-იონების თანაობისას და მის გარეშე. ხსნარები მზადდებოდა სამჯერ გადაკრისტალებული მარილებიდან ბიდისტილატზე. გალვანოდინამიური მრუდების გადაღება ხდებოდა სპილენძით ახლადდაფარულ პლატინის ელექტროდზე  $2,13$  მა/სმ<sup>2</sup> წმ დენის მიწოდებით.

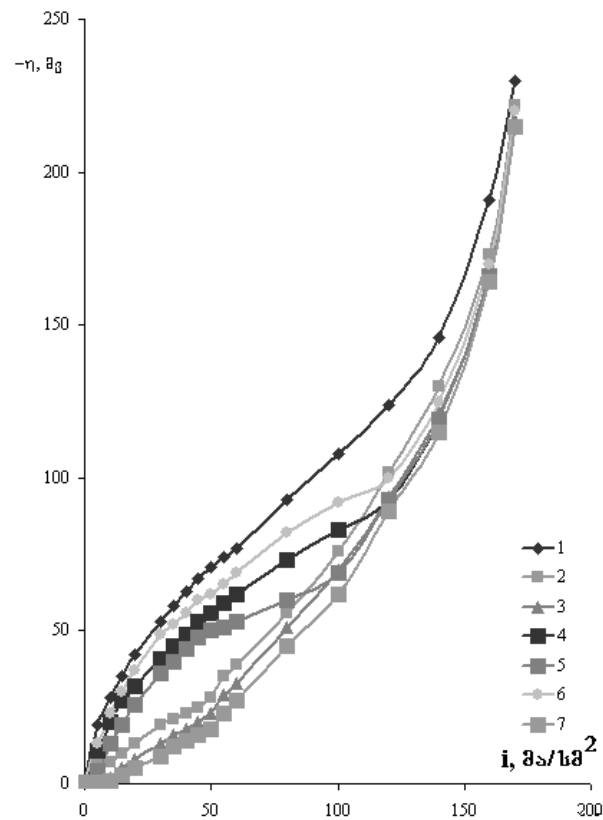
სურათზე 1 მოცემულია სპილენძის ელექტროგამოლექვის კათოდური პოლარიზაციის მრუდები ხსნარიდან  $0,8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4$ , ნატრიუმის არსენატის სხვადასხვა კონცენტრაციისას. როგორც ნახაზიდან ჩანს, არსენატ-იონის შეტანა და მისი კონცენტრაციის მომატება ( $10^{-4}$ – $2,43 \cdot 10^{-2}M$ ) იწვევს გადაძაბვის მონოტონურ შემცირებას (უდანამატო ხსნართან შედარებით. სურ.1, მრ. 1). პოლარიზაციულ მრუდზე წარმოიქმნება მეორე ტალღა, რაც შეესაბამება პროცესის მიმდინარეობას ნაკლები გადაძაბვით. ეს მოვლენა მიუთითებს სპილენძის გამოლექვის სხვადასხვა მექანიზმზე, რაც განპირობებული უნდა იყოს არსენატ-იონის აღსორბციით სპილენძის ზედაპირზე. ამასვე ადასტურებს წრფივი დამოკიდებულება პირველ ზღვრულ დენსა და არსენატ-იონის კონცენტრაციის ლოგარითმს შორის (სურ. 2).

ნაშრომში [3] შესწავლილია ქლორ-იონების აღსორბცია პოტენციალის ფართო დიაპაზონში და ნაჩვენებია გადაძაბვის შემცირება ქლორის კონცენტრაციისაგან ( $3,33 \cdot 10^{-6}$ – $10^{-3}M$ ) დამოკიდებულებით. მცირე რაოდენობის ქლორ-იონების შეტანა სპილენძის სულფატის მჟავა ხსნარში, რომელიც შეიცავს  $2,43 \cdot 10^{-2}M$  არსენატ-იონებს, აძლიერებს ამ იონებით გამოწვეულ დეპოლარიზაციის ეფექტს (სურ. 3, მრ. 3-4). ეს ეფექტი დაკავშირებული უნდა იყოს პასიური უბნების აქტივაციასთან, რომელიც ჩანს უქლორო ხსნარებში (სურ. 1 მრ. 6). ქლორ-იონების შემდგომი ზრდა ( $10^{-4}M$ ) ამცირებს არსენატ-იონით გამოწვეულ დეპოლარიზაციის ეფექტს მხოლოდ დენის დაბალ სიმკვრივეებზე, მაღალ სიმკვრივეებზე თავს იჩენს არსენატ-იონით გამოწვეული დეპოლარიზაციის ეფექტი (სურ. 3, მრ. 5).  $10^{-4}$ – $10^{-3}M$  ქლორ-იონების კონცენტრაციისას კი რჩება მხოლოდ ამ იონებით გამოწვეული ეფექტი (სურ. 3, მრ. 6-7).

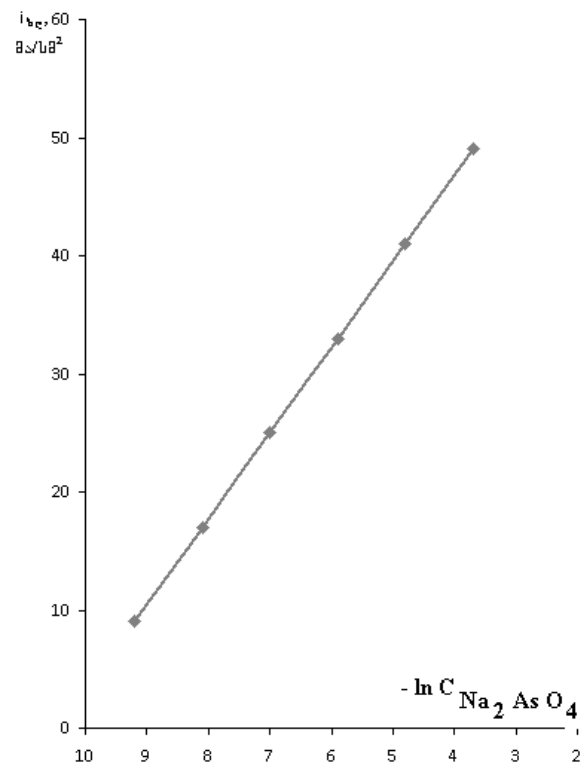
ქლორ-იონების და არსენატ-იონების ასეთი გავლენა სპილენძის ელექტროგამოლექვაზე შეიძლება აიხსნას ორი ტიპის იონების კონკურენციული აღსორბციით და გაკეთდეს დასკვნა, რომ ორივე ანიონის თანაობისას, დენის დაბალ სიმკვრივეებზე (ელექტროდის ზედაპირის შედარებით დადებითი მუხტი) უპირატესად ქლორ-იონები აღსორბირდება, ხოლო მაღალ სიმკვრივეებზე (ზედაპირის ნაკლებად დადებითი მუხტი) კი - ოქსოანიონი. იმის გამო, რომ ელექტროდის დადებითი მუხტის შემცირებასთან ერთად ხდება ქლორ-იონის ჩანაცვლება არსენატ-იონით, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ელექტროსტატიკური ძალების ზემოქმედება სპილენძის ელექტროდის ზედაპირსა და ქლორ-იონებს შორის ამ უკანასკნელისთვის უფრო დამახასიათებელია, ვიდრე დეპოლარიზატორისათვის.

დანაფარები, რომლებიც მიიღება მოსპილენძების სტანდარტულ ხსნარში არსენატ-იონის თანაობისას ( $0,8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 2,43 \cdot 10^{-2}M Na_3AsO_4$ ) წვრილკრისტალურია, დენის მაღალი გამოსავლით (98.5%).

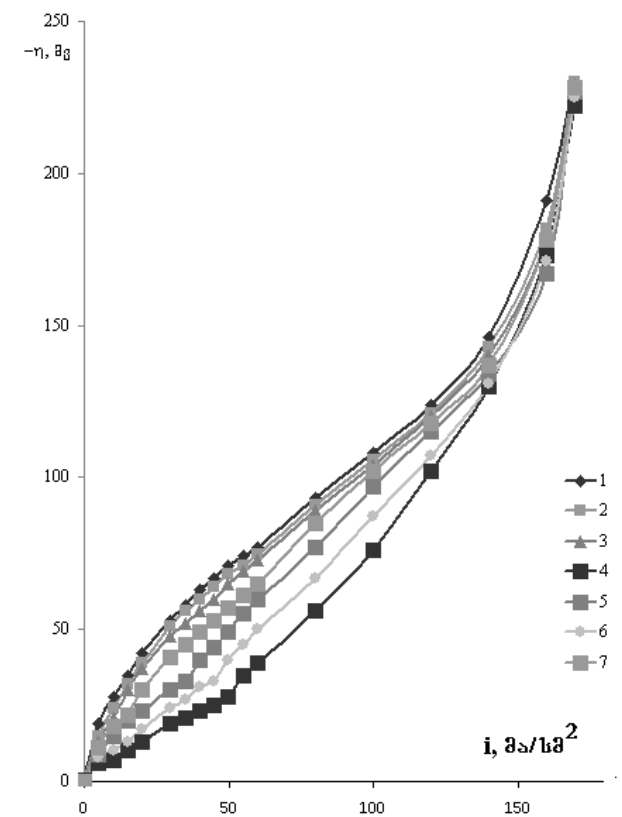




**სურ. 1.** სპილენძის ელექტროგამოლექვის კათოდური პოლარიზაციის გალვანოდინამიური მრუდები სხნარში  $0.8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + xM Na_2AsO_4$   
 $x$ -ის მნიშვნელობისათვის:  
 1 – 0.00; 2 –  $10^{-4}$ ; 3 –  $3 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $9 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $2.7 \cdot 10^{-3}$ ;  
 6 –  $8.1 \cdot 10^{-3}$ ; 7 –  $2.43 \cdot 10^{-2}$



**სურ. 2.** პირველი ზღვრული დენის დამოკიდებულება  $Na_2AsO_4$ -ის კონცენტრაციის ლოგარითმისაგან სხნარში  $0.8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + xM Na_2AsO_4$



**სურ. 3.** სპილენძის ელექტროგამოლექვის კათოდური პოლარიზაციის გალვანოდინამიური მრუდები სხნარში  $0.8M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 2.43 \cdot 10^{-2} M Na_2AsO_4 + xM Cl^-$   
 $x$ -ის მნიშვნელობისათვის:  
 2 – 0.00; 3 –  $3 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $10^{-5}$ ; 5 –  $10^{-4}$ ; 6 –  $3 \cdot 10^{-4}$ ; 7 –  $10^{-3}$

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Т.И.Лежава, К.Г.Меладзе, Б.В.Цанава. Влияние некоторых анионов на кинетику разряда меди. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы IV симпозиума, Тарту, 1975, с.143
2. Т.И.Лежава, Б.В.Цанава, Х.Хеннинг, В.В.Батраков. Влияние адсорбции аниона пиррофосфата на процесс электроосаждения меди из кислых растворов сернокислой меди. Электрохимия, т. XIV, вып.12, 1978, с.1820
3. Б.В.Цанава, Т.И.Лежава, Л.А.Курбатова, Е.А.Мамонтов. Влияние хлор- и пиррофосфат-ионов на катодную поляризацию и образование дефектов структуры при электрокристаллизации меди. Сообщение Академии Наук Грузинской ССР. 103, №1, 1981, с.73
4. Т.И.Лежава, Б.В.Цанава, М.П.Кикабидзе. Влияние адсорбции анионов на процесс разряда ионов меди. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы VII всесоюзного симпозиума, Тарту, 1985, с.190
5. Т.И.Лежава, К.Г.Меладзе, Б.В.Цанава. Влияние анионов некоторых кислородных кислот на процесс электроосаждения меди. Сообщение Академии Наук Грузинской ССР. 81, №1, 1976, с.113
6. Т.И.Лежава, Б.В.Цанава. Влияние конкурентной адсорбции галогенид-ионов и стимуляторов на процесс электроосаждения меди. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы VI всесоюзного симпозиума, Тарту, 1981, с.220

**INFLUENCE OF ARSENATE AND CHLORINE IONS ON CATHODIC POLARIZATION DURING ELECTROPLATING OF COPPER**

T.Lezhava, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, E.Tskhakaia, R.Khositashvili  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

The joint influence of arsenate and Cl<sup>-</sup> ions on cathodic polarization during electroplating of copper from the acidic solutions of copper sulphate has been studied. The competitive influence of the two adsorbents (AsO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, Cl<sup>-</sup>) on the copper electroplating process is established.

**ВЛИЯНИЕ АРСЕНАТ– И ХЛОРИОНОВ НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ**

Т.Лежава, Н.Ананиашвили, М.Гачечиладзе, Дж.Метревели, Е.Цхакая, Р.Хоситашвили  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джавахишвили*

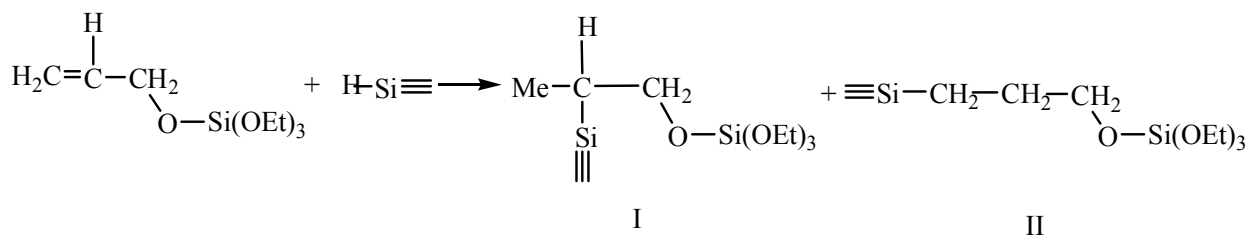
**РЕЗЮМЕ**

Изучено совместное влияние арсенат– и хлорионов на катодную поляризацию в процессе электроосаждения меди из кислых растворов сульфата меди. Установлено конкурирующее влияние указанных ионов на процесс электроосаждения меди.

**α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელობა**

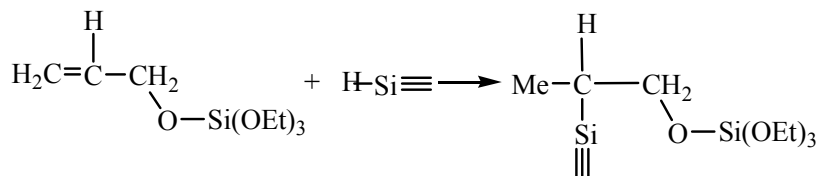
ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი  
სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან მიერთების შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარმართოს ორი მიმართულებით:



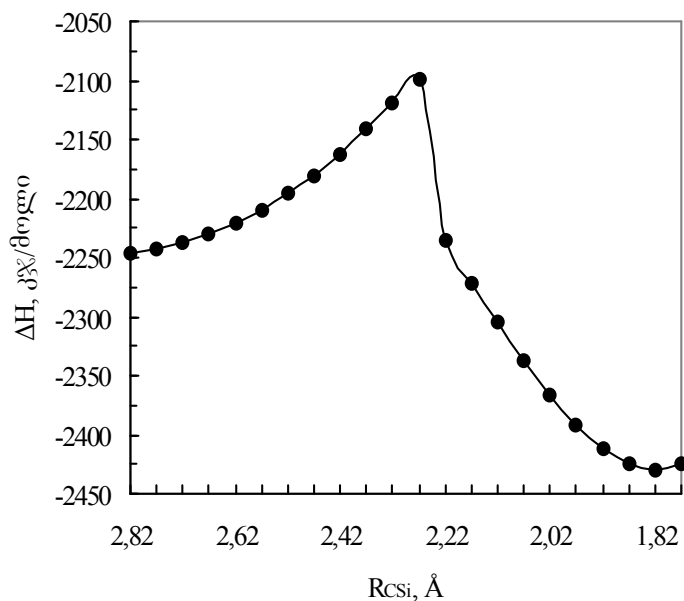
მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელოური რეაქციისათვის ჩატარებული იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [1]. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელოური რეაქციაში გათვლილი იქნა წარმოქმნის სითბო (ΔH<sub>f</sub>), სისტემის ენერჯიის ცვლილება (ΔH) C-Si ბმის მანძილის (R<sub>C-Si</sub>) ცვლილებისას, აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ატომებზე (q<sub>i</sub>), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P<sub>ij</sub>).

პირველად განხილული იქნა მოდელოური რეაქციაში ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელოური ნაერთის წარმოქმნით შემდეგი სქემით:



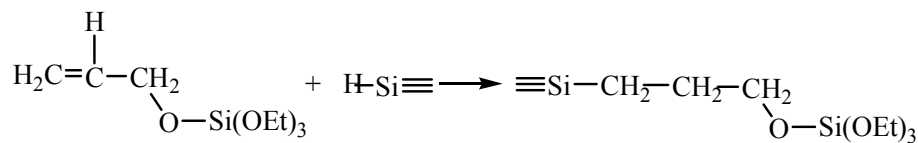
ტრიეთოქსიალილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C<sub>1</sub> და C<sub>2</sub>) ატომებსა და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი 1.0 Å-ით მეტი იყო, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. R<sub>C<sub>2</sub>-Si</sub> მანძილი სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C<sub>2</sub> ატომს შორის იცვლებოდა 0.05 Å-ის ინტერვალში. სისტემის ენერჯიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის R<sub>C<sub>2</sub>-Si</sub> მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 1.

როგორც ნახ. 1 ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C<sub>2</sub> ატომთან R<sub>C-Si</sub> = 2.27 Å მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი C<sub>1</sub> და C<sub>2</sub> ატომებს შორის ტრიეთოქსიალილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.945-დან 1.590-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის (P<sub>Si-H</sub> = 0.841-0.529) და მოდელოური ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა (P<sub>C<sub>2</sub>-Si</sub> = 0.014-0.092 და P<sub>C<sub>1</sub>-H</sub> = 0.003-0.158). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C<sub>2</sub> ატომს შორის 2.22 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინალურ C-C ბმაში (P<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = 1.015) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C<sub>2</sub> ატომებს შორის აღწევს 0.732-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი მთლიანად წყდება სილიციუმის ატომს (P<sub>Si-H</sub> = 0.009) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C<sub>1</sub> მდგომარეობაში (P<sub>C<sub>1</sub>-H</sub> = 0.953).

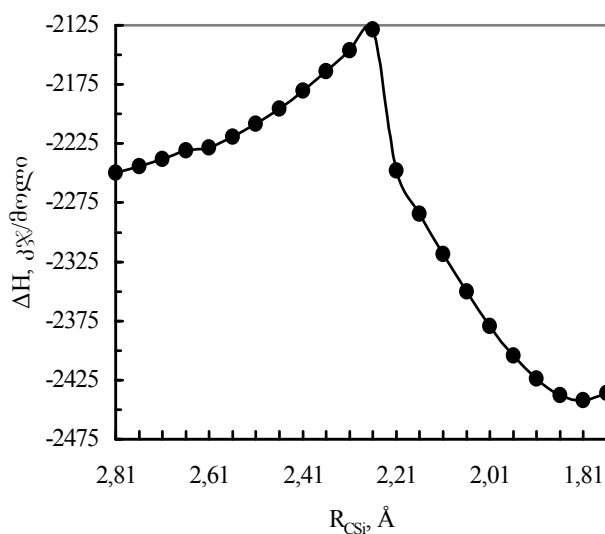


**ნახაზი 1.** სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_2-Si}$  მანძილზე ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში

მეორედ განხილული იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით  $C_1$  ნახშირბადის ატომთან (ნახაზი 2).



**ნახაზი 2.** სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_1-Si}$  მანძილზე ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია C<sub>2</sub>-Si მიერთების შემთხვევაში E<sub>აქტ</sub> = 147.44 კჯ/მოლი, ხოლო C<sub>1</sub>-Si მიერთების შემთხვევაში E<sub>აქტ</sub> = 121.47 კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -183.39 და -192.40 კჯ/მოლი-ს ტოლია.

აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირებისას მოლეკულურ რეაქციაში C<sub>1</sub>-Si მიერთება (ფარმერის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C<sub>2</sub>-Si მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით). ბმრ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები [2] მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის – პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესით მიღებული ჰიდროსილირების პროდუქტი მეტი რაოდენობით წარმოიქმნება, ვიდრე ფარმერის წესის გამოყენებისას. ტრიეთოქსიალილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში კატალიზატორის გავლენა მეტია, ვიდრე მეორეში.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., and Stewart J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. J.Am.Chem.Soc., 1985, 107, p. 3902.
2. ნფირცხელიანი, თ.თათრიაშვილი. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან. სოხუმის უნივერსიტეტის შრომები, 2007, ტ. II, საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა სერია, გვ. 59.

### QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF HYDRIDE ADDITION OF α,ω-BIS(TRIMETHYLSILOXY)METHYLHYDRIDESILOXANE TO TRIETHOXYALLYLOXYSILANE

Zurab Pachulia, Nana Pirtskheliani  
Sokhumi State University

#### SUMMARY

The reaction of hydrosilylation of α,ω-bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to triethoxyallyloxysilane were investigated by quantum-chemical semiempirical method AM1. It was shown, that the reaction proceeds according to Farmer rule with more probability, than to Markovnikov rule.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ α,ω-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНА К ТРИЭТОКСИАЛИЛОКСИСИЛАНУ

З.В.Пачулия, Н.А.Пирцхелиани  
Сухумский государственный университет

#### РЕЗЮМЕ

Реакция гидросилилирования α,ω-бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана с триэтоксialiлоксисиланом была исследована квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1. Показано, что реакция протекает с большей вероятностью по правилу Фармера, чем по правилу Марковникова.

## ფლავონოიდების შემცველობა ხილსა და ბოსტნეულში

ნანა ჩაგანავა, მანანა ბუზარიაშვილი, მზია ვაჩიშვილი  
 ფ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ფლავონოიდები მცენარეებში არსებული პოლიფენოლური ნაერთების ერთერთი ძირითადი ჯგუფია. მცენარეებში ფლავონოიდები განაპირობებენ ყვავილების და ხილის შეფერვას. ისინი ასევე მონაწილეობენ ზოგიერთ მეტაბოლურ პროცესში. ფლავონოიდები მნიშვნელოვანი ნივთიერებებია ადამიანის ჯანმრთელობისთვის მათი თავისუფალი რადიკალების შემზოჭავი მაღალი აქტივობის გამო. ისინი გამოირჩევიან ფარმაკოლოგიური თვისებების ფართო სპექტრით. როგორც გამოკვლევებმა აჩვენა ფლავონოიდები მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ მრავალი დაავადების პრევენციასა და მკურნალობაში, კერძოდ, ეს ნივთიერებები ამჟღავნებენ ანტიოქსიდანტურ, ანტიალერგიულ, ანთების საწინააღმდეგო, ანტიდიაბეტურ, ანტიპლატელიტურ, ანტიმიკრობულ, ანტისიმსივრეულ აქტივობებს, აუმჯობესებენ სისხლის მიმოქცევას, ამცირებენ სისხლის წნევას.

ფლავონოიდები ბენზო-γ-პირანის წარმოებულების ჯგუფია, მათი სტრუქტურიდან გამომდინარე, ფლავონოიდები ძირითადად იყოფიან ფლავონების, ფლავონოლების, ფლავანონების, იზოფლავონების, იზოფლავონოიდების, ანთოციანინების და კატექინების ქვეკლასებად.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, ფლავონოიდებს ახასიათებთ თავისუფალი რადიკალების შეზოჭვის უნარი. ეს უკანასკნელნი ჟანგავენ ისეთ მაკრომოლეკულებს, როგორცაა უჯრედის მემბრანაში არსებული პოლიუჯრედული ცხიმოვანი მჟავები, ნახშირწყალბადები, პროტეინები, დნმ და იწვევენ ჰომოციტინური დისბალანსს. ვარაუდობენ, რომ ფლავონოიდები შეიძლება ჩაენაცვლონ E ვიტამინს, როგორც ჯაჭვის გამხლეჩი ანტიოქსიდანტები ღვიძლის მაკროსომალურ მემბრანებში. ფლავონოიდები ამჟღავნებენ ცხიმში ხსნადი ვიტამინების უმეტესობის მსგავს თვისებებს [1-5].

ამჟამად აღწერილია 4000-ზე მეტი ფლავონოიდი. ისინი ნაპოვნი ხილში, ბოსტნეულში, ყვავილებში, ჩაიში, ლუდში, ღვინოში, თხილში, კაკალში, მარცვლეულ კულტურებში და ა.შ. ბოლო წლებში დიდი ყურადღება ეთმობა მათი შემცველობის შესწავლას სხვადასხვა ბუნებრივ წყაროებში.

მარინ ნაჩკის და ფერელუნ შაჰიდის [6] მიერ გამოკვლეულია მცენარეთა ფართო სპექტრი, ამ ავტორების მიხედვით, ფენოლური ნაერთების შემცველობა მცენარეების ქსოვილებში, უჯრედულ და შიგაუჯრედულ დონეზე განსხვავებულია.

ფენოლური მჟავები და ფლავონოიდები მარცვლოვან კულტურებში არსებობს თავისუფალი ან შეუღლებული ფორმით, მათი ყველაზე მაღალი კონცენტრაცია აღმოჩენილია ხორბლის მარცვლის ლეირონის შრეში, თუმცა ისინი ასევე არიან ჩანასახში და თესლის გარსშიც. ეს ნივთიერებები წარმოადგენენ ოლიგომერული პროდელფიდინების და პროანთოციანინიდინების ნარევეს, რომლებიც თავმოყრილია მარცვლის გარსში. წიწიბურაში ფლავონოიდებიდან აღმოჩენილია რუტინი, კვერციტინი, ორიენტინი, ვიტექსინი, იზოვიტექსინი და იზოორიენტინი. შვრია შეიცავს ბენზოის და სინამის მჟავას წარმოებულებს, კერძოდ, ქინონებს, ფლავონებს, ფლავონოლებს, ხალკონებს, ფლავანონებს, ანთოციანინებს და ამინოფენოლიცინებს. ხორბლის მარცვალში აღმოჩენილია რეზორცინის წარმოებულები მე-5 მდგომარეობაში ჩანაცვლებული n-ალკილფენოლების ჯგუფებით, (n = 17, 19, 21, 23 და 25 ნახშირბადის ატომს.) ასევე ტრიცინი, რომელიც ხორბლის დომინანტური პიგმენტია.

ვაშლის სხვადასხვა ჯიშებში აღმოჩენილია ფლავან-3-ოლები (მონომერული და ოლიგომერული), ფლავანოლები და მათი შეუღლებული ფორმები, დიჰიდროხალკონები და პროანთოციანინიდინები, ხოლო წითელი ვაშლის კანის ეპიდერმულ და სუბეპიდერმულ უჯრედებში – ანთოციანინები. ვაშლის ნაყოფში იდენტიფიცირებული ფლავონოლ გლიკოზიდებია – რუტინი, ჰიპერინი, იზოკვერციტინი, რეუნოუტრინი, ავიკულარინი და კვერციტინი. ვაშლის პროციანინიდინები წარმოადგენენ (-) ეპიკატექინების და (+) კატექინებისგან წარმოქმნილი ოლიგომერების და პოლიმერების ნარევეს.

შავი და წითელი მოცვი ფენოლური მჟავების, ფლავონების, ანთოციანინების და პროანთოციანინების მდიდარი წყაროა. ამ კენკროვან მცენარეებში ანთოციანინებიდან აღმოჩენილია ციანიდინ 3-გალაქტოზიდები და 3-არაბინოზიდები, დელფიდინი, ფეონიდინი, პეტუნიდინი და მალვიდინი, ასევე კატექინი, მირიცეტინი, კვერციტინი და კემპფეროლი. გარდა ამისა, მოცვი მცირე

რაოდენობით არის  $\beta$ -ტიპის პროციანიდინები (დიმერებიდან ოქტამერების ჩათვლით), ასევე პოლიმერული პროციანიდინები პოლიმერიზაციის ხარისხით 14,4-დან 114,4-მდე. აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ მაღალი ანტიოქსიდანტური თვისებებით ხასიათდება მოცვის ფოთლებიც. მათი ექსტრაქტის ანტიოქსიდანტური აქტივობის შედარებამ სინთეზურ ანტიოქსიდანტის – ბუტილ ჰიდროქსიანიზოლის აქტივობასთან აჩვენა, რომ ექსტრაქტის თავისუფალი რადიკალების შებოჭვის ეფექტი შეადგენს 90%-ს.

ამერიკულ შტოშში ყველაზე გავრცელებული ანტოციანიდინებია ციანიდინ და ჰეონიდინ 3-O-გალაქტოზიდები და 3-O-არაბინოზიდები, მაშინ როდესაც, ევროპულ შტოშში დომინანტურია ციანიდინ და ჰეონიდინ 3-O-გლუკოზიდები, უფრო მეტიც, შტოშში ჯამური პროციანიდინების 63%-ს პოლიმერული პროანთოციანიდინები შეადგენენ.

სხვადასხვა ჯიშის ყურძნის მარცვალი და კანი ფლავონოლების ქვეკლასიდან შეიცავს კვერციტინ 3-გლიკოზიდს, მირიცეტინ 3-გლუკურონიდს, ხოლო ფლავონოლების ქვეკლასიდან ასტილბინს და ენგელეტინს, სტილბენებიდან ტრანს- და ცის-რეზვერატროლებს, ტრანს- და ცის-პისეიდებს, ტრანს- და ცის-ასტრინგინებს. ყურძნის კანი დამწიფების დროს უმეტესად შეიცავს ცის-პისეიდებს მაშინ, როდესაც ჭკნობის დროს კანში პრედომინანტურია რეზვერატროლის შემცველობა. ყურძნის წიპწა და ღეროც შესანიშნავი წყაროა პროანთოციანიდინების, ფლავონოლების და ფლავან-3-ოლებისთვის. წიპწა უპირატესად შეიცავს პროანტოციანიდინებს, მაშინ როდესაც, ყურძნის კანში და ღეროში დომინირებენ პროციანიდინები და პროდელფიდინები.

ბაჭიმ და ავტორებმა შეისწავლეს თავისუფალი რადიკალების შებოჭვის უნარის (in vitro და in vivo) დამოკიდებულება ყურძნის წიპწის პროანტოციანიდინების შემცველი ექსტრაქტის კონცენტრაციასა და დოზაზე. როგორც ავტორები აღნიშნავენ, ექსტრაქტის აქტივობა ბევრად მაღალია C, E ვიტამინების და  $\beta$ -კაროტინის აქტივობაზე. გარდა ამისა ექსტრაქტი ციტოტოქსიკურია ადამიანის მკერდის, ფილტვის და კუჭის ადენოკარცინომული უჯრედების მიმართ [7].

ციტრუსები C ვიტამინის, კაროტენოიდების და ფლავანოიდების შემცველობის გამო ჯანსაღი დიეტის მნიშვნელოვანი ნაწილია. ციტრუსის ქერქში ძირითადად ფლავონოიდების ორი ჯგუფია: ფლავანონგლიკოზიდების – ქერქის თეთრ ნაწილში და პოლიმეთოქსილირებული ფლავონების – ქერქის შეფერილ ნაწილში. გრეიფრუტში ძირითადი ფლავანონგლიკოზიდებია: ნარინგინი, ნარირუტინი, და ნარინგენინ 7-ნეოჰესპერიდოზიდი, ტკბილ ფორთოხალში უმეტესად ნარირუტინი, ნეოჰესპერეტინი და ჰესპერეტინ 7-ნეოჰესპერიდოზიდი. დიოსმინი და ნეოდიოსმინი ციტრუსებში შემავალი პრედომინანტური ფლავონებია, ამასთან, მათი შემცველობა დაუმწიფებელ ხილში უფრო მაღალია. გამოკვლევების მიხედვით ციტრუსებში არსებული ფლავანოიდები მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ინფექციური და დეგენერაციული დაავადებების პრევენციაში. ფლავანონები და პოლიმეთოქსილირებული ფლავონები მათი ანტიკარცინოგენული, ანთიათეროგენული, ანტიმიკრობული და ანთების საწინააღმდეგო თვისებების გამო დიდ ინტერესს იწვევენ ფარაცევტულ და კვების მრეწველობაში [6].

ბოლო წლებში ევროპა და ჩრდილოეთ ამერიკა აქტიურად ეწევა სამხრეთ – აღმოსავლეთ აზიაში გავრცელებული ხილის Litchi Chinesis sonn-ის ექსპორტს, რაც განპირობებულია მასში ფლავონოიდების, კერძოდ, ფლავონებიდან პროციანიდინ B4-ის, პროციანიდინ B2-ის და ეპიკატეჰინის, ანთოციანიდინებიდან ციანიდინ-3-რუტინიზიდის, ციანიდინ-3-გლუკოზიდის, კვერციტინ-3-რუტინოზიდის და კვერციტინ-3-გლუკოზიდის მაღალი შემცველობით. ამ ხილში არსებული ფლავონოლები და ანთოციანიდინები ამჟღავნებენ მაღალ ანტიოქსიდანტურ აქტივობას. პროციანიდინ B2-ის ჰიდროქსილ რადიკალის და სუპეროქსიდ ანიონის შემბოჭავი აქტივობები უფრო მაღალია, ვიდრე პროციანიდინ B2-ის და ეპიკატეჰინის. მეორე მხრივ, ეპიკატეჰინს აქვს ყველაზე მაღალი  $\alpha$ ,  $\alpha$ -დიფენილ- $\beta$ -პიკრილ ჰიდრაზილ რადიკალის (DPPH) შემბოჭავი აქტივობა. ანტიოქსიდანტურ აქტივობასთან ერთად ამ მცენარის ექსტრაქტები გამოირჩევიან დოზა- და დრო-დამოკიდებული ინჰიბიტორული გავლენით მკერდის კბოზე, უფრო მეტიც, სხვადასხვა ანტისიმსივნიური აქტივობები აღმოაჩნდათ პროციანიდინ B4-ს, პროციანიდინ B2-ს, ეპიკატეჰინს და Litchis-ის ექსტრაქტების ეთილაცეტატურ ფრაქციას [9].

ბოლო წლებში აქტიური კვლევები ჩატარდა ბოსტნეულში ფლავანოიდების შემცველობაზეც. წითელი სალათა მწვანესთან შედარებით უფრო მეტ ფლავანოიდებს შეიცავს. ამ მცენარეებში ძირითადად წარმოდგენილია კვერციტინის შეუღლებული ნაწარმები. ისპანახი შეიცავს ანტიმუტაგენურ ფლავანოიდებს, კერძოდ, ფლავანოლ გლუკურონიდებს და დისაქარიდებს, მეთილენდიოქსილფლავანოლ გლუკურონიდებს, ფლავონებს და მეტოქსიფლავონ გლუკურონიდებს [6].

ხახვში აღმოჩენილია კვერციტინი, იზორამნეტინი, მირიცეტინი, კემპფეროლი და მათი შეუღლებული ფორმები. წითელი ხახვის კანში და ნაყოფის ზედა ფენაში არსებული პროანტოციანინიდინებიდან აღსანიშნავია პეონოლინ 3-გლუკოზიდი, ციანილინ 3-გლუკოზიდი, ციანილინ 3-არაბინოზიდი და ასევე მათი წარმოებულები. ხახვში არსებული ფლავანოიდები ამცირებენ ათეროსკლეროზულ პროცესებს, ახდენენ ქოლესტეროლის დაგროვების ინჰიბირებას სისხლის შრატში, ზრდიან სისხლძარღვების ელასტიურობას. აღსანიშნავია ისიც, რომ ხახვში სხვა ბოსტნეულ კულტურებთან შედარებით 5–10-ჯერ მეტია კვერციტინის შემცველობა.

პატარა ჯიშის პომიდორში, დიდთან შედარებით ბევრად მაღალია ფლავონოიდების შემცველობა. კერძოდ რუტინის, კვერციტინ 3-რამნოზილდიგლუკოზიდის, კემპფეროლ 3-რამნოზილდიგლუკოზიდის და კემპფეროლ 3-რამნოზილდიგილიკოზიდის, რაც შეეხება კანს, აქ პრედომინანტური ფენოლიციტინები ფლავონებია.

ჩინეთში მეტად პოპულარული ბოსტნეულის, *Toona Sinensis* 80%-იანი ექსტრაქტი აცეტონში გამოირჩევა მნიშვნელოვანი ანტიოქსიდანტური თვისებებით. ეს მცენარე ხალხურ მედიცინაში გამოიყენება ღიზინტერიის, ჰელიოზის, დისპეპსიური მოვლენების, საწინააღმდეგოდ მისი დეტოქსიფიკაციის და ანთების საწინააღმდეგო ეფექტის გამო, როგორც ავტორები წერენ *Toona Sinensis*-ის ფოთლების ექსტრაქტი მოქმედებს სიმსივნურ უჯრედებზეც [10].

სამხრეთ-აღმოსავლეთ აზიაში ფართოდაა გავრცელებული *Ruellia tuberoze* L., რომელიც ხალხურ მედიცინაში გამოიყენება დიაბეტის, ციების საწინააღმდეგო, ტკივილგამაყუჩებელ და ანტიდოტურ საშუალებად. ჩან-ფულინმა და ავტორებმა *Ruellia tuberoze* L-გან გამოყვეს ხუთი ფლავანოიდი, რომელთაგან სამს კიბოს უჯრედების (HepG2 და KB) წარმოქმნის შემაფერხებელი აქტივობა აღმოაჩნდა. ალბერტო ლირა სუარესმა და ავტორებმა *Phyllanthus niruri* L-ისგან გამოყვეს რუტინი, ასტრაგალინი, კვერციტინი, იზოკვერციტინი და კემპფეროლ 4'-O- $\alpha$ -L-რამნოზილდიგლუკოზიდი. *Phyllanthus niruri* L-ის მიწისზედა ნაწილი ბრაზილიურ ხალხურ მედიცინაში გამოიყენება ჩაის სახით ღვიძლის და შარდ-სასქესო დაავადებების სამკურნალოდ [11].

ბოლო წლებში პოლიფენოლური ნაერთების შემცველი მცენარეების ექსტრაქტები აქტიურად გამოიყენება დიეტურ საკვებ დანამატებად. მათ მიმართ გაზრდილი ინტერესი აიხსნება ადამიანის ჯანმრთელობაზე მათი ფარმაკოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრით, რაც გასაგებს ხდის ხილსა და ბოსტნეულში ამ ნაერთების შემცველობის შესწავლის აუცილებლობას.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Wu-Nan Wu and Chong Heng Huang. Structural Characterization of Flavonols and flavanones in Nanogram Quantities by API-ionsprei Tandem Mass Speqtrometry The Chinese Pharmaceutical Journal, 2005, 57, p. 7-15
2. Middleton, E. Jr. The flavonoids: Natural Dietary Biological Response Modifiers. Pharm. News 1994, 1(3), p. 4-7
3. Kaulich, M.; Streichez, F.; Mayer, R.; Muller, I.; Muller, C. Flavonoids - Novel Lead Compounds for the Developmtent of P2Y2 Receptor Antagonists. Ed. by Muller, C, Drug DDevelop. REs. 2003, 59(1), p. 72-81
4. Mitscher, L. a.; Wu, W. N.; Beal, J. L. The Isolation and Structural Characterization of 5-O-Methyl-desmethoxymatteucinol from *Eugenia javanica*. J. Nat. Prod. (Lloydia) 1973, 36(4), p. 422-425.
5. Sasaki, S. L.; Chiang, H. C.; Habaguchi, K.; Yamada, T.; Nakamishi, K.; Matsueda, S.; Hsu, H. Y.; Wu, W. N. Studies on the Constituents of Medikal plants in Taiwan. Yakagku Zashi 1994, 86(9), p. 869-870.
6. Marian Naczka, Fereidoon Shahidi. Review Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2006, 41, p. 1523-1542
7. Debasis Bagchi, Manashi Bagchi, Sidnei J. Stohs, Dipak k. Das, Sidhartha D. Ray, Charles A. Kuszynski, Shantaram S. Joshi, Harry G. Pruess Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. Toxicology 2000, 148, p. 187-197
8. Jiangrong Li and Yueming Jiang Litchi Flavonoids: Isolation, Identification and Biological Activity. Molecules 2007, 12, p. 745-758.



9. Junji Terao PhD, Yoshichika Kawai PhD and Kaeko Murota PhD. Vegetable flavonoids and cardiovascular disease. *Asia Pac J Clin Nutr* 2008; 17(S1) p. 291-293
10. Chwan-Fwu Lin, Yu-Ling Huang, Lee-Ying Cheng, Shuen-Jyl Sheu and Chien-Chih Chen Bioactive flavanoids from *Ruellia Tuberoza* *J. Chin Med* 2006 17(3), p. 103-109
11. Luis Alberto Lira SOARES, Valguiria Link BASSANI, George GONZALES ORTEGA and Pedro Ros PETROVICK Total Flavanoid Determination for the Quality Control of Aqueous Extractives from *Phyllanthus nururi* L. *Lat. Am. J. Pherm.* 2003 22(3), p. 203-207

## FLAVONOIDS IN FRUITS AND VEGETABLES

Nana Chaganava, Manana Buzariashvili, Mzia Vacheishvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University.*

### SUMMARY

Flavonoids represent one of the main groups of polyphenolic components present in plant. Because of their high radical scavenging activities flavonoids are important also for human health. Overall, flavonoids have been to exhibit pharmacological properties such as antioxidative, antiallergic, anti-inflammatory, antidiabetic, gastroprotective, antiviral, antimicrobial and anticarcinogenic. This work describes both composition and the content of flavonoids, found in some commercial vegetables and fruits, commonly consumed by the population of different countries.

## ФЛАВОНОИДЫ В ФРУКТАХ И ОВОЩАХ

Н.Т.Чаганова, М.С.Бузариашвили, М.Л.Вачеишвили  
*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили  
Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили.*

### РЕЗЮМЕ

Флавоноиды представляют собой одну из основных групп полифенольных соединений в растениях. Из-за их высокой радикалсвязывающей активности, они весьма важны для здоровья. Как было найдено, флавоноиды проявляют антиокислительные, антиаллергические, противовосполительные, антибактериальные, желудочнозащитные, противовирусные, антимикробные и противораковые фармакологические свойства. В данной работе описаны состав и содержание флавоноидов, найденных в некоторых видах фруктов и овощей, обычно употребляемых населением разных стран.

## SYNTHESIS OF BENZOPYRANODICOUMARINS

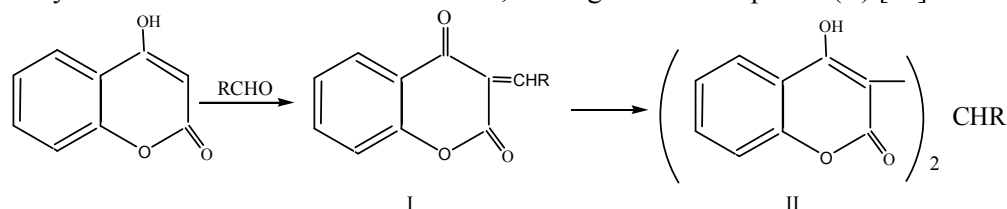
I.Jinikashvili, K.Sarajishvili, M.Burjanadze, T.Korkia, R.Devdariani, V.Tsitsishvili  
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Single-stage synthesis of benzopyranodicoumarins has been implemented via condensation of 4-hydroxycoumarin and aromatic aldehydes (p-nitrobenzaldehyde, p-dimethylaminobenzaldehyde).

$\alpha$ -Pyrone ring exhibits the properties of aliphatic system. The data about its aromatic character are rather scarce [1-2]. Many reactions of this system are rather interesting for the purposes of synthesis. In recent years researchers revealed keen interest with respect to this aspect of pyrone chemistry [3-4].

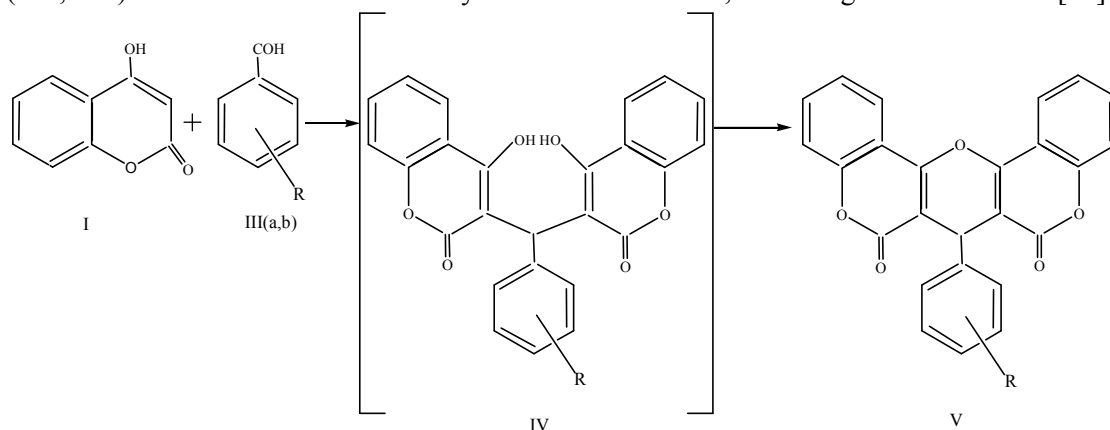
Benzannulation results in just slight changes of hetero cycle properties in the coumarin system. Substantial physiological properties inherent to many coumarins enable us to discern them as one of the most important classes of hetero cyclic compounds. Some compounds which are interesting with the view of pharmacology contain 4-hydroxycoumarin residue [5], thus e.g. antibiotic Novobiocin, The second important group of 4-hydroxy coumarins consists of the compounds with the anti coagulation effect with respect to blood [6]. Dicoumarol is the first one of this group the properties of which depend substantially on the presence of oxy group in its molecule, since at methylation or acylation of these oxy groups the physiological activity of dicoumarol disappears. Activity of the compound is conditioned by the presence of coumarin ring in those substances in non-destructed state. Thus, 3-allyl-4-oxycoumarin, 3-cinnamyl-4-oxycoumarin and 3-p-nitrocinnamyl-4-oxycoumarin are active similar to dicoumarol. They were used mostly to decrease blood coagulation at cardiovascular diseases. Today they have been substituted by other, more active 4-hydroxycoumarins [7-9].

4-hydroxycoumarin suffers condensation with aldehydes and yields 3,3'-alkyliden- or 3,3'-arylidene-bis-(4-oxycoumarins) [11]. Initially the reaction yields 3-alkyliden-2,4-diketochroman (I), which then is joined by 4-oxycoumarin via the reaction of Michael, leading to final compound (II) [10].



Scheme 1.

Benzopyranodicoumarins (Va, Vb) have been synthesized by the condensation of 4-hydroxycoumarin and corresponding aromatic aldehydes (IIIa, IIIb) in molar ratio 2:1. In distinct from the known method the synthesis is implemented in one stage, through combination of 4-hydroxycoumarin (1) and aromatic aldehydes (IIIa, IIIb) in the medium of acetic anhydride and acetonitrile, according to the Scheme 2 [12].



Scheme 2.

IIIa  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , IIIb  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

o-Nitrobenzaldehyde (IIIa) and p-dimethyl amino benzaldehyde (IIIb) were used as aromatic aldehydes. Intermediate products 3,3'-arylidene-bis-4-hydroxycoumarins (IVa, IVb) probably are formed in the process of reaction, further to be transformed into corresponding benzopyrane dicoumarins Va and Vb.

### **Experimental**

IR spectra were recorded by the spectrometer Thermo Nicolet AVATOR 370 FT-IR; NMR-spectra were recorded by the Varian Mercury-300VX. Reaction monitoring was performed by the thin-layer chromatography method on the plates "Silufol UV-254", while the reaction products were isolated by column chromatography over silica gel.

*Synthesis of 3,3'-(p-nitrophenyl methylene)-4,4'-epoxydicoumarin (Va).* A blend of 1,62 g (0,01 mol) 4-hydroxycoumarin, 0,75 g (0,005 mol) p-nitrobenzaldehyde, 20 ml acetic aldehyde and 15 ml acetonitril are mixed at heating up to 75°C within 12 hours. The obtained product is filtered and the residue dried. Dry residue is dissolved in chloroform and is applied on the column with silica gel, is eluted by means of the system: hexane-chloroform-acetone. Chromatographically homogeneous fractions are united and 1,4g (32%) compound is obtained.  $t_{melt.}=312-315^{\circ}C$ .

IR spectrum (vaseline)  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1720( $\alpha$ -Pyrone), 1668(C=O), 1350(NO<sub>2</sub>), 1265, 1110, 1064, 763.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 5,10(1H, c, CH); 7,44 (2H, m, CH); 7,51(2H, m, CH); 7,68(2H, m, CH); 7,72(2H, m, CH); 8,12 (2H, m, CH); 8,28(2H, gg, <sup>3</sup>J8.0, <sup>4</sup>J1.5).

*Synthesis of 3,3'-(n-dimethylamino phenyl methylene)4,4'-epoxydicoumarin (7b).* A blend of 0,3 g (0,02 mol) 4-hydroxycoumarin, 0,149 g (0,001mmol) p-dimethyl amino benzaldehyde, 20 ml acetic anhydride and 15ml acetonitrile is mixed at heating up to 75°C within 10 hours. The obtained product is filtered, residue died. Dry residue is dissolved in chloroform and is applied on the column with silica gel, is eluted by the use of the system: hexane-chloroform-acetone. Chromatographically homogeneous fractions are united and 0,2g (23%) compound is obtained.  $t_{melt.}=224-225^{\circ}C$ .

IR spectrum (vaseline)  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1728( $\alpha$ -Pyrone), 1660(C=O), 2800, 1180, 1553, 756.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 7,72(2H, m, CH); 7,44 (2H, m, CH); 7,68(2H, m, CH); 8,12 (2H, m, CH); 8,28(2H, gg, <sup>3</sup>J8.0, <sup>4</sup>J1.5); 5,10(1H, c, CH).

### **ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. D. Barton and W. D.Ollis, in "Comprehensive Organic Chemistry", ed. P.G. Sammer, London, **1985**, vol.9, p.40.
2. N.Campbell, in "Chemistry of Carbon Compounds", ed. E.H.Rodd, Elsevier, Amsterdam, **1959**, v. 4B, p.875.
3. V. F. Traven, I. V. Voevodina, A. V. Manaev, and N.Ya. Podkhalyuzina. A New Method for Annulation of the Pyrone ring. J. Chemistry of Heterocyclic Compounds, **2007**, Vol. 43, No. 4, p.416-420.
4. Redha I. Al-Batati, Ahmed A. Hussain Al-Amiery and Yasmien K. Al-Majedy. Design, synthesis and bioassay of novel coumarins. J. of Pure and Applied Chemistry, **2010**, vol.4(6), p.74-86.
5. T.Patonay, G.Y. Litkei, R.Bognar, J.Erdei, C.Misztic. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of 4-hydroxycoumarin derivatives, analogues of Novobiocin. J. Pharmazie **1984**, 39, p.86-91.
6. R.B.Arora, N.R.Seshadri, T.R.Seth, B.R.Sharma. Structu and anticoagulant activity of bridge-substituted dicoumarols. J. Med. Chem. **1967**, vol. 10, p.121-124.
7. M.M.Samama. A century of progress. From biology to antithrombotic agents. J.Mal.Vasc. **2001**, v. 26, p. 165-168.
8. A.B. Rehman, S.I. Ahmad. Studies on warfarin, coumatetralyl and difenacoum as anticoagulant agents. J.Pharm. **1982**, vol.1, p.1-13.
9. Jae-Chul Jung, Oee-Sook Park. Synthetic Approaches and Biological Activities of 4-hydroxycoumarin derivatives. J. Molecules. **2009**, vol.14, p. 4790-4803.
10. W.R.Sullivan, C.F.Huebner, M.A.Stahmann, K.P.Link. Studies on 4-hydroxycoumarins. II. The condensation of aldehydes with 4-hydroxycoumarins. J.Am.Chem. Soc. **1943**, vol.65. p. 2288-2291.
11. F.Litvan, W.G.Stoll. On ring closure reactions of 3,3'-methylen-bis-(4-hydroxycoumarin). Helv.Chim. Acta. **1959**, vol. 42, p. 878-886.

12. I.Manolov, C. Maichle-Moessmer, N.Danchev. Synthesis, structure, toxicological and pharmacological investigations of 4-hydroxycoumarin derivatives. J. Med. Chem. **2006**, vol. 41, p. 882-890.

### ბენზოპირანოდიკუმარინების სინთეზი

ირმა ჯინიყაშვილი, ქეთევან სარაჯიშვილი, მანანა ბურჯანაძე, თამარ ქორქია, რუსუდან დეკლარიანი,  
ვლადიმერ ციციშვილი  
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

### რეზიუმე

ჩატარებულია ბენზოპირანოდიკუმარინების ერთსტადიანი სინთეზი, 4-ჰიდროქსიკუმარინსა და არომატული ალდეჰიდების (პ-ნიტრობენზალდეჰიდი, პ-დიმეთილამინობენზალდეჰიდი) კონდენსაციით.

### СИНТЕЗ БЕНЗОПИРАНОДИКУМАРИНОВ

И. Джиникашвили, К. Сараджишвили, М. Бурджанадзе, Т. Коркия, Р. Девдариани, В. Цицишвили  
*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили  
Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили*

### РЕЗЮМЕ

Одностадийный синтез бензопиранодикумаринов осуществлен конденсацией 4-гидроксикумарина и ароматических альдегидов (п-нитробензальдегид, п-диметиламинобензальдегид).

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СТРУКТУР  
СМОЛИСТО - АСФАЛЬТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ**

Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, Э.Н.Топурия, И.Дж.Мchedlishvili  
*Институт физической и органической химии имени П.Г.Меликишвили  
Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили*

Исследованы ароматические структуры смолисто-асфальтеновых веществ норийской, самгорской и супсинской нефтей с помощью разработанного в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии автоклавного гидропиролитического способа фрагментации. Методами газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии в соответствующих гидропиролизатах идентифицированы ароматические конденсированные структуры: нафталин, фенантрен, пирен, хризен, бензпирен, перилен и др. и их алкилпроизводные.

По физическим свойствам, по числу входящих в них соединений, по разнообразию их атомного состава и химическому строению молекул, тяжелые нефтяные остатки – смолисто-асфальтеновые вещества нефти, представляют собой крайне сложную, многокомпонентную гетерогенную систему. В то время, как состав и свойства смолисто-асфальтеновых веществ изучены довольно детально, строение их молекул исследовано недостаточно полно. Однако, по общепринятому мнению, основными структурными блоками молекул смол и асфальтенов являются полициклические конденсированные системы, преимущественно ароматические [1 – 4].

Следует принять во внимание, что высококипящие ароматические углеводороды нефти, в действительности являются сложными гибридными соединениями, в которых наряду с ароматическими структурами содержатся четырех-, пяти- и шестичленные циклоалкановые кольца и большое число различных алкильных заместителей. Такое положение затрудняет исследование подобных углеводородов и препятствует выявлению входящих в них отдельных химических структур. Следует также отметить, что из-за темного цвета, сложной химической структуры и высокой оптической плотности УФ-, ИК- и масс-спектрометрические методы также не дают исчерпывающей информации о строении таких соединений. Эти методы ограничиваются лишь структурно-групповым анализом и определением процента углерода, входящего в ароматические, нафтеновые и парафиновые фрагменты молекулы.

Примечательно, что при исследовании таких сложных органических соединений, как стероиды и др., довольно успешным оказался метод термической деструкции для определения их основных структурных элементов [5]. Учитывая этот пример, в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии АН Грузии исследовалась возможность использования методов термической деструкции для выявления и определения ароматических фрагментов высококипящих соединений нефти. В результате был разработан автоклавный гидропиролитический способ фрагментации углеводородов [6]. Разработку метода и выбор режима гидропириролиза производили на основе изучения гидропириролизатов ряда индивидуальных полициклоароматических углеводородов различного строения. С целью выяснения термической стабильности ароматических систем в условиях гидропириролиза исследовали гидропириролизаты ряда полициклических ароматических углеводородов, не содержащих заместителей в кольце ( нафталин, фенантрен, антрацен, пирен, хризен, трифенилен, дифенил, терфенил и квартерфенил). Условия фрагментации производных полициклоароматических углеводородов устанавливали по результатам изучения гидропириролизатов алкил- и циклоалкил-производных нафталина, фенантрена и антрацена.

Для исследования соответствующих гидропириролизатов, как и в случае исходных образцов, применяли в основном метод газожидкостной хроматографии. С целью контроля, а также для получения более подробной информации гидропириролизаты некоторых индивидуальных углеводородов и нефтяных образцов исследовали масс-спектрометрическим методом. В подобранном режиме гидропириролиза отщепляются алкильные группы и нафтеновые кольца, а основные ароматические структуры сохраняются.

В настоящей работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования продуктов гидропириролиза смол и асфальтенов некоторых нефтей Грузии. В качестве объектов

исследования были взяты смолы и асфальтены нефтей месторождений Норико, Самгори и Супса, значительно отличающихся друг от друга по физико-химическим свойствам (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика нефтей

№	Показатели	Месторождение		
		Норико	Самгори	Супса
1	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	900,4	837,3	943,0
2	Вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	19,00	4,69	24,0
3	Температура, °C,			
	застывания	-45,0	3,0	25,0
	вспышки	1,0	16,5	48,0
4	Содержание, %			
	серы	0,23	0,17	0,42
	силикагелевых смол	8,58	7,00	14,41
	асфальтенов	1,22	0,95	4,19
	парафина	0,82	6,8	3,10
5	Коксуемость, %	3,93	1,00	4,81
6	Зольность, %	0,032	0,018	-
7	Выход фракций, % масс.			
	до 200°C	22,7	30,0	13,42
	до 350°C	48,5	65,7	40,94

Асфальтены осаждались из растворов указанных нефтей в петролейном эфире с концом кипения (к.к.) 70°C, в соотношении 1:39 и многократно промывались тем же растворителем до полного исчезновения окраски фильтратов. Оставшийся после осаждения асфальтенов раствор пропускали через колонку с силикагелем марки АСК. Колонку тщательно промывали петролевым эфиром и из соответствующей зоны силикагеля экстрагировали смолистые вещества в аппарате Сокслета. Наконец, асфальтены и смолы освобождали от растворителя выпариванием под вакуумом. Гидропирилиз проводился в подобранном при предварительных опытах режиме - при температуре 450°C, давлении водорода 7 МПа и продолжительности процесса 4 часа. Гидропирилизаты извлекали диоксаном.

Для исследования гидропирилизатов наряду с газо-жидкостной хроматографией использовался масс-спектрометрический метод. Масс-спектральный анализ проводился на масс-спектрометре Varian MAT 711 при непосредственном вводе пробы в камеру ионизации источника ионов масс-спектрометра при энергии электронов 50 ЭВ. Пробу (менее 1 мг) нагревали от начальной температуры системы ввода до 300°C в течение 5 минут. Регистрация и обработка масс-спектров производилась с помощью системы обработки данных Varian SS 166.

Компонентный состав гидропирилизатов определялся по пикам молекулярных ионов с учетом поправки на естественную распространенность изотопов <sup>12</sup>C и <sup>13</sup>C с использованием коэффициентов относительной чувствительности, отражающих относительную вероятность образования ионов для разных соединений. Коэффициенты чувствительности заимствованы из работ [7, 8].

Групповой состав углеводородов в гидропирилизатах смол и асфальтенов исследуемых нефтей приведен в таблице 2. Значение концентрации нормированы к сумме концентраций этих соединений. Рассмотрение данных масс-спектрометрического анализа показывает, что в масс-спектрах наблюдаются четко выделяющиеся группы пиков характеристических ионов полициклических ароматических углеводородов.

Характеристические группы пиков молекулярных и осколочных ионов, а также наличие интенсивных пиков двухзарядных ионов, подтверждают высококонденсированный ароматических характер этих соединений и позволяют установить их молекулярные массы и степень водородной ненасыщенности. Однако, точный характер сочленения циклов в конденсированной системе, место присоединения заместителей и т.п. не могут быть определены по масс-спектрам и выбираются из ряда возможных структур, как наиболее вероятные.

Данные таблицы 2 показывают, что качественный состав гидропирилизатов всех исследуемых смол и асфальтенов одинаков. В них в значительном количестве идентифицированы структуры нафталина, фенантрена, пирена, хризена, что довольно хорошо совпадает с результатами ГЖХ-

анализа гидропирилизатов. Однако, по данным масс-спектрометрии, в гидропирилизатах обнаруживаются также ароматические структуры с большим числом колец в конденсированной системе (перилен, бензфенантрен и др.).

Таблица 2. Групповой состав гидропирилизатов смол и асфальтенов норийской, самгорской и супсинской нефтей, масс. %

x в формуле $C_nH_{2n-x}$	Вероятные структуры, установленные в гидропирилизатах	Масса первого члена ряда	Исходные вещества и состав соответствующих гидропирилизатов, масс. %					
			Норийская нефть		Самгорская нефть		Супсинская нефть	
			Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены
1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	Нафталины	128	4,3	4,2	3,7	3,5	4,3	4,4
14	Дифенилы	154	1,8	1,7	1,5	1,4	1,5	1,6
14	Дигидрофлуорены	168	3,2	3,7	4,5	3,8	6,7	3,2
16	Флуорены	166	2,2	2,0	1,8	1,7	2,2	2,3
16	Дигидрофенантрены	180	6,9	6,3	6,3	4,8	7,0	6,0
18	Фенантрены	178	7,9	7,8	4,3	4,0	7,6	7,7
20	Дигидропирены	204	13,7	10,7	7,0	9,0	10,1	11,0
22	Пирены	202	11,9	15,1	8,0	13,5	14,0	15,0
24	Хризены	228	13,2	13,1	11,3	13,0	12,0	12,8
26	Дигидроперилены	254	7,8	7,7	8,0	11,0	8,9	9,0
28	Перилены	252	7,8	9,0	13,0	12,2	9,9	10,4
30	Бензхризены	278	4,2	3,7	5,6	5,2	3,8	3,0
32	Антантрены	276	2,1	2,6	6,7	4,5	3,0	2,4
32	Дигидробензперилены	304	3,3	2,8	3,4	2,6	2,5	2,6
34	Бензперилены	302	2,1	1,5	2,4	2,2	1,3	1,6
34	Дигидрофенантрофенантрены	330	1,3	1,1	1,4	1,2	0,9	0,9
36	Фенантрофенантрены	328	1,0	1,1	2,2	1,5	0,9	1,4
36	-	300	0,7	1,7	2,4	1,4	0,8	0,8
38	-	326	1,4	1,2	2,8	1,2	0,9	1,1
38	Фенантрилфенантрены	354	0,3	0,6	0,4	0,4	0,8	1,2
40	Дибензперилены	352	1,0	0,5	0,9	0,4	0,3	0,5
42	-	350	0,4	0,5	1,1	0,5	0,2	-
44	-	376	0,3	0,5	0,4	0,3	0,1	0,4
46	-	374	0,6	0,2	0,4	-	-	0,3

Масс-спектрометрический анализ показал, что среди ароматических углеводородов в гидропирилизатах преобладают незамещенные и метилзамещенные структуры, полное деалкилирование которых при гидропирилизе, по-видимому, не произошло. Об этом свидетельствует распределение по молекулярным массам в таблице 2 и характер распределения интенсивностей пиков характеристических осколочных ионов. Большая вероятность процессов (M-H)<sup>+</sup> и (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, установленная по характеру этих распределений, свидетельствует о полиметилзамещенной структуре указанных соединений. Вероятные структуры полициклических ароматических углеводородов, идентифицированных в гидропирилизатах смол и асфальтенов, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Распределение по молекулярным массам полициклических ароматических углеводородов, идентифицированных в гидропиролизатах

Наименование углеводородов	Молекулярная масса	Гидропиролизаты					
		Норийская нефть		Супсинская нефть		Самгорская нефть	
		Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены
1	2	3	4	5	6	7	8
Фенантрен и его алкилпроизводные	178	34	33	39	46	43	47
	192	22	22	23	23	26	27
	206	18	18	16	14	17	17
	220	13	14	12	9	9	9
	234	8	9	7	5	5	-
	248	5	4	4	3	-	-
Пирен и его алкилпроизводные	202	23	22	31	-	42	28
	216	20	20	26	-	20	25
	230	18	19	19	-	13	18
	244	15	16	13	-	10	13
	258	13	13	7	-	8	9
	272	7	2	4	-	5	5
	286	4	4	-	-	2	2
Хризен и его алкилпроизводные	228	40	40	33	39	60	38
	242	18	20	17	22	19	20
	256	15	15	15	18	8	15
	270	11	11	12	11	6	11
	284	7	7	10	7	4	8
	298	6	5	8	4	2	5
	312	3	3	5	-	1	3
Дигидроперилены и их алкилпроизводные	254	35	33	32	43	44	30
	268	30	27	28	24	29	29
	282	18	17	18	16	16	20
	296	9	10	11	9	8	11
	310	5	8	7	6	4	7
	324	3	5	5	-	-	4
Перилен и алкил-производные	252	40	41	41	36	43	33
	266	21	18	21	22	21	21
	280	14	14	15	15	15	16
	294	10	12	10	11	10	12
	308	7	9	7	8	6	9
	322	5	5	4	5	3	5
	336	3	3	3	3	2	3
Бензпирен и алкил-производные	278	33	36	46	35	43	31
	292	22	23	20	20	23	24
	306	17	16	15	17	17	17
	320	13	12	10	14	11	14
	334	9	8	6	8	6	9
	348	6	5	3	5	-	5
Антантрен и алкилпроизводные	276	60	60	-	-	-	-
	290	28	25	-	-	-	-
	304	11	10	-	-	-	-

Таким образом, данные масс-спектрометрического исследования гидропиролизатов смол и асфальтенов норийской, самгорской и супсинской нефтей, вместе с подтверждением результатов ГЖХ-анализа, дает более емкую информацию о составе исследуемых веществ. В них наряду с нафталином, фенантrenom, пиреном, хризенom и т.д., обнаруживается содержание ароматических



структур с большим числом колец в конденсированной системе (периленов, бензпиренов, антантронов).

Угледородный состав по масс-спектрам гидропирилизатов смол и асфальтенов норийской, самгорской и супсинской нефтей показывает, что все они содержат одинаковые ароматические структуры. В них идентифицированы значительные количества фенантронов, пиренов, хризенов, периленов и их алкил- и нафтенопроизводных. Довольно велико также содержание в них ароматических структур с большим числом колец в конденсированной системе, хотя их наибольшую часть составляют соединения со степенью водородной ненасыщенности по формуле  $C_nH_{2n+x}$ , где  $x \leq 30$ .

### ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.М. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М., Наука, 1979, 269с.
2. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л., ЛГУ, 1980, 171с.
3. Надиров Н.К., Мусаев Г.А., Лебедев А.К., Фишук Г.В., Камьянов В.Ф. Нефтяные и кировые асфальтены. IV. Структурно-групповой состав продуктов экстракции нефтяных асфальтенов. Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., 1984, №2, с.45-52.
4. Мир-Бабаев М.Ф., Самедова Ф.И., Алиев Б.М. Химический состав и структура асфальтенов морских месторождений Азербайджана. Химия и технология топлив и масел, 1986, № 3, с. 27-29.
5. J.U.Janake, Nature, 185, 1960, 68p.
6. Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М. Гидропиrolитический автоклавный способ фрагментации углеводородов. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 105, № 2, с.305-308.
7. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М., Недра, 1973, 181с.
8. Бродский Е.С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти. В кн. Методы исследования состава ароматических соединений нефти и битумоидов. М., Наука, 1985, с. 57-119.
9. Меликадзе Л.Д., Ушараули Э.А., Кортава Л.М., Купрашвили Б.Г., Барабадзе Ш.Ш. К изучению ароматических фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ нефти. Сообщения АН ГССР, 1984, т. 115, № 2, с. 293-296.

### ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების არომატული სტრუქტურების კვლევა

ნათელა ხეტურიანი, ესმა უშარაული, ელზა თოფურია, ირინე მჭედლიშვილი  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 რეზიუმე

ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში შემუშავებული ფრაგმენტაციის ავტოკლავური ჰიდროპიროლიზური მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია ნორიოს, სამგორის და სუფსის ნავთობების ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების არომატული სტრუქტურები. აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის და მას-სპექტრომეტრული მეთოდებით შესაბამის ჰიდროპიროლიზატებში იდენტიფიცირებულია არომატული კონდენსირებული სტრუქტურები: ნაფტალინი, ფენანტრენი, პირენი, ქრიზენი, ბენზპირენი, პერილენი და ა.შ. და მათი ალკილწარმოებულები.

### INVESTIGATION OF AROMATIC STRUCTURES OBTAINED FROM PETROLEUM TAR-ASPHALTENIC COMPOUNDS

Natela Khetsuriani, Esmá Usharauli, Elza Topuria, Irene Mchedlishvili  
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

Aromatic structures of tar-asphaltenic compounds obtained from Norio, Samgori and Supsa petroleums are investigated by elaborated in the laboratory of oil chemistry of the Institute of Physical and Organic Chemistry autoclave hydrolytic method of fragmentation. The aromatic condensed structures like naphthalene, phenantrene, pyrene, chrysene, benzpyrene, perylene and their alkyl-derivatives included in the corresponding hydropirolizates are identified by methods of gas-liquid chromatography and mass-spectrometry.

## ბუნებრივი არაცილოვანი ამინომჟავები

როზა კუბლაშვილი, ნინო ქარქაშაძე\*, ნინო თავართქილაძე  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ცილოვანი ამინომჟავების გარდა, ბუნებაში გავრცელებულია აგრეთვე არაცილოვანი ამინომჟავები. როგორც სახელწოდება გვიჩვენებს, ეს ამინომჟავები ცილის მოლეკულის აშენებაში არ მონაწილეობს; ზოგიერთი მათგანი ცილოვანი ამინომჟავების სინთეზისა და კატაბოლიზმის შუალედური პროდუქტია, ხოლო ზოგიერთი მათგანი ორგანიზმის დამცავი სისტემის შემადგენელი ნაწილია. გავვეცნოთ ზოგიერთ მათგანს:

L- $\alpha$ -ამინოერბომჟავა ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) თავისუფალი სახით გვხვდება მცენარეულ და ცხოველურ ქსოვილებში, აღმოჩენილია ჯანსაღი ადამიანის შარდში და ფანკონის სინდრომით დაავადებულებში [2]. აღსანიშნავია, რომ ეს ამინომჟავა ძირითადი შუალედური პროდუქტია თვალის ბროლის შემადგენელი ოფთალმჟავას ბიოსინთეზში (ოფთალმჟავა ანუ L- $\gamma$ -გლუტამიდ-L- $\alpha$ -ამინობუტირილციკლინი გლუტათიონის მსგავსი ტრიპეპტიდია, სადაც ცისტეინი ჩანაცვლებულია L-2-ამინობუტირატით).

$\gamma$ -ამინოერბომჟავა ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) თავისუფალი სახით გვხვდება ცხოველების ტვინში და ზოგიერთ მცენარეში. ორგანიზმში იგი წარმოიქმნება გლუტამინმჟავას დეკარბოქსილირების შედეგად, რაც მიმდინარეობს ვიტამინის – პირიდოქსალის - და ფერმენტ დეკარბოქსილაზას გავლენით. ტუბუმწოვართა ცენტრალურ ნერვულ სისტემაში იგი მთავარი მაინიზბირებელი ნეირომედიატორია და ცენტრალურ ნერვულ სისტემაში აინიზბირებს უჯრედებს შორის იმპულსის გადაცემას, ხოლო ადამიანებში უშუალოდ არეგულირებს კუნთის ტონუსს [3].

$\beta$ -ალანინი ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) პეპტიდების – კარნოზინისა და ანსერინის, აგრეთვე პანტოთენმჟავას (ვიტამინი B<sub>5</sub>) და A-კოფერმენტის შემადგენელი ნაწილია, იგი გვხვდება თავისუფალი სახითაც. ნორმალურ პირობებში  $\beta$ -ალანინი მეტაბოლიზდება ძმარმჟავად.  $\beta$ -ალანინის მიღება იწვევს კუნთებში კარნოზინის კონცენტრაციის გაზრდას, ათლეტებში დალლილობის შექცევას და კუნთის მუშაობის უნარის გაძლიერებას [4].

ჰომოსერინი ( $\alpha$ -ამინო- $\gamma$ -ჰიდროქსიერბომჟავა,  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) ბუნებაში ფართოდაა გავრცელებული; იგი შუალედური პროდუქტია სამი შეუცვლელი ამინომჟავის – მეთიონინის, თიონინის და იზოლეიცინის ბიოსინთეზში [2].

აზასერინი [O-(2-დიაზოაცეტილ)-L-სერინი,  $\text{N}_2\text{-CH-OC-O-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ] კანცეროგენული ნაერთია, რომელიც პირველად გამოიყენეს პანკრეასის კიბოს კვლევაში, იგი გლუტამინის ანალოგია და შეუქცევადად აინიზბირებს გლუტამინის მომხმარებელ ფერმენტებს. გარდა ამისა, იგი აინიზბირებს პურინისა და პირიმიდინის მეტაბოლიზმში მონაწილე ფერმენტებს, რის გამოც ფიქრობენ, რომ შესაძლებელია აზასერინის გამოყენება, პანკრეასის კიბოს გარდა, კიბოს სხვა სახეების საწინააღმდეგო პრეპარატის სახით [5].

$\alpha$ -ამინოადიპინმჟავა ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) ლიზინის ბიოსინთეზის სქემის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ნაერთია.

L-თეანინი ( $\gamma$ -გლუტამილეთილამიდი, ანუ 5-N-ეთილ-გლუტამინი;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-HN-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ), როგორც სახელწოდება გვიჩვენებს, შედის ჩაის შემადგენლობაში. იგი გლუტამინის ანალოგია და შეუძლია ჰემატო-ენციფალური ბარიერის გადალახვა [6]. აშშ-ში იგი გამოიყენება დიეტური დანამატის სახით, ხოლო კვების პროდუქტების და წამლების კონტროლის სამმართველოს მონაცემებით, ის უსაფრთხო ნაერთების კატეგორიას მიეკუთვნება. თეანინი ამცირებს სულიერ და ფიზიკურ სტრესს [7] და აძლიერებს ადამიანის იმუნურ სისტემას [8].

$\gamma$ -მეთილენგლუტამინმჟავა ( $\text{HOOC-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ), მისი ამიდი  $\gamma$ -მეთილენგლუტამინი ( $\text{HOOC-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CONH}_2$ ) და  $\gamma$ -მეთილგლუტამინმჟავა ( $\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) თავდაპირველად გამოიყენეს არაქისიდან. როგორც ჩანს, ეს ამინომჟავები გენეტიკურად

ერთმანეთთან მჭიდროდაა დაკავშირებული და მეტაბოლიზმის პროცესში მათ ურთიერთგარდაქმნას განაპირობებს ფერმენტი  $\gamma$ -მეთილენგლუტამინაზა [9].

L-კანავანინი ( $\alpha$ -ამინო- $\gamma$ -გუანიდინოქსიურბომჟავა;  $(H_2N)_2C=N-O-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) სტრუქტურულად L-არგინინის მსგავსია. კანავანინი უპირატესად მცენარეთა თესლში აკუმულირდება და მცენარეებს იცავს ბალახისმჭამელი ცხოველებისაგან, ვინაიდან ამ უკანასკნელთათვის ის ტოქსიკურია; მისი ტოქსიკურობის მიზეზია ის, რომ ცილის სინთეზის პროცესში კანავანინი შეცდომით ჩაერთვის ცილის შედგენილობაში L-არგინინის ნაცვლად, რის შედეგად წარმოიქმნება აბერანტული (ცთომილი) ცილა, რომელიც მცდარად ფუნქციონირებს [10]. ამავე დროს, გროვდება რა მცენარის თესლში, კანავანინი ჩანასახის განვითარებისათვის აზოტის აუცილებელი წყაროა.

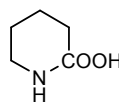
L-ორნითინი ( $\alpha$ ,  $\delta$ -დიამინოვალერიანჟავა;  $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) შარლოვანას ციკლის მთავარი წარმომადგენელია; იგი წარმოიქმნება L-არგინინზე ფერმენტ არგინაზას ზემოქმედებით, ხოლო ფერმენტ ორნითინ-დეკარბოქსილაზას ზემოქმედებით იგი პუტრესცინს წარმოქმნის. ორნითინი საწყისი ნაერთია კოკაინის ბიოსინთეზის პროცესში. ორნითინი წარმატებით გამოიყენება მედიცინაში, დამწვრობის სამკურნალოდ [11].

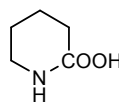
L-ციტრულინი  $H_2N-CO-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$  თავისუფალი სახით პირველად გამოჰყვეს საზამთროს წვენიდან (*citrullus* საზამთრო (ლათ.)), შემდეგ ის აღმოჩნდა სხვა მცენარეებშიც და ცხოველთა ქსოვილებში [2]. ორგანიზმში ციტრულინი წარმოიქმნება შარლოვანას ციკლის ერთ-ერთი ცენტრალური რეაქციის შედეგად, ორნითინისა და კარბამოილ-ფოსფატის ურთიერთქმედებით. ორგანიზმში ციტრულინის წარმოქმნის მეორე გზა არგინინის დაჟანგვა N-ჰიდროქსილ-არგინინად, შემდეგ ეს უკანასკნელი იჟანგება ციტრულინად, ხოლო თანაპროდუქტის სახით წარმოიქმნება აზოტის ოქსიდი [12]. L-ციტრულინი ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ამინომჟავაა და საკვებდანამატის სახით ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში ალცჰაიმერის დაავადების, დემენციის, გულის დაავადების და კუნთის სისუსტის სამკურნალოდ

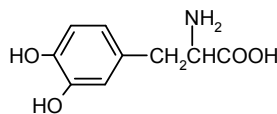
ტაურინი (2-ამინოეთანსულფონმჟავა)  $H_2N-CH_2-CH_2-SO_3H$  თავისუფალი სახით გვხვდება სხვადასხვა მცენარულ და ცხოველურ ქსოვილებში, ხოლო ტაუროქოლმჟავას სახით იგი ნაღვლის მთავარი შემადგენელი კომპონენტია [13]. ორგანიზმში ტაურინი ამინოჯგუფით კონიუგირდება ქენოდეოქსიქოლმჟავასთან და ქოლმჟავასთან და ნაღვლის მჟავების მარილებს – ნატრიუმის ქენოდეოქსიქოლატს და ნატრიუმის ქოლატს – წარმოქმნის. ტაურინი გადის ჰემატო-ენცეფალურ ზღურბლში და მონაწილეობს უმნიშვნელოვანეს ფიზიოლოგიურ პროცესებში [14].

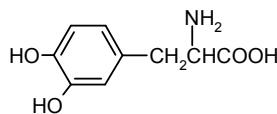
ლანთიონინი  $HOOC-CH(NH_2)-CH_2-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$  ცისტინის მონოსულფიდური ანალოგია; იგი შედგება ალანინის ორი ნაშთისაგან, რომლებიც მათი  $\beta$ -ნახშირბადატომებით ერთმანეთთან შეერთებულია თიოეთერული ბმით. ეს ამინომჟავა პირველად გამოჰყვეს ნატრიუმის კარბონატით მატყლის დამუშავების შედეგად [15]. ლანთიონინი ფართოდ გავრცელებულია ბუნებაში (ადამიანის თმა, ბუმბული, ბაქტერიული უჯრედების კედლები) [16].

ალიინი  $H_2C=CH-CH_2-(S=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$  ახალი ნივრის შემადგენელი კომპონენტია. ნივრის დაჭრის ან დანაყვისას, ფერმენტი ალიინაზა ალიინს გარდაქმნის ალიცინად, რომელიც ძირითადად განაპირობებს ახალი ნივრის არომატს [17].

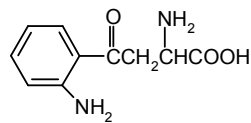


პიპეკოლინმჟავა (პიპერიდინ-2-კარბონმჟავა), , თავისუფალი სახით გავრცელებულია მცენარეთა ქსოვილებში, განსაკუთრებით პარკოსნებში [2]. უკანასკნელ წლებში მიღებული მონაცემებიდან გამომდინარე, ფიქრობენ, რომ პიპეკოლინმჟავა დაკავშირებულია ეპილეფსიის ზოგიერთ ფორმასთან [18].

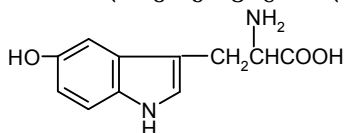


3,4-დიჰიდროქსი-L-ფენილალანინი (დოფა), , ორგანიზმში წარმოიქმნება ფერმენტ ტიროზინ-ჰიდროქსილაზათი ტიროზინის დაჟანგვის შედეგად [19]. იგი ნეიროგადამცემების, ე.წ. კატეხოლამინების, როგორცაა დოპამინი, ნორადრენალინი და ადრენალინი, წინამორბედია და მელანინების წარმოქმნის შუალედური პროდუქტია. L-დოფა გადის დამკავ ჰემატო-ენცეფალურ ზღურბლში, ხოლო დოფამინი ვერ გადის; ამიტომ პარკინსონის დაავადების და დოფამინით

განპირობებული დისტონიის მკურნალობისას, L-ლოფას ხმარობენ ლოფამინის კონცენტრაციის ასამაღლებლად [20].

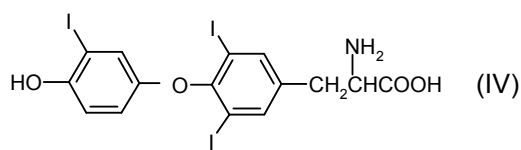
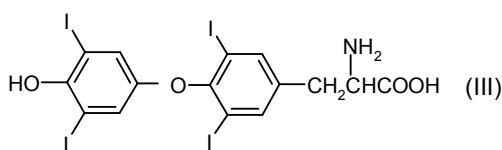
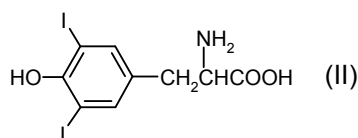
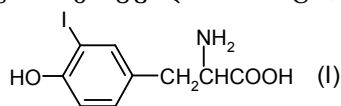


L-კინურენინი ( $\beta$ -ანტრანილოლ- $\alpha$ -ამინოპროპიონმჟავა) ამინომჟავა ტრიპტოფანის მეტაბოლიზმის ძირითადი პროდუქტია [2]. 6 ვიტამინის ნაკლებობისას, 3-ჰიდროქსიკინურენინი გამოიყოფა ცხოველების შარდში. ფერმენტი კინურენინ-3-ჰიდროქსილაზა განპირობებს კინურენინის გარდაქმნას 3-ჰიდროქსიკინურენინად [21].



5-ჰიდროქსიტრიპტოფანი ტრიპტოფანის მეტაბოლიტი და ნეიროგადამცემების – სეროტონინის და მელატონინის – წინამორბედაა. რიგ ქვეყნებში (ინგლისი, აშშ, კანადა) ჰიდროქსიტრიპტოფანს, როგორც ანტიდეპრესანტს, ხმარობენ საკვებში, დიეტური დანამატის სახით, საერთო დეპრესიული მდგომარეობის სამკურნალოდ [22].

იოდმემცველი ამინომჟავებიდან აღსანიშნავია 3-მონოიოდტიროზინი (I), 3,5-დიიოდტიროზინი (II), თიროქსინი (III) და 3,3',5-ტრიიოდტიროზინი (IV). ეს ამინომჟავები აღმოჩენილია ფარისებრი ჯირკვლის ქსოვილებში და ზოგიერთ სხვა ქსოვილში. ადამიანის ორგანიზმში 3,3',5-ტრიიოდტიროზინი და თიროქსინი გვხვდება თავისუფალი სახითაც (2).



3,3',5-ტრიიოდტიროზინი (IV) თიროიდული ჰორმონია. ის გავლენას ახდენს ორგანიზმში მიმდინარე თითქმის ყველა ფიზიოლოგიურ პროცესზე, მათ შორის ზრდაზე, განვითარებაზე, მეტაბოლიზმზე, სხეულის ტემპერატურაზე და გულისცემის სიხშირეზე. მისი წინამორბედაა პროჰორმონი თიროქსინი (III)

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Lea P.J, Norris R.D.* Phytochem. 1976, 15, 585-595.
2. *Маїстер А.* Биохимия аминокислот, Издатинлит, М., 1961.
3. *Watanabe M., Maemura K., Kanbara K., Tamayama T., Hayasaki H.* Int. Rev. Cytol. 2002, 213, 1-47.
4. *Hill C.A., Harris R.C., Kim H.J., Harris B.D., Sale C., Boobis L.H., Kim C.K., Wise J.A.* Amino Acids, 2007, 32, 225-33.
5. *Roebuck B.D., Lilja H.S., Curphey T.J., Longnecker D.S.* J. Natl. Cancer Inst. 1980, 65, 383-389.
6. *Yokogoshi H., Kobayashi M., Mochizuki M., Terashima T.* Neurochem. Res., 1998, 23, 667-673.
7. *Kimura K., Ozeki M., Juneja L., Ohira H.* Biol. Psychol., 2007, 74, 39-45.
8. *Kamath A., Wang L., Das H., Li L., Reinhold V., Bukowski J.* Proc Natl. Acad. Sci. USA, 2003, 100, 6009-6014.
9. *Ibrahim S.A., Lea P.J., Fowden L.* *Phytochemistry*, 1984, 23, 1545-1549.
10. *Rosenthal G., A., Berge M. A., Bleiler J. A., Rudd T. P.* Experientia, 1987, 43, 558-561.
11. *Cynober L. J.* Parenter. Enteral. Nutr., 1989, 13, 196-205.
12. *Clement B., Jung F.* Drug Metab. Dispos., 1994, 22, 486-497.
13. *Brosnan J., Brosnan M.* J. Nutr., 2006, 136, 1636-1640.

14. *Tsuji A, Tamai I.* Advances in Experimental Medicine and Biology 1996, 403, 385-391.
15. *Horn M. J., Jones D. B., Ringel, S. J.* J. Biol. Chem., 1941, 138, 141-149.
16. *Paul M., van der Donk W. A.* Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2005, 2, 23-37.
17. *Iberl B, Winkler G, Müller B, Knobloch K.* Planta Med., 1990, 56, 320–326.
18. *Plecko B, Hikel C, Korenke GC, Schmitt B, Baumgartner M, Baumeister F, Jakobs C, Struys E, Erwa W, Stöckler-Ipsiroglu S.* Neuropediatrics, 2005, 36, 200–205.
19. *Hyland K, Clayton P.T.* Clinical chemistry, 1992, 38, 2405–2410.
20. *Merims D, Giladi N.* Parkinsonism Relat. Disord., 2007, 14, 273–280.
21. *Saito Y., Hayaishi O., Rothberg S.* J. Biol. Chem., 1957, 229, 921–934.
22. *Birdsall T.C.* Alternative Medicine Review : J. Clinical Therapeutic, 1998, 3, 271–80.
23. *Lombardi A, Lanni A, Moreno M, Brand M. D., Goglia F.* Biochem. J., 1998, 330, 521–526.

### NATURAL NONPROTEIN AMINO ACIDS

Roza Kublashvili, Nino Karkashadze\*, Nino Thavarthkiladze  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University.*

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

### SUMMARY

Certain known major nonprotein amino acids are considered.

### ПРИРОДНЫЕ НЕБЕЛКОВЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ

Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе\*, Н.Таварткиладзе  
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили.*

*\*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

Рассмотрены некоторые известные важнейшие небелковые аминокислоты.

**PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES OF OBTAINED BY SOL-GEL METHOD DOPED WITH COBALT AND NICKEL SPINEL TYPE COMPOUNDS ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ ;  $x = 0.1$ ) AS CATHODE MATERIALS FOR Li-ION ACCUMULATORS**

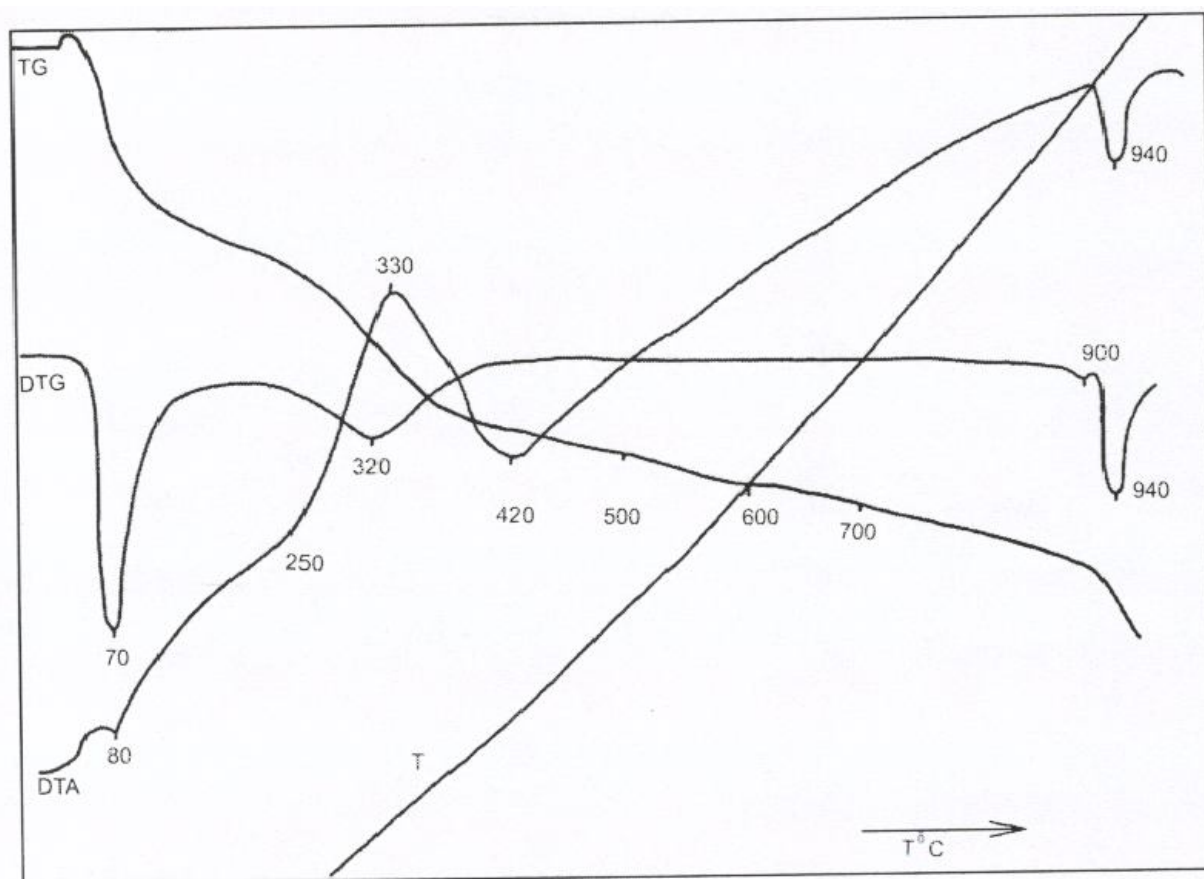
Eter Kachibaia, Ruth Imnadze, Tamar Paikidze, Robert Akhvlediani, Shota Makhatadze  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Over the last decade research in the field of rechargeable batteries has made significant progress as a result of the usage of nanomaterials. There is a great probability that presence of the active electrode mass of smaller particles would improve capacity, power, rate capability, mode, and stability. Increased demand for electronic equipment has led to the need for creation of a compact, lightweight and reliable power sources. One of the most promising candidates to meet these requirements is a Li-ion rechargeable battery wherein as the electrode material the intercalation compounds are used. Nowadays lithiated transition metal oxides have been studied intensively for the purpose of commercialization of rechargeable lithium batteries. Among them, the lithium-manganese spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is considered as a promising cathode material.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  represents an inexpensive, environmentally friendly material, but is characterized by relatively low cycling. Earlier  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels were obtained by high-temperature (800-900°C) solid-phase method. Several shortcomings of these methods (inhomogeneity, a wide particle size distribution, high temperature and long time roasting) led to the search for alternative cathode materials with high electrochemical and operating properties [1-7].

In this work, in order to enhance performances of cathode material for Li-ion accumulators, phase-pure, homogeneous, cobalt / nickel doped  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -type nanospinel have been synthesized using the sol-gel method. It was found that in samples at certain values of  $x$  - (formula units), in particular for  $0 < x \leq 0.1$ , there are no impurities, which indicates that manganese in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is isomorphically substituted by doping metal. In this case, the partial replacement of manganese for metal cations (Co / Ni) can lead to improved stability of spinel during cycling. The developed method could provide formation of promising nano-structural phase-pure homogeneous doped with transition metals materials with cubic spinel structure, which can be effectively used as cathode materials for lithium-ion accumulators.

All following chemical reagents used during cathode materials' synthesis were chemically pure A.R. grade: lithium acetate- $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , manganese acetate -  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cobalt acetate -  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nickel acetate -  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , fumaric acid -  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  was used as a chelating agent and ethylene glycol- as a solvent. During the study of gellation process (the initial stage of synthesis) temperature and time of heat treatment of the corresponding initial reagents have been optimized, thus providing, at the final stage of the synthesis, for the formation of phase-pure, nano-sized spinel type compounds, in particular,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{Me} = \text{Co} / \text{Ni}$ , characterized by the cubic syngony. It was established that the optimum temperature of gel formation is  $T_1 = 180^\circ\text{C}$  and heat treatment time is 0.5h. In order to investigate the spinel phase structuring process as a result of heat treatment in the range 150 - 800°C of the initial gels, obtained under the optimum conditions, samples with the specified composition:  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ,  $x = 0.1$ , (Li / Mn, Co) = 0.5 and  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $x = 0.1$ , (Li / Mn, Ni) = 0.5 have been synthesized.

Thermal analysis (derivatograph MOM 1000, TG / DTA) in the range 200 -1000°C of the corresponding loads, both in the case of Co-doped, as well as in the case of Ni-doped, showed that the formation of spinel structure starts somewhere around 300°C. On the curves of weight loss - TG derivatograms of samples (Fig. 1), representing the product of roasting at 250°C, three stages of weight loss are observed. At the first stage, weight loss is accompanied by an endothermic peak (DTA / DTG), which may be due to the presence of water in the samples. Second stage at 200 - 400°C is associated with an intense decomposition of chelating agent and the beginning of the structurization of the spinel phase. At the third stage at 500 - 700°C, the final formation of compounds characterized by the cubic system takes place. On the curves of DTA endothermic peak at 940°C is typical for lithium-manganese spinel and corresponds to its reversible decomposition. The final product of the samples annealing at 1000°C represents a phase-pure spinel.



**Fig. 1.** Derivatogram of sample that represents the product of starting gel (load) annealing at 250°C

The results of thermal analysis are confirmed by X-ray phase analysis, X-ray diffraction study and by chemical analysis of the products of load's annealing at various temperatures. Table.1 and 2 shows the diffraction patterns of the samples synthesized by annealing of the load in a 200-400°C range. Diffraction peaks were recorded at 25°C in the range of 10° - 2θ - 70° with CuKα radiation. The particle size of the cathode material was determined by Scherrer technique. On the X-ray patterns of annealing products of initial loads, doped with Co/Ni, along with the spinel phase' main diffraction peaks (111), (311) and (400), the presence of peaks, corresponding to the manganese oxide Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is recorded. The diffraction characteristics of 1 and 4 samples correspond to spinel with deformed lattice, and those of 2, 3, 5, 6 samples - to spinel with a partially deformed lattice. The beginning of the formation (structuring) of spinel phase of 1 and 4 samples, synthesized at 250°C, is fixed. Diffraction characteristics of samples, obtained in the 500-700°C range are shown in the tables 3 and 4. According to the received data (system LiMn<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>), with the increasing treatment temperature of the load the degree of crystallization of the sample increases. In sample 7, obtained at 500°C, the presence of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurities is recorded. Samples 8 and 9, obtained at 600 and 700 °C, correspond to phase-pure spinel with lattice parameter  $a = 0.8177 \div 0.8197 \pm 0.005\text{nm}$  and particle size ~ 7-10nm. In the system LiMn<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, as well as in the case of samples with the specified composition LiMn<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> (Table 4), the degree of crystallization (ordering) of the load increases with the increasing of treatment temperature. In the sample 10 (500°C) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurity occurs. Samples 11, 12, obtained at 600 and 700°C, correspond to phase-pure spinel with  $a = 0.817 \div 0.818 \pm 0.009\text{nm}$  and particle size of ~ 10nm. In this case, the optimal processing time of load for obtaining the phase-pure, nanoscale spinel modified with Co/Ni, characterized by the cubic system, is 5 hours. Treatment of the load on the final stage of synthesis at 600 - 700°C for 5 hours leads to decomposition of organic components due to combustion and formation of the desired product.

**Table 1.** Diffraction characteristics of load's (gel's) heat treatment products in the 200÷400°C range (doped by Co)

hkl	Sample # 1 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =250°C, τ <sub>2</sub> =5 h.		Sample # 2 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =300°C, τ <sub>2</sub> =5 h		Sample # 3 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =400°C, τ <sub>2</sub> =5 h	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>
111	80	4.705	50	4.705	80	4.71
-	10	3.08	10	3.08	10	3.08
-	-	-	5	2.84	-	-
-	10	2.76	10	2.76	10	2.75
311	100	2.460	100	2.462	100	2.462
222	20	2.355	15	2.36	20	2.355
400	80	2.035	60	2.036	80	2.040
-	30	2.02	-	-	-	-
331	10	1.877	10	1.877	10	1.872
-	-	-	-	-	-	-
-	30	1.566	-	-	-	-
333, 511	30	1.542	30	1.567	30	1.566
440	40	1.455	-	-	-	-
-	40	1.435	35	1.443	40	1.445
	a <sub>0</sub> =0.8149±0.0010 nm Dis=6.45 nm Deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8152±0.0010 nm Dis=6.45 nm Partially deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8160±0.0004 nm Dis=6.45 nm Partially deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity	

**Table 2.** Diffraction characteristics of load's heat treatment products in the 200÷400°C range (doped by Ni)

hkl	Sample # 4 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =250°C, τ <sub>2</sub> =5 h.		Sample # 5 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =300°C, τ <sub>2</sub> =5 h		Sample # 6 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =400°C, τ <sub>2</sub> =5 h.	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>w/n</sub>
111	60	4.71	50	4.71	40	4.71
-	5	3.08	5	2.98	10	2.98
-	5	2.88	5	2.88	-	-
-	5	2.76	10	2.75	20	2.75
311	100	2.461	100	2.461	100	2.461
222	15	2.368	22	2.357	22	2.357
400	70	2.042	70	2.042	80	2.039
-	20	2.02	-	-	-	-
331	12	1.90	12	1.877	12	1.873
-	10	1.859	-	-	-	-
-	20	1.590	-	-	-	-
333, 511	20	1.566	30	1.571	30	1.571
440	35	1.455	-	-	-	-
-	30	1.443	40	1.443	35	1.442
	a <sub>0</sub> =0.8163±0.0005 nm Dis=6.45 nm Deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8163±0.0005 nm Dis=6.45 nm Partially deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8160±0.0004 nm Dis=7.37 nm Partially deformed lattice, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity	



**Table 3.** Diffraction characteristics of load's heat treatment products in the 500÷700°C range (LiMn<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> system)

hkl	Sample # 7 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =500°C, τ <sub>2</sub> =5 h.		Sample # 8 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =600°C, τ <sub>2</sub> =5 h.		Sample # 9 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =700°C, τ <sub>2</sub> =5 h	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>
111	50	4.72	70	4.72	70	4.73
-	5	3.07	-	-	-	-
-	2	2.88	-	-	-	-
-	18	2.75	-	-	-	-
-	15	2.714	-	-	-	-
311	100	2.47	100	2.464	100	2.475
222	20	2.364	30	2.360	20	2.367
400	75	2.045	90	2.045	80	2.050
331	15	1.877	20	1.877	10	1.883
-	25	1.574	40	1.574	20	1.578
333, 511	25	1.566	-	-	-	-
-	10	1.530	-	-	-	-
440	30	1.455	50	1.445	40	1.45
-	35	1.435	-	-	-	-
	a <sub>0</sub> =0.8184±0.0005 nm Dis=7.37 nm, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8177±0.0004 nm Dis=7.37 nm, Phase pure		a <sub>0</sub> =0.8201±0.0007 nm Dis=8.6 nm, Phase pure	

**Table 4.** Diffraction characteristics of load's heat treatment products in the 500÷700°C range (LiMn<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> system)

hkl	Sample # 10 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =500°C, τ <sub>2</sub> =5 h		Sample # 11 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =600°C, τ <sub>2</sub> =5 h.		Sample # 12 T <sub>1</sub> =180°C, τ <sub>1</sub> =0.5 h. T <sub>2</sub> =700°C, τ <sub>2</sub> =5 h	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>ω/n</sub>
111	60	4.72	70	4.72	80	4.73
-	10	3.07	-	-	-	-
-	2	2.88	-	-	-	-
-	15	2.75	-	-	-	-
-	15	2.71	-	-	-	-
311	100	2.467	100	2.464	100	2.473
-	-	-	-	-	-	-
222	25	2.363	20	2.36	20	2.368
400	70	2.045	100	2.045	100	2.050
331	12	1.877	15	1.876	20	1.883
-	-	-	-	-	-	-
-	18	1.578	-	-	-	-
333, 511	20	1.566	30	1.573	25	1.576
-	-	-	-	-	-	-
440	28 30	1.445 1.435	40	1.447	40	1.45
	a <sub>0</sub> =0.8180±0.0005 nm Dis=7.36 nm, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -impurity		a <sub>0</sub> =0.8178±0.0004 nm Dis=10.3 nm, Phase pure		a <sub>0</sub> =0.8202±0.0002 nm Dis=8.6 nm, Phase pure	

Results of studying spinel phase formation with the implementation of the sol-gel process in order to obtain  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$  compounds, confirm, as already noted, the possibility of isomorphous substitution of part of manganese atoms with  $\text{Co}$  and  $\text{Ni}$  without cubic system failure. The developed method provides obtainment of modified lithium-manganese nano spinels at a lower temperature ( $600 - 700^\circ\text{C}$ ) than when using of high temperature ( $800 - 900^\circ\text{C}$ ) solid-phase methods. Preliminary testing has confirmed that samples of cathode materials based on modified lithium-manganese spinel obtained by the developed method can provide for high electrochemical performance and excellent cycling of Li-ion accumulators.

Work is accomplished with the financial support by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia. Grant **GNSF/ST09\_116\_7-170**.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. K.Suryakala, G.Paruthimal Kalaignan and T.Vasudevan. Int.J.of Electrochem. Sci. 1 (2006), 372-378.
2. M.D.Levi, K.Gamolsky, et al. J. Electrochem. Soc., 147 (2002) 25.
3. V.K.Sun, Electrochem. Commun., 2 (2000) 6.
4. V.Manav, A.Momchila, A.Kozava. J. Power Sources, 41 (1993) 305.
5. K.Suryakala, G.Paruthimal Kalaignan and T.Vasudevan. Int. J.of Electrochem. Sci. 3 (2008), 136-144.
6. Xiangming He, Li Wang, Weihua Pu, et al. Int. J.of Electrochem. Sci. 3 (2006), 12– 16.
7. Li Wang, Jishi Zhoo, et al. Int. J. of Electrochem. Sci. 5 (2010), 1113 – 1126.

#### Li-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდო მასალად ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული კოპალტი და ნიკელით დოპირებული ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელის ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ , $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ და $x=0.1$ ) ფაზური შედგენილება და სტრუქტურული თანხმობის შესახებ

ეთერ ქაჩიბაია, რუფ იმნაძე, თამარ პაიკიძე, რობერტ ახვლედიანი, შოთა მახათაძე  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რადიკალ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

Li-იონური აკუმულატორების საკათოდო მასალების მასხასიათებლების გაუმჯობესების მიზნით ზოლ-გელ პროცესის გამოყენებით სინთეზირებულია ფაზურად-სუფთა, ჰომოგენური კოპალტი/ნიკელით დოპირებული  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  და  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -ნანო-შპინელები. გამოკვლეულია შპინელური ფაზის სტრუქტურირების პროცესი. დადგენილია, რომ სინთეზის საბოლოო სტადიაზე შპინელური სტრუქტურის ფორმირება  $\sim 300^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე იწყება.  $500^\circ - 700^\circ\text{C}$  ინტერვალში ხდება ნაერთების საბოლოო ფორმირება, რომელთაც კუბური სინგონია ახასიათებთ. წინასწარი ტესტირება ამტკიცებს, რომ შექმნილი მეთოდით მიღებული მოდულირებული ლითიუმ-მანგანუმიანი ნანო-შპინელების საფუძველზე საკათოდო მასალებს შეუძლიათ უზრუნველყონ Li-იონური აკუმულატორების მაღალი ელექტროქიმიური მასხასიათებლები და ციკლირება.

#### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ ( $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ , $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ и $x=0.1$ ), ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Р.А.Ахвледяни, Ш.М.Махатадзе  
Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.Агладзе  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джავахишвили

#### РЕЗЮМЕ

С целью улучшения характеристик катодного материала Li-ионных аккумуляторов, с использованием золь-гель процесса, синтезированы фазово-чистые, гомогенные, допированные кобальтом/никелем нанощпинели  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  и  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Исследован процесс структурирования шпинельной фазы. Установлено, что формирование шпинельной структуры на конечной стадии синтеза начинается при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ . В интервале  $500^\circ - 700^\circ\text{C}$  происходит окончательное формирование соединения, характеризующегося кубической сингонией. Предварительное тестирование подтверждает, что образцы катодных материалов на основе модифицированной литий-марганцевой нано-шпинели, полученной разработанным методом, могут обеспечить высокие электрохимические характеристики и циклируемость Li-ионных аккумуляторов.

**STUDY OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CATHODE MATERIALS BASED ON  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -TYPE,  $0 \leq x \leq 1$ , NICKEL MODIFIED LITHIUM – MANGANESE SPINEL FOR LITHIUM-ION ACCUMULATORS**

Eter Kachibaia, Ruth Imnadze, Tamar Paikidze  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

Dramatic increase in the development of lithium-ion batteries in recent years is associated with increased demand for electronic and information industry. An intensive search for efficient, in terms of price, safety and electrochemical characteristics of cathode materials for lithium-ion batteries (LIA), is carried out. In this regard, there is great interest towards nanocompounds usage as LIA cathode materials [1-3]. A slight change in particle size (e.g., increased ratio of surface area to volume and shorter length of Li-ions transfer) may increase the power and cycling duration of LIA [4]. However, a high price of nanomaterials preparation process can be considered as their disadvantage. The development of simple methods of synthesis may lead to preferential usage of nanomaterials in electrochemical devices of energy accumulation and conversion. This paper investigates phase composition and structural characteristics of cathode materials based on  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  - type modified lithium-manganese spinel synthesized through sol-gel method. It is known that synthesis method and hence physico-chemical properties, phase composition and structure particularities determine electrochemical and cycling characteristics of cathode materials. Elaboration of cathode materials based on lithium-manganese spinel through traditional way, i.e. by reaction in the solid phase requires high temperatures and long period of time. This is followed by several grinding and annealing operations. As a result, the product often consists of large particles with heterogeneous morphology and consequently, is characterized by poor electrochemical characteristics [5]. Compared with solid-phase reactions, reactions in solutions provide for a homogenous mixing of initial components on the atomic scale at low temperatures. That may result in the formation of powders with a homogeneous morphology, consisting of nanoparticles. Early in the process of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ -type spinel compounds (where  $\text{Me} = \text{Ni, Co}$ ) based cathode materials development for Li-ion accumulators, using sol-gel method, it was found that on the first stage of the synthesis optimum temperature of gel formation is  $180^\circ\text{C}$  and processing time is 0.5 hours. In this case, the optimal processing temperature (second stage of synthesis) of the initial load (gel) to obtain phase-pure, nanoscale, Co / Ni - modified spinel is around  $600 - 700^\circ\text{C}$ . The time required for obtaining samples of cathode materials, characterized by the cubic syngony, is 5 hours. Results of the  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  formation study confirm the possibility of isomorphous substitution of part of manganese atoms with atoms of doping metal. The developed method provides for obtaining modified lithium – manganese spinel at temperatures ( $600 - 700^\circ\text{C}$ ) lower than when using high temperature solid-state methods ( $850 - 900^\circ\text{C}$ ). It is known that high temperature during the longstanding synthesis of cathode material can lead to a decrease in specific capacity and cycling.

We synthesized  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -type samples with the specified composition in the range  $0 \leq x \leq 1$  formula unit using sol – gel method under optimal condition. Tables 1-3 show the diffraction characteristics of the synthesized samples. The results of X-ray diffraction study confirm the formation of phase – pure  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  - type compounds with cubic spinel lattice with parameter  $a = 0.8189 \div 0.823$  throughout the interval  $x = 0 \div 1.1$  formula unit. The results of physico-chemical investigations prove the nanosized (dis  $\sim 20 \div 30$  nm) compounds formation. The TEM images of the synthesized samples show the spherical particles incorporated in the agglomerates (Fig.1 and 2). Fig.3 and 4 present diagrams of cubic phase parameter's (a) dependence on Mn and Ni content (f.u.) in structure. Dependence of lattice parameter on Mn and Ni is of a complex nature. At the same time, when  $x \leq 0.5$  f.u., lattice parameter decreases up to  $\sim 0.8190$  nm and then again increases. Our task was investigating the structure and phase composition of Li-manganese spinel samples, obtained by sol-gel method, in comparison with samples obtained by solid state method at high temperatures ( $\sim 850 - 900^\circ\text{C}$ ). In case of the samples synthesized as a result of solid state interaction of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , compounds with composition  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  represent one phase cubic spinel with identical parameters ( $a = 0.8228 \div 0.8227$  nm) (Tables 4 - 5).

**Table 1.** Diffraction characteristics of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  samples (in the range  $0 \leq x \leq 2$ ), obtained by sol-gel method

hkl	Sample № 1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$		Sample № 2 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$		Sample № 3 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$		Sample № 4 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>
111	100	4.745	10	4.734	50	4.720	100	4.730
311	40	2.483	8	2.471	100	2.482	80	2.473
222	8	2.380	1	2.366	20	2.376	35	2.368
400	40	2.059	6	2.050	70	2.057	100	2.050
331	8	1.889	1	1.877	15	1.880	30	1.833
333,511	12	1.585	-	-	30	1.590	40	1.578
	Cubic syngony a = 0.8236 nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8198±0.0002nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8204±0.0004nm Phase pure sample		Cubic syngony a <sub>1</sub> =0.8200±0.0006nm a <sub>1</sub> =0.8198±0.0004nm Phase pure sample	

**Table 2.** Diffraction characteristics of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  samples (in the range  $0.2 < x \leq 0.6$ ), obtained by sol-gel method

hkl	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$		Sample № 5 $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$		Sample № 6 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$		Sample № 7 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>
111	100	4.745	100	4.730	80	4.730	100	4.728
311	40	2.483	80	2.474	100	2.475	80	2.466
222	8	2.380	35	2.360	20	2.367	10	2.190
400	40	2.059	100	2.049	80	2.048	80	2.047
331	8	1.889	30	1.836	15	1.880	15	1.833
333,511	12	1.585	40	1.578	25	1.578	15	1.815
	Cubic syngony a = 0.8236 nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8200±0.0006nm a=0.8198±0.0004 nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8200±0.0008nm Phase pure sample		Cubic syngony a <sub>1</sub> =0.8189±0.0009nm a <sub>1</sub> =0.8191±0.0007nm Phase pure sample	

**Table 3.** Diffraction characteristics of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  samples (in the range  $0.7 < x \leq 1$ ), obtained by sol-gel method

hkl	Sample № 8 $\text{LiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$		Sample № 9 $\text{LiMn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_4$		Sample № 10 $\text{LiMn}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_4$		Sample № 11 $\text{LiMnNiO}_4$	
	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>e/n</sub>
111	50	4.730	30	4.750	50	4.740	70	4.736
311	70	2.473	50	2.486	90	2.471	90	2.475
222	20	2.368	20	2.390	50	2.369	50	2.380
400	100	2.051	100	2.060	100	2.051	100	2.053
331	10	1.877	10	1.877	10	1.877		-
333,511	20	1.579	20	1.582	30	1.579	30	1.578
440	40	1.451	40	1.455	70	1.450	-	-
	Cubic syngony a=0.8204±0.0002nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8234±0.0006nm Phase pure sample		Cubic syngony a=0.8202±0.0005nm Phase pure sample		Cubic syngony a <sub>1</sub> =0.8206±0.0007nm a <sub>1</sub> =0.8202±0.0010nm Phase pure sample	

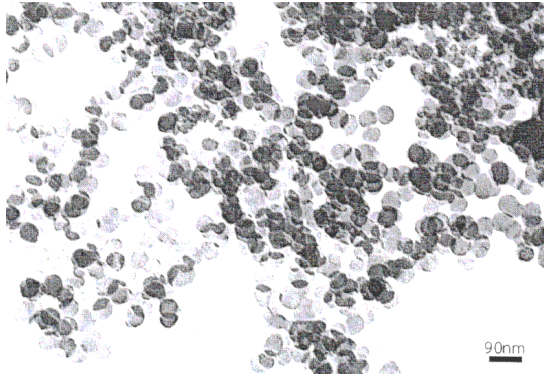


Fig. 1. TEM image of  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  x 90000

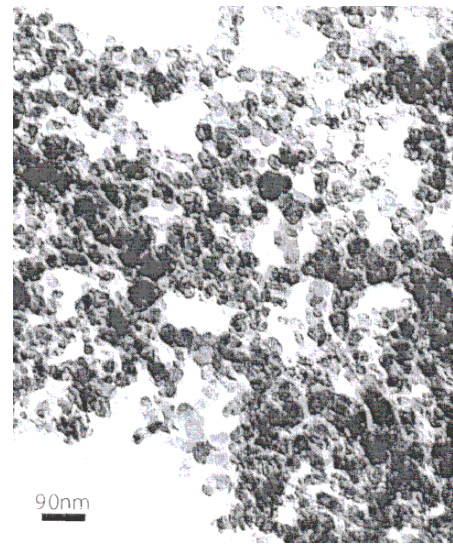


Fig. 2. TEM image of  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  x 90000

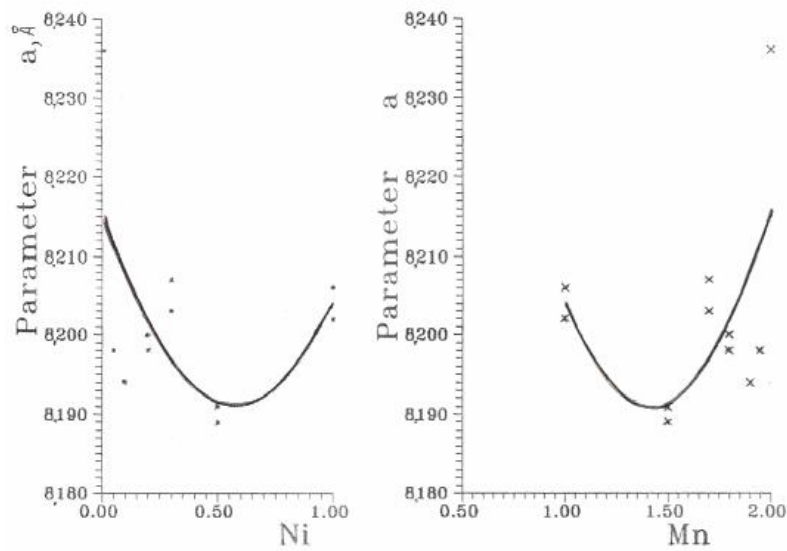


Fig. 3. Dependence of cubic phase lattice parameter (Å) in Mn and Ni content

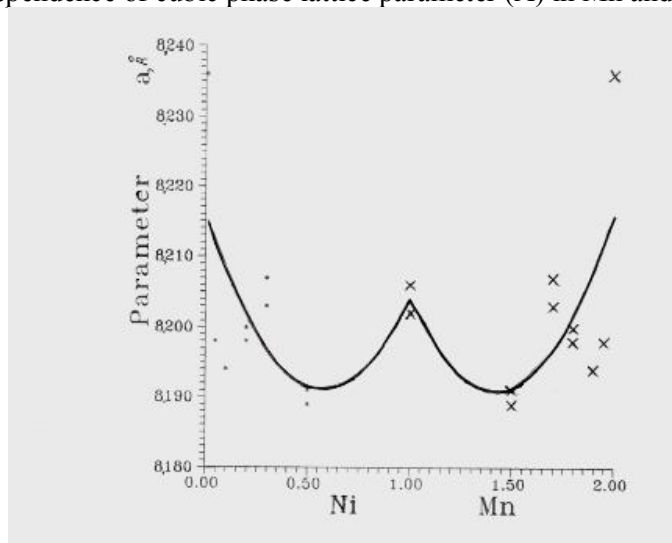


Fig. 4. Cubic phase lattice parameter (Å) dependence on Mn and Ni (f.u.) content

Table 4. Diffraction characteristics of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , obtained by solid state method at  $x = 0.0 \div 0.25$ 

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$		Sample № 5 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$		Sample № 6 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$		Sample № 7 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$	
$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$
100	4.750	100	4.747	100	4.732	100	4.724
40	2.480	40	2.481	54	2.471	50	2.468
8	2.375	8	2.375	10	2.368	20	2.361
36	2.057	40	2.058	40	2.050	75	2.042
9	1.889	8	1.886	8	1.877	20	1.880
12	1.582	12	1.584	20	1.576	30	1.575
Cubic syngony $a=0.8228\pm 0.0007\text{nm}$		Cubic syngony $a=0.8227\pm 0.0005\text{nm}$		Cubic syngony $a=0.8294\pm 0.0006\text{nm}$		Cubic syngony $a_1=0.8182\pm 0.0013\text{nm}$	

Table 5. Diffraction characteristics of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , obtained by solid state method at  $x = 0.0; 0.5$  and  $1.0$ 

NiO, ASTM 4-835			$\text{LiMn}_2\text{O}_4$		$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$		$\text{LiMnNiO}_4$	
$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	hkl	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$	$I/I_0$	$d_{\text{e/n}}$
			100	4.750	100	4.730	100	4.720
			40	2.480	36	2.470	24	2.462
91	2.410	111	-	-	20	2.402	48	2.400
-	-	-	8	2.375	-	-	-	-
100	2.088	200	-	-	28	2.081	80	2.076
-			36	2.057	40	2.051	36	2.040
-			-	-	12	2.020	36	2.026
-			8	1.889	8	1.880	4	1.874
-			12	1.582	12	1.579	10	1.568
57	1.476	220	-	-	-	-	-	-
Cubic syngony $a=0.4177\text{nm}$			Cubic syngony $a=0.8228\pm 0.007\text{nm}$		Cubic syngony $a=0.8199\pm 0.005\text{nm}$ Impurity NiO		Cubic syngony $a_1=0.865\pm 0.004\text{nm}$ Impurity NiO	

Samples, for which the load was composed with expectation to obtain compounds in the range of  $0.5 \leq x \leq 1.0$ , are characterized by two phase X-ray diffraction patterns, mostly equivalent to cubic spinel ( $0.8227 \div 0.8182 \text{ nm}$ ) with NiO ( $d = 2.41 \text{ \AA}$ ) impurity. Thus, for the samples obtained through high temperature solid state method in the range  $0 \leq x \leq 1$  only part of nickel atoms ( $x < 0.5 \text{ f.u.}$ ) inserts in the structure, the other part is produced as nickel oxide NiO. X-ray study of samples obtained via sol-gel method, shows more uniform picture of composition and structural motif of crystal lattice. In case of samples obtained via solid state method only non doped sample and sample with nickel content less than  $0.5 \text{ f.u.}$  represent uniform system. However,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  samples prepared by sol-gel method throughout the whole interval  $0 \leq x \leq 1$  are characterized by cubic spinel lattice with space group  $\text{FD}3\text{m}$ . In the samples synthesized under optimal conditions, additional picks, corresponding to manganese and nickel oxide are not fixed. One may argue that the structure of normal spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  remains and doped metal – nickel takes place of manganese 16(d) octahedral positions. As it was expected, the use of sol-gel method increases isomorphic substitution limit of manganese atoms with nickel atoms approximately 2.5 times (as compared with solid state method), and thus provides for nickel insertion in lithium-manganese spinel without cubic structure distortion. Nanocrystalline phase pure homogenous  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$  samples synthesized via sol-gel method and characterized by cubic syngony could be considered as effective material to be used as cathode material for lithium – ion accumulators.

Work is accomplished the financial support by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia. Grant GNSF/ST09\_116\_7-170

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. S.Arigo, P.Bruce, et al. Nature Materials, 2005, v. 4, no. 5, pp.366-377.
2. C.R.Sides and C.R.Martin. Advanced Materials, 2005, v. 17, no.1, pp.125-128.
3. C.Jiang, E.Hosono, and H.Zhou. Nano Today. 2006, v. 1, no. 4, pp.28-33.
4. F.F.C.Bazito and R.M.Torresi. J.of the Brazilian Chemical Society, 2006, v. 17, no. 4 pp. 627- 642.
5. 5.Song D., et al. Solid State Ionics. 1999, v. 117, p. 151.

ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის ნიკელით მოდიფიცირებული  
 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -ტიპის ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელის  
 საფუძველზე საკათოდე მასალის ფაზური შედგენილობისა და  
 სტრუქტურული მახასიათებლების კვლევა

ეთერ ქაჩიბაია, რუფ იმნაძე, თამარ პაიკიძე  
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

## რეზიუმე

ჩატარებულია ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის ნიკელით მოდიფიცირებული ლითიუმ-მანგანუმიანი შპინელის საფუძველზე საკათოდე მასალის ფაზური შედგენილობისა და სტრუქტურული მახასიათებლების კვლევა. ზოლ-გელ მეთოდით სინთეზირებულია  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -ტიპის ფაზურად-სუფთა, ნანო-ზომის (~20÷30 ნმ) ნაერთები. დადგინდა, რომ  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ -ნიმუშები მთელ  $0 \leq x \leq 1$  ფორმ.ერთ. ინტერვალში ხასიათდებიან კუბური შპინელის მესრით სივრცული ჯგუფით  $Fd\bar{3}m$  და  $a=0.8189 \div 0.8236$  ნმ მესრის პარამეტრით. ჩატარებული კვლევების საფუძველზე მტკიცდება, რომ შენარჩუნებულია  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -ნორმალური შპინელის სტრუქტურა და მადოპირებელი მეტალი – ნიკელი იკავებს მანგანუმის 16(d) ოქტაედრულ პოზიციებს. ზოლ-გელ მეთოდით სინთეზირებული ნანოკრისტალური, ფაზურად-სუფთა, ჰომოგენური  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )-ნიმუშები, რომლებიც კუბური სინგონით ხასიათდებიან, შეიძლება წარმოადგენდეს ეფექტურ მასალას ლითიუმ-იონურ აკუმულატორებისათვის საკათოდე მასალად გამოსაყენებლად.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
 КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ  
 МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ ТИПА  
 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе  
*Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.Агладзе  
 Тбилисского Государственного Университета им. И.Джавахишвили*

## РЕЗЮМЕ

Проведены исследования структурных характеристик и фазового состава катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе модифицированных никелем литий-марганцевых шпинелей. Золь-гель методом синтезированы фазово-чистые, наноразмерные (~20÷30 нм) соединения типа -  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Установлено, что образцы  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  во всём интервале  $0 \leq x \leq 1$  форм.ед. характеризуются структурой кубической шпинели с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  и параметром решётки  $a=0.8189 \div 0.8236$  нм. Проведенные исследования подтверждают, что при этом сохраняется структура нормальной шпинели и допирующий металл – никель – занимает 16(d) октаэдрические позиции марганца. Синтезированные золь-гель методом гомогенные, нанокристаллические образцы  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), характеризующиеся кубической сингонией, могут представлять эффективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

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

*Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку*

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

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

В работе исследуется, как влияют зарождающиеся островки при гетероэпитаксии на потерю упругой энергии тонких слоев. В интервале толщин слоев 150-300нм и размеров кристаллитов 120-170нм деформации, определенные по положению пиков рентгенодифракционных линий и их полуширинам, имеют близкие значения. Из этого следует, что происходит незначительное аккумулярование упругой энергии слоев при образовании границ между островками – кристаллитами.

Достижение квазидиэлектрического состояния в тонких эпитаксиальных слоях полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , выращенных на подложках с большим параметром кристаллической решетки, является весьма интересной проблемой в полупроводниковом материаловедении [1,2]. Эпитаксиальные слои, например, PbSe на подложке KCl будут растягиваться и ширина запрещенной зоны возрастает. Если к тому же они легированы такими примесями, как Cr, In, Ga, их уровни при этом смещаются глубоко в запрещенную зону, соответственно, резко понижается концентрация носителей заряда. Появляется возможность получения высокотемпературных и высокочувствительных ИК фотоприемников на основе большого набора составов твердых растворов PbSe, например, с SnSe [3].

С ростом толщины слоев в них неизбежна релаксация напряжений и для реализации максимальных напряжений также при максимальных их толщинах важно проследить соответствующее изменение структуры слоев. На начальном этапе эпитаксии зародыши разрастаются в островки, которые могут быть разориентированы относительно друг друга. Границы раздела между островками (кристаллитами) аккумуляруют часть упругой энергии слоев, возникающей при рассогласовании между слоем и подложкой [ $a_{PbSe} = 6,126(4)\text{\AA}$ ,  $a_{KCl} = 6,290(2)\text{\AA}$ ] – в результате деформация и напряжения в слое понижаются. И как следствие. запрещенная зона PbSe расширяется незначительно, уровни примесей незначительно удаляются от краев зон, а концентрация носителей изменяется слабо. С ростом толщины слоев островки сливаются и начинается двумерное «ковровое» зарастивание. Поэтому, представляет значительный интерес исследование структуры эпитаксиальных слоев в интервале их невысоких толщин.

В настоящей работе изучается дисперсность (размер кристаллитов) в слоях PbSe разной толщины и напряжения в них.

Размер кристаллитов и напряжения в слоях определяются по уширению рентгенодифракционных линий отражения от исследуемого слоя. Известно, что уширение линии вызывают физические и геометрические (приборные) факторы. Представим полное уширение в виде:

$$b' = \beta + \beta' + \beta'' \quad (1),$$

где  $\beta$  – включает физические факторы: дисперсность (размер кристаллитов, или их разбиение на блоки) и напряжение,  $\beta'$  – собственная ширина спектральной линии, может быть выражена как  $\beta' = \text{tg}\theta \cdot \Delta\lambda/\lambda = 10^{-3} \text{tg}\theta$  ( $\theta$  – угол дифракции),  $\beta''$  вызвано сходимостью и расходимостью лучей и в условиях их параллельности при эксперименте  $\approx 0$ .

Чтобы вообще исключить вклад  $\beta'$  и  $\beta''$  в уширение линии, можно воспользоваться уширением эталонного образца – слоя, у которого размеры кристаллитов  $> 250\text{нм}$  и достаточная толщина для полной релаксации напряжений.

Обозначив через  $B$  ширину линии исследуемого слоя, а через  $b$  – уширение эталона, физическое уширение в исследуемом слое  $\beta$  согласно [4,5]:

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad (2).$$



В этих работах приведена также формула Шерера, которая связывает средний размер кристаллитов  $D$  с физическим уширением рентгенодифракционной линии :

$$D = k \lambda / \beta \cos\theta \quad (3),$$

здесь  $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $k$  – константа, зависящая от формы кристаллита (для материалов с кубической решеткой и при отражении от плоскостей типа (100)  $k \approx 1$  .

Там же определена деформация в слое :

$$\varepsilon = \Delta a / a = \beta / 4 \tan\theta \quad (4)$$

и соответствующее напряжение :

$$\sigma = (E / 1 - \nu) \cdot \varepsilon = (E / 1 - \nu) \cdot \beta / 4 \tan\theta \quad (5),$$

здесь  $E$  – модуль Юнга ,  $\nu$  – коэффициент Пуассона .

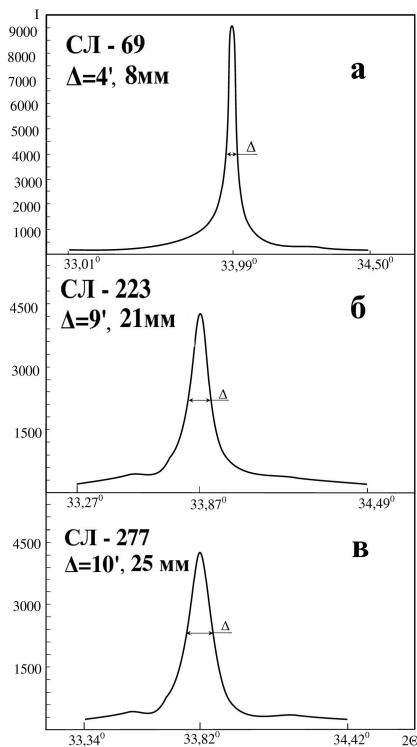


Рис. 1. Дифрактограммы  $\Theta - 2\Theta$  сканирования слоев различной толщины - плоскость отражения (200), 1 мм соответствует  $0,00629^\circ$

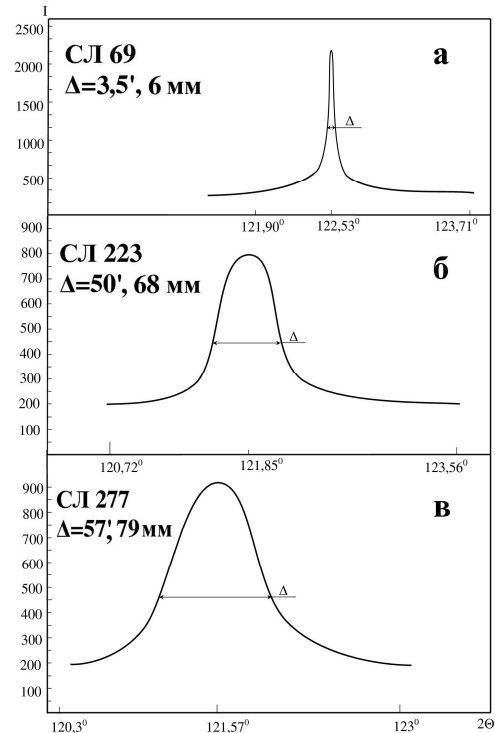


Рис. 2 Дифрактограммы  $\Theta - 2\Theta$  сканирования слоев различной толщины - плоскость отражения (600), 1 мм соответствует  $0,0124^\circ$

Размеры кристаллитов в слоях  $D$  находим по дифракционным линиям с малыми индексами ( $h, k, l$ ), а напряжения с большими индексами .

Для исследования были отобраны три слоя СЛ – 69 , СЛ – 223 и СЛ -277 с разными толщинами:  $d=1,83, 0,28, 0,18$  мкм соответственно. Эпитаксиальные слои PbSe были выращены на подложках KCl(100) методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» при температурах источника – поликристаллического PbSe –  $450 - 470^\circ\text{C}$  , температура подложки  $240 - 300^\circ\text{C}$  . Сначала определялся параметр кристаллической решетки слоев по дифракционному отражению от плоскости (400) и рассчитывался по формуле;

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} = \lambda / \sin\theta , d = \lambda / 2 \sin\theta \quad (6),$$

здесь  $d$  – межплоскостное расстояние. Для кристаллов с кубической решеткой определенным таким образом параметр решетки совпадает с тангенциальной составляющей .

Рентгеновские дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН - 4 с приставкой ГП-13. Использовалось излучение  $Co_{K\alpha}$ . Отделение излучений  $Co_{K\alpha}$  и  $Co_{K\beta}$  достигалось использованием изогнутого монохроматора LiF. Напряжение на источнике рентгеновского излучения  $\sim 21$ кВ, ток в трубке  $\sim 10$ мА. Локализация первичного пучка осуществлялась коллиматорной трубкой длиной 12мм с набором диафрагм 0,05, 0,1, 0,25, 0,5мм.

Дифрактограммы записывались на потенциометре КСП-4 со скоростью 60мм / час. Для указанных слоев дифрактограммы при отражении от плоскостей (200) приведены на рис.1 а,б,в, а от плоскостей (600) на рис.2 а,б,в.

Данные по толщинам, параметрам решеток и деформациям в слоях представлены в таблице. Из таблицы видно, что слой СЛ-69 с параметром  $6,126(5)\text{\AA}$  и толщиной 1,83 мкм может служить эталоном. Размер кристаллитов составляет в нем 320нм при деформации  $\varepsilon = 0,16 \cdot 10^{-3}$  и напряжении  $\sigma = 0,07 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>.

Из таблицы видно также, что эпитаксиальные слои СЛ-223 и СЛ-277 по мере уменьшения их толщины и с возрастанием параметра решетки характеризуются уменьшением размеров кристаллитов от 170 до 120нм. У этих слоев поверхность сплошная, без пор, как и в СЛ-69, но кристаллиты постепенно приобретают форму мелкой мозаики. Несмотря на изменение размеров кристаллитов деформации, определенные в слоях разными методами почти совпадают. Это означает, что при изменении размеров кристаллитов в слое в таких пределах напряжения даже возрастают. Монокристалличность слоев подтверждается появлением в рентгеновском спектре линий отражения только от плоскостей, кратных (100). Важно отметить, что параметры решеток СЛ-223 и СЛ-277, определенные по положению рентгенодифракционных пиков и через уширение соответствующих линий практически совпадают.

Таблица. Данные по анализу дисперсности и напряжения в эпитаксиальных слоях PbSe

№ СЛ	Толщина слоя, мкм	Танг. параметр решет. $a_r, \text{\AA}$	Размер кристалл. D, нм	$\varepsilon = \frac{a_r - a_{PbSe}}{a_{PbSe}} \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^3$ , рад		$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta_{(600)}}{4 \operatorname{tg} \theta} \cdot 10^3$	$a_r = a_{PbSe} \left( \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} + 1 \right)$ $\text{\AA}$	$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \cdot 10^9$ дин/см <sup>2</sup>
					(200)	(600)			
69	1,83	6,126(5)	320	0,16	0,54	0,7	0,09	6,126(9)	0,07
223	0,284	6,140(6)	171	2,21	1,09	19	2,51	6,141(2)	2,01
277	0,181	6,149(0)	123	3,61	1,52	25	3,52	6,147(8)	2,82

Таким образом, выше толщин 180нм напряжение в слоях возрастает с их уменьшением. Однако, при меньших толщинах необходимо, по-видимому, рассматривать частичную трансформацию кубической решетки в тетрагональную.

Отметим, что полученные методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» эпитаксиальные слои PbSe на подложке КС1 являются монокристаллическими, без пор. В диапазоне толщин 150-300нм уменьшение толщин приводит к более значительным напряжениям, хотя размеры кристаллитов и уменьшаются. По-видимому, разориентация между кристаллитами даже при возрастании полуширины рентгенодифракционной линии недостаточна для образования границы между ними с большим аккумулярованием упругой энергии слоя.

### ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Алиев В.А., Енукашвили М.И., Зломанов В.П. GEN, 2008, 3, 53.
2. Гегиадзе Г.Г., Геловани Х.В., Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П. Georgian Chemical Journal, 2005, 5(3), 265.
3. Даварашвили О.И., Бычкова Л.П., Енукашвили М.И., Дзагания М.А. Известия НАН Грузии 2009, 35, 4, 479.

4. Гусаков Л.А. Рентгенография металлов «Атомиздат» Москва, 1977, 767 с.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. Изд. физ-мат. литературы, Москва, 1961, 850с.
6. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Алиев В.А., Гегиадзе Г.Г., Гуляев Р.Г., Енукашвили М.И., Зломанов В.П.. Georgian Chemical Journal, 2009, 9(3), 2002.

### ტყვიან სელენიდის ეპიტაქსიალური ფენების დისპერსიულობის გამოკვლევა

არიფ ფაშაევი, ომარ დავარაშვილი\*, მეგი ენუქაშვილი\*, რევაზ გულიაევი\*, მაია ძაგანია\*,  
ვლადიმერ ზლომანოვი\*\*

*აზერბაიჯანის ავიაციის ეროვნული აკადემია, ბაქო*

*\*ევ.ჯავახიშვილის სახ.თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*\*მ.ვ.ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

#### რეზიუმე

ნაშრომში გამოკვლეულია, ავლენენ თუ არა გავლენას PbSe-ში შექმნილი კუნძულები ჰეტეროსტრუქტურების შექმნის საწყის სტადიაზე თხელი ფენების დრეკადული ენერჯის შემცირებაზე. დადგენილია, რომ ფენების სისქეების ინტერვალში 150-300 ნმ და სათანადოდ, კრისტალიტების ზომებისას 120-170ნმ, დეფორმაციები, რომლებიც დადგენილია რენტგენოდიფრაქციული ხაზების პიკების და მათი სიგანეების მიხედვით ახლო მნიშვნელობების არიან. ეს იმაზე მეტყველებს, რომ კუნძულების – კრისტალიტების საზღვრების ფორმირებისას ფენების დრეკადული ენერჯის უმნიშვნელო აკუმულირება ხდება.

### RESEARCH OF DISPERSION OF LEAD SELENIDE EPITAXIAL LAYERS

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

*National Aviation Academy of Azerbaijan, Baku*

*\*Iv.Javakhishvili Tbilisi State University*

*\*\*M.V.Lomonosov Moscow State University*

#### SUMMARY

The study researches how the arising islets at heteroepitaxy influence the loss of elastic energy of thin layers. In the range of 150-300nm of thickness of layers and the sizes of crystalline particles 120-170nm the deformations specified by the peaks' position of X-ray diffraction lines and their semiwidth have close values. It means, that there is an insignificant accumulation of elastic energy of layers at formation of borders between islets – crystalline particles.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА И СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ АЛЮМИНИЕМ

А.А. Надирадзе, Р.С. Размадзе, К.З. Уклеба, Ю.И. Пулариани  
*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе*

В предыдущей статье [1] изложены результаты термодинамического анализа процессов, протекающих при восстановлении кремнезема магнием. В данной работе нами предпринята попытка изучения термодинамических закономерностей реакций, ожидаемых в системах  $\text{SiO}_2\text{-Al}$ ,  $\text{CaSiO}_3\text{-Al}$ . Расчеты проводились по схеме, предложенной в монографии [2]. Последовательность операций подробно изложены в публикациях [1,3]. Предварительно, на основании справочной литературы [4-6], создан банк исходных термодинамических данных (таблица 1). В этой же таблице приведены определенные нами [7,8] значения некоторых термодинамических функций, необходимые для расчетов.

На оснований предварительного анализа в исследуемых системах вероятно надо ожидать протекание следующих реакций:

1.  $3\text{SiO}_2 + 2\text{Al} = 3\text{SiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$
2.  $3/2 \text{SiO}_2 + 2\text{Al} = 3/2 \text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$
3.  $5/2 \text{SiO}_2 + 2\text{Al} = 3/2 \text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
4.  $13/6 \text{SiO}_2 + 2\text{Al} = 3/2 \text{Si} + 1/3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$
5.  $\text{CaSiO}_3 + 2\text{Al} = \text{CaSi} + \text{Al}_2\text{O}_3$
6.  $3\text{CaSiO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{SiO} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Для термодинамического анализа приведенных процессов необходимо составить уравнения температурной зависимости свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0_T$ ), образования из простых веществ участвующих в этих процессах бинарных, а также более сложных соединений:

- I.  $\text{Si} + 1/2\text{O}_2 = \text{SiO}$
- II.  $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$
- III.  $2\text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$
- IV.  $\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}$
- V.  $\text{Ca} + \text{Si} = \text{CaSi}$
- VI.  $2\text{Al} + \text{Si} + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
- VII.  $6\text{Al} + 2\text{Si} + 6\frac{1}{2}\text{O}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- VIII.  $\text{Ca} + \text{Si} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaSiO}_3$
- IX.  $3\text{Ca} + 2\text{Al} + 3\text{O}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Уравнения свободной энергии образования  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$  заимствованы из данных работы [1], а для реакций III-IX определены в данной работе. Ниже, для соответствующих температурных интервалов приведены уравнения  $\Delta G$  этих реакций:

$$\text{I}^1. \text{Si}_{(\text{ТВ})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{(\text{Г})} \quad /298 - 1688 \text{ K}/$$

$$\Delta G^0_T = -23640 (\pm 1500) + 6.73 \cdot T \cdot \lg T - 41.75 (\pm 1.06) \cdot T$$

$$\text{I}^{11}. \text{Si}_{(\text{Ж})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{(\text{Г})} \quad /1688 - 2000 \text{ K}/$$

$$\Delta G^0_T = -34930 (\pm 1700) + 7.94 \cdot T \cdot \lg T - 39.0 (\pm 1.02) \cdot T$$

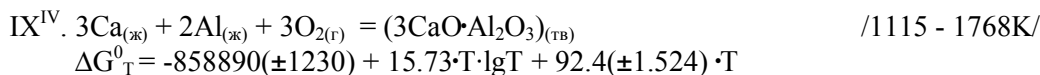
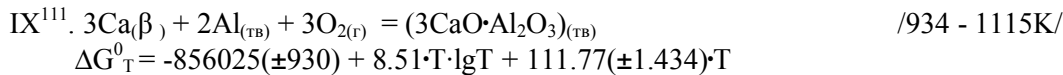
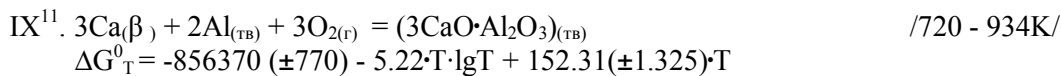
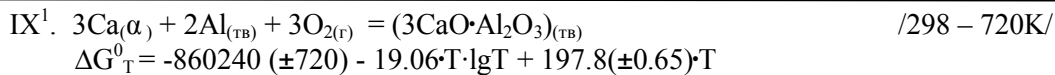
$$\text{II}^1. \text{Si}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{2(\text{ТВ})} \quad /298 - 1688 \text{ K}/$$

$$\Delta G^0_T = -218670 (\pm 340) - 4.62 \cdot T \cdot \lg T + 58.12 (\pm 1.27) \cdot T$$

**Таблица 1.** Исходные данные, необходимые для проведения термодинамического анализа процессов, ожидаемых в системах (SiO<sub>2</sub> + Al) и (CaSiO<sub>3</sub> + Al), (1 кал = 4,184дж)

Элемент, соединение	-ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> к.кал·моль <sup>-1</sup>	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> кал.моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	T <sub>пр.</sub>	T <sub>пл.</sub>	T <sub>кип.</sub>	λ <sub>прпл</sub>	λ <sub>шплл</sub>	Λ <sub>киплл</sub>	Коэффициенты уравнения C <sub>p</sub> =A+BT+CT <sup>-2</sup> кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			Темпера- турный интервал, К
			К						к.кал·моль <sup>-1</sup>			
Si <sub>(ТВ)</sub>	-	4.5±0.02		1688			11.9±0.2		5.72	0.59	0,99	298- T <sub>пл.</sub>
Si <sub>(Ж)</sub>	-	-	-	-			-		6.12			≥ T <sub>пл.</sub>
Al <sub>(ТВ)</sub>	-	6.775±0.02		934			2.58±0.03		4.94	2.96	-	298-934
Al <sub>(Ж)</sub>	-	-		-					7.6			≥ T <sub>пл.</sub>
Caα	-	9.94±0.1	720	-		0.22±0.05	-		6.064	-1.736	-	298-720
Caβ	-	-		1115			2.04±0.1		-0.086	9.86		720- T <sub>пл.</sub>
Ca <sub>(Ж)</sub>	-	-		-	1768		-	36.3±0.3	11.366*	-		≥ T <sub>пл.</sub>
O <sub>2</sub>	-	49.005±0.008	-	-	-	-	-	-	7.16	1.00	0.40	298-2900
SiO <sub>2</sub>	217.72±0.34	10.0±0.1		2001			1.84		13.38	3.68	3.45	298-2900
SiO	24.7	50.54±0.02		-			-		7.14	-		-
CaO	151.79±0.23	9.1±0.1		2900			12.5±1.0		11.36	1.12	-1.92	298-2900
CaSi	36.0±2.0	15.0		1518					4.41	2.52	5.48	298-1518
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400.5±0.3	12.17±0.02		2326			27.0±2.0		25.48	4.25	6.82	298-1800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	620.1	20.02±0.03		-					41.50	6.24	13.85	298-1600
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	1630.0	60.78±0.2		2123					120.38	8.39	55.0	298-2123
CaSiO <sub>3</sub>	389.09±0.4	20.6±0.5		1883			13.4		27.65	4.15	-9.6	298-1883
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	857.45±0.72	49.1±0.3		1808					62.28	4.58	12.01	298-1800

II <sup>11</sup> . $\text{Si}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{SiO}_{2(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -234900 (\pm 540) - 11.3 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 89.38 (\pm 0.80) \cdot \text{T}$	/1688 – 2000K/
III <sup>1</sup> . $2\text{Al}_{(\text{TB})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -400960 (\pm 300) - 1.98 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 81.33 (\pm 0.57) \cdot \text{T}$	/298 – 934K/
III <sup>11</sup> . $2\text{Al}_{(\text{TB})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -408120 (\pm 360) - 6.65 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 101.67 (\pm 0.21) \cdot \text{T}$	/934 – 1800K/
IV <sup>1</sup> . $\text{Ca}(\alpha) + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaO}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -152910 (\pm 230) - 8.97 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 51.29 (\pm 1.55) \cdot \text{T}$	/298 – 720K/
IV <sup>11</sup> . $\text{Ca}(\beta) + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaO}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -150000 (\pm 280) + 0.73 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 19.6 (\pm 0.78) \cdot \text{T}$	/720 – 1115K/
IV <sup>111</sup> . $\text{Ca}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaO}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -149160 (\pm 380) + 5.96 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 2.06 (\pm 1.6) \cdot \text{T}$	/1115 – 1768K/
V <sup>1</sup> . $\text{Ca}(\alpha) + \text{Si}_{(\text{TB})} = \text{CaSi}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -33960 (\pm 2000) + 17.27 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} - 50.14 (\pm 0.42) \cdot \text{T}$	/298 – 720K/
V <sup>11</sup> . $\text{Ca}(\beta) + \text{Si}_{(\text{TB})} = \text{CaSi}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -32045 (\pm 2050) + 20.76 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} - 62.36 (\pm 0.35) \cdot \text{T}$	/720 – 1115K/
V <sup>111</sup> . $\text{Ca}_{(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{TB})} = \text{CaSi}_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -33500 (\pm 2150) + 23.02 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} - 70.69 (\pm 1.15) \cdot \text{T}$	/1115 – 1518K/
VI <sup>1</sup> . $2\text{Al}_{(\text{TB})} + \text{Si}_{(\text{TB})} + 2\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -621250 - 5.28 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 137.46 (\pm 0.14) \cdot \text{T}$	/298 – 934K/
VI <sup>11</sup> . $2\text{Al}_{(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{TB})} + 2\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -627540 (\pm 30) - 13.48 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 169.14 (\pm 0.21) \cdot \text{T}$	/934 – 1600K/
VII <sup>1</sup> . $6\text{Al}_{(\text{TB})} + 2\text{Si}_{(\text{TB})} + 6\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -1633460 - 12.48 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 349.90 (\pm 0.41) \cdot \text{T}$	/298 – 934K/
VII <sup>11</sup> . $6\text{Al}_{(\text{ж})} + 2\text{Si}_{(\text{TB})} + 6\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -1656730 (\pm 180) - 33.52 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 437.31 (\pm 0.8) \cdot \text{T}$	/934 – 1688K/
VII <sup>111</sup> . $6\text{Al}_{(\text{ж})} + 2\text{Si}_{(\text{ж})} + 6\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -1687150 (\pm 580) - 42.7 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 484.98 (\pm 1.38) \cdot \text{T}$	/1688 - 2123K/
VIII <sup>1</sup> . $\text{Ca}(\alpha) + \text{Si}_{(\text{TB})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaSiO}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -392130 (\pm 400) - 25.66 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 137.03 (\pm 0.77) \cdot \text{T}$	/298 – 720K/
VIII <sup>11</sup> . $\text{Ca}(\beta) + \text{Si}_{(\text{TB})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaSiO}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -386925 (\pm 450) - 10.41 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 86.63 (\pm 0.91) \cdot \text{T}$	/720 – 1115K/
VIII <sup>111</sup> . $\text{Ca}_{(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{TB})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaSiO}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -387400 (\pm 550) - 5.28 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 71.38 (\pm 0.81) \cdot \text{T}$	/1115 - 1688K/
VIII <sup>IV</sup> . $\text{Ca}_{(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{ж})} + 1\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CaSiO}_{3(\text{TB})}$ $\Delta G_{\text{T}}^0 = -401080 (\pm 750) - 7.55 \cdot \text{T} \cdot \lg \text{T} + 86.85 (\pm 0.93) \cdot \text{T}$	/1688 - 1768K/



Алгебраическим суммированием уравнений  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакций I-IX, в соответствующих температурных интервалах составлены уравнения температурного изменения свободной энергии Гиббса для ожидаемых процессов 1-6. Численные значения коэффициентов этих уравнений приведены в таблице 2. В эту же таблицу включены также величины  $\Delta G^0_{\text{T}}$  этих процессов при критических температурах, на основании которых построен график зависимости  $\Delta G^0_{\text{T}}$  от температуры.

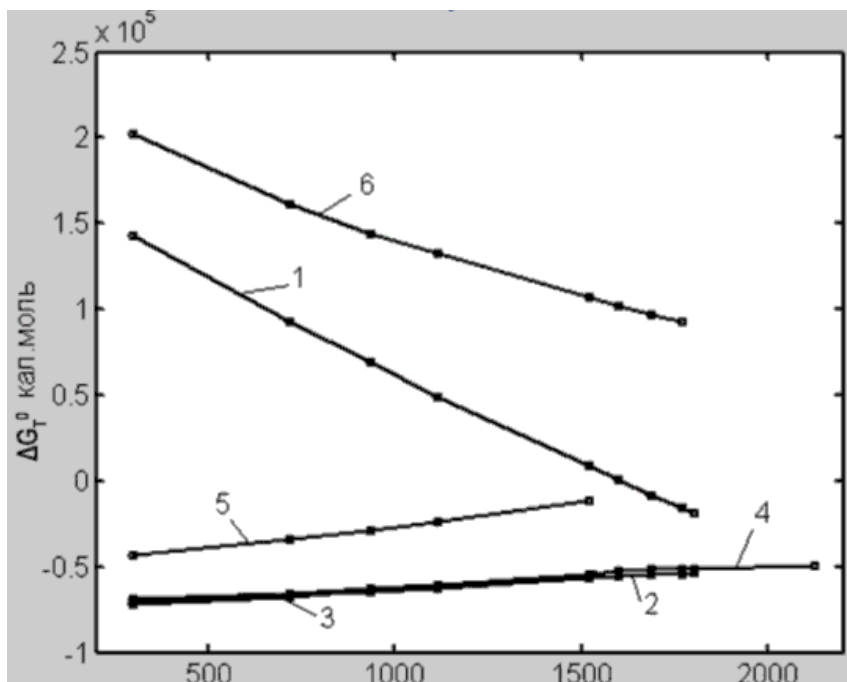


Рис. 1. Зависимость  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакций 1-6 от температуры

Исходя из данных таблицы 2 построен график зависимости  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакций 1-6 от температуры (Рис. 1). Полученные результаты позволяют судить о перспективности восстановления кремнезема и силиката кальция алюминием. Низкие отрицательные значения  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакций 5 показывают, что возможность проведения этого процесса (5) минимальна, а реакция 6 вовсе не осуществима. Вероятность восстановления кремнезема алюминием до Si по реакций 2-4 практически равнозначны, однако, ввиду того, что в результате этих реакций получается смесь двух твердых продуктов кремния и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или алюминатов кремния-реакций 3 и 4) из-за трудности их разделения обуславливает маловероятность использования этих процессов для получения чистого кремния. Аналогично восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием [1], в исследуемом температурном интервале реакция 1 термодинамически не должна протекать, с другой стороны, получение одного из продуктов реакций  $-\text{SiO}$  в газообразном состоянии на основании кинетических закономерностей и при соблюдении определенных технических требований, открывают перспективу проведения восстановления по схеме 1.

**Таблица 2.** Реакции, протекающие в системе SiO<sub>2</sub>-Al, CaSiO<sub>3</sub>-Al, соответствующие им уравнения температурного изменения свободной энергии Гиббса в интервале исследуемых температур, а также значения этой функций при критических температурах (1 кал.=4.184 Дж.)

Реакция	Коэффициенты уравнения, $\Delta G^0_T = A + B \lg T + CT$			Интервал температур К	Численные значения свободной энергии Гиббса при критических температурах, (К.кал.моль <sup>-1</sup> )										
	-A	B	C		298	720	934	1115	1518	1600	1688	1768	1800	2123	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
$3\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{TB})} = 3\text{SiO}_{(\text{r})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	-184130 ±5820	32.07	-218.28 ±7.56	298-934	142730 ±8000		69230 ±12900								
$3\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{ж})} = 3\text{SiO}_{(\text{r})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	-176970 ±5880	27.40	-197.94 ±7.2	934-1688			68110 ±13600				-7880 ±18000				
$3\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{ж})} = 3\text{SiO}_{(\text{r})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	-191790 ±7030	51.07	-283.47 ±5.67	1688-1800							-8490 ±16600		-19220 ±17200		
2															
$3/2\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{TB})} = 3/2\text{Si}_{(\text{TB})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	72955 ±810	4.95	-5.85 ±2.48	298-934	-71050 ±1550		-64690 ±3130								
$3/2\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{ж})} = 3/2\text{Si}_{(\text{TB})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	80115 ±870	0.28	14.49 ±2.12	934-1688			-65800 ±2850				-54130 ±4450				
$3/2\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{ж})} = 3/2\text{Si}_{(\text{ж})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})}$	55770 ±1170	10.3	-32.4 ±1.41								-54350 ±3550		-53740 ±3710		
3															
$5/2\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{TB})} = 3/2\text{Si}_{(\text{TB})} + (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$	74575 ±850	6.27	-7.84 ±3.31	298-934	-72290 ±1840		-64500 ±3090								
$5/2\text{SiO}_{2(\text{TB})} + 2\text{Al}_{(\text{ж})} = 3/2\text{Si}_{(\text{TB})} + (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_{(\text{TB})}$	80865 ±880	-1.93	23.84 ±3.38	943-1600			-63250 ±3160			-52620 ±5400					



Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4														
$13/6\text{SiO}_2_{(TB)} + 2\text{Al}_{(TB)} =$ $3/2\text{Si}_{(TB)} + 1/3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_{(TB)}$	70700 ±740	5.85	-9.3 ±2.39	298-934	-69160 ±1450		-63160 ±2970							
$13/6\text{SiO}_2_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $3/2\text{Si}_{(TB)} + 1/3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_{(TB)}$	78450 ±880	-1.16	19.84 ±2.52	934-1688			-63140 ±2350				-51280 ±5130			
$13/6\text{SiO}_2_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $3/2\text{Si}_{(JK)} + 1/3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_{(TB)}$	53430 ±1360	10.24	32.0 ±2.19	1688-2123							-51660 ±5056			49030 ±6000
5														
$\text{CaSiO}_3_{(TB)} + 2\text{Al}_{(TB)} =$ $\text{CaSi}_{(TB)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(TB)}$	42090 ±2700	40.95	-105.84 ±1.76	298-720	-43440 ±3220	-34040 ±3970								
$\text{CaSiO}_3_{(TB)} + 2\text{Al}_{(TB)} =$ $\text{CaSi}_{(TB)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(TB)}$	46080 ±2800	29.19	-67.66 1.83	720-934		-34750 ±4120	-28290 ±4510							
$\text{CaSiO}_3_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $\text{CaSi}_{(TB)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(TB)}$	53240 ±2860	24.52	-47.32 ±1.47	934-1115			-29410 ±4230	-2300 ±4500						
$\text{CaSiO}_3_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $\text{CaSi}_{(TB)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(TB)}$	54220 ±3060	21.65	-40.40 ±2.17	1115-1518				-24680 ±5480	-11000 ±6350					
6														
$3(\text{CaSiO}_3)_{(TB)} + 2\text{Al}_{(TB)} =$ $3(\text{SiO})_{(T)} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{(TB)}$	245230 ±6420	78.06	-338.54 ±6.14	298-720	201910 ±8256	162070 ±10840								
$3(\text{CaSiO}_3)_{(TB)} + 2\text{Al}_{(TB)} =$ $3(\text{SiO})_{(T)} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{(TB)}$	233485 ±6620	46.2	-232.83 ±7.24	720-934		160890 ±11830	144200 ±13380							
$3(\text{CaSiO}_3)_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $3(\text{SiO})_{(T)} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{(TB)}$	233830 ±6780	59.93	-273.37 ±7.34	934-1115			144200 ±13630							
$3(\text{CaSiO}_3)_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $3(\text{SiO})_{(T)} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{(TB)}$	232390 ±7380	51.76	-246.99 ±713	1115-1688				132870 ±15330			97450 ±19400			
$3(\text{CaSiO}_3)_{(TB)} + 2\text{Al}_{(JK)} =$ $3(\text{SiO})_{(T)} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{(TB)}$	239560 ±8580	62.20	-285.15 ±7.37	1688-1768							97080 ±21020	92530 ±21600		

**ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА**

1. A.Nadiradze, I.Baratashvili, I.Pulariani, K. Ukleba. Bull. Georg. Nat. Acad. Scien., New Series, 2009, vol. 3, no.2, p.95-99.
2. Г.Г.Гвелесиани, Д.Ш.Цагарейшвили, А.А.Надирадзе. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси, «Мецниереба», 1983, 204 с.
3. G.Tavadze, A.Nadiradze, K.Ukleba. Bull. of the Georgian Academy of Sciences, New Series, v.4, №2, 2010, p.75 -81.
4. Термические константы веществ., под. ред. В.П.Глушко, Москва: ВИНТИ, вып.1-10, 1965-1980 г.
5. О.Кубашевски, С.Олкок. Металлургическая термохимия. Москва: Metallurgy, 1982, 392 с.
6. А.М.Крестовников, Л.П. Владимирова, Б.С. Гуляницкий, А.Я.Фишер. Справочник по расчетам металлургических реакций. Москва: 1963, 416 с.
7. Д.Ш. Цагарейшвили, Г.Г. Гвелесиани. Сообщ., АН ГССР, 1965, т.37, №3, с.581-585.
8. Д.Ш.Цагарейшвили. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, «Мецниереба», 1977, 263 с.

**კაჟმიწისა და კალციუმის სილიკატის ალუმინით აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი**

არჩილ ნადირაძე, როლანდ რაზმაძე, ქეთევან უკლება, იუზა ფულარიანი  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

**რეზიუმე**

შესწავლილია  $\text{SiO}_2$  და  $\text{CaSiO}_3$ -ის ალუმინით აღდგენის პროცესების თერმოდინამიკური კანონზომიერებები, რომელთა საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება ამ პროცესების პრაქტიკული განხორციელების შესაძლებლობის შესახებ.

**THERMODYNAMIC ANALYSES OF PROCESSES OF RESTORATION OF SILICA AND SILICATE OF CALCIUM ALUMINIUM**

Archil Nadiradze, Roland Razmadze, Ketevan Ukleba, Iuza Fulariani  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

**SUMMARY**

The thermodynamic laws of restoration of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaSiO}_3$  by aluminium are studied, on which bases the opinion about probably practical realization of these processes is expressed.

## ЦИКЛИЧЕСКИ-ДИМЕРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПУРИНОВЫХ НУКЛЕОТИДНЫХ ОСНОВАНИЙ

Дж.А.Кереселидзе, М.Т.Квараия\*, З.В.Пачулия\*

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

\*Сухумский государственный университет

Роль производных пурина в составе ДНК повышает интерес к изучению образования всевозможных таутомерных форм, которые, по аналогии переноса протонов между нуклеотидными основаниями, могут осуществляться по циклически-димерному механизму в направлении стекинговых взаимодействий. Циклически-димерный механизм переноса протонов был предложен в ранних работах, как наглядный пример таутомерных превращений карбонильных соединений [1-3], а также пурина [4]. Этот механизм использовался для иницирования 1Н-7Н прототропной перегруппировки в аналоге пурина - азаиндоле фемтосекундными лазерными импульсами, которое описано в работе А.Зевайля [5]. Изысканию и описанию таутомерных форм производных пурина посвящены многие теоретические [6-9] и экспериментальные работы [10-13], однако, систематическое изучение взаимопревращения этих форм посредством переноса протонов по циклически-димерному механизму и их энергетическое описание в литературе не встречается.

Было известно, что для пурина характерны две таутомерные формы: 9Н и 7Н в соответствии с двумя 1Н и 3Н изомерами имидазола. Однако, возможна и третья 3Н таутомерная форма (схема 1), которая может образоваться в результате 9Н – 3Н переноса протона по циклически-димерному механизму (схема 2).

Схема 1

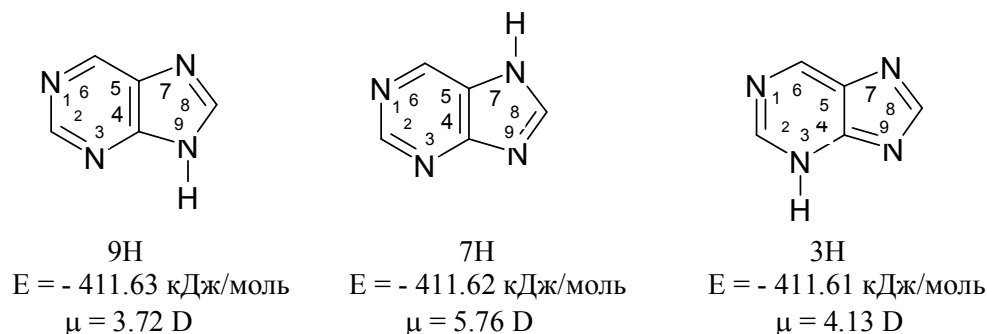
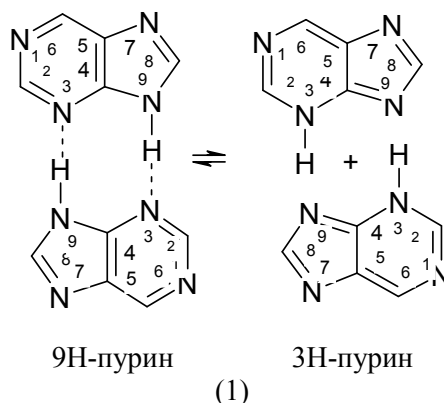


Схема 2



Из этих таутомерных форм энергетически самым стабильным является 9Н-пурин, на что указывают низкие значения полной энергии ( $E$ ) и дипольных моментов ( $\mu$ ).

С целью количественного описания таутомерных превращений пурина, гуанина и аденина неэмпирическим квантово-химическим методом теории функционала плотности (ТФП) [14], в режиме координаты реакции ( $R_{NH}$ ), рассчитаны их константы равновесия ( $K_T$ ), энергии активации ( $\Delta E^\ddagger$ ) и энергии реакции ( $\Delta E$ ) переноса протонов по циклически-димерному механизму. Результаты

расчетов приведены в табл.1. Таутомерное превращений по циклически-димерному механизму исследуемых пуринов по характеру переноса протонов можно разделить на три группы: 1. 9Н-3Н прототропная перегруппировка (пурин, аденин1); 2. образование экзоциклических иминных форм (аденин2, аденин 3, аденин 4 и гуанин1) и 3. образование лактимной формы (гуанин 2).

**Табл. 1.** Значения энергии активации ( $\Delta E^\ddagger$ ) и энергии реакции ( $\Delta E$ ) таутомерных превращений пуриновых (1-7)

№	Название	Тип перегруппировки	$K_T$	$\Delta E^\ddagger$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta E$ , кДж моль <sup>-1</sup>
1	Пурин	9Н→3Н	$0.67 \cdot 10^{-1}$	71.4	35.7
2	Аденин 1	9Н-6-амино → 3Н-6-амино	$0.69 \cdot 10^{-1}$	66.5	27.3
3	Аденин 2	9Н-6-амино → 9Н-1Н-6-имино	$1.10 \cdot 10^{-1}$	84.0	48.0
4	Аденин 3	3Н-6-амино → 3Н-7Н-6-имино	$0.88 \cdot 10^{-2}$	69.5	36.8
5	Аденин 4	1Н-6-амино → 1Н-7Н,6-имино	$3,10 \cdot 10^{-1}$	47.8	-10.6
6	Гуанин 1	1Н-7Н-2-амино → 1Н-3Н-2-имино	$1.28 \cdot 10^{-1}$	93.8	56.8
7	Гуанин 2	1Н-7Н-6-кето → 7Н-6-енол	$1.53 \cdot 10^{-1}$	93.7	42.0

Схема 3

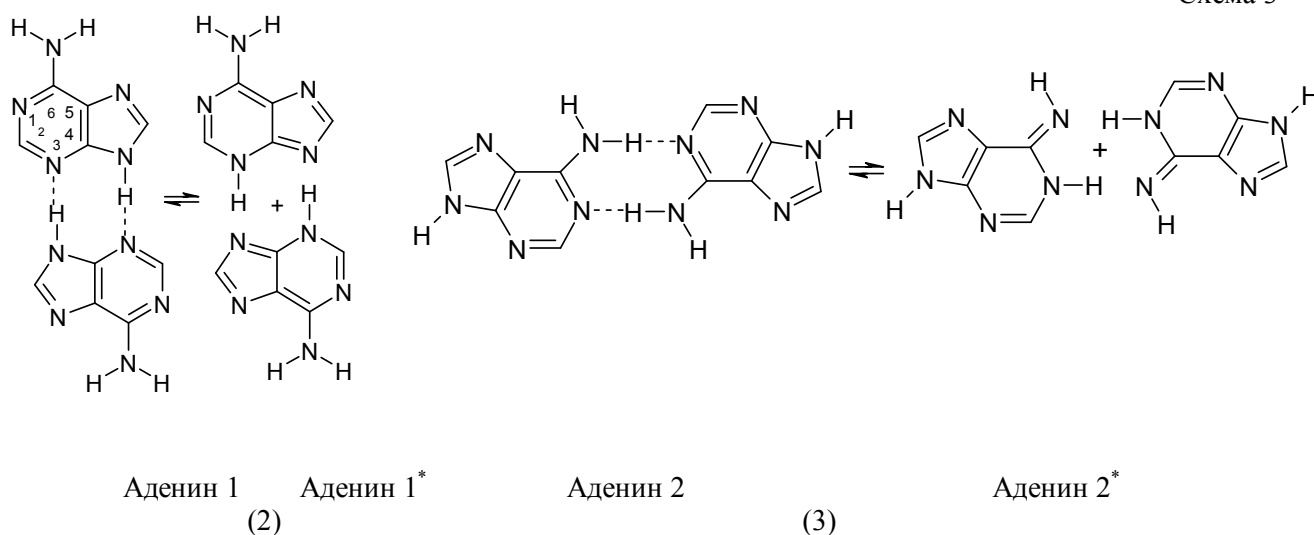
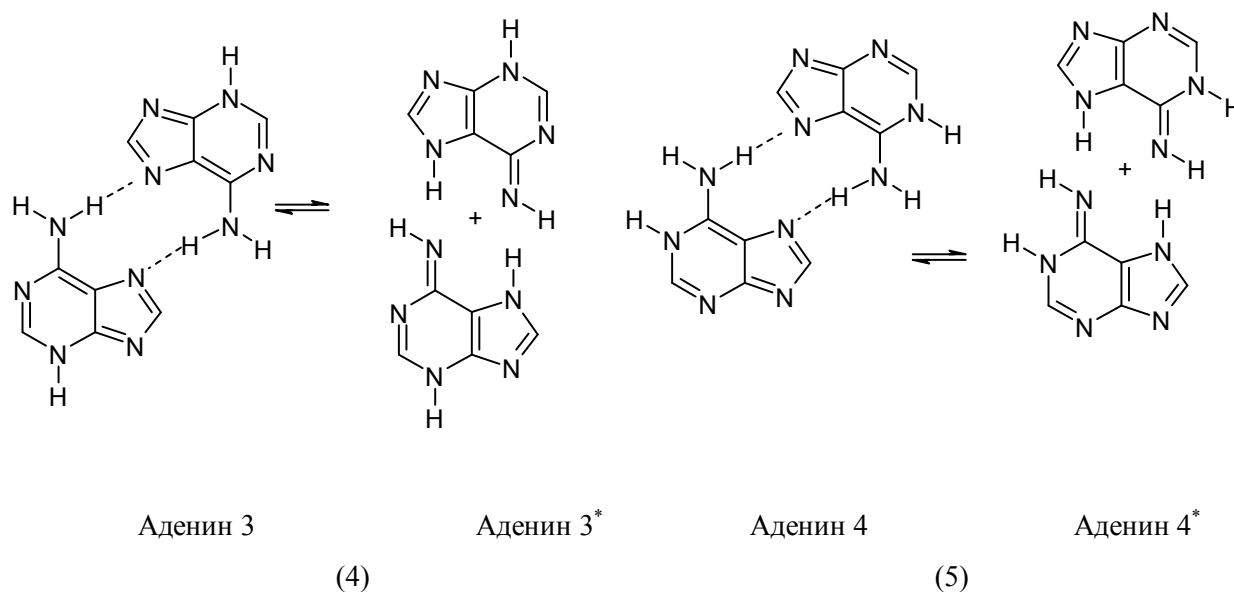
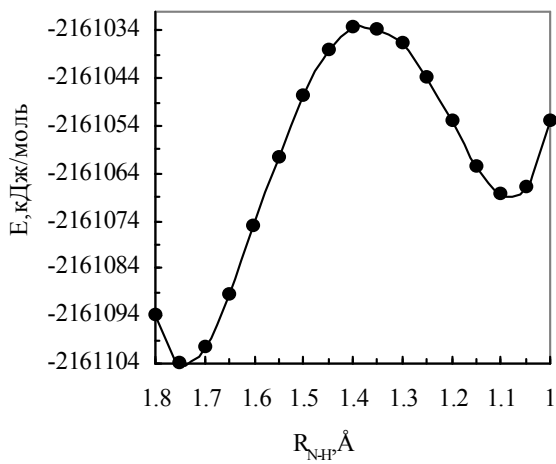
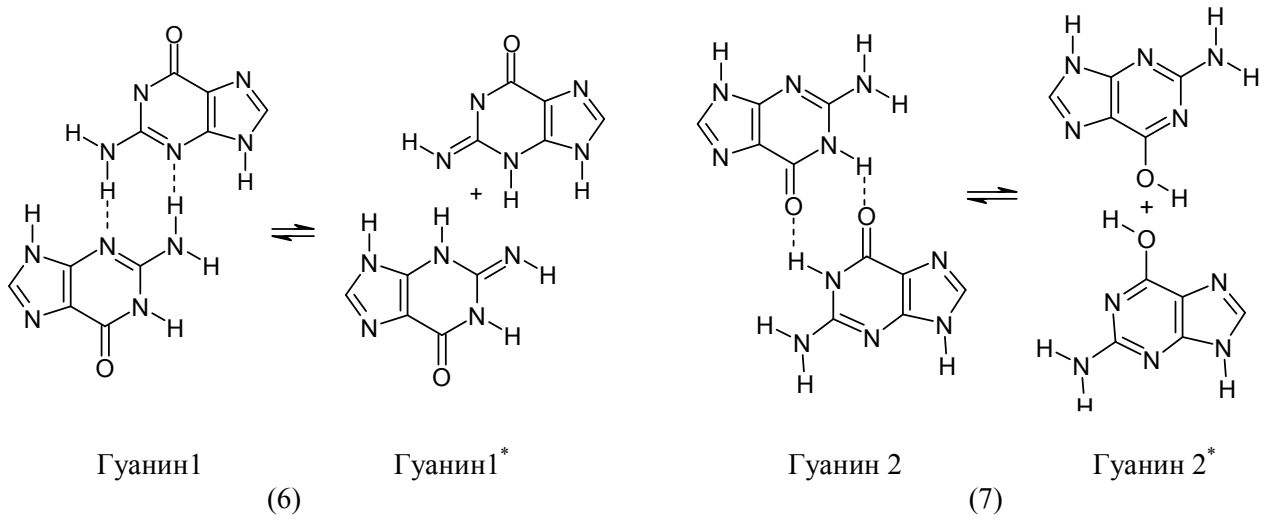


Схема 4

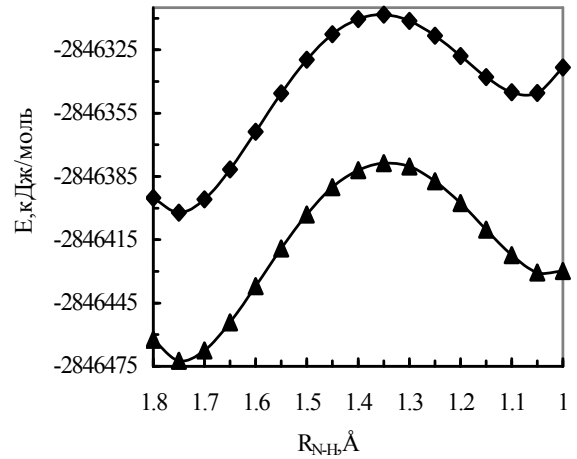


Схема

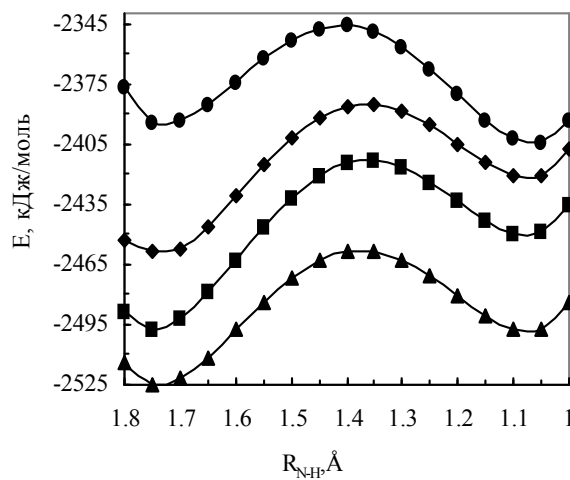
5



**Рис. 1.** Зависимость полной энергии (E) 9Н-3Н переноса протонов в димере пурина от координаты реакции ( $R_{NH}$ )



**Рис. 2.** Зависимость полной энергии (E) переноса протонов в димерах гуанина 1 (■) и гуанина 2 (▲) от координаты реакции ( $R_{NH}$ )



**Рис. 3.** Зависимость полной энергии (E) переноса протонов в димерах аденина 1 (▲) аденина 2 (■), аденина 3 (◆) и аденина 4 (●) от координаты реакции ( $R_{NH}$ )

Из анализа данных (табл. 1) таутомерных превращений исследуемых пуриновых нуклеотидных оснований следует, что аденины легче превращаются в соответствующие таутомерные формы, чем гуанины. Энергетически самым выгодным является 1Н-6-амино→1Н-7Н-6-имино превращение аденина 4, который, в отличие от всех пуринов, является экзотермическим процессом ( $\Delta E = -10.5$  кДж/моль), с самым низким барьером ( $\Delta E^\ddagger = 47.8$  кДж/моль). Соответственно, константа таутомерного равновесия аденина 4 имеет самое высокое значение ( $3,10 \cdot 10^{-1}$ ). Среди гуанинов, исходя из табличных данных, более вероятным является (1Н-7Н-6-лактам→7Н-6-лактимное превращение гуанина 2.

Результаты анализа квантово-химических расчётов указывают на возможность селективности таутомерных превращений пуриновых нуклеотидных оснований, которые могут осуществляться по циклически- димерному механизму в направлении стекингových взаимодействий в ДНК.

### ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Кереселидзе Дж.А. Ж. физ. Химии, 1998, 72, с.144.
2. Кереселидзе Дж.А. ХГС, 1999, 6, с.752.
3. Кереселидзе Дж.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Дж., Чургулия Э.Дж Макаридзе М.С. Успехи химии, 2002, 71, с.120.
4. Kereselidze J.A., Pachulia Z.V, Zarqua T.Sh., Churgulia E. J. J.Biol.Phys.Chem., 2004, 4, p.215.
5. Douhal A.K., Kim S.K., and Zewail A.H., Nature (Lond.), 1995, 378, p.260.
6. Salter M.,and Chaban G.M.,J.Phys.Chem.A, 2002, 106, p.4251.
7. Shukla M.K. and Leszczynski J., J.Phys.Chem. A, 2005, 109, p.7775.
8. Chen H.and Li S., J. Phys. Chem. A, 2006, 110, p.12360.
9. Haranczyk M., Holliday J., Willet P., Gutowski M., J.Comput.Chem.,2008, 29, p.1277.
10. Mons M., Dimicoli I., Piuzzi F., Tardivel B., and Elhanine M., J.Phys.Chem. A, 2002,106, p.5088.
11. Pedersen D.B., Simard, B. Martinez A. and Moussatova A., J.Phys.Chem. A, 2003, 107, p.6464.
12. Crespo-Hernandez C.E., Cohen B., Hare P.M., and Kohler B., Chem. Rev. 2004, 104, p.1977.
13. Zhou J., Kostko O., Nicolas Ch., J.Phys.Chem. A, 2009, 113, p.4829.

### კვანტური ნუკლეოტიდური ფუნქციონირების ტაუტომერული გარდაქმნების ციკლურ-დამერული მექანიზმი

ჯუმბერ კერესელიძე, მარინე ქვარაია\*, ზურაბ ფაჩულია\*  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 რეზიუმე

ქვანტურ-ქიმიური არაემპირიული სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიის (სფთ) მეთოდით გამოკვლეულია პურინული ნუკლეოტიდური ფუნქციონირების ტაუტომერული გარდაქმნები. გამოთვლილია ციკლურ-დამერული მექანიზმით პროტონების გადატანის აქტივაციის და რეაქციის ენერგიების და ტაუტომერული წონასწორობის მუდმივების მნიშვნელობები. ნაჩვენებია ტაუტომერული გარდაქმნების სელექციურობის შესაძლებლობა, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს დნმ-ში სტეკინგური ურთიერთქმედების მიმართულებით.

### CYCLIC-DIMERIC MECHANISMS OF TAUTOMERIC TRANSFORMATION OF PURINE NUCLEOTIDE BASES

Jumber Kereselidze, Marine Kvaraia\* and Zurab Pachulia\*  
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University  
 \*Sukhumi State University

### SUMMARY

The tautomeric transformations of the purine nucleotide bases by means non empirical quantum-chemical method of density functional theory (DFT) is investigated. Constants of the tautomeric equilibrium and energetical characteristics of a proton transfer over (through) cyclic-dimeric mechanism is calculated. Possibility of selection of the tautomeric transformation along stacking interaction is shown.

## МОДЕЛЬ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С НАНО-ЧАСТИЦАМИ

В.Г.Цицишвили

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

Признание качественного различия нано-размерных и макроскопических объектов стало общепринятой точкой зрения [1], поскольку свойства состоящих из крайне ограниченного числа атомов или молекул нано-частиц существенно отличаются от наблюдаемых для однородного многочастичного континуума характеристик. В то же время, хотя нано-объект нельзя считать статистическим ансамблем, используются привычные термодинамические величины – к примеру, температура. В строгом смысле это оправдано только по отношению к среде, в которой находится данный нано-объект. Так, каталитические свойства нано-частиц металлов, существенно и качественно зависят от размеров этих частиц, в ряде случаев с уменьшением числа атомов каталитическая активность растет, в других случаях – уменьшается или остаётся неизменной, при этом “окружающая” нано-катализатор среда, претерпевающая химические изменения, может считаться континуумом и по отношению к ней, в достаточной степени корректно, можно говорить об объёме, температуре и, если эта среда находится в газообразном состоянии, то и давлении.

Распространяя статистические понятия на совокупность нано-частиц и макроскопической среды, следует также иметь в виду их равновесный характер, а при изменении так называемых “внешних” условий – характер отклика системы на эти изменения. Среди факторов, которые следует учитывать, важное значение имеет само присутствие нано-частиц в среде, которую уже нельзя рассматривать как однородную. Разумеется, на практике неоднородные среды встречаются гораздо чаще, чем однородные, и отмеченная проблема имеет место во многих макроскопических гетерогенных объектах неорганического, органического и биологического происхождения, вне зависимости от термодинамических условий и химизма межмолекулярных взаимодействий.

В качестве примера можно назвать адсорбированные атомы и молекулы, для которых теряется понятие фазового состояния, поскольку переходы твёрдое тело – жидкость – газ заменяются “обобщёнными” переходами от большего упорядочения к меньшему [2].

Наряду с пространственной неоднородностью в некоторых объектах проявляется молекулярно-динамическая неоднородность, приводящая к явлениям “памяти”. Так, в полимерах сегментальные движения в большой степени зависят не только от возможных конформаций, но и от того, какая конформация была реализована в предыдущий момент времени [3]; для адсорбированных или “связанных” молекул значение имеет вероятность центра иммобилизации на данный момент времени быть “занятым” или “свободным” [4].

Возможности применения теоретической механики гетерогенных сред для решения этих задач ограничены. Как правило, данная теоретическая механика строится на основе двух допущений: 1). размер неоднородностей много больше молекулярно-кинетических размеров – расстояния между молекулами, параметров кристаллической решетки, средних длин свободного пробега, что позволяет рассматривать фазу или континуум неоднородностей как одного из компонентов среды; 2). размер неоднородностей много меньше расстояний, на которых существенно меняются (вне поверхностей разрыва) макроскопические или осреднённые параметры объекта, что позволяет рассматривать гетерогенную среду как совокупность нескольких, по числу компонентов, взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов, заполняющих один и тот же объём [5].

Разумеется, первое допущение не может быть принято для нано-объектов, поскольку они соизмеримы как раз с молекулярными параметрами, что же касается второго допущения, то оно подразумевает возможность рассмотрения совокупности нано-объектов в качестве некой квазифазы.

Ранее, с целью обобщения рассматриваемого широкого круга явлений и для его отличия от гетерогенности в общепринятом смысле, было предложено использовать термин “гетеродинамизм”, учитывающий топологическую или динамическую неоднородность молекулярных движений [6]. В разработанной модели “гетеродинамической системы” движение элементов ансамбля принималось адиабатическим, а изменение во времени вектора обобщённых координат  $Q$  описывающего конфигурацию ансамбля, считалось стохастическим процессом.

Аналогичный подход можно развить для описания систем, включающих нано-частицы и макроскопическую среду, рассматриваемую как ансамбль одинаковых частиц, характер движения которых в общем зависит как от реализуемой на данный момент конфигурации ансамбля, так и от реализованных в предыдущие моменты времени конфигураций.

На языке теории вероятности это означает, что многовременная характеристическая функция координат  $W_G(q_0, t_0; q_1, t_1; q_2, t_2; \dots q_n, t_n)$ , описывающая стохастические изменения конфигурации  $G$  гетеродинамического ансамбля, не соответствует приближению цепи Маркова.

### Немарковские процессы

При “сужении описания” до двухвременной функции плотности условной вероятности данной конфигурации  $P(Q_0, t_0; Q, t)$  в обычной процедуре разделения координатных и временных переменных выделяется обобщенная координата  $Q$ , описывающая изменение реориентационных характеристик.

Для молекулярного движения в гомогенной изотропной среде эта обобщенная координата сводится к обычной пространственной, а в качестве реориентационной характеристики, как правило, используется время корреляции  $\tau_c$  поступательного, вращательного или иного движения – нулевой момент автокорреляционной функции, поскольку временной сомножитель автокорреляционной функции стохастического движения в этом случае носит экспоненциальный характер  $g(t) = \exp(-t/\tau_c)$ .

Для ограниченного, в том числе – присутствием нано-катализатора или другой подобной частицы, движения молекул обобщенная координата может сохранить простой пространственный характер, но она включается во временной сомножитель  $g(Q, t)$  и определяет неэкспоненциальность его зависимости от времени для немарковского процесса.

Для определения явного вида зависимости  $g(X, t)$  от времени в рамках одномерной задачи используется соотношение между  $S$  и  $P$  – аргументами преобразования Лапласа по координате  $Q$  и времени  $t$ , соответственно. Взаимосвязь между аргументами  $S$  и  $P$  устанавливается уравнением Фоккера-Планка

$$S = \sum_{n=1} D_{2n} P^{2n},$$

которое выводится из уравнения баланса, построенного для консервативного ансамбля, и где моменты  $D_{2n}$  определяются выбранной для описания стохастического движения вероятностной моделью. В частности, для распределения Пуассона

$$D_{2n} = [\Theta \exp(L) (2n!)]^{-1} \sum_{k=1} L^k k^{2n} / k!,$$

где  $\Theta^{-1}$  – частота, а  $L$  – математическое ожидание изменений реориентационной характеристики в пространстве  $Q$ , то есть  $\Theta$  и  $L$  играют роль временного и пространственного масштабов, соответственно. Результаты проведенных численных расчётов [7] семейств  $D_{2n}(L, n)$  показывают, что при малых  $L$  доминирует  $D_2$ , а при  $L > 2$  доминируют моменты всё более высоких порядков, так что при  $L > 6$  аргумент  $S$  перестаёт зависеть от аргумента  $P$ . Расчёты также показывают возможность использовать удобное для практических целей приближение, учитывающее только один доминирующий момент

$$S = D_{2n} P^{2n},$$

в рамках которого в определённой степени утрачивается дискретность и величину  $n$  не следует рассматривать как целочисленный “номер” момента, в общем случае она является дробной.

При моделировании движения в пространстве  $X$  другими распределениями (геометрическим, Паскаля, Пойа), расчёты показывают, что в первых двух случаях взаимосвязью между аргументами  $S$  и  $P$  можно пренебречь, для распределения Пойа их связь существует в узком диапазоне значений математического ожидания изменений реориентационной характеристики ( $0 < L < 1$ ).

Кроме того, рассмотрение всех возможных способов описания случайных немарковских процессов показывает, что можно прибегнуть к приближению «квазимарковости» – допустить цепь Маркова для случайного изменения всех координат, кроме выделенной координаты  $Q$ . Таким



образом, после преобразования Лапласа для одномерной задачи уравнение для  $g(t)$  в простом виде может быть записано с помощью дробных дифференциальных или интегральных операторов.

### Уравнения для $g(t)$ в дробных операторах

Полученное соотношение связывает аргументы  $S$  и  $P$  степенной зависимостью, дробный показатель которой  $2n$  определяется эффективным порядком доминирующего момента процесса квазидиффузии в пространстве  $Q$ . Исключение в преобразовании Лапласа временного множителя зависимости от  $P$  в явном виде и переход к оригиналам приводит к уравнению для  $g(t)$  в дробных операторах, причём тип уравнения зависит от задания начальных условий.

Так, если  $g(0)$  принимается независимым от  $Q$ , то это соответствует “анизотропному” начальному распределению только по положительным (или отрицательным) значениям  $Q$ , то есть считается, что изменения реориентационной характеристики или эффективного времени корреляции происходит только в одном направлении – либо в сторону увеличения, либо уменьшения. Такая модель вполне пригодна для описания системы, содержащей нано-катализаторы, где число прореагировавших молекул может только увеличиваться.

Для “анизотропного” начального распределения переход к оригиналам приводит к уравнению

$$d^{-\beta} g(\tau) = \int_0^{\tau} (\tau - x)^{\beta-1} g(x) dx / \Gamma(\beta) = g(0) - g(\tau) ,$$

где  $d^{-\beta}$  – дробный интегральный оператор порядка  $\beta$  относительно безразмерного времени  $\tau = t/\tau_c$ ,  $\tau_c$  – эффективное время корреляции.

В случае “изотропного” распределения начальных условий, при равной вероятности изменений в любом направлении, получается уравнение в дифференциальных операторах  $d^{\beta}$ , обратных интегральным:

$$d^{\beta} g(\tau) = -g(\tau) ,$$

Решения этих уравнений соответствуют “дробным экспонентам”

$$\exp_{\rho}^{(k)}(\tau) = \sum_{n=k}^{\infty} (-1)^{n-k} \tau^{n\beta-k} / \Gamma(n\beta+1-k) ,$$

где  $k=0$  для “анизотропного”, и  $k=1$  для “изотропного” начальных распределений. Соответствующие выражения для спектральных плотностей автокорреляционных функций в зависимости от частоты воздействия  $\omega$  имеют вид:

$$J^{(m)}(\omega) = \{(1 - m)s(\omega\tau_c)^{\beta}\omega^{-1} + m\tau_c[1 + c(\omega\tau_c)^{\beta}]\} / [1 + 2c(\omega\tau_c)^{\beta} + (\omega\tau_c)^{2\beta}] ,$$

где  $s = \sin(\pi\beta/2)$ ,  $c = \cos(\pi\beta/2)$ .

Тип спектральной плотности, адекватный конкретной модели гетеродинамической системы определяется как распределением начальных условий, так и стационарностью стохастического процесса относительно описывающей его обобщенной координаты. В стационарном случае характерна большая вероятность необратимых смещений элементов ансамбля, как это происходит в газе или жидкости, и соответствующая гетеродинамическая модель обозначается как  $L$ -система (liquid-like system). Напротив, для нестационарного по  $Q$  процесса велика вероятность обратимых смещений,  $m=1$ , то есть в соответствующей молекулярной системе реориентации происходят вблизи положений равновесия – вращение иммобилизованных молекул, внутримолекулярные конформационные переходы, сегментальные движения в полимерных цепях и т.п. Этот предельный случай обозначается как  $S$ -система (solid-like system).

Характерной и весьма важной особенностью спектральных плотностей  $J^{(m)}(\omega)$  является сохранение зависимости от частоты воздействия  $\omega$  даже при малых временах корреляции  $\omega\tau_c \ll 1$ , в то время как для гомогенных газов, жидкостей и твёрдых тел спектральные плотности автокорреляционных функций и определяемые ими экспериментально регистрируемые величины (константы равновесия, времена релаксации и другие) в этом пределе зависят только от времени корреляции. Так, при малых временах корреляции  $J^{(0)}(\omega) = s\omega^{\beta-1}\tau_c^{\beta}$ , а  $J^{(1)}(\omega) = c\omega^{\beta}\tau_c^{\beta+1}$ .

Кроме того, происходит смещение “резонансных условий” – если в гомогенных системах при  $\omega\tau_c=1$  спектральная плотность в точности равна времени корреляции  $\tau_c$ , то  $J^{(0)}(\omega=\tau_c^{-1}) = \tau_c/(2 + 2c)$ , а  $J^{(1)}(\omega=\tau_c^{-1}) = (1 + c)\tau_c/(2 + 2c)$ . Подобные явления известны и довольно хорошо изучены для многих молекулярных систем.

Статистическая модель гетеродинамической системы для описания релаксационных процессов была построена на основе уравнения Больцмана-Вольтерры в рамках следующих допущений: для S-систем принято, что сомножитель  $g(Q,t)$  пропорционален потоку в пространстве Q, а для L-систем – изменению во времени числа элементов ансамбля с отличной от нуля Q. В приближении доминирующего момента можно конкретизировать параметры спектральной плотности и записать следующие выражения для эффективного времени корреляции и дробного показателя :

$$\tau_c = \tau^a (D_{2n}^{1/2n}/R)^{3a-2}, \beta = a(1 - 1,5 n^{-1}) + n^{-1},$$

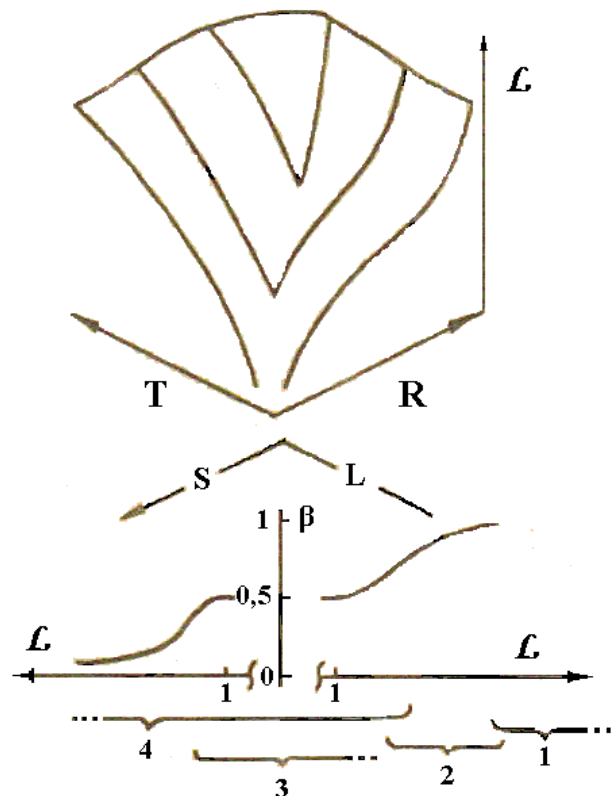
где  $a=0$  для S-систем и  $a=1$  для L-систем, а R играет роль пространственного масштаба, на котором происходит изменение времени корреляции. Для оценок можно считать, что величина R имеет тот же порядок, что и размер нано-частицы, для более точных расчётов не обойтись без молекулярного или квантово-химического моделирования.

Гомодинамический предел для L-систем реализуется при доминировании моментов высоких порядков, то есть при утрате связи между S и P, что соответствует движению молекул в изотропной среде при экспоненциальной автокорреляционной функции с гомодинамическим временем корреляции  $\tau$ .

Гомодинамический предел для S-систем имеет место при доминировании момента второго порядка  $D_2$ , то есть обычного коэффициента диффузии атома или молекулы в решетке с фиксированными узлами.

Схематическое представление о соответствии структурно-динамических параметров  $\mathcal{L}$  дробному показателю  $\beta$  для различных систем показано на рисунке 1.

**Рис. 1.** Поверхности параметра  $\mathcal{L}$  (и – временные и пространственные переменные) и значения  $\beta$  для различных систем: область 1 – изотропные жидкости, 2 – растворы макромолекул, 3 – адсорбированные молекулы, 4 – конденсированные полимерные системы.



**Фрактальная геометрия**

Описание с помощью дробных операторов и полученные выражения для спектральной плотности автокорреляционной функций указывают на прямую взаимосвязь предложенной модели с фрактальными представлениями. Для адсорбированных молекул, полимерных цепей и некоторых других гетеродинамических объектов такая связь вполне понятна из геометрических соображений, в случае нано-объектов она также ожидаема. Действительно, по сравнению с трёхмерным однородным континуумом, геометрически нано-частицы представляют безразмерные точки, нано-трубки – одномерные линии, нано-покрытия – двухмерные поверхности, что в совокупности со средой приведёт к эффективной “промежуточной” размерности. Разумеется, этот вопрос достаточно сложен и требует отдельного рассмотрения.

**ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. J.J.Ramsden. Less is different. Nanotechnology Perceptions, 2010, No 6., p. 57-60.
2. В.Г.Цицишвили. Ядерная магнитная релаксация адсорбированной воды. Доклады АН СССР, 1987, т. 294, № 1, с. 155-158.
3. В.Г.Цицишвили, Э.И.Федин, Г.Л.Слонимский. Ядерная магнитная релаксация в растворах биополимеров. В сб. «Конформационные переходы биополимеров в растворах», Тбилиси: «Мецნიერება», 1985.
4. В.Г.Цицишвили. Модель гетеродинамической системы и описание физической адсорбции. Кинетика и катализ, 1987, т. 28, с. 749-751.
5. Р.И.Нигматулин. Основы механики гетерогенных сред. Москва: «Наука», 1978, 336 стр..
6. В.Г.Цицишвили. Ядерная магнитная релаксация в гетеродинамических системах. Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук, Тбилиси, 1987.
7. В.Г.Цицишвили. Обобщенные процессы диффузии в гетерогенном объекте. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, №2, с. 312-314.

**ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური სისტემის მოდელი**

ვლადიმერ ციციშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური მაკროსკოპული სისტემა განხილულია ჰეტეროდინამიკური მოდელის საფუძველზე, რომელიც ითვალისწინებს ანსამბლის კონფიგურაციის სტოქასტიკური ცვლილებების არამარკოვისებრ ხასიათს. მიღებულია ბალანსის განტოლებები წილადურ ინტეგრალურ/დიფერენციალურ ოპერატორებში და ავტოკორელაციური ფუნქციების სპექტრალური სიმკვრივები სხვადასხვა მოლეკულური სისტემებისათვის.

**MODEL OF STATISTICAL SYSTEM WITH NANO-PARTICLES**

Vladimer Tsitsishvili

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

**SUMMARY**

Statistical macroscopical systems including nano-particals have been considered on the base of heterodynamic model taking into account non-marcovian character of stochastic changes in anseble configuration. Balance equations in fractional integral/differential operators are constructed and expressions for spectral density of autocorrelation functions describing different molecular systems are received.

**ნიობიუმის (V) ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური ბამოკვლევა**

გიორგი გ. ჩაჩავა, მაია რუსია, გიორგი ნ. ჩაჩავა, მიხეილ გვერდწითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რნბ-მატრიცა მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფის თანაზიარობის მოდიფიცირებულ მატრიცათა კლასს [1,2]. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური – ქიმიურ ბმათა ჯერადობებია.

ნებისმიერი ABC მოლეკულის შესაბამის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

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

სადაც,  $Z_A, Z_B, Z_C$  – A, B, C ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრებია;  $\Delta_{AB}, \Delta_{AC}, \Delta_{BC}$  –  $A \sim B, A \sim C$  და  $B \sim C$  ქიმიური ბმების ჯერადობები.

დადგენილია, რომ რნბ-მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობის ათობითი ლოგარითმები წარმოადგენს ტოპოლოგიურ ინდექსებს (მოლეკულურ დისკრიპტორებს), რომელთა საფუძველზე შესაძლებელია „აღნაგობა-თვისებები“ ტიპის კორელაციური განტოლებების აგება და შესწავლა [3-5].

ჩვენს მიერ შესწავლილია ნიობიუმის (V) ჰალოგენიდები [6]. მათი ზოგადი ფორმულა შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



სადაც,  $X \equiv F, Cl, Br, I$ . შესაბამის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

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

სადაც, 41 – ნიობიუმის რიგობრივი ნომერია.

ცხრილში მოტანილია  $\lg(\Delta_{რნბ}), T_{ლღ}, \Delta H_{წარმ.}^0$  და  $S_{298}^0$  ნიობიუმის (V) ჰალოგენიდებისათვის [6].

ცხრილი.  $\lg(\Delta_{რნბ}), T_{ლღ}, \Delta H_{წარმ.}^0$  და  $S_{298}^0$  ნიობიუმის (V) ჰალოგენიდებისათვის

ნაერთი	$\lg(\Delta_{რნბ})$	$T_{ლღ}, ^\circ C$	$\Delta H_{წარმ.}^0,$ კჯ/მოლი	$S_{298}^0,$ ჯ(მოლ·K)
NbF <sub>5</sub>	6,38	79,5	-1813,8	157,3
NbCl <sub>5</sub>	7,48	205	-795	226
NbBr <sub>5</sub>	9,33	267,5	-556	305
NbI <sub>5</sub>	10,23	310	-271	343

უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია სამი კორელაციური განტოლება:

$$T_{\text{ლღ.}} = 33,6 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 46,1 \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{წარმ.}}^0 = 129,1 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 1760,7 \quad (5)$$

$$S_{298}^0 = 42,7 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 93,4 \quad (6)$$

გამოთვლებმა აჩვენა, რომ კორელაციის  $r$  კოეფიციენტის მნიშვნელობები შესაბამისად ტოლია: 0,989; 0,986; 0,988. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმების მიხედვით [7], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Chemoinformatics./ Ed. I. Gastaiger and T. Engel. Wiley-VCH, 2003.
2. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Tbilisi Univ. Press, 1996.
3. Gamziani G., Kobakhidze N., Gverdtsiteli M.. Topology Indices. Tbilisi, Tbilisi Univ. Press, 1995.
4. Gverdtsiteli M., Rusia M., Chachava G. Mathematical-chemical Investigation of some Classes of inorganic and organic Compounds. Tbilisi, Publ. House „Universal”, 2010.
5. Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M.. Algebraic-chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, Publishing House “Universal”, 2007.
6. Химическая энциклопедия. т.3. Москва, 1992, с.251.
7. მ. გვერდწითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, თსუ გამოცემა, 1982.

### MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF NIOBIUM(V) HALIDES

Giorgi G. Chachava, Maia Rusia, Giorgi N. Chachava, Micheil Gverdtsiteli

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

#### SUMMARY

Within the scope of ANB-matrices method three correlation equations of the type „structure-properties” were constructed and studied for niobium (V) halides. Calculations show, that the correlations are satisfactory.

### МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ НИОБИЯ (V)

Г.Г.Чачава, М.Г.Русия, Г.Н.Чачава, М.И. Гвердцители

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили*

#### РЕЗЮМЕ

В рамках метода ПНС-матриц построены и изучены три корреляционных уравнения типа „структура-свойства” для ниобия (V). Вычисления показали, что корреляции удовлетворительные.

**კარბონმჟავების ანჰიდრიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა  
ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდის გამოყენებით**

როზა კუბლაშვილი, მიხეილ გვერდწითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მოდერნიზებული სახესხვაობები ფართოდ გამოიყენება მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევისას [1, 2]. ფსევდო-რნბ-მატრიცა (**რნბ**) მიეკუთვნება მატრიცათა აღნიშნულ კლასს. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულის ცალკეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტებში შემავალი ქიმიურ ელემენტთა ატომების რიგობრივი ნომრების ჯამი და ცალკეული ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები. არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯვარადობები (ერთმაგი-, ორმაგი-, სამმაგი ბმები) [3, 4].

ფსევდო-რნბ-მატრიცათა მეთოდის ფარგლებში შესწავლილია კარბონმჟავების ანჰიდრიდები [5], რომელთა ზოგადი ფორმულაა:



ამ მოლეკულისათვის შემუშავებულია მარტივი მოდელი:

$$X - O - X \tag{2}$$

სადაც,  $X \equiv \text{RCO}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7 \dots$ ),  $\text{O}$  – ჟანგბადატომია.

(2)-ის შესაბამის **რნბ**-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{vmatrix}
 Z_x & 1 & 0 \\
 1 & 8 & 1 \\
 0 & 1 & Z_x
 \end{vmatrix}
 \tag{3}$$

სადაც, 8 – ჟანგბადის რიგობრივი ნომერია.

ცხრილში მოტანილია  $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ ,  $T_{\text{დუღ.}}$  და  $d_{4}^{20}$  [5] ზოგიერთი ანჰიდრიდისათვის.

ცხრილი.  $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ ,  $T_{\text{დუღ.}}$  და  $d_{4}^{20}$  [5] ზოგიერთი ანჰიდრიდისათვის

ანჰიდრიდი	$\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$	$T_{\text{დუღ.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$d_{4}^{20}$
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	3,62	140	1,0870
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	3,88	169,3	1,0336
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$	4,08	198	0,9946
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{O}$	4,25	215	0,9290
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO})_2\text{O}$	4,38	242	0,9279

უმცირესი კვარატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$T_{\text{დუღ.}} = 146 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) - 397,5 \tag{4}$$

$$d_{4}^{20} = -0,212 \lg(\Delta_{\text{რნბ}}) + 1,8562 \tag{5}$$

კორელაციის  $n$  კოეფიციენტი, შესაბამისად, ტოლია: 0,987; 0,989. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმების მიხედვით [6], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Univ. press, 1996.
2. Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M. Algebraic-chemical-investigation of some organic molecules and their transformation. Tbilisi, 2003.
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. Kvesitadze G., Kupatadze K., Gverdtsiteli M. Theoretical investigation of Gakhokidze's rearrangement of carbohydrates within the scope of mathematical chemistry and quantum chemistry. J. Biol. Phys. Chem., 2010, v.10, No.3, pp. 108-110.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, кн. I, Москва, 1969, с. 180.
6. გვერდწითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1982.

### MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF ANHYDRIDES OF CARBONIC ACIDS WITHIN THE SCOPE OF PSEUDO-ANB-MATRICES METHOD

Roza Kublashvili, Mikheil Gverdtsiteli  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

#### SUMMARY

Within the scope of pseudo-ANB-matrices method two correlation equations of of “structure-properties” type are constructed for anhydrides of carbonic acids. Calculations show that the correlations are satisfactory.

### МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАМКАХ МЕТОДА ПСЕВДО-ПНС-МАТРИЦ

Р.И.Кублашвили, М.И.Гвердцители  
*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили*

#### РЕЗЮМЕ

В рамках метода псевдо-ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа «структура – свойства» для ангидридов карбоновых кислот. Расчеты показали, что корреляции удовлетворительные.

**ტეტრაამინოპლატინა (II) დიჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა**

ნინო კუპატაძე\*, ნუნუ ცეცაძე, მიხეილ გვერდწითელი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სამედიცინო პოლიმერული მასალების ინსტიტუტი*

რნბ-მატრიცა მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცების მოდიფიცირებულ ტიპს [1,2]. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური – ქიმიური ბმების ჯერადობები [3]. დიდი მოლეკულების (განსაკუთრებით კომპლექსნაერთთა მოლეკულების) შემთხვევაში, გამოთვლები რნბ-მატრიცების ბაზაზე ძალზე შრომატევადია, ამიტომაც რნბ-მატრიცა მოდერნიზებულია ფსევდო-რნბ – (რნბ) მატრიცად.

რნბ-მატრიცის დიაგონალური ელემენტებია როგორც ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, ასევე მოლეკულის ცალკეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტში (მაგ. – შიგა კოორდინაციულ სფეროში) შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამი [4].

ტეტრაამინოპლატინა (II) დიჰალოგენიდები შესწავლილია რნბ-მატრიცის მეთოდის ფარგლებში. ამ ნაერთების ზოგადი ფორმულაა:



სადაც, Hal= F, Cl, Br, I

ამ ნაერთებისათვის შევიმუშავეთ მარტივი მოდელი:



სადაც, X = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Y – ერთერთი ჰალოგენია.

შესაბამის ფსევდო-რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\left\| \begin{matrix} Z_x & 1 & 1 \\ 1 & Z_y & 0 \\ 1 & 0 & Z_y \end{matrix} \right\| \quad (3)$$

ცხრილში მოტანილია lg(Δ<sub>რნბ</sub>) და T<sub>ღაშლ.</sub> სიდიდეები ამ ნაერთებისათვის [5].

ცხრილი. lg(Δ<sub>რნბ</sub>) და T<sub>ღაშლ.</sub> ტეტრაამინოპლატინა (II) დიჰალოგენიდებისათვის

ნაერთი	lg(Δ <sub>რნბ</sub> )	T <sub>ღაშლ.</sub> °C
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]F <sub>2</sub>	3,98	(249,6)
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	4,53	210
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub>	5,11	166
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]I <sub>2</sub>	5,53	138



უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია კორელაციური განტოლება:

$$T_{\text{ლაშლ.}} = -72,00 \lg(\Delta_{\text{ტნბ}}) + 536,16 \quad (4)$$

$$d_{4}^{20} = -0,212 \lg(\Delta_{\text{ტნბ}}) + 1,8562 \quad (5)$$

კორელაციის კოეფიციენტი  $r$  ტოლია 0,987. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმით [6], კორელაცია დამაკმაყოფილებელია.

**ტაშლ.**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2$ -სათვის გამოთვლილია თეორიულად, (4) ფორმულის საფუძველზე.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ლეკიშვილი გ., ასათიანი ლ., მონეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
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 метода ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, с.36-39.
4. Gverdtsiteli M., Rusia M., Kupatadze K. Mathematical-chemical Investigation of some Inorganic Halides. Tbilisi, 2011.
5. Желиговская Н.Н., Черняев И.И., Химия комплексных соединений. Москва, 1966, 364 с.
6. გვერდწითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982, გვ. 18-21.

### MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF TETRAAMINOPLATINUM (II) DIHALIDES

Nino Kupatadze\*, Nunu Tsetsadze, Mikheil Gverdtsiteli  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

\*Institute of Medical Polymers and Materials Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

### SUMMARY

Within the scope of pseudo-ANB-matrices method two correlation equations of of “structure-properties” type is constructed for tetraaminoplatinum (II) dihalides. Calculations show that the correlations are satisfactory.

### МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРААМИНОПЛАТИНЫ (II)

Н.О. Купатадзе\*, Н.Р.Цецадзе, М.И.Гвердцители  
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

\*Институт медицинских полимерных материалов Тбилисского государственного Университета

### РЕЗЮМЕ

В рамках метода псевдо-ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа «структура – свойства» для дигалогенидов тетрааминоплатины (II). Расчеты показали, что корреляции удовлетворительные.

## MATHEMATICAL CHEMISTRY

## QUANTUM-CHEMICAL AND MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR OXIDATION-REDUCTION REARRANGEMENT IN CARBOHYDRATES

K.T.Kupatadze, T.E.Lobzhanidze\*, M.I.Gverdsiteli\*

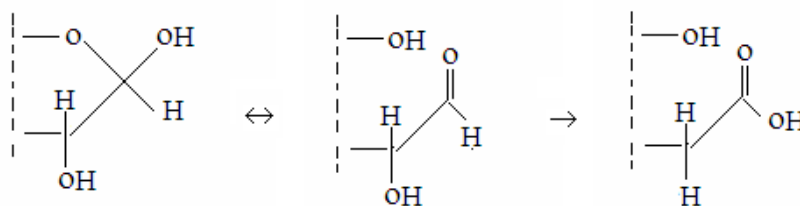
*Faculty of Life Sciences, Ilia Chavchavadze State University, 32 Chavchavadze Ave, 0179, Tbilisi, Georgia**\*Faculty of Exact and Natural Sciences, Iv. Javakishvili Tbilisi State University, 3 Chavchavadze Ave, 0128 Tbilisi, Georgia tea.lobzhanidze@tsu.ge*

Within the scope of quantum chemistry (AM1-method) and mathematic chemistry (ANB-matrices method) Investigation of intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates (on the basis of model reaction) has been carried out. The details of this processed are revealed.

**Keywords:** Intermolecular oxidation-reduction rearrangement; AM1-method; ANB-matrices method

Theoretical investigations of the “classical” Krebs cycle had been carried out previously within the scope of quantum chemistry and algebraic chemistry [1,2].

The alternative course of formation of organic acids in organism by intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates was supposed by Prof. Ramaz Gakhokidze (Gakhokidze’s rearrangement) [3,4]. The general scheme can be presented as (Fig. 1):



**Fig. 1.** Intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates

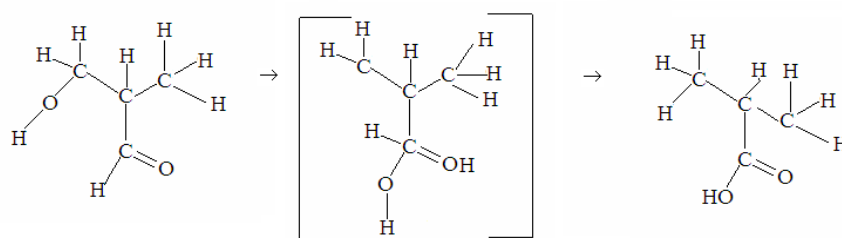
The rearrangement was carried out in D<sub>2</sub>O on model substance – 3 - hydroxi-2- methylpropanal. 2-methylpropionic acid was obtained as a result of the rearrangement (it doesn’t contain D). This proved that the mechanism of this rearrangement is intermolecular [5]. The model reaction has a form (Fig. 2):



**Fig. 2.** Model reaction of rearrangement

Semi-empirical quantum-chemical method AM1 is widely used for investigation of complex molecules[6]. Previous calculations proved the efficiency of AM1 for investigation of transformations of great number of organic acid bioorganic systems[7].

Rearrangement (Fig. 2) has been investigated within the scope of AM1-method. The most stable conformations were choused for reagent, transition state and product. The scheme of this process is brought below (Fig. 3):



**Fig. 3.** The scheme of the rearrangement with the most stable conformations

Calculations show that the enthalpy of formation of 3-hydroxi-2-methylpropanal is equal to -412,1 kJ/ mol, enthalpy of formation of transition state is equal to -203,6 kJ/mol, enthalpy of formation of 2-methylpropanoic acid is equal to -448,9 kJ/ mol. So, the enthalpy of activation is equal to  $\Delta H^\ddagger=208,5$  kJ/ mol; the enthalpy of the reaction is equal to  $\Delta H_r= -36, 8$  kJ/ mol.

Therefore this arrangement is exothermic process and proceeds with intermolecular mechanism.

The model reaction (Fig. 2) was investigated using the ANB\*-matrices method of[8,9] algebraic chemistry. The ANB-matrice falls into the type of modified contiguity matrices of molecular graphs. For an arbitrary XYV molecule the ANB-matrix has the form:

$$\begin{vmatrix} Z_x & \Delta_{xy} & \Delta_{xv} \\ \Delta_{xy} & Z_y & \Delta_{yv} \\ \Delta_{xv} & \Delta_{yv} & Z_v \end{vmatrix} \quad (1)$$

where  $Z_x, Z_y, Z_v$  are the atomic numbers of the chemical elements X,Y,V;  $\Delta_{xy}, \Delta_{yv}, \Delta_{xy}$  represent the multiplicities of the chemical bonds between X and Y, Y and V, and X and V.

The reaction ( 2 ) in the form of ANB-matrices is presented below:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 6 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 6 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 8 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Consider the expression:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i \quad (3)$$

where  $\Delta_i$  is the value of the determinant of the ANB-matrix for the initial compound,  $\Delta_f$  is the determinant for the final compounds and  $\Delta_r$  is the charge in the determinant value during the reaction. The calculations show that  $\Delta_r > 0$ . If we consider the value of the determinant of the ANB-matrix as a “parameter of complexity”<sup>†</sup> of the system, we conclude that the complexity of the system during this reaction decreases.

Quantum chemical calculations show, that the model reaction of arrangement (Fig. 2) is exothermic and proceeds with intermolecular mechanism.

If we consider the value of the determinant of the ANB-matrix as a “parameter of complexity” of the system, we can conclude that the complexity of the system during this rearrangement decreases.

The authors would like to express their appreciation to Prof. R. Gakhokidze and Prof. J. Kereselidze for helpful discussions.

\* Abbreviation ANB means- Atomical number ~ Bonds.

† In mathematic chemistry that number which shows the specific character of the chemical bond distribution in molecule, is called the “parameter of complexity”. In the ANB-matrices method it is proportional to the value of the determinant of the corresponding ANB-matrix.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. R. Gakhokidze, M. Gverdtsiteli, and A. Gakhokidze, "Biogenesis of Organic Acids from the Point of View of Algebraic Chemistry", (Tbilisi, Tbilisi University Press, 1998).
2. E. N. Tsaguria, A. R. Gakhokidze, and M. I. Gverdtsiteli, "Theoretical Investigation of the Krebs Cycle within the Scope of quantum Chemistry and algebraic Chemistry", Journal of Biological Physics and Chemistry. **3**, 93 (2003).
3. R. A. Gakhokidze, "Acidic Convection of Hydroxy Aldehydes, Hydroxyketones and Aldoses", Journal of General Chemistry, **46**, 1620 (1976) (in Russian).
4. R. A. Gakhokidze, "Intramolecular Rearrangement of 3,4,6-Tri-O-methyl-D-mannopyranose", Bulletin Georg. Acad. Sci, **83**, 601 (1978) (in Russian).
5. R. A. Gakhokidze, "On the Mechanism of Acidic Rearrangement of Carbohydrates", Doklady AN SSSR, **265**, 625 (1982) (in Russian).
6. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Heuly and J. J. P. Stewart, "AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model", J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
7. Z. V. Pachulia and J.A. Kereselidze, "Quantum-chemical Study of the Hydration Process of Fumaric acid", Journal of Biological Physics and Chemistry **2**, 56 (2002).
8. P. R. Rourvay, "Chemical Application of Topology and Graph Theory", eds. A.T. Balaban, (Amsterdam: Pergamon Press 1983).
9. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani and I. Gverdtsiteli, "The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications", (Tbilisi, Tbilisi University Press 1998).

**კვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური კვლევები ნახშირწყლებში ჰანგვა-  
აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფებისა**

ქეთევან კუპატაძე, თეა ლობჯანიძე\*, მიხეილ გვერდციტილი\*  
ილია ჭავჭავაძის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

ქვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური მატრიცების მეთოდების ფარგლებში შესწავლილი იქნა ჰანგვა- აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფება ნახშირწყლებში. მიღებული შედეგები დამუშავებულია და წარმოდგენილია.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ПЕРЕГРУППИРОВКИ В УГЛЕВОДАХ**

К.Г. Купатадзе, Т.Э. Лобжанидзе\*, М.И. Гвердцители\*  
Тбилисский Государственный Университет им. Ил. Чавчавадзе  
\*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

**РЕЗЮМЕ**

В рамках квантовой химии (AM1-метод) и математической химии (метод ANB-матриц) было выполнено исследование окислительно-восстановительной межмолекулярной перестановки углеводов (на основе образцовой реакции). Детали обработанного представлены.

## MATHEMATICAL CHEMISTRY

MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME KETONES  
WITHIN THE SCOPE OF QUASI-ANB-MATRICES METHOD

T.E.Lobzhanidze, K.T.Kupatadze\*, M.I.Gverdsiteli

*Faculty of Exact and Natural Sciences, Iv. Javakhishvili Tbilisi State University,  
3 Chavchavadze Ave, 0128 Tbilisi, Georgia tea.lobzhanidze@tsu.ge**\*Faculty of Life Sciences, Ilia Chavchavadze State University, 32 Chavchavadze Ave, 0179, Tbilisi,  
Georgia*

Within the scope of mathematical chemistry three correlation equations “structure-properties” have been constructed and investigated for ketons on the basis of quasi-ANB-matrices method. Calculations show, that all three correlations are “good”.

**Keywords:** quasi-ANB-matrices, ketons, correlation equations

Within the scope of mathematical chemistry three correlation equations “structure-properties” had been constructed and investigated with application of topologic indeces (molecular descriptors) for many organic and inorganic compounds [1-4].

Some topologic indeces had been constructed on the basis of contiguity matrices of molecular graphs and their various modifications, according to rigorous mathematical algorithms [5]. Such origin has topologic index  $\lg(\Delta_{ANB})$ -the decimal logarithm of the determinant of the ANB-matrix.

The diagonal elements of ANB-matrix are the atomic numbers of chemical elements; nondiagonal ones are the multiplicities of the chemical bonds. On the basis of topologic index  $\lg(\Delta_{ANB})$  about 100 correlation equations had been constructed and investigated. The calculations on the basis of ANB-matrices are very labour-consuming for large molecules, so, ANB-matrix has been modernized into quasi- ANB-matrix ( $\tilde{ANB}$ ). Diagonal elements of  $\tilde{ANB}$ -matrix are the sums of atomic numbers of chemical elements which definite structural fragments of the molecule contain (“quasi-atoms”); nondiagonal elements are the multiplicities of the chemical bonds between these fragments.

Thus,  $\tilde{ANB}$ -matrix can be constructed on the basis of simple chemical models, which can be choosed according the specificity of concrete chemical problem. Figuratively “mathematical-modeling” can be changed by “chemical modeling” and it is new approach in mathematical chemistry.

Some ketons have been investigated within the scope of  $\tilde{ANB}$ -matrices method. The simple model X-Y-V has been elaborated, where: X corresponds to  $\text{CH}_3$ , Y- to  $\text{CO}$ , V- to alkyl radical ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , and etc). Corresponding  $\tilde{ANB}$ -matrix has a form:

$$\begin{vmatrix} Z_x & 1 & 0 \\ 1 & Z_y & 0 \\ 0 & 1 & Z_v \end{vmatrix} \quad (1)$$

$T_{\text{melt.}}$ ,  $T_{\text{boil.}}$ ,  $n_d^{20}$  and  $\lg(\Delta_{\tilde{ANB}})$  for some ketons are presented in Table [6].

Correlation equations:  $T_{\text{melt.}} \sim \lg(\Delta_{\tilde{ANB}})$ ,  $T_{\text{boil.}} \sim \lg(\Delta_{\tilde{ANB}})$  and  $d_4^{20} \sim \lg(\Delta_{\tilde{ANB}})$  have been constructed on computer:

$$T_{\text{melt.}} = 101,0 \lg(\Delta_{\tilde{ANB}}) - 423,6 \quad (2)$$

$$T_{\text{boil.}} = 160,0 \lg(\Delta_{\tilde{ANB}}) - 453,2 \quad (3)$$

$$d_4^{20} = 0,0227 \lg(\Delta_{ANB}) + 0,7298 \quad (4)$$

**Table.**  $T_{melt.}$ ,  $T_{boil.}$ ,  $n_d^{20}$  and  $\lg(\Delta_{ANB})$  for some ketons.

№	Keton	$T_{melt.}, ^\circ\text{C}$	$T_{boil.}, ^\circ\text{C}$	$n_d^{20}$	$\lg(\Delta_{ANB})$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-94.6	56.1	0.7910	3.06
2	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	-86.3	77.6	0.8054	3.33
3	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	-77.8	102	0.8089	3.49
4	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	-57	127	0.8120	3.62

Calculations show, that correlation coefficients  $r$  are correspondingly equal to:  $r=0.988$ ;  $r=0.989$ ;  $r=0.986$ . Thus, according to Japhe's criterion [7], correlations are "good".

The decimal logarithm of the values, of the determinates, of quasi-ANB-matrices  $\lg(\Delta_{ANB})$  can be used as topologic index for constructing and investigation correlations "structure-properties".

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gamziani. "Mathematical Chemistry". Tbilisi, Metsniereba, (1990).
2. G. Lekishvili, L. Asatiani, "Molecular Descriptors in Chemistry of Organoelement Compounds", Tbilisi, Univ. Press, 1998.
3. K. Kupatadze, T. Lobzhanidze, M. Gverdtsiteli, "Algebraic-chemical Investigation of some Organic Molecules and their Transformations", Tbilisi, Universal, 2007.
4. N. B. Kobakhidze, M. G. Gverdtsiteli, D.S. Tugrushi, M. I. Gverdtsiteli, "The Correlations "Structure-properties" in Algebraic Chemistry", Tbilisi, Univ. Press, 1997.
5. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani, I. Gverdtsiteli, "The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications", Tbilisi, Univ. Press, 1996.
6. "Chemical Encyclopaedia", Moscow, Soviet Encyclopedia, Vol.1, p.149, 1990.
7. M. Gverdtsiteli, "Physical Organic Chemistry", Tbilisi, Univ. Press, 1982.

#### მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევები ზოგიერთი კეტონებისათვის კვაზი-ANB მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

თეა ლობჯანიძე, ქეთევან კუპატაძე\*, მიხეილ გვერდსიტელი  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*ილია ჭავჭავაძის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

მათემატიკურ-ქიმიური კვაზი-ANB მატრიცების მეთოდის გამოყენებით კეტონებისათვის აგებულია და შესწავლილია სამი კორელაცია. ნაჩვენებია, რომ სამივე კორელაცია არის "კარგი".

#### МАТЕМАТИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ В РАМКАХ МЕТОДА КВАЗИ-АНВ-МАТРИЦ

Т.Э.Лобжанидзе, К.Г. Купатадзе\*, М.И.Гвердцители  
 Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили  
 \*Тбилисский Государственный Университет им. Ил. Чавчавадзе

#### РЕЗЮМЕ

В рамках математической химии три уравнения корреляции "свойства структуры" были построены и исследованы для кетона на основе метода квази-АНВ-матриц. Вычисления показали, что все три корреляции "хорошие".

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛИГАЛОГЕНИДОВ

М.Г.Карчхадзе, М.И.Гвердцители

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили*

Матрицы смежности молекулярных графов и их различные модификации широко используются для математико-химического исследования молекул и их превращении [1]. ПНС-матрица относится к такому классу матриц [3]. Её диагональными элементами являются порядковые номера атомов химических элементов, входящих в молекулу; недиагональными – кратности химических связей [2].

Для произвольной молекулы ABC, ПНС-матрица имеет вид:

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

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

Оказалось, что десятичные логарифмы значений детерминантов ПНС-матриц являются эффективными топологическими индексами (молекулярными дескрипторами) для построения и изучения корреляционных уравнений типа „структура-свойства” [3].

Для сложных молекул вычисления с использованием ПНС-матриц, довольно трудоемки. Поэтому, с целью упрощения вычислений они были модифицированы в псевдо – ПНС-матриц ( $\overline{\text{ПНС}}$ ). Диагональными элементами  $\overline{\text{ПНС}}$ -матрицы являются как порядковые номера отдельных элементов, так и суммы порядковых номеров атомов химических элементов, входящих в различные структурные фрагменты молекул [4-5].

Нами изучены аллилгалогениды в в рамках метода  $\overline{\text{ПНС}}$ -матриц.

Для них предложена простейшая модель:

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

где:  $X \equiv \text{F, Cl, Br, I}; Y \equiv -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Соответствующая модели (2)  $\overline{\text{ПНС}}$ -матрица имеет вид:

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

В таблице приведены значения  $\lg(\Delta_{\overline{\text{ПНС}}}), T_{\text{кип.}}, T_{\text{пл.}}$  и  $d_4^{20}$  [6].

Таблица. Значения  $\lg(\Delta_{\overline{\text{ПНС}}}), T_{\text{пл.}}, T_{\text{кип.}}$  и  $d_4^{20}$  [6] для аллилгалогенидов

Соединение	$\lg(\Delta_{\overline{\text{ПНС}}})$ ,	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20}$
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2,32	(-150,7)*	(22,1)*	(0,550)*
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2,59	-136,4	44,6	0,938
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2,91	-119,4	71,3	1,398
$\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3,11	-99,3	103,1	1,848

На компьютере построены три корреляционных уравнения:

$$T_{\text{пл.}} = 51,1 \lg(\Delta_{\overline{\text{ПНС}}}) - 273,9 \quad (4)$$

$$T_{\text{кип.}} = 83,4 \lg(\Delta_{\overline{\text{ПНС}}}) - 171,4 \quad (5)$$

$$d_4^{20} = 1,437 \lg(\Delta_{\text{HNC}}) - 2,686 \quad (6)$$

Оказалось, что значения коэффициента корреляции  $r$  для (4), (5) и (6), соответственно равны: 0,988; 0,988 и 0,986. Таким образом, по критериям Джаффе [7], корреляции удовлетворительны.

Данные для  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}_2$  получены теоретически, с использованием формул (4), (5) и (6) (они приведены в скобках).

### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Chemoinformatics. / Ed. I. Gastaiger and III. Engel. Wiley-VCH, 2003.
2. M.Gverdsiteli, G. Gamziani, I. Gverdsiteli. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Tbilisi Univ. Press, 1996.
3. G. Gamziani, N. Kobakhidze, M. Gverdsiteli. Topology Indices. Tbilisi, Tbilisi Univ. Press, 1995.
4. K. Kupatadze, T. Lobzhanidze, M. Gverdsiteli. Algebraic-chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, Publishing House „Universal”, 2007.
5. Gverdsiteli M., Rusia M., Chachava G. Mathematical-chemical Investigation of some classes of inorganic and organic compounds. Tbilisi, Publishing House „Universal”, 2010.
6. Несмеянов Л.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. I, Москва, 1969, с. 305.
7. Gverdsiteli M. Physical Organic Chemistry. Tbilisi, Tbilisi Univ. Press, 1982.

### ალილჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური ბამოკვლევა

მარინა კარჩხაძე, მიხეილ გვერდსითელი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

ფსევდო-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში აგებულია და შესწავლილია სამი კორელაციური განტოლება – „აღნაგობა-თვისებები“ – ალილჰალოგენიდებისათვის. აღმოჩნდა, რომ კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

### MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME ALLYL HALIDES

Marina Karchkhadze, Micheil Gverdsiteli

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

### SUMMARY

Within the scope of pseudo-ANB-matrices method three correlation equations of the type „Structure-properties” were constructed and studied. Calculations show, that the correlations are satisfactory.



## მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

## დიატომიტით და ბორის კარბიდით მოდიფიცირებული კომპოზიტები

ვიტალი შეროზია, გივი პაპავა, ციალა კვირიკაშვილი, ნუნუ მაისურაძე, მარინა გურგენიშვილი, ნორა დოხტურიშვილი, ია ჩიტერეკაშვილი, შალვა პაპავა

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

პოლიმერები და მათ საფუძველზე მიღებული კომპოზიტები ფართოდ გამოიყენება მეცნიერებისა და ტექნიკის სხვადასხვა დარგში, მათ შორის ბირთვულ ტექნიკაში [1,2]. ლიტერატურაში გვხვდება რიგი სამუშაოები, რომლებშიც ასეთი კომპოზიტები განიხილება ისეთ სპეციფიკურ სფეროში გამოსაყენებლად, როგორცაა თბური ნეიტრონების შთანთქმა [3,-5]. კერძოდ, ბიოლოგიური დაცვის კონსტრუქციებში, რომლებიც წარმოადგენენ ნებისმიერი ნეიტრონული გამოსხივების წყაროს და დანადგარის განუყოფელ ნაწილს.

არ არსებობს ამ ტიპის უნივერსალური მასალა, რომელიც ექსპლუატაციის ნებისმიერ პირობებში იყოს გამოყენებადი. მათი შერჩევა ხდება კონკრეტული ტექნიკური მოთხოვნებიდან გამომდინარე. ამიტომ, ასეთ მასალათა სპექტრის გაზრდა მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს.

ამ მიზნით ჩვენს მიერ რეზოლის ტიპის მატრიცის - ბისფენოლ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის საფუძველზე მიღებული იყო პოლიმერული კომპოზიტები, რომლებშიც შემავსებლის სახით გამოვიყენეთ თერმულად მოდიფიცირებული ბუნებრივი სორბენტი - დიატომიტი და ბორის კარბიდი. თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტი საინტერესოა იმით, რომ ის ძირითადად შეიცავს აქტიურ ამორფულ კაჟმიწას და არის მსუბუქი, ფოროვანი, იაფი მასალა. ასეთი კომპოზიცია შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა გარემო პირობებში, სხვადასხვა ენერჯისა და ინტენსივობის თბური ნეიტრონებისაგან კოლექტიური დაცვის საშუალებების კონსტრუირებაში.

როგორც ცნობილია, ასეთი დაცვის საშუალებებში გამოყენებული მასალები უნდა აკმაყოფილებდეს რიგ მოთხოვნებს: უნდა ჰქონდეთ საჭირო მექანიკური სიმტკიცე, ნეიტრონების შთანთქმის გარკვეული უნარი, მაღალი რადიაციული, ქიმიური და თერმული მდგრადობა და ხასიათდებოდეს ამ პარამეტრების სტაბილურობით ექსპლუატაციის პირობებში.

პოლიმერული კომპოზიციის მატრიცა - რეზოლის ტიპის თერმორეაქტიული ოლიგომერი, ქიმიურად და რადიაციულად საკმაოდ მდგრადი მასალაა [5,6]. მისი მექანიკური და თბო - ფიზიკური თვისებების გასაუმჯობესებლად გამოყენებული დიატომიტის იგივე მახასიათებლები მნიშვნელოვნად აღემატება მატრიცის მახასიათებლებს, ხოლო კომპოზიციის ნეიტრონების შთანთქმის უნარიანობის მარეგულირებელი კომპონენტი - ბორის კარბიდი საყოველთაოდ ცნობილი რეაქტიული მასალაა [7,8].

ჩვენს მიერ საწყის მასალებად გამოყენებული იყო ქისათიბის (საქართველო) საბადოს დიატომიტი და 50 მკმ დისპერსიულობის ბორის კარბიდი ( $B_4C$ ). დიატომიტის თერმული მოდიფიცირების პროცესის შესწავლა განხორციელდა ელექტრო - ვაკუუმურ დანადგარზე. დიატომიტის შედგენილობა დადგენილ იქნა ქიმიური მეთოდით. გამოყენებული იყო კომპოზიციების კომპრესიული დაწნეხვით მიღებული როგორც ცილინდრული, ასევე პრიზმული ტიპის ნიმუშები. ნიმუშების გამოცდა თბური ნეიტრონების შთანთქმის უნარზე და ასეთი ნეიტრონებით ნიმუშების ხანგრძლივად დასხივება ჩატარდა ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზის დანადგარზე თბური ნეიტრონების ( $E_n=0,025$ ევ) მაქსიმალურად შესაძლო სიმკვრივის ნაკადის ( $N_0=2,5 \cdot 10^6$  ნ/სმ<sup>2</sup>·წმ) პირობებში. გაზომვის ცდომილება შეადგენს 10-16%-ს. ამავე დროს, რაც მეტი იყო შთანთქმის კოეფიციენტი, მით მეტი იყო გაზომვის სიზუსტე. ნიმუშების მექანიკური სიმტკიცე განისაზღვრა დისტანტზე. ჩატარებული კვლევების საფუძველზე დადგენილია დიატომიტის თერმული მოდიფიცირების ოპტიმალური პირობები, მისი შედგენილობა და თვისებები. დამუშავებულია კომპოზიციების მიღების ტექნოლოგია. შესწავლილია თერმული გადაშეშებით მიღებული კომპოზიტების ზოგიერთი ფიზიკურ-მექანიკური და რადიაციული თვისებები კომპოზიციის შემადგენელი კომპონენტების კონცენტრაციის საკმაოდ დიდ დიაპაზონში. ქვემოთ მოცემულია მიღებული შედეგები.

ბუნებრივი დიატომიტი შეიცავს 3,5 – 8,0% ბმულ წყალს. დეჰიდრატაციის პროცესი ხორციელდება ჰაერზე გახურებით 150°C ტემპერატურაზე 1,5 სთ განმავლობაში. დიატომიტის თერმული მოდიფიცირება შესწავლილი იყო 450°C-ზე.

ცხრილში 1 ნაჩვენებია ოპტიმალურ პირობებში (t=450°C, τ=4სთ) ბუნებრივი და თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტის შედგენილობა ოქსიდურ ფორმაში.

**ცხრილი 1.** თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტის ქიმიური შედგენილობა ოქსიდურ ფორმაში (მას.%)<sup>\*</sup>

№	შედგენილობა	მას.%
1	SiO <sub>2</sub>	92,03
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,05
3	CaO	1,27
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05
5	MgO	0,12
6	R <sub>2</sub> O	0,18
7	დანაკარგი გახურებისას	1,3

თერმული მოდიფიცირების დროს იცვლება დიატომიტის ქიმიური შედგენილობა. ამ დროს ხდება ორგანული მინარევების გამოწვა და ფორიანობის გაზრდა 75%-დან 85%-მდე. მიკროფორების მოცულობა იცვლება 0,7 – 2,4სმ<sup>3</sup>/გ ფარგლებში 0,3-1,6 მკმ ეფექტური რადიუსით. ბორის შემცველ კომპოზიტში ასეთი შემავსებლების არსებობა, სავარაუდოა, რომ სასარგებლო აღმოჩნდეს კონსტრუქციის ხანგრძლივი დროის განმავლობაში ექსპლუატაციის დროს, ვინაიდან ასეთი ფორები შთანთქავენ B<sup>10</sup>(n.α)<sup>7</sup>Li რეაქციით გამოყოფილ ჰელიუმს, რაც გამორიცხავს მასალის გაფუეებას და შესაბამისად მისი თვისებების გაუარესებას.

ცხრილში 2 მოცემულია განხილულ პოლიმერულ კომპოზიციებში საწყისი კომპონენტების შემცველობა. ამ კომპოზიციების საფუძველზე, კომპრესული დაწნეხვით დამზადებულ იქნა ნიმუშები, რომლებიც გამოყენებული იყო შემდგომი კვლევებისთვის.

**ცხრილი 2.** პოლიმერულ კომპოზიციებში საწყისი კომპონენტების შემცველობა, მას.%

№	რეზოლი	თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტი	ბორის კარბიდი
1	60	5	35
2	60	10	30
3	50	20	30
4	50	10	40
5	40	20	40
6	40	30	30
7	20	30	50
8	20	20	60

**ცხრილი 3.** კომპოზიტების ზოგიერთი მახასიათებელი

მახასიათებელი	კომპოზიციის №							
	1	2	3	4	5	6	7	8
დენალობა, მმ	160-200	150-195	130-190	140-200	120-190	110-180	90-160	100-170
დარტყმითი სიბლანტე, კჯ/მ <sup>2</sup>	10,0	8,5	12,0	10,0	13,0	12,0	7,0	7,5
სიმტკიცე ღუნვაზე, მპა	60,0	60,0	90,0	80,0	95,0	95,0	70,0	70,0

<sup>\*</sup> R=K,Na და სხვ.

როგორც ცხრილიდან 3 ჩანს, ოპტიმალური ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები გააჩნია 40 მას.%-მდე თერმორეაქტიული ოლიგომერის შემცველ კომპოზიტებს. მათი მექანიკური სიმტკიცე ღუნვაზე 95 მპა-ს აღწევს. ამიტომ, შემდგომი კვლევებისთვის შერჩეული იქნა მხოლოდ ამ კონცენტრაციის მატრიცის შემცველი კომპოზიტები. შედარებისთვის ცხრილში მოცემულია ორი შედგენილობის კომპოზიტი. ორივე კომპოზიტი შეიცავდა 40 მას.% რეზოლურ ოლიგომერს. პირველში დანარჩენ 60 მას.%-ს შეადგენდა თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტი, ხოლო მეორეში – ბორის კარბიდი. აღმოჩნდა რომ ყველა ეს კომპოზიტები 450<sup>0</sup>C ტემპერატურამდე თერმულად მდგრადია. დიატომიტის და ბორის კარბიდის შემცველობის ცვლილება კომპოზიტების თბო-ფიზიკურ და მექანიკურ თვისებებზე პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას.

ცხრილში 4 მოცემულია ამ კომპოზიტების ნეიტრონების შთანთქმის უნარის გამოცდისას მიღებული შედეგები.

**ცხრილი 4.** თბური ნეიტრონების შთანთქმის უნარზე კომპოზიტის შედგენილობის გავლენა\*

კომპოზიციის შედგენილობა	ნიმუშის სისქე, მმ	გამოცდის ხანგრძლივობა, წთ	გამოსხივების შესუსტების ჯერადობა
40მას.%თრო+60მას.%თმდ	6	20	1.05
40მას.%თრო+30მას.%თმდ+30მას.% B <sub>4</sub> C	5	20	17
40მას.%თრო+20მას.%თმდ+40მას.% B <sub>4</sub> C	5	20	23
40მას.%თრო+60მას.% B <sub>4</sub> C	6	20	39

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, კომპოზიტი, რომელიც არ შეიცავს თბური ნეიტრონების ჩამჭერ კომპონენტს, პრაქტიკულად არ ასუსტებს ნეიტრონების ნაკადს. კომპოზიტებში ასეთი კომპონენტის კონცენტრაციის გაზრდით შეინიშნება ნაკადის სიმკვრივის მნიშვნელოვანი შესუსტება. ხანგრძლივი ექსპლუატაციის პირობებში ეს მაჩვენებელი გაუარესდება კომპოზიციიდან ბორის გამოწვის გამო, მაგრამ მისი სიჩქარე დამოკიდებული იქნება წყაროს სიმძლავრეზე.

დამუშავებული მასალების მექანიკურ სიმტკიცეზე და მასის დანაკარგზე თბური ნეიტრონების ხანგრძლივი ზემოქმედების შესწავლა ჩატარდა ნეიტრონების ზემოთ ნაჩვენები ენერჯისა და ნაკადის სიმკვრივის პირობებში. ინტეგრალური დოზა შეადგენდა 5,04·10<sup>12</sup>ნ/სმ<sup>2</sup>-ს. გაზომვებმა აჩვენა, რომ ნიმუშების მექანიკური სიმტკიცე ღუნვაზე ამ დროს პრაქტიკულად არ იცვლება; უმნიშვნელო იყო მასის დანაკარგი. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ დაგროვილი რაოდენობა ჯერ კიდევ არ არის საკმარისი პოლიმერული მატრიცის დესტრუქციისთვის და შემავსებელი მინერალის მიკროთვისების შესაცვლელად.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.С.* Радиационная химия полимеров. Л., Химия, 1988.
2. *Сударева Н.А.* и др. Использование полимерных материалов в качестве консервантов радиоактивных отходов. Атомная энергия, т.74, вып. 2, 1993.
3. *Козлов В.Ф.* Справочник по радиационной безопасности. М., Энергоиздат, 1991.
4. Пат. ДД №300057. Пластмасса для поглощения нейтронов. Кл. G 21 F1/12. 1992.
5. Пат. Япония N3-6587884. Материал для поглощения тепловых нейтронов. Кл. G21 F1/12. 1993
6. *Папова Г.Ш., Абнерова С.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Цискаришвили П.О., Виноградова С.В., Коришак В.В., Грибова И. А.* Способ получения термостойкой смолы резольного типа. Авт. Свид. СССР, №454813 (1974).
7. Radiation effects of the glass. Proceedings of the “12th International Conference of Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials”. Tomsk, Russia, September 23-27, 2003.
8. Краткий справочник инженера-физика. Сост. *Федоров Н.Д.* М., 1961.

\* თრო – თერმორეაქტიული ოლიგომერი; თმდ – თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტი

**COMPOSITES MODIFIED BY DIATOMITE AND BORON CARBIDE**

Vitali Sherozia, Givi Papava, Cisana Kvirikashvili, Nunu Maisuradze, Marina Gurgenishvili, Nora Dokhturishvili, Ia Chtrekashvili, Shalva Papava

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

**SUMMARY**

Thermo neutron absorptive composites are obtained on the bases of resol type thermo-reactive oligomes obtained on cardo poly-cycle bisphenols base. In polymeric composites, modified diatomite and boron carbide are used as additions. It is shown that in polymeric composite, diatomite is not neutral component. It contains sylanol active functional groups that generate chemical bonds under resol oligomers' interaction stipulating the composite's high physical-mechanical properties. Oligomer, as well as diatomite and boron carbide represent chemically and radioactively steady materials. Composites derived from them, are characterized by high physical-mechanical and thermo-physical properties.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИАТОМИТОМ И КАРБИДОМ БОРА КОМПОЗИТЫ**

В.А.Шеро́зия, П.Ш.Па́пава, Ц.И. Квирикашвили, Н.А. Маисурадзе, М.Б.Гургенишвили, Н.С.Дохтуришвили, И.А.Читрекашвили, Ш.Р.Па́пава

*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили  
Тбилисского Государственного университета им. Иване Джавахишвили*

**РЕЗЮМЕ**

На основе термореактивных резольных олигомеров, синтезированных на основе кардовых полициклических бисфенолов, получены композиты, поглощающие тепловые нейтроны. В полимерных композитах в качестве наполнителя использованы модифицированный диатомит и карбид бора. Показано, что в полимерных композитах диатомит не является нейтральным компонентом. Он содержит активные функциональные силанольные группы, которые при взаимодействии с резольными олигомерами образуют химические связи, что обуславливает высокие физико-механические свойства композитов. Как олигомер, также и диатомит и карбид бора являются радиационно и химически стойкими материалами. Композиты, полученные на их основе, характеризуются высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами.

## კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

## პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინილჰიდრაზონის ელემენტარული სტრუქტურისა და კომპლექსუარმოქმნის უნარის ქვანთურ-ქიმიური კვლევა AM1 მეთოდით

თამარ ცინცაძე\*, ნინო თაბუაშვილი\*, მაია ცინცაძე\*\*,  
დიმიტრი ლოჩოშვილი\*\*, ნინო კილასონია\*, ნანა გეგეშიძე\*

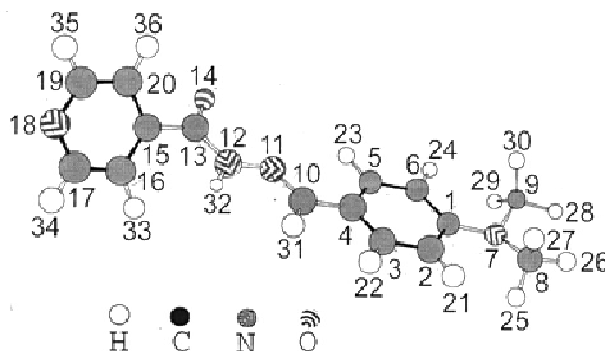
\*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

\*\*ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ნახევრადემპირიული ქვანთურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გამოთვლილია პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინილჰიდრაზონის მოლეკულაში ბმების სიგრძეები, ვალენტური კუთხეები, ეფექტური მუხტები მოლეკულების ატომებზე, ელექტრონების დასახლება ატომურ ორბიტალებზე, გამოვლენილია პოტენციური დონორული ატომები-კომპლექსუარმოქმნელები მეტალებთან – კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის (14) და ჰიდრაზიდული ჯგუფის აზოტის (11) ატომები.

ჰიდრაზიდები და ჰიდრაზონები ცნობილია, როგორც კარგი კომპლექსუარმოქმნელები და როგორც ანტიტუბერკულოზური პრეპარატები. გარდა ამისა, მათ ფართო გამოყენება ჰპოვეს სინთეზურ და ანალიზურ ქიმიაში [2-4].

მსგავსად ბევრი სხვა გამოკვლევისა, ამ ნაშრომშიც ვიკვლევთ პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინილჰიდრაზონის (L) ელექტრონული სტრუქტურისა და კომპლექსუარმოქმნის უნარს (ნახ. 1).



ნახ. 1. პარა-დიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინილჰიდრაზონი (L)

გამოთვლები შესრულებულია ნახევრადემპირიული ქვანთურ-ქიმიური AM1 მეთოდით [1]. გამოთვლილია ბმის სიგრძე, ვალენტური კუთხეები, ეფექტური მუხტები ატომებზე და ელექტრონების დასახლება ატომურ ორბიტალებზე, ელექტრონული სიმკვრივეები (ცხრ. 1).

ბმის სიგრძეების გამოთვლილი მონაცემების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ატომთშორის მანძილთა მნიშვნელობები C—C და C—N 1,394-1,462 და 1,304-1,411Å-ის ფარგლებშია, რაც თანხვედრაშია ამ ბმების სიგრძეების სტანდარტულ მნიშვნელობებთან (ცხრ. 2).

ვალენტური კუთხეები (ცხრ. 3) C—C—C ბენზოლის ბირთვში დაახლოებით 118°-122° ფარგლებშია, რაც ნახშირბადის ატომების sp<sup>2</sup>-ჰიბრიდულ მდგომარეობაზე მიუთითებს.

კუთხეების C1—C2—N7, C1—N7—C8, C1—N7—C9, C4—C10—N11 და C10—N11—N12, N11—N12—C13, N12—C13—O14, C16—C17—C18, C17—N18—C19 მნიშვნელობები კი 118°-124°-ის ფარგლებშია და ასევე ნახშირბადის C(10), C(13) ატომები, აზოტის N(11), N(12) ატომები იმავე ჰიბრიდულ მდგომარეობას შეესაბამება [5, 6].

ცხრილი 1. პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი

გამსნელი	წარმოქმნის სითბო, ΔH	დიამ., η, D	ატომი,	ეფექტ. მუხტი q	ელექტ. სიმკვ	ელექტ. დასახლება			
						2S	2P <sub>x</sub>	2P <sub>y</sub>	2P <sub>z</sub>
აირი -	333.7	4.26	N 7	-0.260	5.260	1.499	1.040	1.027	1.694
			N 11	-0.012	5.012	1.728	1.241	0.929	1.144
			N 12	-0.319	5.319	1.477	1.075	1.038	1.730
			N 18	-0.122	5.122	1.716	1.180	1.212	1.013
			O14	-0,291	6.291	1.915	1.135	1.820	1.422
წყალი 78.5	224.0	8.10	N 7	-0.272	5.272	1.522	1.054	1.031	1.664
			N 11	-0.115	5.115	1.727	1.248	0.943	1.197
			N 12	-0.289	5.289	1.473	1.188	1.053	1.575
			N 18	-0.234	5.234	1.709	1.144	1.238	1.143
			O14	-0,492	6.492	1.914	1.234	1.856	1.488
დიმეთილ- სულფოქსიდი 49	225.9	8.01	N 7	-0.271	5.271	1.522	1.054	1.030	1.665
			N 11	-0.113	5.113	1.727	1.247	0.943	1.196
			N 12	-0.290	5.290	1.473	1.191	1.058	1.568
			N 18	-0.232	5.232	1.709	1.145	1.234	1.144
			O14	-0,487	6.487	1.914	1.237	1.852	1.485
მეთანოლი 32.6	228.1	7.91	N 7	-0.271	5.271	1.522	1.054	1.030	1.665
			N 11	-0.113	5.113	1.727	1.247	0.943	1.196
			N 12	-0.290	5.290	1.473	1.191	1.058	1.568
			N 18	-0.232	5.232	1.709	1.145	1.234	1.144
			O14	-0,487	6.487	1.914	1.237	1.852	1.485
ეთანოლი 24.3	230.5	7.80	N 7	-0.271	5.271	1.521	1.054	1.031	1.665
			N 11	-0.107	5.107	1.727	1.249	0.942	1.190
			N 12	-0.292	5.292	1.473	1.179	1.051	1.589
			N 18	-0.228	5.228	1.709	1.146	1.236	1.137
			O14	-0,477	6.477	1.914	1.224	1.853	1.483
აცეტონი 20.7	231.8	7.75	N 7	-0.271	5.271	1.520	1.054	1.030	1.667
			N 11	-0.106	5.106	1.727	1.247	0.942	1.189
			N 12	-0.293	5.293	1.473	1.175	1.051	1.594
			N 18	-0.226	5.226	1.709	1.149	1.233	1.136
			O14	-0,476	6.476	1.914	1.221	1.851	1.490
ქლოროფორმი 4.7	261.4	6.52	N 7	-0.267	5.267	1.516	1.050	1.029	1.672
			N 11	-0.075	5.075	1.727	1.251	0.939	1.159
			N 12	-0.304	5.304	1.474	1.119	1.036	1.676
			N 18	-0.198	5.198	1.711	1.165	1.227	1.095
			O14	-0,416	6.416	1.914	1.169	1.843	1.490
ჰექსანი 1.9	299.0	5.16	N 7	-0.262	5.262	1.502	1.045	1.028	1.680
			N 11	-0.041	5.041	1.727	1.249	0.934	1.130
			N 12	-0.314	5.314	1.475	1.081	1.032	1.726
			N 18	-0.159	5.159	1.714	1.186	1.223	1.037
			O14	-0,347	6.347	1.914	1.142	1.830	1.461

L-ის წარმოქმნის სითბო გამოთვლების მიხედვით აირში შეადგენს 333,7 კჯ-ს. აირთან შედარებით თანდათან მცირდება წარმოქმნის სითბო სხვადასხვა გამსნელებში და მერყეობს 224,0-დან 299,0-მდე. შესაბამისად, დიპოლური მომენტი იცვლება – აირში შეადგენს 4,26, წყალში 8,10-ს, შემდეგ მცირდება და ჰექსანში შეადგენს 5,16-ს. წარმოქმნის სითბოს ყველაზე მცირე მნიშვნელობა წყალშია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ეს მოლეკულა ყველაზე მდგრადია ამ გამსნელებში. ელექტრონული სიმკვრივე მერყეობს 6,28-დან 6,49 კჯ-ის ფარგლებში.

ცხრილი 2. ბმის სიგრძე და ბმის რიგი პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულაში

	აირი		წყალი		ღმსო*		მეთანოლი		ეთანოლი		აცეტონი		ქლოროფორმი		ჰექსანი	
	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი	ბმის სიგრძე	ბმის რიგი
C1-C2	1.418	1.321	1.419	1.317	1.419	1.317	1.419	1.317	1.419	1.317	1.419	1.317	1.419	1.318	1.419	1.320
C2-C3	1.387	1.454	1.387	1.461	1.387	1.461	1.387	1.461	1.387	1.461	1.387	1.461	1.387	1.459	1.387	1.457
C3-C4	1.402	1.357	1.403	1.351	1.403	1.352	1.403	1.352	1.403	1.352	1.403	1.352	1.403	1.353	1.403	1.355
C4-C5	1.400	1.365	1.400	1.365	1.400	1.365	1.400	1.365	1.400	1.365	1.400	1.365	1.400	1.364	1.400	1.364
C5-C6	1.389	1.445	1.389	1.447	1.389	1.447	1.389	1.447	1.389	1.447	1.389	1.447	1.389	1.446	1.389	1.446
C6-C1	1.417	1.330	1.418	1.328	1.418	1.328	1.418	1.328	1.418	1.328	1.418	1.328	1.417	1.329	1.417	1.330
C1-N7	1.405	1.064	1.406	1.075	1.406	1.075	1.406	1.075	1.406	1.075	1.406	1.075	1.406	1.072	1.406	1.067
N7-C8	1.440	0.958	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.950	1.445	0.950	1.443	0.955
N7-C9	1.440	0.957	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.949	1.446	0.950	1.445	0.950	1.443	0.954
C4-C10	1.462	1.014	1.463	1.012	1.463	1.012	1.464	1.012	1.464	1.012	1.463	1.012	1.463	1.012	1.462	1.015
C10-N11	1.309	1.821	1.308	1.822	1.308	1.822	1.308	1.822	1.308	1.822	1.308	1.822	1.309	1.822	1.309	1.820
N11-N12	1.334	1.036	1.341	1.018	1.342	1.019	1.341	1.019	1.341	1.020	1.341	1.020	1.338	1.020	1.336	1.032
N12-C13	1.409	1.008	1.390	1.123	1.390	1.119	1.390	1.116	1.391	1.113	1.392	1.111	1.397	1.111	1.404	1.036
C13-O14	1.238	1.830	1.256	1.654	1.255	1.658	1.255	1.662	1.254	1.668	1.254	1.669	1.254	1.669	1.242	1.785
C13-C15	1.495	0.915	1.491	0.933	1.491	0.933	1.491	0.932	1.491	0.931	1.491	0.931	1.491	0.931	1.494	0.920
C15-C16	1.398	1.400	1.399	1.399	1.399	1.400	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399
C16-C17	1.408	1.382	1.409	1.382	1.409	1.383	1.409	1.383	1.408	1.384	1.408	1.384	1.408	1.384	1.408	1.384
C17-N18	1.347	1.433	1.347	1.424	1.347	1.424	1.347	1.424	1.347	1.424	1.347	1.424	1.347	1.424	1.347	1.429
N18-C19	1.347	1.433	1.347	1.419	1.347	1.419	1.347	1.420	1.347	1.420	1.347	1.421	1.347	1.425	1.347	1.430
N19-C20	1.407	1.379	1.407	1.387	1.407	1.387	1.407	1.387	1.407	1.386	1.408	1.386	1.408	1.383	1.408	1.380
C15-C20	1.399	1.404	1.400	1.395	1.400	1.395	1.400	1.396	1.400	1.396	1.400	1.397	1.400	1.400	1.400	1.403

\*ღმსო – დიმეთილსულფოქსიდი

**ცხრილი 3.** ვალენტური კუთხეები პარა-დიმეთილამინობენზალდეჰიდის იზონიკოტინოიდჰიდრაზონის მოლკულაში

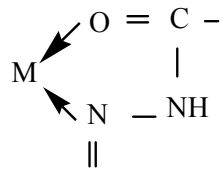
კუთხე	აირი	წყალი	დმსო*	მეთა- ნოლი	ეთანოლი	აცეტონ ი	ქლორო- ფორმი	ჰექსანი
C1—C2—C3	120.804	120.894	120.906	120.900	120.887	120.896	120.872	120.841
C2—C3—C4	121.157	120.922	120.911	120.925	120.938	120.937	120.032	121.120
C3—C4—C5	118.546	118.793	118.795	118.782	118.779	118.750	118.657	118.560
C1—C2—C6	117.527	117.553	117.539	117.544	117.559	117.542	117.512	117.507
C1—C2—N7	121.117	121.132	121.143	121.137	121.135	121.165	121.140	121.140
C1—N7—C8	117.579	116.843	116.869	116.844	116.894	116.926	117.041	117.209
C1—N7—C9	117.563	116.805	116.850	116.842	116.846	116.887	117.007	117.174
C4—C10—N11	122.031	121.520	121.488	121.503	121.541	121.635	121.812	122.022
C10—N11—N12	120.570	120.223	120.195	120.254	120.276	120.203	120.348	120.486
N11—N12—C13	122.460	122.281	122.240	122.299	122.317	122.312	122.387	122.427
N12—C13—O14	123.962	123.070	123.036	123.080	123.137	123.176	123.398	123.764
N12—C13—C15	114.171	116.017	116.073	115.981	115.846	115.910	115.305	114.592
C13—C15—C16	122.024	121.874	121.924	121.912	121.890	121.902	121.924	121.916
C16—C17—N18	123.611	123.249	123.271	123.279	123.286	123.275	123.367	123.484
C17—C18—C19	117.353	118.001	117.965	117.962	117.959	117.947	117.797	117.585
C13—C15—C20	118.805	118.662	118.671	118.659	118.687	118.717	118.709	118.800

ელექტრონული სიმკვრივისა და ევექტური მუხტების სიდიდეთა ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ელექტრონული სიმკვრივის დიდი მნიშვნელობა ახასიათებს ჟანგბადის – O(14) ატომს – 6,92, ე.წ. n-ელექტრონები ჟანგბადის არაჰიბრიდულ p-ორბიტალზეა, ხოლო ელექტრონთა მცირე თავისუფალი წყვილი sp-ჰიბრიდულ ორბიტალზეა და მკვეთრად გამოხატული s-ბუნების გამო უფრო ძლიერ არის შეკავებული ამ ორბიტალით (დასახლება 1,914), ვიდრე თავისუფალი წყვილი ელექტრონებისა, რომლებიც მოთავსებულია ჰიბრიდულ p-ორბიტალზე (დასახლება 1,234). ამრიგად, O(14) მონაწილეობს მეტალებთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნაში.

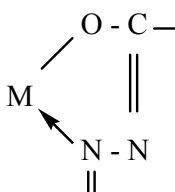
N(12) აზოტის ატომზე უარყოფითი ევექტური მუხტია  $q = -0.115$ , ხოლო ელექტრონული სიმკვრივე 5,115-ის ტოლია. ამ მონაცემების მიხედვით N(12)-ს თითქოს უნდა ჰქონდეს მკვეთრად გამოხატული დონორული თვისებები, მაგრამ როგორც ცხრილის მონაცემები გვიჩვენებს, ელექტრონული წყვილი განლაგებულია  $2p_z$ -ორბიტალზე, რომელსაც შეუძლია მონაწილეობის მიღება  $\pi$ -ბმების და არა  $\sigma$ -ბმების წარმოქმნაში მეტალების კომპლექსწარმოქმნელ იონებთან.

N(11) აზოტის ატომის ჰიბრიდიზაციის ტიპია  $sp^2$ , ხოლო გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილი  $\sigma$ -ტიპისაა, დასახლება  $\sigma$ -მდგენელით 1,727 (იხ. ცხრილი 1). აღნიშნული განაპირობებს M—N(11) კოორდინაციული  $\sigma$ -ბმის წარმოქმნას.

ამრიგად, მეტალებთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის O(14) ატომი და ჰიდრაზიდის ჯგუფის აზოტის N(11) ატომი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ხუთწევრიანი ლითონოციკლი:



წყალბადის H(32) ატომი მაღალი ელექტრონული დეფიციტით ხასიათდება ( $q = +0,211$ ), ეს კი მიუთითებს N(12) — H(32) ბმის იონურობაზე და H(32) წყალბადის ატომის მჟავიანობის გაზრდაზე. ზემოაღნიშნული განაპირობებს H(32) ატომის ჩანაცვლებას მეტალის ატომით და ხუთწევრიანი ლითონოციკლის წარმოქმნას:





## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.I.S., Zoebish E.G., Rcoly E.F., Stewart I. AM1: A new purpose quantum mechanical molecular model. A. Amer. Chem. Soc. 3902-3909 p.
2. *Р.Н.Мачхошвили, Ю.Я.Харитонов.* Гидразин. Гидразиды (Получение, строение, свойства). М. Наука, 1988, 145с.
3. *Ю.П.Катаев,* Гидразоны. М., Наука, 1871, 418 с.
4. *М.В.Машиковский.* Лекарственные средства. Харьков, 1998, 543 с. (Т.1); 540 с. (Т.2).
5. *А.Н.Китайгородский.* Органическая кристаллохимия.М.,Изд.АН СССР, 1965, 558 с.
6. *Маррел Дж., Кент С., Тедер Дж.* Химическая связь. Мир. 1980. 383 с.

QUANTON-CHEMICAL AM1 RESEARCH OF ELECTION STRUCTURE AND COMPLEX  
FORMATION ABILITY OF PARADIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE  
IZONIKOTINOILHYDRAZONE

T. Tsintsadze \*, N. Tabuashvili \*, M. Tsintsadze \*\*\*, D.Lochoshvili \*\*,  
N. Kilasonia \*, N. Gegechize\*  
\* Technical University of Georgia  
\*\* I. Javakhishvili Tbilisi State University  
R. Agladze Inorganic Chemistry and Electrochemistry Institute

## SUMMARY

Bond lengths, valence angles, electron density of atomic orbitals, and effective charges on the atoms of of paradimethylaminobenzaldehyde izonikotinoilhydrazone molecule have been calculated by means of quantum-chemical semi-empirical method AM1. Potential donor atoms – oxygen atom O(14) of carboxylic group and nitrogen atom N(12) of hydrazide group are ascertained.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ  
СПОСОБНОСТИ ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА  
ПАРАДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
AM1

Т.Г.Цинцадзе\*, Н.Л.Табуашвили\*, М.Г.Цинцадзе\*\*\*, Д.М.Лочошвили\*\*,  
Н.О.Киласония \*, Н.Г.Гегешидзе\*.  
\*Грузинский технический университет  
\*\* Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.И. Агладзе  
Тбилисского государственного университета им. И. Джавахишвили

## РЕЗЮМЕ

Квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 рассчитаны длины связей, валентные углы, электронная заселенность атомных орбиталей и эффективные заряды в молекуле изоникотиноилгидразона парадиметиламинобензальдегида. Выявлены потенциально донорные атомы-комплексобразователи – атом кислорода O(14) и атом азота N(11) гидразидной группы.

## CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

## APPLICATION OF EQUILIBRIUM DIALYSIS FOR Ag(I)-C-PHYCOCYANIN COMPLEXES AT VARIOUS IONIC STRENGTH

Eter Gelagutashvili

*Elefter Andronikashvili Institute of Physics  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

*Spirulina platensis* is a cyanobacterial species that to potentiate the immune system leading to suppression of cancer development and viral infection [1]. The bioactive protein of *Spirulina platensis* C-phycoerythrin (C-PC) could be used in the treatment of neurodegenerative diseases such as Alzheimer's and Parkinson's diseases brought on by oxidative stress-induced neuronal injury. Silver nitrate were tested for antimicrobial activity in *in vitro*.

In our previous works were discussed effect of ionic strength on the energetics of Cr(III)-, Pb(II)-, Cd(II) ions interaction with C-Phycocyanin [2-4].

In this work the binding of Ag(I) ions with C-phycoerythrin from *S. platensis* is defined via determination of the stoichiometric constants by equilibrium dialysis at different ionic strength.

**Materials and Methods**

Nitrate salts of Ag(I) and Na(I) were used as the reagents. All reagents were of analytical grade and prepared in double-distilled water. Equilibrium dialysis experiments were performed in a two-chambered Plexiglass apparatus. The initial metal concentration was varied within the range  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  M. Samples were analyzed for Ag by flame atomic-absorption spectrophotometry. All the experiments were carried out at 20°C, at various ionic strength (0.05, 0.02, 0.002 M). Ag(I) binding to C-PC was analyzed by the Scatchard and Hill graphic methods.

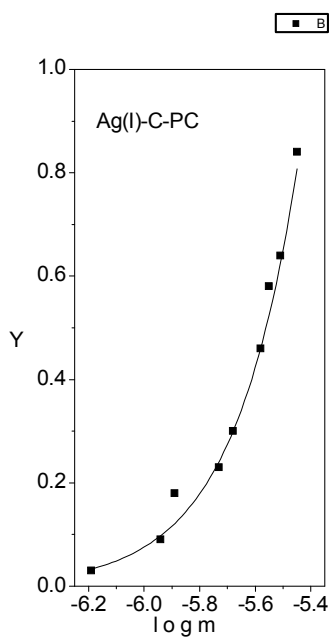
Isotherms of silver ions binding with C-PC at the different ionic strengths were plotted in the Scatchard coordinates ( $r/m$  is plotted against  $r$ , where  $r = c_{bound}/[C-PC]$  is the concentration of bound metal ions per mole C-PC,  $m$  is the concentration of free metal ions). The plot of  $r/m$  against  $m$  has a convex form. This is consistent with the case of the cooperative interaction among binding centers when increasing  $r$ . It is more convenient to represent the latter by the dependence of  $y$  against  $\log m$ , where  $y = r/n$ ,  $n$  is the number of metal ions binding sites per mole of C-PC at saturation.

**Results and Discussion**

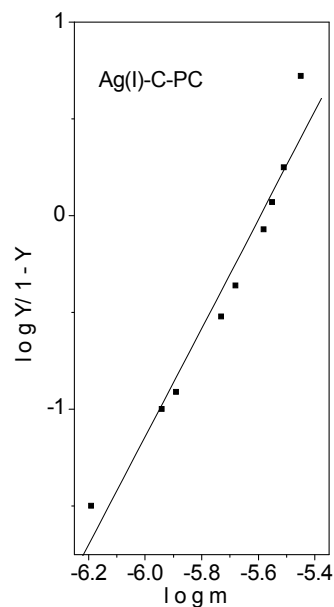
Curves of Ag(I) – C-PC binding at ionic strength 0.002 M, as an example are given in Scatchard and Hill coordinates in fig. 1-2. (Several models for the apparent Ag association constant were fit to the observed binding isotherm. The best fit was obtained for cooperative binding of Ag(I) – C-PC). The points represent experimental data whereas solid curves are hypothetical functions fitted by  $\chi^2$  criterion. Binding constants were estimated by these isotherms ( $-\log m = \log K$  at  $y = 0.5$ ). Both  $n$  values and the binding constants are given in the table 1. Comparison of  $K$  values at different ionic strengths shows that within the limits of error they do not differ virtually at 0.02M, 0.002 M and 0.05M ionic strengths. However, the proximity of  $K$  values in the interval of NaNO<sub>3</sub> concentrations under study indicates low competitive capacity of Na(I) ions.

As is seen from the table, the number of binding sites varies in the interval  $1,95 \pm 2$  i.e. about 2 mol of Ag(I) falls per mol of C-PC. The type of  $y$  versus  $\log m$  dependence means that there exists positive cooperation of interaction of metal ions bound with C-PC, i.e. binding of the first metal ion increases affinity of the site for the second one. To illustrate the possibility, the obtained data were plotted in the Hill coordinates (dependence  $\log y/1-y$  versus  $\log m$ ) (fig. 2).

The following binding parameters were determined: the binding constant  $K$ , the Hill coefficient  $n_H$ , which is the cooperativity index. Application of the linear Hill plots for determination of binding parameters in case of Ag(I) – C-PC complexes results in high value of correlation coefficient ( $> 0.97$ ). All the results are given in the table 1 As it is seen, the binding constants  $K$  determined by both the Scatchard and Hill methods are in good agreement, which is also valid for  $\Delta G^\circ$ . Calculated  $\Delta G^\circ$  values exceed the energy of hydrogen bonding and this indicates that Ag(I) forms rather strong complexes with C-PC.



**Fig. 1.** Isotherms of Ag(I) ions binding with C-PC (0.002 M NaNO<sub>3</sub>) (dependence of  $y$  against  $\log m$ , where  $y=r/n$  and  $r = c_{\text{bound}}/[C\text{-PC}]$  is concentration of bound metal ions per mole C-PC,  $m$  is concentration of free metal ions,  $n$  is number of metal binding sites per mole C-PC at saturation)



**Fig.2.** The Hill plots. The parameters are the same as in Fig. 1.

Table 1. Parameters of Ag(II) ions binding with C-PC at 23°C.

	Ionic strength	0.05 M	0.02 M	0.002 M
Analysis by the Scatchard method	Binding constant, $K \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	5.29±0.38	5.31±0.40	5.5±0.58
	Gibbs free energy, $-\Delta G^0$ ккал/моль	7.78	7.78	7.81
	Number of binding sites $n$	2.00±0.21	1.96±0.21	2.02±0.24
	$\chi^2$	0.005	0.008	0.004
Analysis by the Hill method	Binding constant, $K \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	5.34±0.37	5.36±0.37	5.62±0.78
	Gibbs free energy, $-\Delta G^0$ ккал/моль	7.79	7.8	7.82
	Hill coefficient $n_H$	1.29±0.14	1.11±0.13	1.24±0.16
	Correlation coefficient $R$	0.98	0.97	0.96

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Hiraahashi T., Matsumoto M., Hazeki K., Saeki Y., Ui M., Seia T. Int. Immunopharmacol. 2002, 2, 423-434.
2. Gelagutashvili E., Khizanishvili A., Ginturi E., Kuchava N., Bagdavadze N., Rcheulishvili A. and Mosulishvili L. Journal of Biological Physics and Chemistry, 2007, 7, p.103- 106.

3. Gelagutashvili E., Khizanishvili A., Ginturi E., Kuchava N. and Mosulishvili L. Proc. Georg. Acad. Sci., Chem. series 2006, 32 (3-4), p.325-328.
4. Gelagutashvili E., Belokobilski A., Rcheulishvili A. and Mosulishvili L. Biophysics, 2003, 48, p.589-594.

### წონასწორული დიალიზის გამოყენება Ag(I)-C-ფიკოციანინის კომპლექსებში სხვადასხვა იონური ძალისათვის

ეთერ ლელაუტაშვილი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
ელეფთერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესწავლილი იქნა წონასწორული დიალიზისა და ატომურ-აბსორბციული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით Ag(I)-ფიკოციანინის (*Spirulina platensis*) ურთიერთქმედებაზე იონური ძალის გავლენა. ნაჩვენებია, რომ სხვადასხვა იონური ძალისათვის ურთიერთქმედების ბუნება ერთი და იგივე სახისაა, ატარებს კოოპერატიულ ხასიათს და Ag(I)-იონების C-ფიკოციანინთან ურთიერთქმედებისას ბმის კონსტანტებზე იონური ძალის გავლენა მცირეა.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО ДИАЛИЗА ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ Ag(I)-C-ФИКОЦИАНИН ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СИЛАХ

Этер Гелагуташвили  
Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

Методом равновесного диализа определены константы связывания ионов Ag(I)-C-фикоцианин при различных ионных силах. Показано, что природа взаимодействия этих ионов с C-фикоцианин при различных ионных силах носит кооперативный характер и влияние ионной силы на константы связывания Ag(I)-ионов с C-фикоцианином мало эффективно.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF TITRATION OF HEAVY METALS BY C-PHYCOCYANIN

Eter Gelagutashvili

*Elefter Andronikashvili Institute of Physics  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

The Spirulina pigment phycocyanin has demonstrated antioxidant activity. It scavenges peroxylradicals. In our previous articles [1,2] the effect of heavy metal ions on C-Phycocyanin(C-PC) has been indicated using equilibrium dialysis and absorption titration. In this work the interaction of heavy and toxic metal ions with C-phycocyanin (C-PC) from *S. platensis* has been studied by fluorescence spectroscopy.

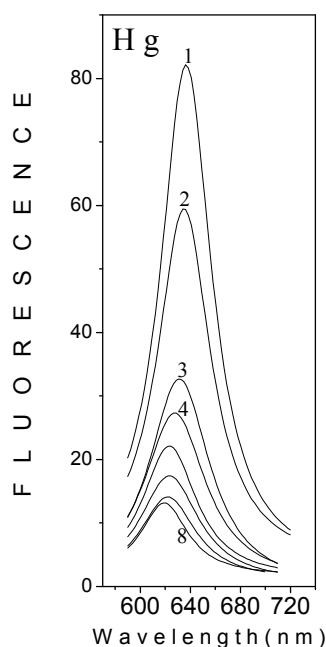
**Materials and Methods**

The interaction of heavy and toxic metal ions ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) with C-phycocyanin (C-PC) from *S. platensis* has been studied by fluorescence spectroscopy. Fluorescence titration was performed in the range 400-700 nm, by adding heavy and toxic metals solutions to C-PC and recording the spectrum after each addition. The fluorescence intensity was monitored at 635 nm. All the experiments were carried out at 23°C.

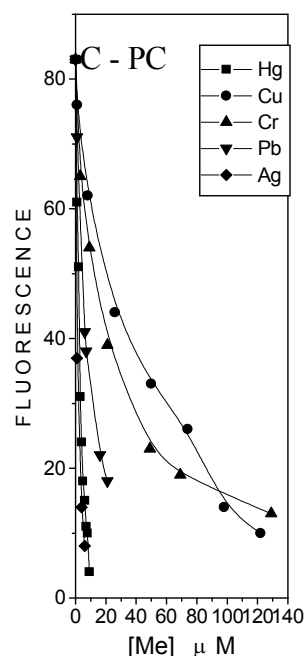
The quantitative analysis of quenching efficiency (“accessibility of the fluorophore”) is based on the classic Stern-Volmer equation ( $I_0/I = 1 + K_{SV}[C]$ ), where  $I_0$  and  $I$  are the fluorescence intensities without and with metal ions,  $[C]$  is the metal cation concentration and  $K_{SV}$  is the collision quenching constant (Stern-Volmer), that is determined by the excited state lifetime and by the velocity constant of quenching collisions.

**Results and Discussion**

The fluorescence spectra of C-PC in the presence of  $\text{Hg}^{2+}$  ions are shown as an example in Fig.1.



**Fig. 1.** Fluorescence spectra of C-PC (0,4  $\mu\text{M}$ ) in the presence of different concentrations of  $\text{Hg}(\text{II})$  ions. Wave length of excitation is 488 nm, that of monitoring is 635nm. 1→8  $[\text{Hg}] = 0 \rightarrow 7$  ( $\mu\text{M}$ )



**Fig. 2.** Relative fluorescence intensities of C-PC in the presence of various metal cations

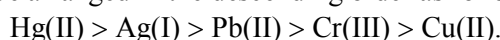
The intensity of C-PC fluorescence, observed in the range 580-690 nm, was measured as a function of the added metal concentration. Metal free form of C-PC has a fluorescence maximum at 635 nm. The increase of the metal concentration causes the decrease in the peak amplitude. The concentrations of metal ions that quench 50% of C-PC fluorescence intensity (IC50) are given in Table 1.

Table 1. Quenching of C-PC fluorescence by various metal Ions

Metal ion	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Cu(II)	Cr(III)
IC50(μM)	2.5	3	6	26	21

It is clear from Fig. 1, that quenching has not been saturated even at high concentrations of metal ions. Lack of saturation in the quenching plot even when the binding is saturated indicates that only a fraction of the binding sites quench the fluorescence.

Relative fluorescence intensities of C-PC (0.4μM) in the presence of various metal cations are shown in Fig. 2. It is seen that quenching of C-PC fluorescence by metal ions strongly depends upon the element. Their quenching efficiency can be arranged in the descending order as follows:



Thus, Hg(II) ions quench the fluorescence more strongly than Ag(I) and Pb(II) and the lowest quenching efficiency was observed for Cu(II) ions, consistent with low affinity of C-PC for Cu(II) ions.

Binding affinity alone cannot account for the observed dependence of fluorescence quenching by metal. Thus, the degree of quenching depends upon the chemical nature of the metal and on the metal concentration.

$K_{SV}$  values for C-PC fluorescence quenching by various metal ions are presented in Table 2. The fluorescence titration data on C-PC complexes with toxic and heavy metal ions (Hg(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Ag(I)) were plotted as binding isotherms and then analyzed by the Scatchard and Hill graphical methods. The binding constants estimated from these isotherms are shown in Table 3. As it follows from Table 3 and Fig.2, binding of Cr(III) and Cu(II) ions with C-PC is characterized by low affinity constant as compared with Hg(II), Ag(I), Pb(II), and the saturation for Cr and Cu is being reached more slowly as compared with Hg(II), Ag(I), Pb(II). It is evident that the binding, distinguished by a low affinity constant (Cu, Cr), will show little tendency to saturation that has actually been observed.

Table 2.  $K_{SV}$  values for C-PC fluorescence quenching by various metal ions

Metal ion	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Cu(II)	Cr(III)
$K_{SV} \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	10	3	2	0.3	0.5

Thus, binding affinities of toxic and heavy metal ions for C-PC strongly depend upon the metal (similar to the Stern-Volmer dependence) and the constants of binding are arranged in the descending order as follows:

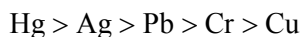


Table 3 summarizes all the estimations of  $\Delta G^\circ$  derived from the experimental data.

Table 3. Comparative energetics of metal ions binding with C-PC at 23°C

		Metal ion	Hg(II)	Ag(I)	Pb(II)	Cr(III)	Cu(II)
Fluorescence titration	Scatchard analysis	Constant of binding $K \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	11.4±1.0	5.2±0.5	2.8±0.3	1.0±0.1	0.6±0.1
		Gibbs free energy $-\Delta G^\circ$ , kcal/mol	8.2	7.8	7.4	6.8	6.5
	Hill analysis	Constant of binding $K \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	12.0±1.3	5.5±0.9	2.3±0.4	0.90±0.08	0.74±0.15
		Gibbs free energy $-\Delta G^\circ$ , kcal/mol	8.3	7.8	7.3	6.8	6.6

The results of the study indicate that value of calculated  $\Delta G^\circ$  of Cu(II), Cr(III) and Pb(II) ions is characteristic for hydrogen bonds (4.8÷7.4 kcal/mol) whereas Ag(I) is almost on the verge of (7.2÷7.8 kcal/mol) and Hg(II) exceeds the energy of hydrogen bonding (8.2÷8.3 kcal/mol) (table1 and table 4).

As it can be seen from the fluorescence data, the values of the binding constant  $K$ , determined both by the Scatchard and the Hill graphical analysis, are in good agreement, which naturally is valid for  $\Delta G^\circ$ . As to the fluorescence and absorption titration data [2], the values of  $K$  are in good agreement for Hg and Ag, but differ significantly for Cu and Cr, though the efficiency of interaction for different metals is arranged in the same sequence for the absorption titration [2] as it is for fluorescence.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Gelagutashvili E., Khizanishvili A.* Workbook 9th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry. Dusseldorf, Germany. 10-13 September 2006, Abs. SC3, .
2. *Gelagutashvili E., Belokobilski A., and Mosulishvili L.* Proc. Georg. Acad. Sci., chem. series, 2003, v. 29, No 1-2, p. 93- 96.

### მიმემ მატალთა იონებით C-ფიკოციანინის ტიტრაციის შედეგებითი ანალიზი

ეთერ ლელაღუტაშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
ელეფთერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

განსაზღვრული იქნა IC50, შტერნ-ვოლმერის კონსტანტა ( $K_{SV}$ ) და ბმის კონსტანტები Hg(II)-, Ag(I)-, Pb(II)-, Cr(III)-, Cu(II)- C-ფიკოციანინის (მიღებულია *Spirulina platensis*-დან) კომპლექსების ფლუორესცენციული ტიტრაციის მეთოდით. აღნიშნული იონების შედარებითი ანალიზით ნაჩვენებია, რომ შტერნ-ვოლმერის დამოკიდებულება და ბმის კონსტანტები Hg(II)-, Ag(I)-, Pb(II)-, Cr(III)-, Cu(II)- C-ფიკოციანინის კომპლექსებისათვის ურთიერთქმედების ეფექტურობის მიხედვით შემდეგი ხასიათისაა: Hg>Ag>Pb>Cr>Cu.

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТИТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ С-ФИКОЦИАНИНА

Этер Гелагуташвили

Институт физики им. Э.Л.Андроникашвили  
Тбилисского Государственного Университета им. И.Джавахишвили

### РЕЗЮМЕ

Методом флуоресцентного титрования определены IC50, константы Штерна- Вольмера ( $K_{SV}$ ) и константы связывания ионов Hg(II)-, Ag(I)-, Pb(II)-, Cr(III)-, Cu(II)- с С- фикоцианин (*Spirulina platensis*). Сравнительным анализом взаимодействия этих ионов -С-фикоцианин показано, что константы Штерна-Вольмера ( $K_{SV}$ ) и константы связывания ионов Hg(II)-, Ag(I)-, Pb(II)-, Cr(III)-, Cu(II)- с С-фикоцианин по эффективности взаимодействия располагаются в следующем порядке: Hg>Ag>Pb>Cr>Cu.

## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

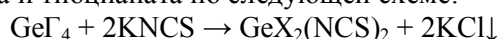
ГАЛОГЕНИДО-ТИОЦИАНАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ГЕРМАНИЯ (IV) С ГИДРАЗИДАМИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.П.Лежава, Э.А.Квезерели

*Грузинский технический университет*

Синтезированы галогенидо-тиоцианатные координационные соединения германия (IV) с гидразидами пиридинкарбонových кислот. Изучены их физико-химические и биологические свойства. На основе изучения их ИК спектров поглощения предложены строения этих соединений.

Продолжая исследования по координационным соединениям германия (IV), в настоящей работе синтезированы и исследованы разнолигандные соединения германия (IV) и исследованы их свойства. Соединения синтезировали из этанольных или ацетоновых растворов первоначального взаимодействия тетрагалогенида Ge (IV) и тиоцианата калия в соотношении 1:2. При этом происходит обмен ионов галогена и тиоцианата по следующей схеме:



Выпавший осадок хлористого калия для отделения от раствора фильтровали, а к фильтрату, по каплям добавляли этанольные (или ацетоновые) растворы ГИНК (L), ГНК(L') и ГПК (L'') при соотношении компонентов  $\text{GeX}_2(\text{NCS})_2:L = 1:4$ . Из растворов сразу выпадали осадки белого цвета –  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  (Гидразид изоникотиновой кислоты),  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$  и желтого цвета, которые отделяли на стеклянном фильтре, промывали сухим ацетоном, эфиром, высушивали над  $\text{CaCl}_2$  и анализировали. Германий определяли потенциометрическим титрованием манитогерманиевой кислоты. Если раствор в начале кислый, его нейтрализовали потенциометрическим методом, добавляли манит (0,75г на 1 мг германата), перемешивали, оттитровывали потенциометрически до величины pH, отвечающей первоначальной нейтрализации. Галогенид и тиоцианат-ион определяли аргентометрически, а азот по микрометру Дюма [2-4]. Результаты элементного анализа (среднее значение из двух определений) даны в таблице 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа галогенидо-тиоцианатных координационных соединений германия (IV)

Соединение	Ge, %		N, %		S, %		Цвет соединения
	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	
$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$	9,03	3,01	24,27	24,00	8,87	8,80	белый порошок
$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$	8,13	8,07	21,85	21,60	7,13	6,96	желтый порошок
$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$	8,13	8,07	21,85	21,60	7,13	6,96	желтый порошок
$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГПК}$	8,13	8,11	21,85	21,52	7,13	6,85	желтый порошок

**Спектры и строение комплексов**

С целью установления способа координарования гидразидов пиридинкарбонových кислот – гидразидов никотиновой, пиколиновой и изоникотиновой кислот, а также групп  $\text{NCS}^-$  с германием были исследованы ИК спектры поглощения. Результаты расшифровки ИК спектров поглощения даются ниже:

$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  – 430, 505, 530, 615, 670, 685, 695, 730, 787, 790, 810, 868, 880, 898, 915, 925, 950, 990, 1010, 1020, 1042, 1070, 1090, 1110, 1123, 1155, 1190, 1515, 1540, 1565, 1605, 1615, 1635, 1655, 1687, 1700, 1840, 1930, 2040, 2125, 3055, 3080.

$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  – 505, 525, 615, 670, 770, 785, 1010, 1050, 1100, 1155, 1210, 1240, 1300, 1355, 1380, 1510, 1540, 1600, 1640, 1690, 2020, 2100, 3000, 3060, 3150.

$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$  – 505, 520, 615, 630, 665, 690, 750, 840, 920, 1050, 1100, 1120, 1160, 1280, 1310, 1380, 1470, 1535, 1595, 1640, 1685, 2070, 3040, 3120, 3400, 3500.

$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГПК}$  – 445, 545, 625, 685, 730, 760, 830, 860, 950, 1040, 1070, 1090, 1190, 1300, 1380, 1470, 1520, 1570, 1600, 1630, 2080, 3340, 3450.



В соединении  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  частоты валентных колебаний  $\sqrt{(\text{NH})}$  проявляются около  $3217\text{-}3110\text{ см}^{-1}$  и понижаются на  $\sim 100\text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\sqrt{(\text{NH})}$  некоординационной молекулы ГИНК-а.

В соединении  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  частоты валентных колебаний  $\text{NH } \sqrt{(\text{NH}_2)}$  проявляются около  $3200\text{-}3110\text{ см}^{-1}$  и понижаются на  $\sim 50\text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\sqrt{(\text{NH})}$  некоординированной молекулы ГИНК-а (табл. 2), что указывает на координирование молекул ГИНК с германием через атомы азота  $\text{NH}_2$ -групп.

Таблица 2. Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектра хлоридотиоцианатных координационных соединений германия (IV) с ГИНК

Предлагаемые отнесения	$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$	ГИНК	Предлагаемые отнесения	$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$	ГИНК
1	2	3	1	2	3
$\sqrt{\text{CS}(\text{NH}_2)}$	3200, 3150	3305, 3220	$\sqrt{\text{кольца}}$ $\delta(\text{CCH})$	1000 990, 950, 925 915, 898, 880 868	1000 850
$\sqrt{\text{s}(\text{NH}_2)}$	3120, 3100				
$\sqrt{(\text{CH})}$	3080, 3050	3058, 3028			
$\sqrt{(\text{CN})\text{NCS}}$	2125, 2040		$\sqrt{(\text{CS})\text{NCS}}$ $\rho(\text{CH})$	810 790, 787, 730	755
$\sqrt{(\text{CO})}$	1686	1670			
$\delta(\text{NH}_2)$	1635	1638			
$\sqrt{\text{кольца}}$	1615, 1605	1607	$\gamma(\text{CNC}), \gamma(\text{CCC})$	690, 685, 670	677
$\delta(\text{CCH})$	1565, 1540 1515	1500, 1545(п)	$\gamma(\text{CNC}), \gamma(\text{CCC})$	615, 530 505	688
$\sqrt{\text{кольца}}$	1490, 1470	1498			
$\delta(\text{CCH})$	1380, 1385	1417	$\sqrt{(\text{M-L})}$	430	508, 440 404
$\delta(\text{HNN}), \delta(\text{CN})$	1350, 1330	1338			
$\delta(\text{CCH}), \delta(\text{NCH})$	1300, 1285 1275, 1260 1245, 1215	1228			
$\sqrt{(\text{NN})}$	1190	1199			
$\delta(\text{NNH})$	1155, 1123 1110	1145			
$\delta(\text{CCH}), \delta(\text{NNH})$	1090, 1070 1048, 1020	1068			

Частоты колебаний кольца  $\sqrt{\text{кольца}}$  в комплексе  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГИНК}$  полоса незначительной интенсивности при  $1605\text{ см}^{-1}$  (табл. 2) свидетельствует об отсутствии связей  $\text{Ge-N}_{\text{кольца}}$ . По всей вероятности, можно сказать, что часть  $\text{NCS}^-$ -групп координирована с германием (IV) через атомы азота, а часть находится во внешней сфере комплекса.

В спектрах комплексов  $\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГПК}$  и  $\text{GeBr}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГПК}$  полосы преимущественно валентных колебаний связей  $\text{NH}$  найдены в области  $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ . Судя по значениям высокочастотных компонентов  $\sqrt{(\text{NH})}$ , эти полосы повышены, по сравнению с такими же полосами свободных лигандов (табл. 3), при этом в случае комплексов с ГНК,  $\sqrt{(\text{NH})}$  подвергается более глубокому смещению в высокочастотную область. Повышение  $\sqrt{(\text{NH})}$  в комплексах свидетельствует о том, что связи германий-азот аминогруппы отсутствуют.

В области  $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов с ГНК и ГПК найдены по две интенсивные полосы при  $1530, 1595$  и  $1550, 1585\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Эти полосы, относящиеся к колебанию гетероцикла, в случае комплекса с ГНК, смещены в высокочастотную область на  $20\text{ см}^{-1}$  по сравнению со свободным лигандом, а в случае комплекса с ГПК практически не меняются. Интенсивная полоса свободного лиганда около  $1670\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебанию  $\text{C=O}$

карбонильной группы, в спектре комплекса с ГНК практически не претерпевает изменения, тогда как в спектре комплекса с ГПК заметно смещена в высокочастотную область.

Таблица 3. Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), найденные в ИК спектрах соединений бромидо-тиоцианат германия (IV) с гидразидом никотиновой кислоты (ГНК) (п – перегиб, ш – широкая полоса; наиболее интенсивные компоненты полос выделены).

Предлагаемые отнесения	$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$	ГНК	Предлагаемые отнесения	$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$	ГНК
1	2	3	1	2	3
$\sqrt{\text{CS}}(\text{NH}_2)$	3500, 3400, 3200, 3130	3322, 3270 3245, 3220	$\delta(\text{NNH}), \delta(\text{NCH})$	1198, 1158 1128	1197
$\sqrt{\text{S}}(\text{NH}_2)$	3140, 3120		$\delta(\text{CCH})$	1128, 1100 1045	1139, 1120
$\sqrt{(\text{CH})}$	3045	3065, 3020 2970, 2875	$\sqrt{\text{кольца}}$ $\delta(\text{CCH})$	940, 912 890, 860, 835	1045, 1038 970, 959 891, 840
$\sqrt{(\text{CN})}$	2070, 2045		$\sqrt{(\text{CS})}$ $\sqrt{(\text{CC}), (\text{NCC})}$	740 785, 730	780
$\sqrt{\text{CO}}, \delta(\text{NH}_2)$	1690, 1640	1672, 1647	$\sqrt{(\text{CCN})}$	690, 685	717
$\sqrt{\text{кольца}} \delta(\text{CCH})$	1605, 1595 1468	1598, 1574 1482	$\delta(\text{CCC})$	670, 630	
$\delta(\text{NCO}), \delta(\text{CCO})$	1540	1549	$\delta(\text{CNC})$ $\delta(\text{CNC})$ $\delta(\text{CCC})$	615 595, 575 555, 540	685, 632
$\sqrt{(\text{COH})}, \sqrt{(\text{CN})}$	1380, 1360 1310	1424, 1347	$\sqrt{(\text{M-L})}$	522, 500 465, 455	528, 420
$\delta(\text{CCH})$	1280 1210	1246	$\delta(\text{CCN})$	418, 400	412, 403

В отличие от комплексов с ГНК и ГПК в спектре комплекса  $\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ГНК}$  частоты  $\sqrt{(\text{NH})}$  аминогруппы смещены в низкочастотную область  $3050 \text{ см}^{-1}$ ; в некоординационном лиганде  $\sqrt{(\text{NH})}$  отмечена  $3320 \text{ см}^{-1}$ ; частоты колебания кольца и  $\sqrt{(\text{C=O})}$  в этом комплексе не претерпевают заметного изменения.

Частоты  $\sqrt{(\text{CH})}$  тиоцианатогруппы в спектрах этих соединений обнаружены при 2080, 2070, 2100  $\text{см}^{-1}$  для комплексов ГПК, ГНК, ГИНК, соответственно. Эти полосы, по-видимому, соответствуют внешнесферным тиоцианатогруппам. Кроме того, частоты колебания, найденные при 2100  $\text{см}^{-1}$  в спектре комплекса с ГИНК, можно отнести к внутрисферной тиоцианатогруппе.

На основании результатов исследования можно заключить, что рассмотренные лиганды (ГПК, ГНК, ГИНК) в комплексах проявляют монодентатный характер и с германием ГИНК связываются при помощи атома азота гидразина: ГНК – атома азота гетероцикла, а ГПК – атома кислорода карбонильной группы. По-видимому, ионы брома, проявляя более сильное координационное свойство, вытесняют тиоцианат-ионы и располагаются во внутренней сфере комплекса.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. М.Г. Воронков. Четвертое рождение германия. Химия и жизнь, 1982, 12, №3, С. 54-56.
2. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия Германия, М., Изд-во «Химия», 1967г. С. 292-335.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1965г. 247 С.
4. Белоусова Е.М., Сейфулина И.И., Пурич А.И. ЖНХ, т. 17, вып. 3, 1972г., С. 657-660.

5. Белоусова Е.М., Сейфулина И.И., Вобровская М.М., ЖНХ, т. 17, вып. 6, 1972г., С. 1622-1625.
6. Р.И. Мачхошвили. Автореферат кандидатской диссертации, ИОНХ АН СССР, М., 1970.
7. А.П. Нариманидзе, А.Ю. Цивадзе, Ю.Я. Харитонов, Т.И. Джаниашвили. Коорд. химия, №7, С. 936-941.
8. Ю.Я. Харитонов, А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили. Коорд. химия, 1977, т. 3, С. 1665-1173.
9. А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили, Ю.Я. Харитонов. Коорд. химия, 1977, т. 3, С. 1052-1057.
10. М.А. Парай-Кошиц, Г.В. Цинцадзе. Обзор в сборнике «Кристаллохимия», из серии итоги науки. Изд. ВИНТИ, М., 1967.
11. Ю.Я. Харитонов. Колебательные спектры в неорганической химии. Изд. «Наука», с. 139-180, 1970.
12. Г.В. Цинцадзе. «Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов», Тбилиси, 1974.
13. А.М.Голуб, Х Келер, В.В.Скопенко и др. Химия псевдогалогенидов. Высшая школа, 1981, 201 с.

**გერმანიუმის (IV) შერეული ჰალოგენიდო-თიოციანატური კოორდინაციული  
ნაერთები პირიდინკარბონმჟავების ჰიდრაზიდებთან**

ანერი ლეჟავა, ელგუჯა კვეზერელი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

სინთეზირებულია გერმანიუმის ჰალოგენიდო-თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთები პირიდინკარბონმჟავების ჰიდრაზიდებთან (ГИНК, ГНК, ГПК). შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებები. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობის შესახებ.

**HALOGENIDE-THIOCYANATE COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM (IV)  
WITH HYDRAZIDES OF PYRIDINE CARBOXYLIC ACIDS**

Aneri Lezhava, Elguja Kvezereli  
Georgia Technical University, Tbilisi

**SUMMARY**

Halogenide-thiocyanate coordination compounds of germanium (IV) with hydrazides of pyridine carboxylic acids are synthesized. Their physical-chemical and biological properties are studied. Compositions of these compounds are offered on the basis of their IR absorption spectra.

## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СМЕШАННЫЕ ДИГАЛОГЕНИДО-ДИТИОЦИАНАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ (IV) С  $\alpha$ -ДИПИРИДИЛОМ И *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ

А.П.Лежава, Э.А.Квезерели  
Грузинский технический университет

Синтезированы координационные соединения Ge (IV) с  $\alpha$ -дипиридиллом и *o*-фенантролином. Изучены их физико-химические свойства. На основе ИК спектров поглощения предложены строения этих соединений.

Продолжены исследования в области координированных соединений Ge (IV) и учитывая важное значение соединения этого элемента [1], в настоящей работе мы задались целью синтезировать и исследовать смешанные дигалогенидо-дителиоцианатные координационные соединения Ge (IV) с  $\alpha$ -(2,2')-дипиридиллом и *o*-(1,10)-фенантролином.

Для синтеза смешанных дигалогенидо-дителиоцианатного  $\alpha$ -дипиридиловых и *o*-фенантролиновых комплексов Ge (IV), первоначально к ацетоновым растворам тетрагалогенидов Ge (IV) приливали ацетоновые растворы титоцианата калия в соотношении компонентов  $GeCl_4 : KNCS = 1:2$ . После смешивания растворов, выпавший осадок KCl отделяли от маточника, а к ацетоновому раствору дигалогенидо-дителиоцианатов Ge (IV) добавляли ацетоновые растворы  $\alpha$ -dipy и *o*-Phen в соотношении компонентов  $GeCl_2(NCS)_2 : L = 1:4$ .

Выпавшие осадки фильтровали, промывали сухим ацетоном, сушили в эксикаторе и анализировали на Ge, N и S (германий, азот и серу определяли, как описано в [2,3]) (табл. 1). Полученные белого цвета соединения, в обычных органических растворителях не растворяются; в воде растворяются хорошо.

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов с  $\alpha$ -dipy, Phen и  $\gamma$ -dipy

Соединения	Ge %		N%		S%	
	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
$GeCl_2(NCS)_2 \cdot 4\alpha$ -dipy	8,2	8,74	15,0	15,90	7,20	7,49
$GeBr_2(NCS)_2 \cdot 4\alpha$ -dipy	7,50	7,78	14,38	14,25	6,57	6,21
$GeI_2(NCS)_2 \cdot 4\alpha$ -dipy	6,84	6,68	13,12	12,87	5,99	5,42
$GeCl_2(NCS)_2 \cdot 4o$ -Phen	7,3	7,19	14,30	14,46	6,70	7,19
$GeBr_2(NCS)_2 \cdot 4o$ -Phen	6,82	6,75	13,03	13,00	5,97	5,45
$GeI_2(NCS)_2 \cdot 4o$ -Phen	6,27	6,08	12,03	11,72	5,50	5,08

Для установления индивидуальности синтезированных соединений были изучены их дифрактограммы. Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей синтезированных соединений, дает возможность заключить, что соединения характеризуются индивидуальными наборами относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний. Кроме того, соединения  $GeCl_2(NCS)_2 \cdot 4\alpha$ -dipy и  $GeBr_2(NCS)_2 \cdot 4\alpha$ -dipy дают аналогичные дифрактограммы, что может указывать на их аналогичное строение.

Результаты расшифровки ИК спектров поглощения (волновые числа максимумов полос поглощения,  $cm^{-1}$ ) даются ниже (п – перегиб, ш - широкая полоса, наиболее интенсивные полосы выделены):

$GeCl_2(NCS)_2 \cdot (\alpha$ -dipy) $_4$  – 425(п), 445(п), 476, 510(п), 585(ш), 620, 635(п), 650, 780, 830, 900, 975, 995, 1010, 1030, 1160, 1200, 1235, 1242, 1280, 1315, 1360, 1395, 1460, 1480, 1532, 1590, 1615, 2075, 3110, 3250, 3400.

$GeBr_2(NCS)_2 \cdot (\alpha$ -dipy) $_4$  – 445, 475, 550(ш), 615, 635, 650, 660, 730, 790, 830, 975, 990, 1000, 1040, 1095, 1155, 1225, 1255, 1320, 1380, 1445, 1472, 1535, 1590, 1615, 2075, 3250, 3400.

$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\text{Phen})_4$  – 430, 442, 470, 520, 558(π), 645, 660, 756, 790, 848, 870, 890, 908, 925, 945, 1000, 1015, 1046, 1080, 1090, 1160, 1200, 1258, 1296, 1310, 1325, 1350(π), 1380, 1455, 1462, 1490, 1595, 1630, 2070, 2100(π), 3300, 3500(?).

$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\text{Phen})_4$  – 460, 472, 505, 545, 630, 678, 728, 790, 835(?), 855, 870, 892, 960, 1000, 1015, 1060, 1160, 1198, 1260, 1385, 1490, 1550, 1598, 1625, 2075, 3380.

В таблице №1 приведены основные колебательные частоты в ИК спектрах синтезированных комплексов.

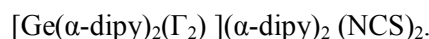
Анализ нормальных колебаний свободного и координированного дипиридила и фенантролина показывает, что полосы около  $\sim 1615\text{-}1630$ ,  $\sim 1580\text{-}1585$ ,  $1440\text{-}1450$ ,  $990\text{ см}^{-1}$  были отнесены к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  дипиридила и фенантролина, а интенсивная полоса в области  $735\text{-}760\text{ см}^{-1}$  – к деформационным колебаниям  $\text{C-H}$  кольца. Указанные полосы при координации с металлом должны претерпевать заметные изменения, заключающиеся в их смещении в сторону высоких частот [4-6].

В ИК спектрах комплексов  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\alpha\text{-dipy})_4$ ,  $\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\alpha\text{-dipy})_4$ ,  $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\text{o-Phen})_4$ ,  $\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot (\text{o-Phen})_4$  в области  $1615\text{-}1630\text{ см}^{-1}$  идентифицируются полосы средней интенсивности, и полоса около  $\sim 780\text{-}790\text{ см}^{-1}$ ; они смещены в высокочастотную область по сравнению со свободным дипиридилем и фенантролином, и по-видимому, указывают на существование координированных молекул лигандов. Кроме этого, несмещенные полосы около  $\sim 1590\text{-}1598\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов могут указать также на то, что часть молекул  $\alpha\text{-dipy}$  и  $\text{o-Phen}$  не координируются с германием и находятся во внешней сфере комплекса. С таким предположением согласуется также появление дублета в спектрах комплексов в области  $1445\text{-}1490\text{ см}^{-1}$  и  $990\text{-}1015\text{ см}^{-1}$ , указывающие на существование как некоординированных, так и координированных молекул  $\alpha\text{-dipy}$  и  $\text{o-Phen}$ .

Интенсивная полоса  $\nu(\text{CN})$  группы  $\text{NCS}^-$  в спектрах комплексов германия с  $\alpha\text{-dipy}$  и  $\text{o-Phen}$  обнаружены в области  $2070\text{-}2075\text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, указывает на наличие внешнесферных ионов  $\text{NCS}^-$  [7-10]. Следовательно, в смешанных комплексах во внешней сфере находятся ионы  $\text{SCN}^-$ . Об этом свидетельствуют рассмотренные ИК спектры комплексов с  $\alpha\text{-dipy}$  в длинноволновой области.

В спектрах этих комплексов появляются интенсивные полосы при  $256$  и  $336\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре некоординированного дипиридила, которые, по-видимому, можно отнести к колебаниям  $\text{Ge-галоген}$  ( $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ ).

Таким образом, принимая во внимание результаты ИК спектрального исследования, можно заключить, что галогенид-ионы и две молекулы органического лиганда (проявляя бидентатную функцию), находятся во внутренней сфере комплексов, а две молекулы лиганда и два иона  $\text{SCN}^-$  – во внешней сфере:



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. М.Г. Воронков. Четвертое рождение германия. Химия и жизнь, 1982, 12, №3, С. 54-56.
2. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия Германия, М., Изд-во «Химия», 1967г. С. 292-335.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1965, 247 с.
4. А.П. Нариманидзе, А.Ю. Цивадзе, Ю.Я. Харитонов, Т.И. Джаниашвили. Коорд. химия, №7, с. 936-941.
5. Ю.Я. Харитонов, А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1665-1173.
6. А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили, Ю.Я. Харитонов. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1052-1057.
7. М.А. Парай-Кошиц, Г.В. Цинцадзе. Обзор в сборнике «Кристаллохимия», из серии итоги науки. Изд. ВИНТИ, М., 1967.
8. Ю.Я. Харитонов. Колебательные спектры в неорганической химии. Изд. «Наука», С. 139-180, 1970.

9. Г.В. Цинцадзе. «Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов», Тбилиси, 1974.
10. А.М.Голуб, Х.Келер, В.В.Скопенко и др. Химия псевдогалогенидов. Высшая школа, 1981, 201 С.

**გერმანიუმის (IV) კოორდინაციული ნაერთები  
α-დიპირიდითან და o-ფენანთროლინთან**

ანერი ლეჟავა, ელგუჯა კვეზერელი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

სინთეზირებულია გერმანიუმის (IV) შერეული დიჰალოგენიდო-დითიოციანატური კოორდინაციული ნაერთები α-დიპირიდითან და ორთო-ფენანთროლინთან. დადგენილია მათი შედგენილობა და შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობის შესახებ.

**COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM (IV)  
WITH α-DIPYRIDYL AND o-PHENANTHROLINE**

Aneri Lezhava, Elguja Kvezereli  
Georgia Technical University, Tbilisi

**SUMMARY**

Coordination compounds of germanium (IV) with α-dipyridyl and o-phenanthroline are synthesized. Their physical-chemical and biological properties are studied. Compositions of these compounds are offered on the basis of their IR absorption spectra.

## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ (IV) С ЛАРУСАНОМ

А.П.Лежава, Э.А.Квезерели

*Грузинский технический университет*

Синтезированы координационные соединения Ge (IV) с ларусаном. Изучены их физико-химические и биологические свойства. На основании изучения их ИК спектров поглощения предложены строения этих соединений.

Поисковые работы по синтезу новых веществ – комплексов германия (IV) с ларусаном, обладающих противоопухолевой и антитуберкулезной активностью, обещают немалые перспективы в нахождении новых эффектов противоопухолевых и противотуберкулезных агентов [1].

Ионы металлов играют важную роль в жизненных процессах растений и живых организмов, среди которых особое место занимает и германий. Если учесть тот факт, что не исключено существование германия в живых организмах в виде комплексов, и еще то, что биологические свойства координационных соединений германия мало изучены, то становится ясной необходимость и перспективность проведения исследования в этом направлении. Изучение влияния лигандного окружения на формирование структуры и биологическую активность комплексов германия открывает перспективу получения веществ с прогнозируемым набором свойств.

**Синтез соединений германия (IV) с ларусаном.**

GeCl<sub>4</sub>·4Лар получали при сливании ацетоновых растворов тетрахлорида германия (0,142г) и ларусана (0,1092г) (соотношение 1 : 4). Сразу выпадает осадок оранжевого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали сухим ацетоном, эфиром и высушивали над CaCl<sub>2</sub>.

Аналогично были получены и остальные комплексы: исходную соль и лиганд брали в соответствующих соотношениях GeBr<sub>4</sub>·2Лар (1 : 2, GeBr<sub>4</sub> = 0,395г, Лар. = 0,546г); GeI<sub>4</sub>·4Лар (1 : 4, GeI<sub>4</sub> = 0,581г, Лар. = 0,1092г); Ge(NCS)<sub>4</sub>·4Лар (1 : 2, Ge(NCS)<sub>4</sub> = 0,305г, Лар. = 0,1092г); GeCl<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·4Лар (1 : 4, GeCl<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> = 0,260г, Лар. = 0,109г); GeBr<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·2Лар (1 : 2, GeBr<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> = 0,309г, Лар. = 0,546г); GeI<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·2Лар (1 : 2, GeI<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> = 0,443г, Лар. = 0,546г).

Таблица 1. Результаты элементного анализа координационных соединений германия с Ларусаном

Соединения	Ge %		Г или NCS %		N %		S %		Цвет соединения
	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	
GeBr <sub>4</sub> ·4Лар	5,40	5,55	11,44	11,50	13,81	13,60	-	-	оранжевый порошок
GeBr <sub>4</sub> ·2Лар	8,08	8,27	35,40	35,38	9,30	9,07	-	-	оранжевый порошок
GeI <sub>4</sub> ·4Лар	6,69	6,82	46,56	46,40	7,69	7,54	-	-	оранжевый порошок
Ge(NCS) <sub>4</sub> ·4Лар	5,40	6,19	17,21	16,61	16,67	16,04	-	-	оранжевый порошок
GeCl <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ·4Лар	5,70	5,91	5,54	5,62	14,60	14,80	5,01	4,98	оранжевый порошок
GeBr <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ·2Лар	8,49	8,36	18,62	18,45	13,03	12,92	7,46	7,28	оранжевый порошок
GeI <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ·2Лар	7,66	7,27	38,82	39,05	11,75	11,70	6,71	6,55	оранжевый порошок

Все комплексы оранжевого цвета. Они в органических растворителях не растворяются, в воде растворяются довольно хорошо. Полученные соединения анализировали на германий, определяли потенциометрическим титрованием магнитогерманиевой кислоты. Галогенид и тиоцианат-ион определяли аргентометрически, а азот по микрометру Дюма [2-4].

При сравнении дифрактограмм полученных соединений можно заметить: синтезированные соединения имеют индивидуальные наборы относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний, что указывает на их индивидуальность. Значения  $I$  и  $d$  показывают, что они не являются изоструктурными.

### Спектры и строение комплексов

С целью установления способа координирования ларусана, а также групп  $NCS^-$  с германием были исследованы их ИК спектры поглощения (в области 400-4000  $см^{-1}$ ).

Результаты расшифровки ИК спектров поглощения координационных соединений германия (IV) с ларусаном даются ниже (п – перегиб; ш – широкая полоса; наиболее интенсивные компоненты полос выделены).

Лар. По (100) – 430, 445, 494, 582, 600, 636, 678, 711, 748, 760, 770, 850, 882, 925, 950, 975, 1000, 1030, 1040, 1080, 1090, 1150, 1182, 1230, 1263, 1290, 1332, 1380, 1415, 1480, 1540, 1560, 1606, 1625, **1664**, **1690**, 2882, 2920, 2978, 3050, 3118, 3152 (п), 3255, 3529.

$GeCl_4(Lap)_4$  – 425, 480 (?), 525 (п), 596, 624, 630, 646, 690, 750, 780, 848, 860, 890, 915, 930, 954, 975, 1175, 1210, 1280, 1328, **1385**, 1450, **1470**, 1540, 1570, **1612**, **1705**, 3100, 3245, 3400.

$GeBr_4(Lap)_2$  – 425 (?), 475 (?), 550, 595, 645, 652, 690, 750, 780, 840, 890, 915, 940, 990, 1025, 1050, 1080, 1178, 1120, **1380**, 1330, 1405, 1450, **1485**, 1540, 1570, **1615**, **1705**, 3090, 3120, 3280, 3320, 3360, 3450.

$Ge(NCS)_4 \cdot (Lap)_4$  – 425 (?), 460, 506, 598, 640(?), 680, 740 (?), 770, 845, 896, 920, 935, 960, 1030, 1075, 1080, 1120(?), 1158, 1260 (п), 1290, 1320, 1355, **1390**, 1440, **1485**, 1540, 1580, 1640, **1668**, **2076**, 2145, 3050(?), 3110, 3140, 3300.

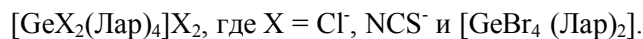
$GeCl_2(NCS)_2 \cdot (Lap)_4$  – 470, 495, 643, 687, **730**, 750, 780, 840, 930, 935, 945, 965, 1030, 1050, 1165, 1260, 1310, 1360, **1390**, 1420, **1480**, 1495, 1520, 1530, 1600, 1640, 1650, 1680, 2080, 3210, 3330, 3350, 3420, 3460/

В табл. 2 приведены основные колебательные частоты найденных в ИК спектрах комплексов германия (IV) с ларусаном. Как следует из этих данных, частоты валентных колебаний  $\nu(NH)$  по сравнению с  $\nu(NH)$  некоординированных молекул ларусана (93) гидразидных NH-групп не изменяются, что указывает на отсутствие координированных молекул ларусана через атомы азота гидразидных цепей. Не претерпевают изменения также частоты колебаний  $\nu(CO)$  и  $\nu(CN)$  групп (в некоторых случаях не только не меняется, но даже повышается по сравнению с некоординированными молекулами ларусана (табл. 2), что также отрицает координирование этого лиганда через атомы кислорода CO и C = N-групп.

Частоты колебания кольца  $\nu_{кольца}$  в комплексах проявляются в области ~1612-1640 и 1025-1030  $см^{-1}$ , что изменяется по сравнению с  $\nu_{кольца}$  некоординированного лиганда (табл. 2). Это обстоятельство указывает на координирование молекул ларусана с германием через атомы азота гетероцикла. Таким образом, молекулы ларусана в исследуемых соединениях находятся в кетонной форме, являются монодентными и с центральным атомом – комплексообразователем образуют связь через азот гетероцикла [5-8].

В соединениях  $Ge(NCS)_4 \cdot (Lap)_4$  и  $GeCl_2(NCS)_2 \cdot (Lap)_4$  в области 2076, 2145 и 2060, 2080  $см^{-1}$ , соответственно, проявляются полосы, относящиеся к  $\nu(CN)$  групп  $NCS^-$ . Низкочастотные компоненты в спектрах исследуемых комплексов относятся к  $\nu(CN)$  некоординированных (внешнесферных)  $NCS^-$  ионов. Высокочастотные значения  $\nu(CN)$  допускают наличие координированных (внутрисферных)  $NCS^-$  групп [9-12].

Таким образом, резюмируя все вышесказанное, можно предположить строение комплексов в следующем виде:



Таким образом, можно сказать, что во всех соединениях германий (IV) имеет шестикоординационное окружение.



Таблица 2. Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), найденные в ИК спектрах координационных соединений германия (IV) с Ларусаном и их отнесение (п. – перегиб, ш. – широкая полоса, наиболее интенсивные полосы подчеркнуты)

Соединения $\sqrt{(\text{NH})}$		Полосы «амид»			$\sqrt{\text{кольца}}$
		I	II	III	
Лар. $\text{H}_2\text{O}$ по (100)	3255	1664	1540	1332	1606
	3525				1480
$\text{GeCl}_4(\text{Лар})_4$	3400	1705	1540	1308	1612
	3245				
$\text{GeBr}_4(\text{Лар})_2$	3320	1705	1540	-	1615
	3360				1025
	3450				
$\text{Ge}(\text{NCS})_4(\text{Лар})_4$	3300	1668	1540	1320	1640
$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2(\text{Лар})_4$	3210	1680	1530	1310	1640
	3330				1520
	3350				1030
	3420				
	3460				

### ИСПЫТАНИЕ АНТИТУБЕРКУЛЕЗНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ С ЛАРУСАНОМ

Было исследовано противотуберкулезное действие координационных соединений галогенидов, тиоцианатов и смешанных галоген-тиоцианатов германия с Лар.

Испытание проведено *in vitro*. Готовились серийные разведения препаратов в полусинтетической жидкой питательной среде Е.А. Школьникова с 10% человеческой плазмой. В опыте ставились следующие концентрации испытанных препаратов: 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,062; 0,031; 0,015; 0,007; 0,003 мкг на 1 мл питательной среды. Такие же разведения готовились для контроля из исходных препаратов (Лар.).

Тест-микробом служил лабораторный штамм микобактерий туберкулеза человеческого вида  $\text{H}_37\text{P}_v$ , полмиллионная суспензия которого в физиологическом растворе наливалась в каждую пробирку в объеме 0,2 мл. После двухнедельной инкубации в термостате при соответствующем режиме проводили оценку роста микроба по трехбальной системе микроскопическим методом, сравнивая с контрольным ростом (+++).

По наименьшей концентрации испытуемого препарата, дающего остановку роста микроба, судили об их противотуберкулезном действии, рассматривая их по сравнению с активностью исходных препаратов (Лар.).

Результаты опытов приводятся в таблице 3.

Таблица 3

№	Препараты	Разведение препаратов в мкг/мл									
		1	0,5	0,25	0,125	0,063	0,031	0,015	0,007	0,003	Конт.
1	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Лар}$	-	-	-	++	+++	+++	+++	+++	+++	
2	$\text{GeBr}_4 \cdot 2\text{Лар}$	-	-	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
3	$\text{GeI}_4 \cdot 2\text{Лар}$	-	-	-	-	+	+	+	++	+++	
4	$\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{Лар}$	-	-	-	-	+	+	++	+++	+++	
5	$\text{GeBr}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{Лар}$	-	-	-	-	+	++	+++	+++	+++	
6	Лар.	-	-	-	+	+++	+++	+++	+++	+++	

**Координационные соединения германия с ларусаном**

Бромидный и иодидный, а также смешанные хлоридо- и бромидотиоцианатные комплексы германия показали повышение туберкулоостатической активности более чем в два раза по сравнению с исходным противотуберкулезным препаратом (Лар). Остальные два соединения приблизительно сохраняют исходную активность ларусана.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. М.Г. Воронков. Четвертое рождение германия. Химия и жизнь, 1982, 12, №3, С. 54-56.
2. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия Германия, М., Изд-во «Химия», 1967г. С. 292-335.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1965г. 247 С.
4. Белоусова Е.М., Сейфулина И.И., Пурич А.И. ЖНХ, т. 17, вып. 3, 1972г., С. 657-660.
5. Белоусова Е.М., Сейфулина И.И., Вобровская М.М., ЖНХ, т. 17, вып. 6, 1972г., С. 1622-1625.
6. Р.И. Мачхошвили. Автореферат кандидатской диссертации, ИОНХ АН СССР, М., 1970.
7. А.П. Нариманидзе, А.Ю. Цивадзе, Ю.Я. Харитонов, Т.И. Джаниашвили. Коорд. химия, №7, С. 936-941.
8. Ю.Я. Харитонов, А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили. Коорд. химия, 1977, т. 3, С. 1665-1173.
9. А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ж.Д. Петриашвили, Ю.Я. Харитонов. Коорд. химия, 1977, т. 3, С. 1052-1057.
10. М.А. Парай-Кошиц, Г.В. Цинцадзе. Обзор в сборнике «Кристаллохимия», из серии итоги науки. Изд. ВИНТИ, М., 1967.
11. Ю.Я. Харитонов. Колебательные спектры в неорганической химии. Изд. «Наука», с. 139-180, 1970.
12. Г.В. Цинцадзе. «Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов», Тбилиси, 1974.
13. А.М.Голуб, Х Келер, В.В.Скопенко и др. Химия псевдогалогенидов. Высшая школа, 1981, 201 с.

**გერმანუმის (IV) კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან**

ანერი ლეჟავა, ელგუჯა კვეზერელი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

სინთეზირებულია გერმანუმის (IV) კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან. შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებები. შთანქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობის შესახებ.

**COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM (IV) WITH LARUSAN**

Aneri Lezhava, Elguja Kvezereli  
Georgia Technical University, Tbilisi

**SUMMARY**

Coordination compounds of germanium (IV) with larusan are synthesized. Their physical-chemical and biological properties are studied. Compositions of these compounds are offered on the basis of their IR absorption spectra.

## ნავთობის და ნავთობპროდუქტების მდგრადი ემულსიების დაშლა დეემულგატორების გამოყენებით

გურამ ხიტირი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების მდგრადი ემულსიების დაშლა ურთულეს პრობლემას წარმოადგენს. ცნობილია, რომ ისინი დიდ სიძნელეებს ქმნიან გადაამუშავების ნებისმიერი პროცესის დროს. კერძოდ, ტრანსპორტირებისას ადგილი აქვს დამატებით ხარჯებს, დანადგარების კოროზიას, ენერგეტიკული ხარჯების ზრდას, გარემოს დაბინძურებას, ყოველივე ამის გამო გადაამუშავების შედეგად მიღებული მიზნობრივი პროდუქტების თვითღირებულება მნიშვნელოვნად იზრდება.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების მდგრადი ემულსიების დაშლა, როგორც ტექნიკური, ისე ეკონომიური და რაც მთავარია, ბუნების დაცვის თვალსაზრისითაც, მეტად აქტუალურია [1].

გაუწყლოების არსებული მრავალფეროვანი მეთოდები: მექანიკური, თერმული, ელექტრო და ქიმიური სასურველ შედეგს ვერ იძლევა. ამათგან ყველაზე საუკეთესო - თერმო-ქიმიური მეთოდი უცხოური ძვირად ღირებული დეემულგატორების გამოყენებითაც კი ზოგ შემთხვევაში არაეფექტურია.

ადრინდელ კვლევებში [2, 3] ნაჩვენებია, რომ ნავთობის მდგრადი ემულსიების დაშლა ზოგ შემთხვევაში ხერხდებოდა უცხოური დეემულგატორების: დისოლვანი, პროქსამინი და პროვალიტის გამოყენებით. პრობლემის გადასაჭრელად საჭირო გახდა კომპლექსური მიდგომა. მდგრადი ემულსიების დასაშლელად შევარჩიეთ ეკონომიურად ყველაზე მომგებიანი თერმოქიმიური მეთოდი, ეტაპობრივი გზით ეფექტური დეემულგატორების, სხვადასხვა გამხსნელების და ახალი ტექნოლოგიების გამოყენებით.

მდგრადი ემულსიების დასაშლელად მნიშვნელოვანი აღმოჩნდა სხვადასხვა გამხსნელების შერჩევა. აქცენტი გაკეთდა იაფფასიან ეფექტურ გამხსნელებზე: ტექნიკური არომატული ნახშირწყალბადების ნარევი, რომელიც კოქსოქიმიური წარმოების შედეგად არის მიღებული; პიროლიზური ფისები - არომატული ნახშირწყალბადების უდიდესი წყარო; პირობენზოლი - მსუბუქი არომატული ნახშირწყალბადების ნარევი 175°C-მდე.

მდგრადი ემულსიების დასაშლელად არანაკლებ მნიშვნელოვანია გაუწყლოების პროცესის ჩატარების ტექნოლოგია.

ყურადღება გავამახვილეთ აგრეთვე ტურბინის ზეთების დეემულსაციის მეთოდის ტექნოლოგიაზე [4] და ინტერნეტიდან მოპოვებულ ზოგიერთ სპეციალურ დანადგარებზე.

მომავალში დაგეგმილია სხვადასხვა დეემულგატორების ეფექტური იაფი გამხსნელების და ახალი ტექნოლოგიების კომპლექსური გამოყენება. ჩვენს მიერ გამოყენებული მდგრადი ემულსია - ლეალური წყლის ნიმუში დეემულგატორ დისოლვანის სპირტიან, ქსილოლის, პირობენზოლის ხსნარებში შედარებით არაეფექტური გამოდგა, რომლის მოქმედების შედეგად წყლის შემცველობა 1,5%-მდე შემცირდა. ამის შემდეგ გამოვიყენეთ დეემულგატორ დისოლვანის 4411 ტიპის 50%-იანი ხსნარი პიროლიზურ ფისებში. აღებული იქნა ლეალური წყლის ნიმუში, რომელშიც წყლის შემცველობა 60%-ს აღწევს,  $\rho^{20}_4 = 0,949$ . დავადგინეთ ოპტიმალური პირობები: გაუწყლოების ტემპერატურა 90°C, დამატებული დეემულგატორის რაოდენობა 0,3 მლ (2%-იანი პიროლიზური ხსნარის სახით) 200 გ ნიმუშზე, რაც შეადგენს 30 გ-ს ტონაზე, დაყოვნების დრო 4 სთ. ნარჩენი წყლის რაოდენობა ღინისა და სტარკის მეთოდის მიხედვით 0,5% [5].

ლეალური წყლის ნიმუში დეემულგატორ დისოლვანის 4411 ტიპის 50%-იანი ხსნარის გამოყენებით პიროლიზურ ფისებში გაუწყლოების შემდეგ აკმაყოფილებს სტანდარტის მოთხოვნას ფლოტის Φ-5 მარკის მაზუთზე.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Тягунова Г.В., Ярошенко Ю.Г. Экология. Москва «Логос». 2005, с. 503
2. გ.ხიტირი, ი.ედილაშვილი, ლ.თოფურბე. საქართველოს ნავთობების ოპტიმალური დეემულგატორების კვლევა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2005, 5(1), გვ. 76
3. Левченко Д.Н., Бернштейн Н.В., Худякова А.Д. и др. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. Москва, «Химия». 1967, с. 199
4. Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. Москва, изд. «Химия». 1999, 596 с.
5. Школьников В.М. Топливо-смазочные материалы, технические жидкости, ассортимент и применение. Москва, «техинформ». 1999, с. 596.

**INVESTIGATION OF DEEMULGATORS FOR DISTRACTION OF STABLE EMULSIONS OF OIL AND OIL PRODUCTS**

Guram Khitiri

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

Investigation of stable emulsion distraction of nonstandard oil products such as Scourage water, shows that most effective is 50% solution of deemulgator 411 in natural resin. Optimal conditions have been determined for thermal-chemical dehydration.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ СТОЙКИХ ЭМУЛЬСИЙ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Г.Ш.Хитири

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,  
Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили***РЕЗЮМЕ**

В результате исследования нестандартных нефтепродуктов с целью разрушения стойких эмульсий, каким является ляльная вода, самым эффективным оказался 50% раствор в пиролизной смоле деэмульгатора диссольвана 4411. Установлены оптимальные условия в процессе термо-химического обезвоживания.

## ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

## ქლორმომცველი დეზინფექტანტის მოქმედების მექანიზმის სრულყოფა

ვენელიქტე წერეთელი, ზიგფრიდ კურატაშვილი, გიორგი ჩიმაკაძე\*, თეიმურაზ ქათამაძე\*\*

საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტი

\*გრივოლ რობაქიძის უნივერსიტეტი

\*\*გელიავას ბაქტერიოფაგის, მიკრობიოლოგიის და ვირუსოლოგიის ინსტიტუტი

დეზინფექციის სამი ძირითადი მეთოდი არსებობს: ფიზიკური, ბიოლოგიური და ქიმიური [1]. ქიმიური დეზინფექციით განპირობებულია დაავადებების პათოგენური აღმძვრელების განადგურება ისეთი ნაერთების ზემოქმედებით, როგორებიცაა: ქლორშემცველი რეაგენტები, ბრომი, იოდი და მათი წარმოებულები, ფენოლები და კრეზოლები, გუანიდინი, ალდეჰიდები, ოქსიდები, მჟავები, ტუტეები და სხვა.

თავიანთი უნივერსალობის მიხედვით დიდი გავრცელება ჰპოვა ქლორშემცველმა პრეპარატებმა. ამ სახის პროდუქციის ასორტიმენტი ფართოა და ამავედროულად მუდმივად იზრდება ახალი პრეპარატების წარმოების შესაბამისად [2]. ყველა ქლორშემცველი დეზინფექტანტი ხასიათდება მოქმედების მსგავსი პრინციპით, კერძოდ, სუბსტრატზე მოქმედების მექანიზმით, რომელიც თანამედროვე კლასიფიკაციით მიეკუთვნება ჟანგვით ქლორირებას.

ლიტერატურაში “აქტიური ქლორის” გაგება სხვადასხვაგვარად არის განხილული. ერთ შემთხვევაში [3] ქლორშემცველი ნაერთების აქტივობას უკავშირებენ “აქტიური ქლორის” არსებობას, ანუ ისეთი ქლორის არსებობას, რომელიც იწვევს ატომური ჟანგბადის გამოყოფას (მაგ.,  $\text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}$ ); განსხვავებული შეხედულებით “აქტიური ქლორი” ისეთი ქლორია, რომელიც გამოიყოფა თავისუფალი სახით ქლორშემცველი ნაერთის ურთიერთქმედებით მარილმჟავასთან [4]. ნივთიერებაში აქტიური ქლორის მასური წილი (%-ში) რაოდენობრივად ტოლია ქლორის იმ რაოდენობისა, რომელიც გამოიყოფა მისი 100 გრამიდან. “აქტიური ქლორი”, როგორც ასეთი, ბუნებაში არ არსებობს. ეს არის ამა თუ იმ აქტიურად მოქმედი ქიმიური ნივთიერების კონცენტრაციის გამოსახვის ფორმა.

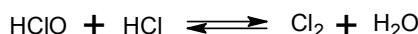
ჩვენს მიზანს შეადგენდა კომპოზიციური დეზინფექტანტის [5] ბიოციდურ აქტივობაზე მის შემადგენლობაში არსებული აქტიური ქლორის და აქტიური ჟანგბადის შემცველი ნაერთების ურთიერთგავლენის შესწავლა და ამით დეზინფექტანტის მოქმედების მექანიზმის სრულყოფა.

სადეზინფექციო ხსნარის დასამზადებლად აქტიურად მოქმედი ნივთიერებების სახით ვიყენებით N-ქლორ-4-ტოლუოლსულფამიდის ნატრიუმის მარილს (ქლორამინი) და ნატრიუმის პეროქსიკარბონატს; ქლორშემცველი რეაგენტის აქტივატორად ამონიუმის ქლორიდს, pH-ს ვარეგულირებდით მჟაუნმჟავით, ძმარმჟავით ან მარილმჟავით. საკვლევი კომპოზიციის ბაქტერიციდული აქტივობის შესამოწმებლად ვიყენებდით ნაწლავის ჩხირს (*E.Coli*) და ოქროსფერ სტაფილოკოკს (*St. aureus*).

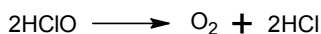
ქლორის შემცველი ნაერთების ბაქტერიციდული მოქმედების განმსაზღვრელია ქვექლოროვანი მჟავა, მაგრამ ეს მჟავა უძღვრადია; ხსნარში მისი მაქსიმალური კონცენტრაციაა 30%. ქვექლოროვანი მჟავას დაშლის მიმართულება და სიჩქარე დამოკიდებულია პირობებზე. მჟავა არეში, ოთახის ტემპერატურაზე, მიმდინარეობს რეაქცია:



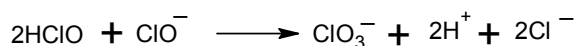
ხსნარში მარილმჟავას არსებობისას სწრაფად მყარდება წონასწორობა:



რომელიც ძლიერ გადახრილია მარჯვნივ. სუსტ მჟავა და ნეიტრალურ ხსნარებში მიმდინარეობს დაშლა:

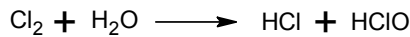


სუსტ ტუტე არეში, განსაკუთრებით ტემპერატურის გაზრდისას, მიმდინარეობს დისპროპორციონირების რეაქცია ქლორატ-იონის წარმოქმნით:



ამ მიზეზების გამო ქლორის რეალური წყალხსნარები შეიცავს ქვექლოროვან მჟავას უმნიშვნელო რაოდენობით, რომლის ბიოციდური აქტივობა 300-ჯერ მეტია ვიდრე ჰიპოქლორიტ-იონების [6].

განხილული პროცესის პირველი სტადია, რა თქმა უნდა, წარმოადგენს სარეაქციო არეში ქვექლოროვანი მჟავას წარმოქმნას, რომელიც, ელემენტარული სქემის მიხედვით, არის ქლორის წყალთან ურთიერთქმედების შედეგი:

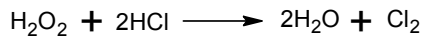


გამოყოფილი HCl კმნის მჟავა არეს და ახორციელებს ქვექლოროვანი მჟავას გარდაქმნას მჟავა არეს შესაბამისად.

ლიტერატურული მონაცემები ამ შემთხვევაშიც განსხვავებულია, ერთ შემთხვევაში [7] გამოთქვავენ მოსაზრებას, რომ ქვექლოროვანი მჟავას აქტივობა მაქსიმალურია ნეიტრალურ არეში. არსებობს სხვა მოსაზრებაც, რომლის მიხედვით ქლორშემცველი ნაერთების ბაქტერიციდული მოქმედება გაცილებით მაღალია მჟავა არეში [8]. მაგალითად, ეფექტურობის გაზრდისათვის წყლის ქლორირებას ახდენენ ხსნარის განეიტრალებამდე [8].

ღებინფექტანტისათვის შერჩეული კომპოზიციის ბიოციდური აქტივობა შევისწავლეთ pH-ის ფართო ზღვრებში. ექსპერიმენტის შედეგად მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა (ცხრილი 1), რომ საღებინფექციო საშუალების მაქსიმალური ბიოციდური აქტივობა მიიღწევა მჟავა არეში, რაც ადასტურებს ზემოთგამოთქმული ავტორების შეხედულებას [8].

ყოველივე ამის ახსნა შესაძლებელია იმით, რომ მჟავა არეში პეროქსიდების მჟანგავი თვისებები განსაკუთრებით მაღალია დ მათ შეუძლიათ დაჟანგონ ქლორწყალბადიც [9]. ამდენად, ჩვენს მიერ შესწავლილ საღებინფექციო კომპოზიციაში წარმოქმნილი ქლორწყალბადი იჟანგება პეროქსიდით, რაც იწვევს დამატებით მოლეკულური ქლორის წარმოქმნას რითაც ძლიერდება საღებინფექციო კომპოზიციის ბაქტერიციდული მოქმედება:



მოლიანობაში ღებინფექტანტის კომპოზიციის სწორი შერჩევით, ანუ ქლორიდ-იონის “აქტიურ ქლორად” გადაყვანით, მიღწეული იქნა მაქსიმალური სინერგიზმი, რაც იწვევს ღებინფექციისთვის მოხმარებული ქლორშემცველი ნივთიერების რაოდენობის შემცირებას.

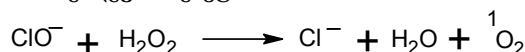
ცხრილი 1. ღებინფექტანტის სხვადასხვა კომპოზიციების ბიოციდური მოქმედება

№	აქტიურად მოქმედი ნივთიერებები		კომპოზიციის ხანგრძლივობა, წთ	pH		კონტროლი		ღებინფექციის შედეგებზე დაკვირვება, დღე								შენიშვნა		
				საწი	საბოლო	E.Coli	St.aureus	1	2	3	4	5	6	7	8			
	ქლორაშინი	პეროქსიდი		სი	ლო			+	-	±	±	±	±	±	±		±	
1	0,75	0,1	30 60 120 180	4	2-3	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	0,75	0,3	30 60 120 180	8	7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	ნეიტრალურ არეში არ არის აქტიური
3	0,50	0,1	30 60 120 180	6	3	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	0,50	0,5	30 60 120 180	9-10	9-10	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
5	0,75	-	30 60 120 180	6	3	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	პეროქსიდის დამატების გარეშე

+ ზრდა არის; - ზრდა არ არის; ± ნაწილობრივი ზრდა.

დეზინფექტანტის ქლორშემცველი კომპონენტის აქტივატორის, ამონიუმის ქლორიდის, ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი ქლორწყალბადი აქტიურებს N-ქლორ-4-ტოლუოლსულფამიდის ნატრიუმის მარილს და აქტიური ქლორის გამოყოფა ჩქარდება, ამავდროულად pH-ის მნიშვნელობაც მცირდება. წარმოქმნილი HCl, აგრეთვე, აქტიურებს ნატრიუმის პეროქსიკარბონატის დაშლის რეაქციას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ნატრიუმის ტუტე. ამდენად, ამ ორი პროცესის ერთდროული მიმდინარეობის გამო, წარმოქმნილი მჟავას და ტუტის რაოდენობის შესაბამისად pH გარკვეულ ზღვრებში ბალანსირდება. მჟავა არეს შესაქმნელად კომპოზიციას ემატება მჟაუნმჟავა, ძმარმჟავა ან მარილმჟავა.

როგორც ცხრილი 1-დან ჩანს პრეპარატი ტუტე არეშიც აქტიურია, რაც გამოწვეულია იმით, რომ ასეთ პირობებში მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:



ამ დროს უანგბადი გამოიყოფა არ ტრიპლეტურ, არამედ ადგნებულ სინგლეტურ მდგომარეობაში, რაც განპირობებს მის მაღალ აქტიურობას.

ჩვენი ექსპერიმენტის პირობებში ნეიტრალური არეში კომპოზიციური დეზინფექტანტი არ არის აქტიური.

**სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული ფონდის ხელშეწყობით (გრანტი № GNSF/ST09\_709\_8-130). პუბლიკაციაში გამოთქმული ნებისმიერი მოსაზრება ეკუთვნის ავტორებს და არ ასახავს სამეცნიერო ფონდის შეხედულებას.**

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Вашков В.И. Антимикробные средства и методы дезинфекции. М., 1977, 295 с.
2. გ.ჩიმაკაძე, ზ.კურატაშვილი, ი.აბდუშელიშვილი, ვ.წერეთელი. ქიმიური დეზინფექტანტების მოქმედების მექანიზმები. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია ტ.36, №2, 2010, 231-239.
3. Швецов А.Б., Козырева А.В., Седунов С.Г., Тараскин К.А. Хлорные дезинфектанты и их применение в современной водоподготовке. Молекулярные технологии, 3, 2009, 98-121
4. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие средства. М., 1976, 180 с.
5. Церетели Б.С., Чимакадзе Г.А., Кураташвили З.А., Катамадзе Т.М. Изучение биоцидной активности некоторых композиционных препаратов. Известия национальной академии наук Грузии, серия химическая, т. 35, № 1, 2009, 99-101.
6. ვ.წერეთელი, ზ.კურატაშვილი, გ.ჩიმაკაძე. pH-ის გავლენა დეზინფექტანტის კომპონენტების ქიმიური გარდაქმნის მექანიზმებზე. საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის სამეცნიერო შრომათა კრებული, 4, №1 (54), 2011, 133-135.
7. Бахир В.М., Леонов Б.И., Паничева С.А. и др. Химический состав и функциональные свойства хлор-содержащих дезинфицирующих растворов. Вестник новых медицинских технологий, № 4, 2003, с. 55-63.
8. Особенности активно действующих субстанций хлорсодержащих дезинфектантов. [http://www.dnpkalfa.com/index.files/fourex\\_chlor\\_analog2.htm](http://www.dnpkalfa.com/index.files/fourex_chlor_analog2.htm)
9. Водорода пероксид. 2001-2011 Онлайн-энциклопедия «Кругосвет». [www.krugosvet.ru/](http://www.krugosvet.ru/)

#### IMPROVEMENT OF MECHANISM OF CHLORINE-CONTAINING DISINFECTANT ACTION

Venedikt Tsereteli, Zigfrid Kuratashvili, Giorgi Chimakadze\*, Teimuraz Katamadze\*\*

Georgian Agricultural University, \*Gr.Robakidze University

\*\*G.Eliava Institute of Bacteriology, Microbiology and Virology

#### SUMMARY

Influence of interaction of active chlorine and active oxygen compositional disinfectant on biocidal activity of a preparation is studied. The action mechanism of disinfectant is improved. As actively operating substances are used N-hlor-4-toluolsulfamid sodium and peroxycarbonat of sodium. Check of bactericidal activity disinfectant was examined on an E.Coli and St. aureus.

#### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ДЕЗИНФЕКТАНТА

В.С.Церетели, З.А.Кураташвили, Г.Г.Чимакадзе\*, Т.М.Катамадзе\*\*

Грузинский аграрный университет, \*Университет им. Гр.Робакидзе

\*\*Институт бактериологии, микробиологии и вирусологии им. Г.Элиава

#### РЕЗЮМЕ

Изучено взаимовлияние веществ композиционного дезинфектанта, содержащих активный хлор и активный кислород на биоцидную активность препарата. Усовершенствован механизм действия дезинфектанта. В качестве активно действующих веществ использованы N-хлор-4-толуолсульфамид натрия и пероксикарбонат натрия. Проверка бактерицидной активности дезинфектанта проводилась на кишечную палочку (E.Coli) и золотистый стафилококк (St. aureus).

## ბიოლოგიურად აქტიური ნამრთები

მეზოტიკური მცენარეული ნედლეულიდან – ესპანური კურდღლისცოცხადან  
ბიოაქტიური ნამრთების მიღების ზოგიერთი ასპექტი

თენგიზ წიგნივაძე, რევაზ სხილაძე, ნოდარ ჩიგოგიძე, რევაზ კლდიაშვილი, გივი სულაქველიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის  
ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრი

ნაშრომში წარმოდგენილია საქართველოში გავრცელებული მეზოტიკური მცენარის – ესპანური კურდღლისცოცხას (*Spartium junceum* L.) აგებულება, მის სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდების, აგრეთვე, სხვა ნივთიერებების (მათ შორის მიკროელემენტები) თვისობრივი შედგენილობა და რაოდენობრივი შემცველობა, გამოვლენილ ნივთიერებათა მცენარეში დაგროვების დინამიკა, კურდღლისცოცხას თესლიდან ალკალოიდებისა და სამკურნალო პრეპარატების მიღების მეთოდოლოგია და ტექნოლოგია, შესრულებული სამუშაოდან გამომდინარე შესაბამისი დასკვნები და სამედიცინო პრაქტიკაში მათი გამოყენების პერსპექტივები/

მრავალრიცხოვან სამკურნალო მცენარეთა შორის გამორჩეული ადგილი უკავია პარკოსანთა ოჯახის მცენარეებს. საქართველოში პარკოსანთა ოჯახის 400-ზე მეტი სახეობა გვხვდება. მათ შორის, ერთ-ერთია მეზოტიკური ესპანური კურდღლისცოცხა, რომლის ალკალოიდური შედგენილობის შესახებ პირველი ცნობები გადმოცემულია სანისა და ხესის შრომებში, სადაც აღნიშნულია, რომ მასში არსებობს ალკალოიდი-სპარტეინი და ციტიზინი. ქართველი მეცნიერის ო. სარჯველაძის მიერ განსაზღვრულია საქართველოში გავრცელებული ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდთა რაოდენობა: ფესურასა და ღეროში 0,40%, ახალგაზრდა ტოტში 0,02%, ყვავილში 0,077%, თესლში 1,22%. აღსანიშნავია ისიც, რომ ბრაზილიაში გავრცელებული ესპანური კურდღლისცოცხა საერთოდ არ შეიცავს ალკალოიდებს, რაც ერთხელ კიდევ ადასტურებს ნიადაგ-კლიმატური პირობების გავლენას მცენარის ბიოქიმიურ შედგენილობასა და თვისებებზე.

მიუხედავად გარკვეული სამუშაოებისა, ბოლო პერიოდამდე შეუსწავლელი რჩებოდა საქართველოში გავრცელებული ესპანური კურდღლისცოცხას სრული ქიმიური შედგენილობა და მისი აგებულება. რ. სხილაძის მიერ ჩატარებულმა სამეცნიერო კვლევებმა მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანა ზემოაღნიშნული ხარვეზების გამოსწორებაში. მაგრამ უნდა ითქვას ისიც, რომ შესრულებულ სამუშაოთა ზოგიერთი შედეგი, დასკვნა, პარამეტრი, ბიოქიმიური კვლევის მაჩვენებელი ჯერ კიდევ საჭიროებდა გარკვეულ დაზუსტებას, სრულყოფასა და ბოლომდე გააზრებას. განსაკუთრებით ეს შეეხება ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდთა თვისობრივ შემცველობასა და რაოდენობრივ გაანგარიშებებს, ქრომატოგრაფიული კვლევისას Rf \_ ნივთიერებათა გადაადგილების მაჩვენებლებს და სხვ.

ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით მიზნად დავისახეთ დავედგინა კურდღლისცოცხაში როგორც ალკალოიდების, ასევე სხვა ნივთიერებების (საპონინები, გლიკოზიდები, ფლავონოიდები, ანტოციანინები, მთრიმლაკი ნივთიერებები) და მიკროელემენტების ზუსტი შემცველობა, შეგვესწავლა მათი დაგროვების დინამიკა მცენარეში, აგრეთვე გამოგვეკვლია ამ მცენარის ზოგიერთი ნაწილის მორფოლოგიური თავისებურებანი, შეგვეჩინა შესაფერისი მეთოდი და შეგვეშუქებინა ესპანური კურდღლისცოცხადან ალკალოიდების მიღების პროცესის ტექნოლოგია ლაბორატორიულ და ნახევრადქარხნულ პირობებში.

**ექსპერიმენტული ნაწილი.**

კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა ესპანური კურდღლისცოცხას ყვავილები, ფოთლები, მომწიფებული და მოუმწიფებელი თესლები, პარკები თესლის გარეშე, ღეროების ქერქი, ახალგაზრდა ტოტები და მცენარის ფესურები.

კურდღლისცოცხას შეგროვება მოხდა თბილისის შემოგარენში ერთსა და იმავე ადგილას, ერთსა და იმავე დროს (12<sup>00</sup>-დან 14<sup>00</sup> - საათამდე). დაღვნილ იქნა ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილის თანაფარდობა ვეგეტაციის სხვადასხვა პერიოდში. ჩატარებული კვლევის შედეგად გაირკვა, რომ ყვავილობამდე მცენარის საერთო მასიდან, უმეტესი წილი მოდის ღეროების მასაზე, ხოლო ყვავილობისა და ყვავილობის შემდგომ პერიოდში – ახალგაზრდა ტოტებზე.



**ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდთა რაოდენობრივი შემცველობა.**

აღნიშნული მცენარის სხვადასხვა ნაწილის კვლევის დროს, მასში გამოვლინდა ალკალოიდთა არსებობა და ჩატარდა მათი რაოდენობრივი განსაზღვრა შემდეგნაირად: წინასწარ დაქუცმაცებული ჰაერ-მშრალი მასალა შევასველეთ 25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდით, დავაყოვნეთ 3-4 საათი და მოვახდინეთ ექსტრაგირება სოქსლეტის აპარატში ქლოროფორმით, ალკალოიდზე უარყოფით რეაქციამდე. ქლოროფორმიანი გამონაწვლილი ჯერ დავამუშავეთ 10%-იანი გოგირდმჟავის ხსნარით, ხოლო შემდეგ კი 2%-იანით, ალკალოიდთა მთლიან ამოღებამდე.

ალკალოიდების მჟავახსნარს დავამატეთ 25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდი, გავაჯერეთ ნატრიუმის ქლორიდით და ალკალოიდები გამოვწვლილეთ ქლოროფორმით. ქლოროფორმიანი ხსნარი გავაუწყლოეთ ნატრიუმის სულფატით, გამხსნელი გაფილტრეთ და ავაროთქლეთ, ნაშთი გავაშრეთ მუდმივ მასამდე და მისი მასის მიხედვით ვიმსჯელებთ ალკალოიდთა რაოდენობრივ შემცველობაზე ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში.

რადგან კურდღლისცოცხას თესლი შეიცავს ცხიმებს, ქლოროფორმიანი გამონაწვლილის გოგირდმჟავით დამუშავების დროს წარმოიქმნება მდგრადი ემულსია, რაც აძნელებს ალკალოიდების განსაზღვრას. აქედან გამომდინარე, მიზანშეწონილია მცენარეული ნედლეული წინასწარ გავაუცხიბოთ პეტროლეინის ეთერით. ეთერიდან ალკალოიდები გამოვწვლილეთ გოგირდმჟავის ხსნარით და დავამატეთ ძირითად გამონაწვლილს.

ალკალოიდთა რაოდენობრივი განსაზღვრით (ცხრილი 1) დადგენილია, რომ ესპანური კურდღლისცოცხას ახალგაზრდა ტოტები, ფოთლები და ყვავილები, მცენარის სხვა ნაწილებთან შედარებით, ალკალოიდების შემცველობით გაცილებით მდიდარია.

**ცხრილი 1.** ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდების რაოდენობრივი განსაზღვრის შედეგები

№ №	მცენარის ნაწილების დასახელება	მცენარეული ნედლეულის შეგროვების ადგილი	მცენარეული ნედლეულის შეგროვების დრო	ანალიზისათვის აღებული მცენარეული ნედლეულის რაოდენობა, გ	ანალიზისათვის აღებული მცენარეული ნედლეულში ტენის რაოდენობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, გ	ალკალოიდების შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, % გადაანგარიშებული აბსოლუტურად მშრალ მასალაზე
1.	ფოთლები	თბილისი	25.IV.09	25	8,55	0,3180	1,2740	1,3945
2.	ახალგაზრდა ტოტები	„	25.IV.09	25	8,25	0,1894	1,9565	2,1300
3.	ყვავილები	„	25.V.09	25	11,60	0,2080	0,9500	1,0735
4.	ღეროს ქერქი	„	25.IV.09	25	7,34	0,1962	0,7866	0,8164
5.	მოუმწიფებელი თესლი	„	25.VII.09	25	6,72	18,90	0,7550	0,8090
6.	მომწიფებული თესლი	„	25.VIII.09	25	7,35	33,60	1,3445	1,4520
7.	მოუმწიფებელი პარკები თესლის გარეშე	„	25.VII.09	25	8,10	0,0955	0,3810	0,4145
8.	პარკები თესლის გარეშე	„	25.VIII.09	25	9,45	0,1130	0,4500	0,4970
9.	ფესურა	„	25.IV.09	25	7,98	0,1550	0,6184	0,6715

**ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდების დაგროვების დინამიკა.**

სამრეწველო მიზნით მცენარეული ნედლეულის შეგროვებისათვის, ეკონომიკური თვალსაზრისით, დიდი მნიშვნელობა აქვს წლის რომელ პერიოდშია შეგროვილი ნედლეული ალკალოიდების მაქსიმალური შემცველობისათვის. ჩვენ შევისწავლეთ ალკალოიდების დაგროვების დინამიკა ესპანური

კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში, რომლებიც შეგროვილია თბილისის შემოგარენში მცენარის ვეგეტაციის სხვადასხვა პერიოდში. კვლევის მონაცემები მოტანილია ცხრილში 2.

როგორც ცხრ. 2-დან ჩანს, ესპანური კურდღლისცოცხას ყველა ნაწილში ალკალოიდების შემცველობა მაქსიმუმს აღწევს აპრილის თვეში. შემდგომ, აგვისტომდე, ალკალოიდების შემცველობა მკვეთრად მცირდება, ხოლო სექტემბრიდან ალკალოიდების შემცველობის შემცირება შედარებით მდორედ მიმდინარეობს და მინიმუმს აღწევს იანვრში. როგორც კვლევის შედეგად გამოვლინდა, კურდღლისცოცხაში ალკალოიდების მაქსიმალურ რაოდენობას შეიცავს მისი ახალგაზრდა ტოტები, თესლები და ფოთლები. ჩვენი დასკვნით, ყველაზე რენტაბელურია ალკალოიდების მიღება ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან, რომელიც განსაკუთრებით მდიდარია ალკალოიდებით (ცხრილი 1.) და არავითარ შემთხვევაში ფოთლებიდან და ახალგაზრდა ტოტებიდან, რამეთუ ამ ნაწილების შეგროვებამ აღნიშნულ პერიოდში ალკალოიდების მისაღებად, შეიძლება გამოიწვიოს თავად მცენარის ფიზიკური განადგურება.

**ესპანურ კურდღლისცოცხაში ალკალოიდების შემცველობის შესწავლა ქალაღზე ქრომატოგრაფიის მეთოდით.** ჩვენს მიერ ამ მეთოდით შესწავლილია კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილიდან მიღებული ალკალოიდების თვისობრივი შედგენილობა. ქრომატოგრაფიისათვის მოძრავი ფაზის სახით გამოყენებულია გამხსნელის სისტემა: ბუტანოლი – ყინულოვანი ძმარმჟავა-წყალი (თანაფარდობა 4:1:5). ქრომატოგრაფიის გამჟღავნებისათვის გამოვიყენეთ დრაგენდორფის სახეშეცვლილი რეაქტივი. პარალელურად ქალაღზე ქრომატოგრაფირება ჩატარდა ალკალოიდ ციტიზინის ნიმუშის სტანდარტით, რომელიც გამოყენებულ სისტემაში იძლევა ლაქას, მნიშვნელობით  $R_f=0,27$ .

ესპანური კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილის ქალაღზე ქრომატოგრაფირებამ მოგვცა შემდეგი სურათი:

- ა) ფოთლებში 8 ალკალოიდი, მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,04; 0,08; 0,12; 0,18; 0,27; 0,37; 0,48; 0,63$ .
- ბ) ახალგაზრდა ტოტებში 3 ალკალოიდი, მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,08; 0,27; 0,37$ .
- გ) ღეროს ქერქში 1 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27$ .
- დ) თესლში 6 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27; 0,37; 0,48; 0,54; 0,59; 0,65$ .
- ე) უთესლო მომწიფებულ პარკში 2 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27; 0,65$ .
- ვ) მოუმწიფებელ თესლში 4 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27; 0,37; 0,48; 0,54$ .
- ზ) უთესლო მოუმწიფებელ პარკში 2 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27; 0,65$ .
- თ) ფესურაში 4 ალკალოიდი:  $R_f = 0,27; 0,37; 0,48; 0,65$ .

როგორც მონაცემებიდან ჩანს, მცენარის ყველა ნაწილი შეიცავს ალკალოიდ ციტიზინს ( $R_f = 0,27$ ). კურდღლისცოცხას ფოთლები და ყვავილები, ციტიზინის გარდა, შეიცავს ალკალოიდებს მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,04; 0,08; 0,12; 0,18; 0,37; 0,48$  მაშინ, როდესაც ამ მცენარის სხვა ნაწილებში ალკალოიდები მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,04; 0,12; 0,18$  არ არის ნაპოვნი.

ქალაღზე ქრომატოგრაფიით დადგენილია, რომ კურდღლისცოცხას მომწიფებული თესლი შეიცავს 6 ალკალოიდს, ხოლო მოუმწიფებელი თესლი – 4. ალკალოიდები მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,59$  და  $0,65$  არ არის აღმოჩენილი მოუმწიფებელ თესლში. მოუმწიფებელი და მომწიფებელი პარკების ქრომატოგრაფიის შედარებით დადგენილია, რომ პირველი შეიცავს მცირე რაოდენობით ალკალოიდს მნიშვნელობით,  $R_f = 0,65$  მაშინ, როდესაც მეორეში მისი რაოდენობა მეტია.

ჩვენი და ლიტერატურაში არსებული მონაცემების შედარებისას ალკალოიდური შედგენილობის *Thermopsis lanceolata* მიმართ, ქალაღზე ქრომატოგრაფიის განაწილებით დადასტურებულია, რომ: 1) ესპანური კურდღლისცოცხას ყვავილები შეიცავს ანაგირინს, მეთილციტიზინს, ციტიზინს, თერმოპსინს და პაქიპარკინს; 2) კურდღლისცოცხას ახალგაზრდა ტოტში არის – ანაგირინი, ციტიზინი და ჯერჯერობით უსახელო ალკალოიდი მნიშვნელობით  $R_f = 0,37$ ; 3) თესლი შეიცავს ციტიზინს, თერმოპსინს, ჰემოთერმოპსინს, პაქიპარკინს და ნივთიერებებს მნიშვნელობებით:  $R_f = 0,37$  და  $0,59$ ; 4) მოუმწიფებელ თესლში არის – ციტიზინი, თერმოპსინი, ჰემოთერმოპსინი და უსახელო ალკალოიდი  $R_f = 0,37$ ; 5) პარკები თესლის გარეშე, როგორც მომწიფებული, ასევე მოუმწიფებელი, შეიცავს ციტიზინს და პაქიპარკინს; 6) ფესურაში არის – ციტიზინი, თერმოპსინი და ალკალოიდი, ჯერჯერობით უსახელო, მნიშვნელობით  $R_f = 0,37$ .

ცხრილი 2. ესპანური კურდლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში ალკალოიდების დაგროვების დინამიკა

№ №	ნედლეულის მცენარეული შერეობის დრო	ნედლეულის რაოდენობა ანალიზისათვის, გ	ესპანური კურდლისცოცხას ნაწილების დასახელება															
			ფოთლები				ანალოგაზრდა ტოტები				ღეროს ქერქი				ფესურა			
			შეფერილი ნედლეულში ტენის რაოდენობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, გ	ალკალოიდების შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, %	აღებულ მასალაში ტენის შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, გ	ალკალოიდების შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, %	აღებულ მასალაში ტენის შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, გ	ალკალოიდების შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, %	აღებულ მასალაში ტენის შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, გ	ალკალოიდების შემცველობა, %	ალკალოიდების შემცველობა, %
1.	იანვარი	25	-	-	-	-	8,85	0,0287	0,1118	0,1252	8,40	0,0254	0,1016	0,1109	9,09	0,0285	0,1140	0,1376
2.	თებერვალი	25	-	-	-	-	7,89	0,0453	0,1812	0,1967	8,05	0,0361	0,1414	0,1570	8,87	0,0411	0,1644	0,1804
3.	მარტი	25	8,04	0,2399	0,9596	1,0434	8,12	0,2454	0,9816	1,0683	8,20	0,1191	0,1764	0,5189	9,15	0,1256	0,4912	0,5347
4.	აპრილი	25	8,58	0,3186	1,2714	1,3940	8,18	0,4891	1,9564	2,1306	7,31	0,1966	0,7864	0,8160	7,94	0,1545	0,6180	0,6713
5.	მაისი	25	7,66	0,1833	0,7332	0,7940	7,01	0,2101	0,8404	0,9037	6,66	0,1602	0,6408	0,6865	8,11	0,1415	0,5660	0,6159
6.	ივნისი	25	6,02	0,1500	0,6000	0,6384	6,08	0,0959	0,3136	0,4084	6,05	0,1485	0,5940	0,6322	6,99	0,1357	0,5228	0,5614
7.	ივლისი	25	6,33	0,0986	0,3944	0,4215	6,91	0,0740	0,2960	0,3179	7,01	0,1058	0,4212	0,4529	7,85	0,0911	0,3644	0,3954
8.	აგვისტო	25	-	-	-	-	6,11	0,0718	0,2872	0,3058	6,21	0,0794	0,3174	0,3384	8,04	0,0707	0,2828	0,3074
9.	სექტემბერი	25	-	-	-	-	7,14	0,0625	0,2500	0,2691	7,25	0,0574	0,2296	0,2175	9,06	0,0491	0,1964	0,2136
10.	ოქტომბერი	25	-	-	-	-	7,55	0,0589	0,2356	0,2548	7,79	0,0510	0,2040	0,2221	8,76	0,0455	0,1820	0,1994
11.	ნოემბერი	25	-	-	-	-	8,02	0,0533	0,2062	0,2209	8,16	0,0451	0,1804	0,1964	8,99	0,0399	0,1796	0,1973
12.	დეკემბერი	25	-	-	-	-	8,14	0,0315	0,1260	0,1371	8,22	0,0296	0,1184	0,1290	9,18	0,0316	0,1264	0,1391

**ესპანური კუდლისცოცხას თესლიდან მიღებული ალკალოიდები.**

ამ მცენარიდან ალკალოიდების გამოყოფისათვის გამოვიყენეთ ქვემოაღწერილი მეთოდი: 20კგ ჰაერ-მშრალი თესლი წინასწარ გავაუცხიმოვნეთ ეთერით. გამონაწვლილი დავამუშავეთ 2%-იანი გოგირდმჟავას ხსნარით ალკალოიდების სრულ გამოწვლილვამდე. მჟავახსნარი (ხსნარი „ა“) შევინახეთ. გაუცხიმოვნებული თესლი შევატუტიანეთ 25%-იანი ხსნარით (ამონიუმის ჰიდროქსიდი), დავაყოვნეთ 4 საათი და ქლოროფორმიანი გამოწვლილვით მივიღეთ მაცერაციანი. ქლოროფორმიანი გამოწვლილვა გავაერთიანეთ და ვაკუუმში შევასქელეთ მოცულობის ნახევრამდე. ალკალოიდები, ქლოროფორმიანი ხსნარიდან გამოწვლილვით ვერ 10%-იანი გოგირდმჟავის ხსნარით, შემდეგ „ა“ ხსნარით და ბოლოს 2%-იანი გოგირდმჟავით.

გაერთიანებული მჟავაგამოწვლილი შევატუტიანეთ 25%-იანი ამონიუმის ტუტით (ტემპერატურა 20°C) და გამოწვლილვით ვერ ეთილის ეთერით – ფრაქცია A, ხოლო შემდგომ ქლოროფორმით – ფრაქცია B.

ეთერით და ქლოროფორმით გამონაწვლილი გავაუწყლოეთ ნატრიუმის სულფატით და ხსნარი გავფილტრეთ. A ფრაქციიდან მივიღეთ 13გ (0,065%) ზეთისებრი მუქი მასა, ხოლო B ფრაქციიდან – 22,5გ (1,125%) ყვითელი კრისტალური მასა, რომელიც დაფარულია მუქი ფერის ფისოვანი შრით.

ქალაღზე ქრომატოგრაფირებამ გვიჩვენა, რომ A – ფრაქცია შეიცავს 6 ალკალოიდს მნიშვნელობით:  $R_f = 0,27; 0,37; 0,48; 0,54; 0,59; 0,65$ , ხოლო B ფრაქციაში აღმოჩნდა ალკალოიდები მნიშვნელობით:  $R_f - 0,59$  და  $0,65$ .

აქედან გამომდინარე, ცალ-ცალკე დავამუშავეთ ეს ფრაქციები. მეთანოლში B ფრაქციის გახსნისას გამოიყო კრისტალური ნაერთი, რომელიც გამოვაცალკევეთ და პირობითად ვუწოდეთ „C“ ნივთიერება. დედახსნარი დავლექეთ ალკალოიდთა მარილებით. ეთანოლიდან მისი ფრაქციული გადაკრისტალებით მივიღეთ ალკალოიდი „B“ ნიტრატის სახით.

დარჩენილ ალკალოიდთა ჯგუფიდან, ფუძოვან მდგომარეობაში გადაყვანის შემდეგ, გამოიყო ალკალოიდი „A“ და ალკალოიდური ფრაქცია ზეთისებრი მასის სახით.

ორჯერადი გადაკრისტალების შემდეგ განისაზღვრა გამოყოფილი ნივთიერებების დნობის ტემპერატურები,  $R_f$ -ის მნიშვნელობები, მოლეკულური მასები, ჩატარდა ნაერთთა ელემენტური ანალიზები და სხვ.

ნივთიერება „A“: მნიშვნელობა  $R_f = 0,27$ ; დნობის ტემპერატურა 153°C; მოლეკულური მასა 190,4.

ნაპოვნია, %: C 69, 35; H 7, 41; N 14, 63.

გამოთვლილი  $C_{11}H_{14}ON_2$ , %-Si: C 69, 44; H 7, 42; N 14, 73.

ლიტერატურაში აღწერილი ალკალოიდ ციტიზინის დნობის ტემპერატურა 151 ან 157°C; მოლეკულური მასა 190, 24.

როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს, ჩვენს მიერ მიღებული „A“ ნივთიერება, ლიტერატურაში აღწერილი ალკალოიდის ციტიზინის სრული იდენტურია. ზემოთქმულის დასტურია „A“ ნივთიერების წარმოებულის მიღება, სახელდობრ, პიკრატი და პერქლორატი. „A“ ნივთიერების პიკრატის დნობის ტემპერატურა 277°C, ხოლო პერქლორატისა 296°C მაშინ, როდესაც ლიტერატურაში აღწერილი ციტიზინის პიკრატისა და პერქლორატის შესაბამისი დნობის ტემპერატურები 277°-290°C და 275°-298°C ტოლია. ამ კონკრეტულმა მონაცემებმა საბოლოოდ დავგარწმუნა, რომ ჩვენს მიერ გამოყოფილი A ნივთიერება ნამდვილად არის ალკალოიდი – ციტიზინი.

ნივთიერება „C“: მნიშვნელობა  $R_f = 0,17$ ; დნობის ტემპერატურა 153°C; მოლეკულური მასა 175,4.

ნაპოვნია, %: C 75, 45; H 7,65; N 8,00.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და ანალიზის მონაცემების საფუძველზე მიგვაჩნია, რომ ჩვენს მიერ მიღებული კრისტალური ნივთიერება C არის ახალი, ლიტერატურაში დღემდე უცნობი ალკალოიდი. ჩვენ მას ვუწოდეთ **სპარტირინი**. იგი მოყავისფერო თეთრი ნივთიერებაა, იხსნება წყალსა და სპირტში; არ იხსნება ეთერში, ბენზინსა და პეტროლეინის ეთერში, ნაწილობრივ იხსნება ქლოროფორმში, დიქლორეთანსა და აცეტონში.

ნივთიერება „B“ (ნიტრატის სახით): მნიშვნელობა  $R_f = 0,18$ ; დნობის ტემპერატურა 221°C, მოლეკულური მასა 317,9.

ნაპოვნია, %: C 57, 60; H 7,68; N 13, 33.

გამოთვლილი,  $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HNO_3$ , %-Si: C 57, 85; H 8, 09; N 13, 49.

წარმოდგენილი ექსპერიმენტული მასალების მიხედვით შეიძლება ითქვას, რომ ჩვენს მიერ მიღებულია ახალი ალკალოიდი B (ნიტრატის სახით).

ესპანური კურდლისცოცხას თესლიდან ჩვენს მიერ გამოყოფილი ალკალოიდების ზოგიერთი ძირითადი მაჩვენებელი მოცემულია ცხრილში 3.

**ცხრილი 3.** ესპანური კურდლისცოცხას თესლიდან გამოყოფილი ალკალოიდების მაჩვენებლები

აღებული მასალის რაოდენობა, გ	აღებული ალკალოიდების ნარევის მასა, გ	გამოყოფილი ალკალოიდების დასახელება								
		ციტიზინი (A)			ახალი ალკალოიდი ნიტრატის სახით (B)			ახალი ალკალოიდი ფუძის სახით (C)		
		გ	გადაანგარიშებულია, %		გ	გადაანგარიშებულია, %		გ	გადაანგარიშებულია, %	
			ჯამური ალკალოიდები	თესლში		ჯამური ალკალოიდები	თესლში		ჯამური ალკალოიდები	თესლში
2000	225	159,8	71,02	0,799	0,09	0,04	0,0004	1,05	0,46	0,0052

**ცხიმის მასის დამუშავება.** როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ჩვენს მიერ მიღებულია ალკალოიდური ფრაქციები ცხიმოვანი მასების სახით (მარილების სახით). მათგან ფუძის სახით სუფთა ალკალოიდების გამოსაყოფად, ისინი გავსენით წყალში, დავამატეთ 25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდი, გავაჯერეთ ნატრიუმის ქლორიდით და გამოვწვლილეთ ქლოროფორმით. ქლოროფორმის გამოწვლილის გაუწყლოებისა და გამხსნელის გადაღვის შემდეგ დარჩა ზეთისებრი სითხე, რომელიც იძლევა რეაქციას ალკალოიდზე.

რადგან ზემოაღნიშნული ზეთისებრი მასიდან ძალიან გართულდა ალკალოიდთა მარილების მიღება კრისტალური სახით და მათი გარდაქმნა ზოგიერთი წარმოებულის სახით (ანალოგიური სურათი მიიღებოდა ეთეროვანი ფრაქციის დამუშავებისას), გადავწყვიტეთ შეგვეერთებინა იგი ეთეროვან ფრაქცია A-თან და მოვეხდინა ალკალოიდთა მასის დაყოფა ალკალოიდთა ფუძოვნობის მიხედვით. ამ მიმართულებით, ჩატარებული სამუშაოების მიუხედავად, ჩვენ ვერ შევძელით რომელიმე ფრაქციიდან მიგველო ინდივიდუალური ალკალოიდი შემდგომი შესწავლისთვის.

აღნიშნული საკითხის გადაწყვეტისათვის აუცილებელი შეიქნა მცენარის თესლიდან შედარებით დიდი რაოდენობით ალკალოიდთა ფრაქციების მიღება, რაც გახდა ჩვენი შემდგომი გამოკვლევების საგანი.

**მონაცემები ესპანური კურდლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში სხვა ნივთიერებათა შემცველობის შესახებ.** ჩვენს მიერ ჩატარებული თვისობრივი რეაქციებით შემოწმებულია გლიკოზიდების, ფლავონოიდების, ანტოციანინების, მთრიმლაკი ნივთიერებების და საპონინების შემცველობა კურდლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილში. კვლევის შედეგები მოცემულია ცხრილში 4.

კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ ესპანური კურდლისცოცხაში არ არის მთრიმლაკი ნივთიერებები და საპონინები. ასევე დადასტურებულია, რომ კურდლისცოცხას ყვავილები, ფოთლები და თესლები გამოირჩევიან ფლავონოიდების დიდი შემცველობით მაშინ, როდესაც მის სხვა ნაწილებში ისინი მცირე რაოდენობითაა ნაპოვნი.

ესპანური კურდლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილის ფლავონოიდების ქალაქ-ქრომატოგრაფიულმა ანალიზმა (გამხსნელის სისტემა: ნ-ბუტანოლი-ყინულოვანი ძმარმჟავა-წყალი, თანაფარდობა 4:1:5; ქრომატოგრაფების გამჟღავნება ჩატარდა ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 10%-იანი ხსნარით) გვიჩვენა, რომ მცენარის ფოთლებში არის 6 ფლავონოიდი ( $R_f = 0,25; 0,31; 0,39; 0,50; 0,57; 0,87$ ), ახალგაზრდა ტოტში

2 ფლავონოიდი ( $R_f = 0,31; 0,54$ ), ღეროს ქერქში 1 ფლავონოიდი ( $R_f = 0,91$ ), თესლში 6 ფლავონოიდი ( $R_f = 0,09; 0,25; 0,39; 0,54; 0,71; 0,82$ ), თესლის გარეშე პარკებში 4 ფლავონოიდი ( $R_f = 0,20; 0,34; 0,54; 0,87$ ), მოუმწიფებელ თესლში – 3 ( $R_f = 0,25; 0,43; 0,80$ ), მოუმწიფებელ პარკებში – 2 ( $R_f = 0,20; 0,48$ ) და ქერქში – 1 ( $R_f = 0,91$ ).

**ცხრილი 4.** ესპანურ კურდღლისცოცხაში გლიკოზიდების, ფლავონოიდების, ანტოციანების, საპონინების და მთრიმლაკე ნივთიერებების შემცველობის ანალიზის შედეგები

№ ქმ	ესპანური კურდღლისცოცხას ნაწილების დასახელება	შეგროვების ადგილი	შეგროვების დრო	გლიკოზიდი		ფლავონოიდი		ანტოციანები	საპონინები			მთრიმლაკე ნივთიერებები		
				ბალეს რეაქცია	ლემბლოს რეაქცია	სინოლის სინჯი (Mg-ის ფხვნილი + კონც. HCl)	NaOH-ის 10%-იანი ხსნარი	კონც. HCl	კონც. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ქაფების მიღება	ჰემლიზი	რკინა ტრიქლორიდის ხსნარი	რკინა-ალუმინის შაბი	ფულატიანის ხსნარი
1.	ფოთოლი	თბილ.	25.V.09	კვალის სახით	-	+++	+++	-	-	+++	-	-	-	-
2.	ასალგაზრდა ტოტი	„	„	„	-	+	+	-	-	+++	-	-	-	-
3.	ყვავილი	„	„	++	-	+++	+++	-	-	+++	-	-	-	-
4.	ღეროს ქერქი	„	„	-	-	+	+	-	-	+++	-	-	-	-
5.	თესლი	„	15.VIII.09	კვალის სახით	-	+++	+++	+	-	+++	-	-	-	-
6.	პარკი	„	„	„	-	+	+	-	-	+++	-	-	-	-
7.	უთესლოდ მოუმწიფებელი თესლი	„	1.VII.09	„	-	++	++	-	-	+++	-	-	-	-
8.	მოუმწიფებელი პარკი	„	„	„	-	++	++	-	-	+++	-	-	-	-
9.	უთესლოდ ფესურა	„	25.V.09	-	-	+	+	-	-	+++	-	-	-	-

აღსანიშნავია, რომ კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილი, გარდა ფოთლებისა და ყვავილებისა, ფლავონოიდების შემცველობის მხრივ, მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან როგორც ფლავონოიდების ხარისხობრივი შედგენილობით, ასევე რაოდენობრივი შემცველობით.

**ესპანური კურდღლისცოცხას ცხიმოვანი ზეთი.** როგორც ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევებიდან ჩანს, კურდღლისცოცხას თესლი შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც ნედლეული ალკალოიდების, კერძოდ კი ციტიზინის მისაღებად.

თუ ესპანური კურდღლისცოცხას თესლს გამოვიყენებთ როგორც სამრეწველო ნედლეულს ალკალოიდების მიღებისათვის, მაშინ თავისთავად იგულისხმება, რომ მისი თესლიდან გამოყოფილი ზეთის გამოყენებას, როგორც დამატებით პროდუქტს, შეიძლება ჰქონდეს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა. ცხიმოვანი ზეთის რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის გამოვლილვა ჩატარდა სოქსლეთის აპარატში ეთილის ეთერით. გამონაწვლილი გაფილტრეთ, გამსნელი მოვაშორეთ, ხოლო შემდეგ დავადგინეთ, რომ ესპანურ კურდღლისცოცხას თესლში ზეთის შემცველობა 11,3%-ის ტოლია.

გამონაწვლილი ცხიმოვანი ზეთი გავასუფთავეთ ალკალოიდებისგან გააქტივებული ნახშირით დამუშავებით, რის შედეგადაც მივიღეთ მომწვანო-მოყვითალო სითხე დამახასიათებელი სუნით და შემდეგი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრებით: სიმკვრივე 0,922; რეფრაქცია (20°C) 1,477; მჟავური რიცხვი 3,55; გასაბნების რიცხვი 197,9; იოდური რიცხვი 136.

ესპანურ კურდღლისცოცხაში მიკროელემენტების შემცველობის შესახებ. საკვლევი მცენარის სხვადასხვა ნაწილში სპექტრალური ანალიზის მეთოდით დადგენილია მიკროელემენტების: Na, K, Ca, Al, Fe, Ni, Cu, Ba, Sr, Si, Cr, Mo შემცველობა.

ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან პრეპარატების მიღება. ამ მცენარის ალკალოიდები – ანაგარინი, სპარტეინი, ციტიზინი, მეთილციტიზინი, როგორც ცნობილია, ფარმაკოლოგიური მოქმედებით მიეკუთვნება განგლიონარულ შხამებს.

დღეისათვის, სამედიცინო პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ალკალოიდი ციტიზინი – საინექციო ხსნარის სახით (ციტიტონის სახელწოდებით), რომელიც, ლობელინის მსგავსად, ხასიათდება სპეციფიკური აღმზნები მოქმედებით სასუნთქ ცენტრებზე და ამავე დროს გავლენას ახდენს რეფლექტორულ სუნთქვაზე.

ცნობილია, რომ ინდივიდურ ალკალოიდს ხშირად აქვს განსხვავებული ფარმაკოლოგიური მოქმედება, ვიდრე ალკალოიდთა ჯგუფს. აქედან გამომდინარე, ჩვენ გადავწყვიტეთ ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან დაგვეზადებინა პრეპარატები ალკალოიდთა ჯგუფის მარილების სახით და შეგვესწავლა მათი ფარმაკოლოგიური აქტივობა.

ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან ალკალოიდთა ნაკრების მიღების ტექნოლოგიური პროცესის შემუშავების დროს, შესაბამისი ექსპერიმენტული სამუშაოების ჩატარების შემდეგ, ჩვენ მივედით იმ დასკვნამდე, რომ ქლოროფორმი წარმოადგენს უფრო შესაფერის გამხსნელს საკვლევი მცენარის თესლიდან ალკალოიდების გამოსაწვლილად. იმის გამო, რომ ქლოროფორმი ძვირადღირებული გამხსნელია, თუ დადგება საკითხი ნახევრადქარხნული მეთოდით ტექნოლოგიური პროცესის დამუშავებაზე, აუცილებელი გახდება ნედლეულის გამოწვლილვა ჩატარდეს ალტერნატიული გამხსნელის გამოყენებით – დაჟანგული წყლით და მხოლოდ ამის შემდეგ, სითხიდან მოქმედი ნივთიერების გამოწვლილვა ქლოროფორმით.

ესპანური კურდღლისცოცხადან ალკალოიდების ნაკრების მიღების ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: ჰერ-შმრალი დაქუცმაცებული თესლი ეთილის ეთერით გამოიწვლილება ცხიმოვანი ზეთის სრულ მოშორებამდე. ცხიმგაცლილი თესლი შესველდება 8%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდით და გამოიწვლილება ქლოროფორმით მაცერაციის შერეული მეთოდით-პერეოლიაცია პერკოლიატორებში. მიღებული გამონაწვლილი შესქელდება ვაკუუმის ქვეშ და ალკალოიდების ნაკრები გამოიწვლილება 10%-იანი გოგირდმჟავის ხსნარით. ალკალოიდების მჟავის ხსნარს დავამატეთ 25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდი, გავაჯერეთ ნატრიუმის ქლორიდით და გამოწვლილეთ ქლოროფორმით უარყოფით რეაქციამდე ალკალოიდებზე.

ქლოროფორმიანი სითხე გავაუწყლოეთ და გამხსნელი ავორთქლეთ, რის შედეგადაც მივიღეთ შესქელებული ფისისებური მასა – ალკალოიდების ნაკრები, რომელიც გავხსენით ეთანოლის მცირე რაოდენობაში და დავუმატეთ კონცენტრირებული აზოტმჟავა ალკალოიდების სრულ გამოლექვამდე (pH = 5-6). მიღებული ნალექი (ალკალოიდთა ნიტრატები) გავფილტრეთ, ეთანოლიდან გადავკრისტალეთ და გავაშრეთ 105°C ტემპერატურაზე. გამოყოფილ მოყვითალო ფერის კრისტალურ ნივთიერებას ვუწოდეთ „სპარტეინი“. მისი გამოცალკევების შემდეგ დარჩენილი დედახსნარი შევასქელეთ ვაკუუმში საერთო მოცულობის 20%-მდე, რომლის გაცივებით გამოიყო კრისტალური ნივთიერება და ვუწოდეთ „იუნციინი“. ორივე ეს ნივთიერება – „სპარტეინი“ და „იუნციინი“, კარგად იხსნება წყალში, ძნელად – სპირტში, თითქმის არ იხსნება ეთერში, ქლოროფორმში და დიქლორეთანში.

მიღებული პრეპარატების („სპარტეინი“ და „იუნციინი“) ბიოლოგიურ აქტივობაზე ჩატარებული ცდების შედეგად დადგენილია, რომ აღნიშნული ნივთიერებები ბიოლოგიურად აქტიურებია და ახდენენ ძლიერგამაღიზიანებელ მოქმედებას სასუნთქ ცენტრებზე და მნიშვნელოვან გავლენას სისხლის წნევაზე.

ჩვენს მიერ ჩატარებულია აგრეთვე გარკვეული სამუშაოები აღნიშნული პრეპარატების მიღების ლაბორატორიული მეთოდების გამარტივებისა და სრულყოფისათვის. ამის ერთ-ერთი მაგალითია ის, რომ ზემოაღნიშნულ მეთოდში ქლოროფორმული გამოწვლილვა ჩავანაცვლეთ 10%-იანი გოგირდმჟავით გამოწვლილვით და 25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდის დამატებით.

გამარტივებული მეთოდით მიღებული ნივთიერებების ფარმაკოლოგიურმა გამოცდამ გვიჩვენა, რომ ისინი თავისი მოქმედებით, წინა მეთოდით მომზადებული პრეპარატების იდენტურია.

ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, პირველად მოწოდებულია ესპანური კურდღლისცოცხადან პრეპარატების მიღების ჩვენს მიერ სრულყოფილი ლაბორატორიული (ნახევრადქარხნული) მეთოდის შემდეგი სქემა:

1. თესლის მომზადება გამოსაწვლილვად. თესლის გასუფთავება პარკებისგან (ბურბუშელასგან);
2. თესლის დაქუცმაცება;
3. ცხიმისანი ზეთის გამოწვლილვა;
4. მჟავური ხსნარის შეტუტიანება (25%-იანი ამონიუმის ჰიდროქსიდით);
5. გამონაწვლილვის გაფილტვრა და სითხის შესქელება ვაკუუმში;
6. მიღებული ნალექის გახსნა ეთანოლში და ალკალოიდების დალექვა კონცენტრირებული აზოტმჟავით სუსტმჟავა რეაქციაში;
7. ნალექის დაცალკეება ხსნარიდან;
8. გადაკრისტალება ეთანოლიდან;
9. დედახსნარისა და ჩასარეცხი სითხეების შესქელება ვაკუუმში;
10. გამოყოფილი ნივთიერების დაცალკეება სითხისაგან;
11. გადაკრისტალება ეთანოლიდან;
12. მიღებული კრისტალური ნივთიერებების შრობა.

**ესპანური კურდღლისცოცხას აღნაგობა.** იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ კურდღლისცოცხას კვებატორი ორგანოების აგებულების სპეციალური შესწავლით დღემდე არავინ დაინტერესებულა, ჩვენ გადავწყვიტეთ შეგვესო ეს ხარვეზი. ამ მიზნით ჩავატარეთ კურდღლისცოცხას ფოთლების, ყვავილების, ტოტებისა და თესლების მიკროსკოპული კვლევა, რის შედეგადაც გამოვლინდა დიაგნოსტიკური ნიშან-თვისებები.

**დასკვნები.** საქართველოში გავრცელებული ესპანური კურდღლისცოცხას (*Spartium jinceum* L.) მცენარე მდიდარია ალკალოიდებით: თესლი – 1,34%, ფოთლები – 1,27%, ახალგაზრდა ტოტები – 1,95%, ყვავილები – 0,95%, პარკი თესლის გარეშე – 0,45%, ღეროს ქერქი – 0,78%, ფესურა – 0,61%, ე.ი. მთლიანობაში, ალკალოიდების ჯამი შეადგენს დაახლოებით 8%. მოქმედ ნივთიერებათა გავრცელებისა და შემცველობის მიხედვით, იგი წარმატებით შეიძლება გამოვიყენოთ, როგორც სამრეწველო ნედლეული, სამკურნალო პრეპარატების დასამზადებლად.

ესპანური კურდღლისცოცხას ფოთლებში, ახალგაზრდა ტოტებში, ღეროს ქერქსა და ფესურაში ალკალოიდების დაგროვების დინამიკის შესწავლით დადასტურებულია, რომ:

- გამოკვლეული კურდღლისცოცხას ყველა ნაწილი ალკალოიდების მაქსიმალურ რაოდენობას შეიცავს ყვავილობამდე;
- მცენარის ყვავილობამდე, მის სხვა ნაწილებთან შედარებით, ალკალოიდების შემცველობით, ყველაზე მდიდარია ახალგაზრდა ტოტები და ფოთლები.

ესპანური კურდღლისცოცხას მრეწველობაში გამოყენების შემთხვევაში, მცენარის განადგურების თავიდან ასაცილებლად, სამრეწველო ნედლეულად ყველაზე უკეთესია გამოვიყენოთ მისი თესლი.

კურდღლისცოცხას თესლიდან ალკალოიდთა ნაკრების მისაღებად ყველაზე მოხერხებულია მისი წინასწარი გათავისუფლება ცხიმისანი ზეთისაგან, ნედლეულზე ტუტის დამატებით და ქლოროფორმით გამოწვლილვით. ნედლეულის ამ სახიდან მიღებული ალკალოიდების ნაკრები შეიცავს 71%-ზე მეტ ციტიზინს.

ქალაქზე ქრომატოგრაფიის მეთოდით დადგენილია მცენარის ყველა ნაწილის ალკალოიდების ნაკრების შედგენილობა, რომელიც მიღებულია კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილიდან, რის შედეგადაც დადასტურებულია, რომ ფოთლები და ყვავილები შეიცავს 8-8 ალკალოიდს, ახალგაზრდა ტოტი – 3, ღეროს ქერქი – 1, თესლი – 6, მოუმწიფებელი თესლი – 4, თესლის გარეშე პარკი – 2, მოუმწიფებელი პარკი თესლის გარეშე – 2, ფესურა – 4 ალკალოიდს.

ქალაქზე ქრომატოგრაფიის მეთოდით დადგენილია, რომ კურდღლისცოცხას ყველა ნაწილის ალკალოიდების ნაკრების ძირითადი შემადგენელია ციტიზინი. ყვავილი, ციტიზინის გარდა, შეიცავს კიდევ 2 ალკალოიდს, ხოლო ფოთლი და ახალგაზრდა ტოტი თითო-თითო ალკალოიდს. ქრომატოგრამამ გვიჩვენა აგრეთვე სხვა ალკალოიდების არსებობა კვალის სახით.

ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან ჩვენ მივიღეთ 2 ახალი ალკალოიდი, რომელთაგან ერთს, დნობის ტემპერატურით 134°C, Rf = 0,17, ქიმიური შედგენილობით C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON, ვუწოდეთ „სპარტინი“, ხოლო მეორეს „იუნციანი“, დნობის ტემპერატურით 221°C, Rf = 0,18, ქიმიური შედგენილობით C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> · HN<sub>3</sub>.

ქალაქზე ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია კურდღლისცოცხას სხვადასხვა ნაწილიდან მიღებული ფლავონოიდები და დადგენილია, რომ ფოთლები და ყვავილები შეიცავს 6 ფლავონოიდს,



ახალგაზრდა ტოტები – 2, ღეროს ქერქი – 1, თესლი – 6, მოუმწიფებელი თესლი – 3, უთესლო პარკი – 4, მოუმწიფებელი პარკი თესლის გარეშე – 2 და ფესურა – 1 ფლავონოიდს.

ქალაქებზე ქრომატოგრაფიის მეთოდით ასევე დადგენილია, რომ კურდღლისცოცხას თესლი შეიცავს ანტოციანებს, ხოლო გლიკოზიდებისა და მიკროელემენტების შემცველობა დადასტურებულია თვისებრივი რეაქციებით. დადგენილია თესლში ცხიმოვანი ზეთის რაოდენობა და მისი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მუდმივა.

ესპანური კურდღლისცოცხას თესლიდან დავამზადეთ პრეპარატები, რომლებიც თავის შედგენილობაში შეიცავს ალკალიიდებს. მათი ფარმაკოლოგიური შესწავლით დადგენილია, რომ ჩვენს მიერ დამზადებული ორივე პრეპარატი – სპარტეინი და იუნციეინი წარმოადგენენ სუნთქვისა და სისხლის მიმოქცევის სტიმულატორებს, ძლიერ ადაზნებენ სუნთქვას და მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ სისხლის წნევაზე. სამედიცინო პრაქტიკაში მათი გამოყენება არის შემდგომი შესწავლის საგანი.

ესპანური კურდღლისცოცხას ცალკეული ორგანოს აგებულების შესწავლის საფუძველზე გამოვლენილია დიაგნოსტიკური ნიშან-თვისებების რიგი მახასიათებლები.

ესპანური კურდღლისცოცხას ზოგიერთი ორგანოს ანატომიური აგებულების კვლევის მიხედვით გარკვეულია, რომ:

ა) **ფოთლისათვის** – ზედა ეპიდერმის უჯრედები არაა ერთნაირი ზომის, ბაგეები განვითარებულია ფოთლის ორივე მხარეს; პალისანდრიისებრი ზედაპირი შედგება 2-3 მწკრივისაგან, სადაც პირველი მწკრივის უჯრედები წვრილი და ფაშარია. მარტივი ბუსუსები ზედა მხარეს განვითარებულია მეჩხერად, ხოლო ქვედა მხარეზე – უხვად, განსაკუთრებით ფოთლის მთავარი ძარღვის ახლოს. კოლატერალური ტიპის სხივთოვანი განლაგებულია ნახევარწრეში, ერთმწკრივიანი გულისებრი სხივების კვეთაში. კოლენხიმაში არის კალციუმის ოქსალატის კრისტალები.

ბ) **ყვავილისთვის** – გვირგვინის ფურცლების ორივე შიდაგვერდის ბოლოებზე განვითარებულია ტუბუკები და მარტივი მცირე ბუსუსები, ხოლო ფურცლების ცენტრში დიდი ზომის მარტივი ბუსუსები. ქვედა ორი შეზრდილი ფურცლის, განსაკუთრებით მათი ბოლოები და გაფართოებული წვეროები დაფარულია მარტივი ძაფისებრი ბუსუსებით. კალციუმის ოქსალატი არის კუბური ან პრიზმული კრისტალების სახით.

გ) **ტოტისთვის** – ეპიდერმისის უჯრედები დაფარულია კბილანური – გამოზურცული კუტიკულას შესქელებული შრით. გამოზნექილი წიბოების არეალში განვითარებულია მექანიკური ბოჭკოები, რომლებიც ტოტის ცენტრისკენ შორდებიან ერთმანეთს და წარმოქმნიან ორ მწკრივს. ბოჭკოების ანალოგიური პატარა ჯგუფები ასევე განვითარებულია წიბოებს შორის. განივი კვეთის რადიუსის 2/3 ნაწილი უჭირავს გვირგვინის გულს, რომელიც შედგება ძალიან ფაქიზი და დიდი უჯრედებისაგან.

დ) **თესლისთვის** – სვეტისებრი ფორმის ეპიდერმისი, ჰაპოდერმა და პიგმენტური უჯრედები; ლენის ცენტრში იმყოფება რამდენიმე სუსტადგანვითარებული სხივთოვანი.

## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Кретович В.Л., Основы биохимии растений. М., Высшая школа, 1986, 464с.
2. Зильева Дж. Ф., Пэннел П.Р. Клиническая химия в диагностике и лечении. Пер. с англ. М., Медицина, 1988, 230с.
3. Ботанико-фармакогностический словарь. Справочное пособие. М., Высшая Школа, 1990, 272с.
4. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск, Наука. Сибирское отделение, 1990, 333с.
5. Турова А.Д. Лекарственные растения СССР и их применение. М., Медицина, 1974, 424с.
6. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. М., Мир, 1965, 508с.
7. Харборн Д.К. Биохимия фенольных соединений. М., Мир, 1968, 587с.
8. Кемертелидзе Э.П., Георгиевский В.П. Физико-химические методы анализа некоторых биологически активных веществ растительного происхождения. Тбилиси, Мецниереба, 1977, 219с.
9. Складневский Л.Я., Губанов И.А. Лекарственные растения в быту. М., Россельхозиздат, 1986, 272с.

10. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М., Просвещение, 1987, 815с.
11. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М., Медицина, 1991, 528с.
12. Муравьёва Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М., Медицина, 2002.
13. ერისთავი ლინა. ფარმაკოგნოზია (სამკურნალო მცენარეები). თბილისი, გამომც. „საქართველოს მაცნე“, 2005, გვ. 675.
14. Машковский М.Д. лекарственные средства. – 15-е изд. М., ООО „Издательство Новая Волна“, 2005, 1200с.
15. Схиладзе Р.А. Дрок испанский произрастающий в Грузии, как сырьё для получения лекарственного препарата. Автореферат кандидатской диссертации. Тбилиси. Тбилисский государственный медицинский институт (1966).
16. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М., 1965, 312с.
17. Юнсов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент, 1981, 252с.
18. Генри Т.А. Химия растительных алкалоидов . М., 1996, 372с.
19. Кирпер Ю. Тонкослойная хроматография. Т. 1 и2. М., 1981.
20. Хайс И., Мацек К. хроматография на бумаге. М., 1962, 196с.
21. Шемякин Ф. М. Физико-химические методы анализа., М., 1962, 228с.

#### **SOME ASPECTS OF RECEIVING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM EXOTIC HERBAL RAW MATERIAL – WEAVER’S BROOM**

T. I. Tsivtsivadze, R. A. Skhiladze, N. Sh.Chigogidze, R. Sh. Kldiashvili, G. A. Sulaqvelidze  
*Georgian Technical University, Research Centre Of Biologically Active substances*

#### **SUMMARY**

In the article there is represented an anatomical construction, content of alkaloids and other substances (including microelements) in different parts of widespread exotic plant in Georgia – weaver’s broom (*Spartium junceum L.*). Their qualitative and quantitative content in raw material is learnt, accumulation dynamics of given substances in the plant is revealed. Plural methods and technology of receiving alkaloids and therapeutic agents from herbal raw material is worked out. Coming out of executed research works, perspective of using therapeutic agents in medicine is reviewed and corresponding conclusions are made.

#### **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЭКЗОТИЧЕСКОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – ДРОКА ИСПАНСКОГО**

Т.И.Цивцивадзе, Р.А.Схиладзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Г.А.Сулаквелидзе  
*Грузинский Технический Университет, Исследовательский центр биологически активных веществ*

#### **РЕЗЮМЕ**

В статье представлены анатомическое строение, содержание алкалоидов и других веществ (включая микроэлементы) в различных частях распространенного в Грузии экзотического растения – дрока испанского (*Spartium junceum L.*). Изучено их качественное и количественное содержание в сырье, выявлена динамика накопления данных веществ в растении. Разработаны методика и технология получения алкалоидов и лечебных препаратов из исследованного растительного сырья. Исходя из проведенных исследовательских работ рассмотрены перспектива использования препаратов в медицинской практике и представлены соответствующие выводы.

## BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

RESEARCH OF TANNING SUBSTANCES OF CHESTNUT BLOSSOMS  
(CASTANEA SATIVA MILL.)

Rusudan Bagrationi, Lala Kuntelia, Iamze Chkhartishvili, Sophio Papunidze, M.Kobakhidze  
*Shota Rustaveli State University (Batumi)*  
*Batumi, Ninoshvili st.35, 6010, www.bsu.org.ge*

One of the main components of chestnut blossom's chemical consistency is tanning substance. On the basis of colorful reactions it is determined that the phenol mixtures of food chestnut belong to the hydrolyzed tannins – galotannins. We aimed at determining the duration of the process of rusting and consistency of tanning substances in cultural chestnut blossom and during the impact from rusting ferments in the process of fermentation with the oxygen involvement.

**Key words:** tanning substances, chestnut blossom.

The tanning substances are widely spread in universe of plants. One of the main components of chestnut blossom's chemical consistency is tanning substance. They belong to the plant substances of secondary origin and play significant role in interim processes of substance change. The carbohydrates represent the resource of their emergence.

The whole range of researches established that the tanning substances of grapes, tea leaves and other plants own P-vitamin activity.

The tanning substances existing in chestnut blossom (*Castanea Sativa Mill.*) are rusted as a result of catalyst influence of rusting ferments and are transformed into dyed a mixture, which in its turn from certain point causes the modification of product color.

The salty taste is characteristic to tanning substances, which impacts on the food cost of the food products and taste. When working on the blossoms the tanning substances transform into ready product and give it certain taste.

On the basis of colorful reactions it is determined that the phenol mixtures of +6food chestnut belong to the hydrolyzed tannins – galotannins. Namely, when interacting of iron chloride on the spirit-solution of chestnut blossom the dark blue color is received. With the alum of iron and sodium acetate – after 5 minutes the sediment is received. Also when adding the ammonium acid the sediment is received as well. The above mentioned reactions indicate that the tanning substances of chestnut blossom belong to the group of galotannins.

We aimed at determining the duration of the process of rusting and consistency of tanning substances in cultural chestnut blossom and during the impact from rusting ferments in the process of fermentation with the oxygen involvement. For this we made the analysis on chestnut blossom with the method of Levental during whole year. The basis for this method is the principle of rusting with calium permanganate of tanning substances with the presence of indigocarmin.

The dynamics of rusting the tanning substances is given in the table 1.

**Table 1.** The consistency of tanning substances in wild and cultural chestnut blossom related to the duration of rusting process

№	Time for making analysis	Tanning substances, %	
		Wild chestnut blossom	Cultural chestnut blossom
1	12.06.2005	12,8	12,6
2	27.07.2005	6,66	5,97
3	12.10.2005	6,41	5,35
4	13.12.2005	4,50	4,26
5	10.01.2006	3,64	3,23
6	7.03.2006	2,58	2,07
7	28.04.2006	2,36	1,81
8	20.06.2006	1,91	1,52
9	20.07.2006	1,91	1,52

As it is seen from the table, the rusting process of tanning substances is rather long. In the unpolluted fell off chestnut blossom the number of tanning substances at the end of the analysis is 1,91% and 1,52%. The color is changed from light to dark.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Khidasheli Sh., Papunidze V. The medical plants of Georgian Forests. Batumi, 1985.
2. Zaprometov M.N. /Biochemical methods of Plant analysis. Foreign Literature. Moscow, 1960.
3. Petrov K.M. Practical work on biochemistry of food vegetative raw materials. Publishing House “Food Industry”, Moscow, 1965.

### ველურად მზარდი წაბლის ყვავილის (*Castanea sativa* Mill.) მთრიმლავი ნივთიერებების ბამოკვლევა

რუსუდან ბაგრატიონი, ლალა ქუნთელი, იამზე ჩხარტიშვილი, სოფიო პაპუნძე, მარინა კობახიძე  
*შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ბათუმი*

#### რეზიუმე

ფერადი რეაქციების საფუძველზე დადგენილია, რომ წაბლის ყვავილის ფენოლური ნაერთები მიეკუთვნება ჰიდროლიზებად ტანიდებს – გალოტანიდებს. დადგენილია ველურად მზარდ და კულტურულ წაბლის ყვავილებში მთრიმლავი ნივთიერებების შემცველობა და დაჟანგვის პროცესის ხანგრძლივობა დინამიკაში. წაბლის ყვავილში იცვლება ფერი – ღია შეფერილობიდან მუქისაკენ.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ДИКОРАСТУЩИХ ЦВЕТКОВ КАШТАНА (*Castanea sativa* Mill.)

Русудан Багратиони, Лала Кунтелия, София Папунидзе, Иамзе Чхартишвили, Марина Кобахидзе  
*Государственный университет Шота Руставели (Батуми)*

#### РЕЗЮМЕ

На основании цветной реакции установлено, что фенольные соединения каштановых цветков относятся к гидролизуемым танинам – галотанинам. Установлено содержание дубильных веществ и оптимальное время процесса окисления дубильных веществ в динамике. Происходит изменение цвета каштановых цветков – со светло-коричневого на темный цвет.

**BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS****BRANDY ALCOHOL AROMA COMPOUNDS PRODUCED OF CHESTNUT BLOSSOMS  
(CASTANEA SATIVA MILL.)**

Guram Papunidze, Lala Kuntelia, Rusudan Bagrationi, Sophio Papunidze, Iamze Chkhartishvili

*Shota Rustaveli State University (Batumi)  
Batumi, Ninoshvili st.35, 6010, www.bsu.org.ge*

Brandy alcohol has been produced resulted drawing from dropped flowers of wild chestnut (*Castanea sativa* Mill.) on ethyl alcohol. Qualitative and quantitative properties, some chemical indexes of brandy alcohol aroma compounds have been researched and determined. It has been established that wild chestnut flowers are an additional source for production of brandy alcohol.

**Key words:** chestnut flowers, brandy alcohol, aroma compounds.

**Introduction**

Wild chestnut flowers (*Castanea sativa* Mill.) are enough interesting raw material for brandy alcohol production. According to classical technology ethyl alcohol is aged in oak casks, providing that its surface is preliminarily treated with steam and very high temperature. Oxidation processes current between wine distillate components and oak wood are very important in formation of brandy alcohol [1,2].

Like oak, chestnut flowers are rich in phenol compounds (up to 13%) and this latter as well as oak phenol compounds [3] belong to elagotannins group.

As we find resulted preliminarily research, chestnut flowers apart from phenol compounds contain lignin, resins, hemicellulose, cellulose, aromatic compounds, aminoacids, B-group vitamins, mineral substances, carbohydrates and are valuable raw material for production of brandy alcohol [4,5].

The goal of our work includes research of brandy alcohol aroma compounds produced with drawing of chestnut flowers on ethyl alcohol.

**Materials and Methods**

For our research we used wild chestnut (*Castanea sativa* Mill.) flowers fermented in natural conditions and thermally treated at 180<sup>0</sup> C for 2 hours, drawn on brandy alcohol (1:40). We have researched biochemical indexes of brandy alcohol. These indexes were determined with the method of gas-liquid chromatography of aroma compounds [6].

**Results and Discussion**

Resulted research we established content of aroma compounds in brandy alcohol produced with various variants.

Qualitative and quantitative properties of some aroma compounds determined resulted chromatographic analysis of brandy alcohol produced with the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> variants are shown in table 1 and table 2.

Quantitative indexes provided in the table prove that alcohols produced with the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> variants have different chemical content. There is a significant difference in contents of acetaldehyde (1,35% and 0,58%), ethyl acetate (2,02% and 0,78%), amyl acetate (1,40% and 0,25%), H-decane (1.80% and 0.80%), linalool (0.78% and 4.30%), methylcaprylate (1.85% and 2.34%). Alcohol produced with the 1<sup>st</sup> variant contains 0.08% of methyl alcohol, but alcohol produced with the 2<sup>nd</sup> variant does not contain methyl alcohol. Besides, alcohol produced with the 1<sup>st</sup> variant contains more izobutanol (0.62% and 0.39%), H-butanole (0.39% and 0.40%), hexilacetate (2.19% and 2.34%), hexanole (1.23% and 3.52%). Correspondingly, alcohol produced with the 1<sup>st</sup> variant has better qualitative and organoleptic indexes, than alcohol produced with the 2<sup>nd</sup> variant.

**Table 1.** Chromatographic analysis of aroma compounds of brandy alcohol produced with the 1<sup>st</sup> variants

№	Substances	Content, %
1	Acetic aldehyde	1,35
2	Methyl acetate	0,9
3	Ethyl acetate	2,02
4	Ethyl alcohol	1,8
5	Ethyl propionate	58,74
6	Propanol	0,33
7	Izobutyl acetate	1,29
8	Izobutanol	0,62
9	Acetic acid	0,17
10	n-butanol	0,39
11	Amyl acetate	1,40
12	Iso-amyl-iso-valerate	2,02
13	Iso-amyl alcohol	0,78
14	N-amyl alcohol	0,22
15	Propionic acid	0,28
16	N-nonan	1,18
17	Etylcapronat	2,13
18	Butyric acid	0,28
19	Hexyle acetate	2,19
20	N-dekane	1,8
21	$\alpha$ -pinene	0,9
22	Hexsanol	1,23
23	Terpinene	0,31
24	Not identified	1,85
25	Hendecane	1,80
26	Not identified	1,43
27	Ethyl caprylate	1,62
28	Linalool	0,78
29	Kapryn acid	0,33
30	Benzyl acetate	1,0
31	Not identified	0,26
32	Not identified	1,0
33	Terpineol	0,45
34	Phenil ethylic alcohol	1,12
35	Citronellol	0,84
36	Nerol	0,45
37	Citral	0,22
38	Not identified	0,33
39	Not identified	1,0
40	Anethole	0,33
41	Phenilpropyl alcohol	1,24
42	Not identified	0,62

**Table 2.** Chromatographic analysis of aroma compounds of brandy alcohol produced with the 2<sup>nd</sup> variants

№	Substances	Content, %
1	Acetic aldehyde	0,58
2	Methyl acetate	0,08
3	Ethyl acetate	0,78
4	Methanol	0,08
5	Ethanol	58,41
6	Ethyl propionate	0,32
7	Propanol	0,40
8	Isobutyl acetate	1,95
9	Isobutanol	0,39
10	Acetic acid	0,12
11	n-butanol	0,40
12	Amyl acetate	0,25
13	Iso-amyl-iso-valerate	0,19
14	Iso-amyl alcohol	0,31
15	N-amyl alcohol	0,40
16	Propionic acid	0,47
17	N-nonan	0,80
18	Etylcaprinat	1,25
19	Butyric acid	0,24
20	Hexyle acetate	2,34
21	N-decane	0,80
22	Valerian acid	1,95
23	$\alpha$ -pinene	0,56
24	Hexsanol	3,52
25	Terpinene	2,73
26	Methyl capritnate	2,54
27	Hendecane	1,56
28	Not identified	0,31
29	Ethyl caprylate	0,78
30	Linalool	4,30
31	Caprinic acid	0,23
32	Not identified	0,08
33	Benzyl acetate	0,02
34	Not identified	0,8
35	Not identified	0,8
36	Not identified	1,56
37	Terpineol	0,34
38	Not identified	0,7
39	Phenil ethylic alcohol	1,37
40	Citronellol	1,17
41	Not identified	0,58
42	Nerol	0,8
43	Not identified	1,38
44	Not identified	0,49
45	Anethole	0,47
46	Phenilpropyonic alcohol	0,40

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Proceedings of Georgian Scientific Researches of Food Industry, volume 2, 1966
2. I.M.Skurikhin. Chemistry of cognac production/ Edition “Pischevaia Promishlennost” Moscow, 1968
3. M.N.Zapromiotov. Biochemical methods of plants analysis. Inostrannaia Literatura, Moscow, 1960
4. R.I.Bagratiioni. Determination of content of biologically active substances in wild chestnut flowers for use in food industry. Dissertation presented for obtaining of academic degree of Doctor of Technical Sciences. Telavi, 2008
5. L.R.Kuntelia-Talikadze. Technology of production of alcoholic drinks from chestnut (*Castanea sativa* Mill.) flowers. Dissertation presented for obtaining of academic degree of Doctor of Technical Sciences. Telavi, 2009
6. Gas Chromatography. Scientific Research Institute of Technical Economic Researches. M.: 1963

**წაბლის ყვავილებიდან (*Castanea sativa* Mill.) დამზადებული ბრენდის სპირტის  
არომატული ნაერთები**

გურამ პაპუნძე, ლალა ქუნთელი, რუსუდან ბაგრატიონი, სოფიო პაპუნძე, იამზე ჩხარტიშვილი  
*შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ბათუმი*

**რეზიუმე**

ველურად მზარდი წაბლის (*Castanea sativa* Mill.) ჩამოცვენილ ყვავილებზე ღვინის სპირტის დავარგებით მიღებულია ბრენდის სპირტი. შესწავლილი და დადგენილია ბრენდის სპირტის არომატული ნაერთების ხარისხობრივი და რაოდენობრივი მაჩვენებლები, ზოგიერთი ქიმიური მაჩვენებლები. დადგინდა, რომ ველურად მზარდი წაბლის ყვავილი წარმოადგენს ბრენდის სპირტის მიღების დამატებით წყაროს.

**АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СПИРТА ДЛЯ БРЕНДИ ИЗ КАШТАНОВЫХ ЦВЕТКОВ  
(*Castanea sativa* Mill.)**

Гурам Папундзе, Лала Кунтелиа, Русудан Багратиони, София Папундзе, Иамзе Чхартишвили  
*Государственный университет Шота Руставели (Батуми)*

**РЕЗЮМЕ**

Путем настаивания каштановых цветков на винном спирте получен спирт для бренди. Изучены и определены качественные и количественные показатели ароматических соединений спирта для бренди. Установлено, что дикорастущие цветки каштана являются дополнительным источником сырья для производства спирта для бренди.

### ქ.თბილისში ცაცხვის, ჭადრის, აკაციისა და ალვის ხის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობა

ლიანა ენუქიძე, თამარ ჭელიძე, მანანა ჩანკაშვილი, თონა ლოლაძე  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

დღეისათვის დიდი ყურადღება ექცევა გარემოს დაცვის საკითხებს. დადგენილია რიგი მძიმე ლითონების შემცველი სამრეწველო ნარჩენებისა და საავტომობილო ტრანსპორტის გამონაბოლქვის უარყოფითი გავლენა გარემოზე. მათი მაღალი კონცენტრაცია ანადგურებს მცენარეულ საფარს. დღეისათვის ასევე ცნობილია ადამიანების ჯანმრთელობაზე მძიმე ლითონების უარყოფითი გავლენის არაერთი შემთხვევა. ადამიანის ორგანიზმში მძიმე ლითონები ძირითადად ხვდება წყლიდან და საკვები მცენარეებიდან, ხოლო ამ უკანასკნელთა დაბინძურება ხდება მათი მიგრაციით ნიადაგიდან [1]. მძიმე ლითონების ტოქსიკურობის მექანიზმში, როგორც ჩანს, მთავარია ის, რომ მათი მაღალი კონცენტრაცია იწვევს მეტაბოლურად აქტიური ცილებისა და მცენარეების სხვა მაკრომოლეკულების ინაქტივაციას. ამ დროს ირღვევა ისეთი ნორმალური ფიზიოლოგიური პროცესები, როგორცაა იონური ცვლა, ორგანული ნივთიერებების ტრანსპორტირება, ფოტოსინთეზი და სხვ. [2].

მძიმე ლითონების დაგროვებას ქალაქის მცენარეებში ძირითადად სწავლობენ გარემოს მდგომარეობის ინდიკატორების მიზნით. მცენარეებში მძიმე ლითონების შემცველობაზე მონაცემები მნიშვნელოვანია ასევე მინერალური სტატუსის შეფასების თვალსაზრისით – მათ შეუძლიათ გამოავლინონ სხვადასხვა დარღვევები მინერალურ მიმოცვლაში [3].

მოცემული სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს მძიმე ლითონების – სპილენძის, ტყვიის, კადმიუმისა და თუთიის იონების შემცველობის განსაზღვრა იმ მცენარეთა ფოთლებში, რომლებიც იზრდებიან ქ. თბილისის სხვადასხვა რაიონში.

კვლევები ტარდებოდა დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიული მეთოდით (დიპ) ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდიკის მიხედვით [4]. ნახ. 1-ზე წარმოდგენილია 1 გ ცაცხვის ფოთლებში არსებული სპილენძის, ტყვიის, კადმიუმისა და თუთიის იონების პოლაროგრამები (ნიმუში აღებულია ვაჟა-ფშაველას პროსპექტზე). ანალიზური მრუდები იქნა მიღებული ქ.თბილისის სხვადასხვა რაიონში აღებულ მცენარეთა ფოთლების 16 ნიმუშისათვის.

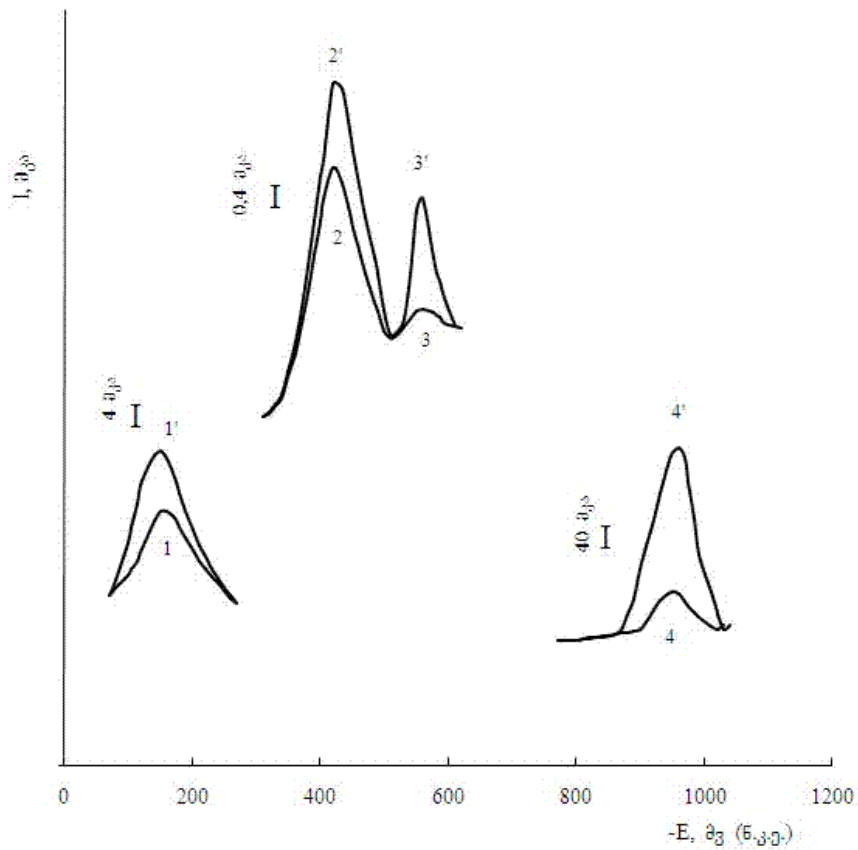
მძიმე ლითონების რაოდენობრივ შემცველობას ვსაზღვრავდით შემდეგი ფორმულით:

$$C_x = C_{st} \cdot \frac{\Delta h}{h_x} \cdot \frac{V_0 + V_x}{V_x} + 1,$$

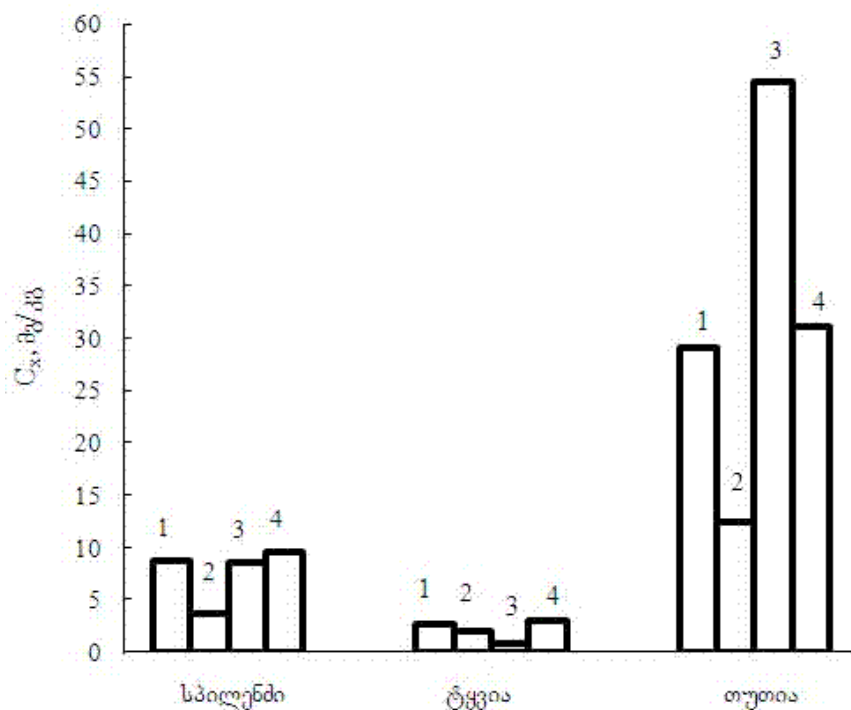
სადაც,  $C_x$  საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციაა, მგ/კგ;  $C_{st}$  – სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაცია, მგ/კგ;  $V_0$  – ხსნარის საწყისი მოცულობა, მლ;  $V_x$  – დამატებული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა, მლ;  $h_x$  – საკვლევი ხსნარის ტალღის სიმაღლე პირველი პოლაროგრაფირების დროს, მმ;  $\Delta h$  – სტანდარტული და საკვლევი ხსნარების ტალღის სიმაღლებს შორის სხვაობა, მმ.

თვალსაჩინოებისათვის მიღებული შედეგების საფუძველზე აგებული იქნა დიაგრამა, რომელიც გვიჩვენებს აღნიშნული მძიმე მეტალების შემცველობას ცაცხვის, ჭადრის, აკაციისა და ალვის ხის ფოთლებში (ნახ. 2). როგორც დიაგრამიდან ჩანს, საკვლევი მცენარეთა ფოთლებში მნიშვნელოვნად ჭარბობს თუთიის შემცველობა. თუთიის მაღალი კონცენტრაცია უარყოფითად აისახება მცენარეებზე. ამ ლითონის ტოქსიკურობის ერთ-ერთ მიზეზს წარმოადგენს ის, რომ თუთია მიეკუთვნება მცენარეებში ინტენსიურად დაგროვებად ელემენტებს. გამოკვლეული ოთხი სახეობის ფოთოლში ყველაზე მეტი რაოდენობით თუთია გროვდება ალვის ხის ფოთლებში, თითქმის ერთნაირი რაოდენობაა ჭადარსა და ცაცხვში, ხოლო ყველაზე მცირე რაოდენობა აღინიშნება აკაციაში. თუთიის დაგროვება დასაშვებ ნორმაზე მეტი რაოდენობით იწვევს მცენარის მოწამვლას, კერძოდ, ნეკროზების წარმოქმნას, ჭკნობას, ფოთოლცვენას, ფესვებისა და ღეროს ზრდის დათრგუნვას





**ნახ. 1.** 1 გ ცაცხვის ფოთლებში არსებული სპილენძის, ტყვიის, კადმიუმისა და თუთიის იონების პოლაროგრამები (ნიმუში აღებულია ვაჟა-ფშაველას პროსპექტზე) 0,1 M HCl-ის ხსნარში:  
 1 - Cu (II); 2 - Pb (II); 3 - Cd(II), 4 - Zn (II); 1',2',3',4' – შესაბამისი სტანდარტები



**ნახ. 2.** მცენარეთა ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის დიაგრამა (1 - ჭადარი, 2 - აკაცია, 3 - ალვის ხე, 4 - ცაცხვი)

ცხრილი 1. მიძველილი ლითონების შემცველობა 1 გ მცენარეთა ფოთლებში, მგ/კგ

ქუჩა	ჭადარი				აკაცია				ალვის ხე				ცაცხვი			
	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
რუსთაველის გამზ.	5.16	1.21	0.02	12.4												
ყაზბეგის გამზ. (წითელი ბაღი)	4.3	1.17	0.04	16.1 4	2.96	1.13	0.02	6.2								
ყაზბეგის გამზ.	4.06	0.59	0.02	9.94	3.69	1.23	0.03	11.18	3.7	0.85	0.02	14.9				
მარჯანიშვილის მოედანი					2.96	2.02	0.06	8.7	2.1	0.44	0.01	12.3				
ჩაიკოვსკის ქუჩა					2.27	1.17	0.05	12.4					5.39	1.31	0.03	13.7
დოლიძის ქუჩა	7.32	1.4	0.02	12.4	1.49	0.63	0.04	8.7	8.52	0.88	0.03	54.4				
ვაჟა-ფშაველას გამზ. (ეზო)	8.8	1.65	0.02	29.1												
ვაჟა-ფშაველას გამზ.													5.4	3.05	0.02	17.5
გრიშაშვილის ქუჩა					5.4	3.37	0.01	24.8					9.6	2.57	0.01	31.0

შესწავლილ მცენარეთა ფოთლებში შედარებით მცირე რაოდენობით გროვდება სპილენძი. მას ყველაზე დიდი რაოდენობით შეიცავს ცაცხვის ხის, მეორე ადგილზეა ჭადარის, შემდეგ ალვის ხის და ყველაზე მცირე რაოდენობა აკაციის ფოთლებში. სპილენძის ყველა ნაერთი ტოქსიკურია და შეიძლება ჰქონდეს კანცეროგენული მოქმედების უნარი. ამ ელემენტის სიჭარბისას მცენარეში ადგილი აქვს ფოთლების დაზიანებას და ზრდა იმდენად მცირდება, რომ მცენარე იღებს ჯუჯა ფორმას. ზოგიერთი მათგანის შემთხვევაში შესაძლებელია ფოთოლმა მიიღოს ცისფერი შეფერილობაც.

რაც შეეხება ტყვიას, შესწავლილ მცენარეთა ფოთლებში იგი თუთიასა და სპილენძზე უფრო ნაკლები რაოდენობით აღმოჩნდა. მას შედარებით მეტი რაოდენობით შეიცავს ცაცხვი, შემდეგ ჭადარი, აკაცია და ბოლოს ალვის ხე. ტყვიის შემცველობა დასაშვებზე მეტი რაოდენობით იწვევს მცენარის ფესვების ზრდის შემცირებას სივრცეში, ხოლო ფოთლები ხდება ქლოროტიული უჯრედშორის ზონებში, განსაკუთრებით ზიანდება ახალგაზრდა ფოთლები.

კადმიუმის შემცველობა ყველა აღნიშნული მცენარის ფოთოლში ძალიან მცირეა (იხ. ცხრილი 1) და ამიტომ დიაგრამაზე არ არის მოტანილი.

ამრიგად, როგორც დიაგრამიდან ჩანს, ყველაზე კარგად მავნე მიკროელემენტებს შთანთქმავს და იგროვებს ცაცხვი, შემდეგ - ჭადარი, აკაცია და ბოლოს - ალვის ხე. გამონაკლისია თუთიის ანომალურად დიდი რაოდენობა მშენებლობის მიმდებარე ტერიტორიაზე მდებარე ალვის ხის ფოთლებში.

ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევების შედეგებიდან გამომდინარე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ეკოსისტემის გაჯანსაღებისათვის ტექნიკურ ზომებთან ერთად მეტად მნიშვნელოვანია ბუნებრივი ფაქტორების გამოყენება. კერძოდ, მწვანე მცენარეული საფარი შთანთქმავს როგორც ჰაერიდან, ასევე ნიადაგიდან მავნე აირებს, მტვერსა და ორთქლს.

მიღებული შედეგები სასურველია გამოყენებული იქნას ქალაქის კომუნალური სამსახურის მიერ ამა თუ იმ უბანში მწვანე საფარის შექმნისას.

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Дергунова А.Б., Рахимова Х.Х. Особенности аккумуляции тяжелых металлов листьями древесных растений. Труды Узбекского управления по гидрометеорологии и контролю природной среды. Ташкент. 2009, с. 714-716.
2. Пелецкая И.Г., Бойко Г.Е. Тематический сборник научных работ «Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана», 2002, вып. 12, с. 94-98.

3. *Парибок Т.А., Сазыкина Н.А., Тэмн Г.А., Троицкая Е.А., Леина Г.Д., Червякова Э.Г.* Содержание металлов в листьях деревьев в городе. Ботанический журнал, 1982, т. 67, № 11, с. 1533-1539.
4. *Енукидзе Л.Г., Челидзе Т.Р., Шавгулидзе В.В., Хавтаси Н.С., Хохаивили М.О., Гургенидзе И.А., Чанкашвили М.В.* Разработка методики определения некоторых тяжелых металлов в растительных тканях методом дифференциально-импульсной полярографии. Georgian Engineering News, 2009, № 1, с. 158-160.

#### **CONTENT OF HEAVY METALS IN LEAVES OF LINDEN, SYCAMORE EAST, ACACIA, AND POPLAR IN TBILISI**

Liana Enukidze, Tamar Chelidze, Manana Chankashvili, Teona Loladze

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

#### **SUMMARY**

By differential-impulse polarographic methods determined the content of heavy metals – copper, lead, cadmium and zinc in the leaves of trees growing in different parts of Tbilisi. It is established that heavy metals is better accumulate linden leaves, then leaves of the eastern sycamore, acacia and poplar.

#### **СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛИСТЬЯХ ЛИПЫ, ПЛАТАНА ВОСТОЧНОГО, АКАЦИИ И ТОПОЛЯ В Г.ТБИЛИСИ**

Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили, Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*

#### **РЕЗЮМЕ**

Методом дифференциально-импульсной полярографии определено содержание ионов тяжелых металлов – меди, свинца, кадмия и цинка в листьях деревьев, растущих в разных районах г.Тбилиси. Установлено, что тяжелые металлы лучше всего накапливают листья липы, затем листья платана восточного, акации и тополя.

**მდინარე არაგვის აუზის წყლების ქიმიური ანალიზის შედეგები**

თამარ შარაშიძე, ლეილა გვერდწითელი, შალვა ანდლულაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

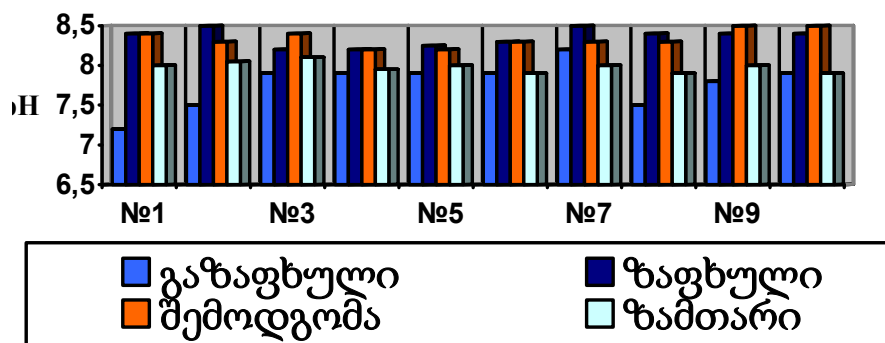
განსაზღვრულია მდინარე არაგვის წყლის ფიზიკური და ქიმიური მაჩვენებლები სეზონური ცვლილებების მიხედვით.

წყლის ხარისხისადმი მოთხოვნების ამაღლება და წყალმომარების გადიდება წარმოადგენს მოსახლეობის სასიცოცხლო დონის, კულტურის ზრდისა და სახალხო მეურნეობის განვითარების უტყუარ შედეგს. წყლის ხარისხი განისაზღვრება ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიურ-ბაქტერიოლოგიური მაჩვენებლებით. დღითიდღე იზრდება წყლის ქიმიური შემადგენლობის, მათი ცვლილების ტენდენციისა და კანონზომიერების შესახებ ინფორმაციისადმი მოთხოვნილება. ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა თბილისის წყალმომარაგების ძირითადი წყაროს მდინარე არაგვის აუზის ჰიდროქიმიური მდგომარეობის შესწავლა და შეფასება.

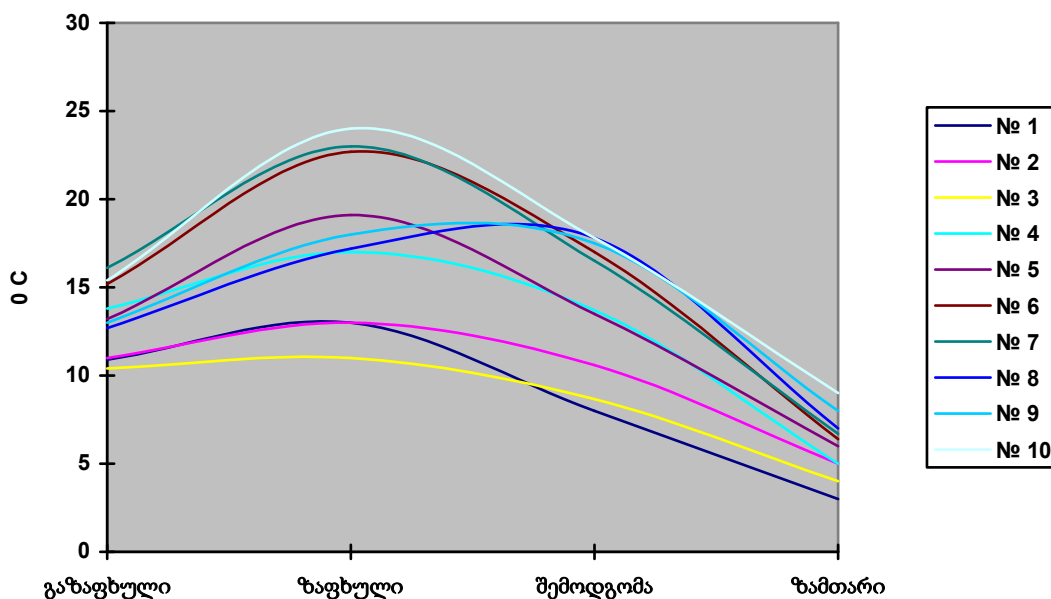
ლიტერატურული მიმოხილვის შედეგების მიხედვით მდ. არაგვი ჰიდროქიმიური თვალსაზრისით არ არის სრულყოფილად შესწავლილი. ამიტომ მიზანშეწონილი იყო და ჩვენს მიერ განსაზღვრული იქნა მდ. არაგვის წყლის ფიზიკური და ძირითადი ქიმიური მაჩვენებლები სეზონური ცვლილებების მიხედვით. მდ. არაგვის ხეობაში შერჩეული იქნა საანალიზო სინჯების 10 წერტილი. წყლის სინჯის აღება, დაკონსერვება, შენახვა და ტრანსპორტირება ISO სტანდარტული მეთოდის მიხედვით [1]. წყლის ორგანოლექტიკური და ქიმიური მაჩვენებლები განისაზღვრა სავსე პორტატული აპარატურითა და სტაციონალურ ლაბორატორიაში ISO და USEPA სტანდარტული მეთოდის მიხედვით [2].

pH-ის მნიშვნელობების მიხედვით ჩანს, რომ წყალს ოდნავ გამოხატული ტუტიანობა ახასიათებს, რაც მასში გახსნილ მარილთა ბუნებით აიხსნება. ცხრილებიდან 1-3 და ნახ. 1 ჩანს, რომ გაზაფხულზე pH-ის მნიშვნელობა რამდენადმე მცირდება, რაც თოვლის დნობისა და გაზაფხულზე წვიმების სიუხვით შეიძლება იყოს ახსნილი.

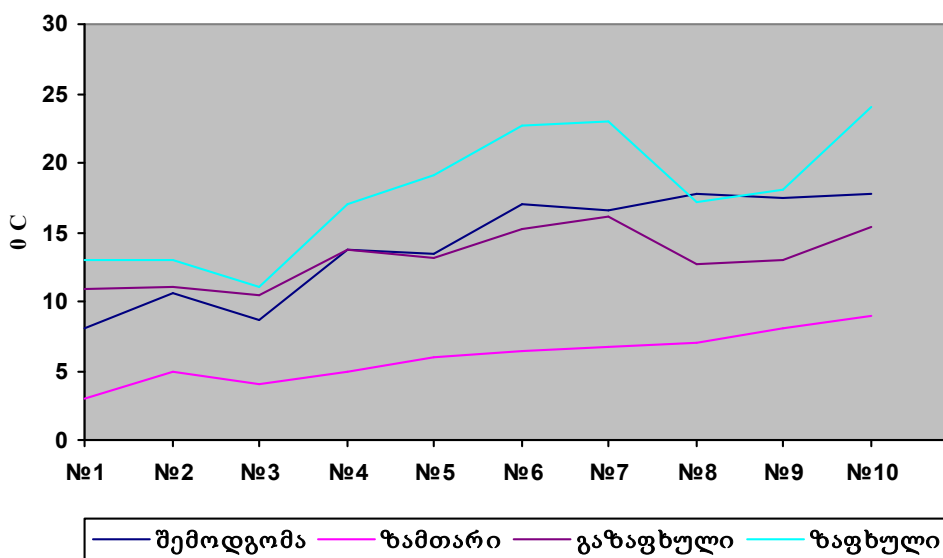
რაც შეეხება pH-ის მნიშვნელობის ცვლილებას მდინარის დინების მიმართულებით, მასზე ძნელია მსჯელობა, რადგანაც pH-ის მნიშვნელობათა ფლუქტუაციის საზღვრები გაზომვის მეთოდის ცდომილების ფარგლებშია. რაც შეეხება წყლის ტემპერატურას, ცხადია, იგი დამოკიდებულია სეზონურობაზე (ნახ. 2), აგრეთვე ჰიპსომეტრიაზე. წყალი თანდათანობით თბება მდინარის დინების მიმართულებით, - ჰიფსომეტრულ მნიშვნელობების კლებასთან ერთად ტემპერატურა იზრდება; ნახ. 3 ჩანს, რომ დინების მიმართულებით ტემპერატურის ცვლილება (გაზრდა) ყველაზე ნაკლებად გამოხატულია გაზაფხულზე, წყალუხვობის პერიოდში. გარკვეულ როლს ტემპერატურის ცვლილების პროცესში ანტროპოგენული ზემოქმედებაც უნდა ასრულებდეს.



ნახ. 1. წყლის ნიმუშების pH-ის მნიშვნელობა სეზონების მიხედვით



ნახ. 2. წყლის ტემპერატურის ცვლილება სეზონების მიხედვით



ნახ. 3. წყლის ტემპერატურის ცვლილება მდინარის დინების მიმართულებით

გახსნილი ჟანგბადის რაოდენობა გვიჩვენებს თუ რამდენად ჯანსაღია და მაღალი ხარისხისაა წყალი. გახსნილი ჟანგბადის მნიშვნელობა ყველაზე დაბალია ჟინვალის წყალსაცავთან და იზრდება (5.4 დან 8.2 მგ/ლ-მდე) წყლის იმ სინჯებში, სადაც მდინარის დინების სიჩქარე მაღალია – ცხრილები 1-3. ყველა შემთხვევაში გახსნილი ჟანგბადის კონცენტრაცია შეესაბამება ზედაპირული წყლების ხარისხის განმსაზღვრელ კლასს – ზომიერად სუფთა II კლასი.

ცხრილში 1-3 მოცემულია ექსპედიციების საველე ქიმიური ანალიზის შედეგები.

წყლების ლაბორატორიული ქიმიური ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრილი 4-7.

წარმოდგენილი ცხრილების 1-3 და 4-7 მონაცემების შედარებით დავინახავთ, რომ ტრანსპორტირების შედეგად pH-ის და სიმღვრივის მაჩვენებლები მნიშვნელოვნად არ შეცვლილა, აგრეთვე ადგილი არ ჰქონია გამოლექვას, რაც გვაძლევს უფლებას ვიფიქროთ – სინჯების ტრანსპორტირება არ ახდენს ზეგავლენას წყლის მდგომარეობაზე. ლაბორატორიული კვლევების შედეგად მიღებული მონაცემები სრულად ასახავს გამოსაკვლევი წყლების რეალურ ქიმიურ შემადგენლობას [4-5].

ცხრილი 1. საველე ქიმიური ანალიზის შედეგები (18-19 ოქტომბერი 2008წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	სიმღვრივე FTU	pH	ტემპერატურა °C	ელ.გამტარობამ მიკ.სიმ/სმ	გაზნილი ფანგბადი მგ/ლ
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	8.70	8.4	8.0	205	7.8
2	ფშავის არაგვი (სოფ. მაღაროსკარის ბოლოში)	3.7	8.3	10.6	307	7.9
3	მდ.თეთრი არაგვი (მღეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	13.7	8.4	8.7	315	7.1
4	მდ.შავი არაგვი (ჰომპიტალის დასახლება)	18.7	8.2	13.7	360	6.2
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	12.5	8.2	13.5	326	8.2
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	62.5	8.3	17.0	310	5.4
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	10.0	8.3	16.5	304	6.9
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	16.2	8.3	17.8	343	7.1
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	25.8	8.5	17.5	330	6.7
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	12.2	8.5	17.8	324	6.9

ცხრილი 2. საველე ქიმიური ანალიზის შედეგები (2-3 მაისი 2009წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	სიმღვრივე FTU	pH	ტემპერატურა °C	ელ.გამტარობამ მიკ.სიმ/სმ	გაზნილი ფანგბადი მგ/ლ
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	101.2	7.2	10.9	229	12.7
2	ფშავის არაგვი (სოფ. მაღაროსკარის ბოლოში)	110.3	7.5	11.0	199	13.2
3	მდ.თეთრი არაგვი (მღეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	44.2	7.9	10.4	269	16.8
4	მდ.შავი არაგვი (ჰომპიტალის დასახლება)	54.2	7.9	13.8	260	20.5
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	34.4	7.9	13.2	275	20.6
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	60.2	7.9	15.2	286	17
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	10.8	8.2	16.1	286	19.8
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	16.2	7.5	12.7	296	16.5
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	160.2	7.8	13	305	12.2
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	150.0	7.9	15.4	324	11.3

ცხრილი 3. საველე ქიმიური ანალიზის შედეგები (29-30 აგვისტო 2009წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	სიმღვრივე FTU	pH	ტემპერატურა °C	ელ.გამტარობამ მიკ.სიმ/სმ	გაზნილი ფანგბადი მგ/ლ
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	3.2	8.4	16	256	8.2
2	ფშავის არაგვი (სოფ. მაღაროსკარის ბოლოში)	3.8	8.5	16	258	8.0
3	მდ.თეთრი არაგვი (მღეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	5.8	8.2	11	251	7.6
4	მდ.შავი არაგვი (ჰომპიტალის დასახლება)	6.6	8.2	17	323	7.2
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	8.5	8.25	19.1	305	8.2
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	14.8	8.3	22.72	251	6.2
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	11.2	8.5	23	250	6.8
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	12.8	8.4	17.2	240	7.2
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	16.8	8.4	18	245	6.5
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	13.2	8.4	24	280	7.0

ცხრილი 4. ლაბორატორიული ქიმიური ანალიზის შედეგები (ოქტომბერი 2008წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	pH	სიხისტე მგ-ემქ/ლ	სიმღვრივე HTU	შშრალი ნაშთი მგ/ლ	ფანგბადის ბიოლოგიური მოხმარება მგ/ლ	ფანგბადის ქიმიური მოხმარება მგ/ლ O <sub>2</sub>
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	8.1	1.9	9	141.1	0.4	0.8
2	ფშავის არაგვი (სოფ. აღაროსკარის ბოლოში)	8.2	2.1	5.7	176.1	0.52	0.96
3	მდ.თეთრი არაგვი (მლეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	8.2	2.9	14.2	184.0	0.63	0.08
4	მდ.შავი არაგვი (ჰოშპიტალის დასახლება)	8.15	3.2	19	202.2	1.22	1.04
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	8.05	3.3	13.0	196.4	1.02	0.48
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	8.15	3.2	63.5	188.4	1.1	1.36
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	8.2	2.7	10.0	176.7	1.1	0.8
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	8.2	2.9	17.3	176.2	1.0	0.96
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	8.25	3.0	26.8	184.7	3.0	0.96
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	8.15	3.0	13.2	199.3	12.9	5.92

ცხრილი 5. ლაბორატორიული ქიმიური ანალიზის შედეგები (იანვარი 2009წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	pH	სიხისტე მგ-ემქ/ლ	სიმღვრივე HTU	შშრალი ნაშთი მგ/ლ	ფანგბადის ქიმიური მოხმარება, მგ/ლ O <sub>2</sub>
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	8	1.95	3.8	148.6	0.1
2	ფშავის არაგვი (სოფ. მადაროსკარის ბოლოში)	8.05	2.2	4.0	202.3	0.1
3	მდ.თეთრი არაგვი (მლეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	8.1	2.7	6.2	175.9	1.2
4	მდ.შავი არაგვი (ჰოშპიტალის დასახლება)	7.95	3.6	7.2	242.0	1.1
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	8	3.8	12.4	244.2	0.5
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	7.9	3.3	16.2	223.7	0.5
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	8	2.9	10.2	201.8	0.1
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	7.9	3.3	12.8	236.5	1.0
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	8	3.2	15.1	221.2	0.5
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	7.9	3.4	12.2	230.7	0.5

ცხრილი 6. ლაბორატორიული ქიმიური ანალიზის შედეგები (მაისი 2009წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	pH	სიხისტე მგ-ემქ/ლ	სიმღვრივე HTU	შშრალი ნაშთი მგ/ლ	ფანგბადის ქიმიური მოხმარება, მგ/ლ O <sub>2</sub>
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	7.6	1.6	96.0	130.5	2.3
2	ფშავის არაგვი (სოფ. მადაროსკარის ბოლოში)	7.7	1.9	101.1	145.6	4.6
3	მდ.თეთრი არაგვი (მლეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	7.95	2.5	39.1	157.8	1.0
4	მდ.შავი არაგვი (ჰოშპიტალის დასახლება)	7.9	2.8	51.0	176.3	3.2
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	7.85	2.6	32.4	165.6	1.5
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	7.9	2.8	58.0	187.0	2.7
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	8	2.3	9.3	191.4	1.2
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	7.9	2.4	15.0	169.8	1.1
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	7.85	2.6	155.4	187.7	2.7
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	7.9	2.7	14.3	179.9	1.0

ცხრილი 7. ლაბორატორიული ქიმიური ანალიზის შედეგები (აგვისტო 2009წ.)

სინჯვის №	ნიმუშის დასახელება	pH	სიხისტე მგ/ლ	სიმღვრივე HTU	მშრალი ნაშთი მგ/ლ	უანგბადის ქიმიური მოხმარება, მგ/ლ O <sub>2</sub>
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	8.0	1.8	3.4	122.7	1.0
2	ფშავის არაგვი (სოფ.მალაროსკარის ბოლოში)	8.1	1.9	3.7	164.1	1.5
3	მდ.თეთრი არაგვი(მღელა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	8.2	2.6	5.8	156.1	0.6
4	მდ.შავი არაგვი (პოშპიტალის დასახლება)	7.9	3.0	6.2	183.0	0.9
5	მთიულეთის არაგვი (ხანდოსხევის დასახლება)	8.0	2.8	8.7	171.3	1.0
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	8.0	3.0	15.2	173.3	0.8
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	8.1	2.3	10.2	156.8	0.9
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	8.0	2.7	12.5	154.6	1.0
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	8.0	2.8	17.2	166.0	1.1
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	8.0	2.9	12.9	185.2	1.5

წყლის სინჯებში არ შეიმჩნეოდა რაიმე სპეციფიური სუნი, რაც შეეხება გამჭვირვალობას და ფერს – ცვლილება განპირობებულია შემდგომად. წყლის სიმღვრივის მაჩვენებლის მნიშვნელობა ყველაზე დიდია გაზაფხულის წყლებში, ხოლო ნაკლები – ზაფხულსა და ზამთარში.

ცხრილებიდან 4-7 ჩანს, რომ სიხისტის მნიშვნელობა იცვლება 1,6-3,4 მგ/ქვე-მდე, რის გამოც, არაგვის წყალი მიეკუთვნება დაბალი სიხისტის წყალს. წყლის კლასიფიკაცია სიხისტის მაჩვენებლის მიხედვით, განსაზღვრული მგ.ქვე/ლ შემდეგია: ძალიან რბილი -1,5; რბილი -1,5-3,0; ზომიერად ხისტ 3,0-6,0; ხისტი - 6,0-9,0; ძალიან ხისტი - >9.

ყურადღებას იმსახურებს სიხისტის მნიშვნელობათა შედარებით დაბალი მნიშვნელობები ხევსურეთის და ფშავის არაგვის წყლებში, რაც ხეობების შემადგენელი ქანების ლითოლოგიური თავისებურებით აიხსნება.

ჟ.ქ.მ.-ს ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია (ზ.დ.კ) შეადგენს 5 მგ/ლ; ცხრილებიდან 4-7 ჩანს, რომ გამოკვლეულ სინჯებში ჟ.ქ.მ. მნიშვნელობა ნორმის ფარგლებშია, გამონაკლისია მხოლოდ სინჯი №10, აღებული ოქტომბრის თვეში რესტორან „არაგვთან“. სხვა დროს, იმავე ადგილზე აღებულ სინჯებში ჟ.ქ.მ. მნიშვნელობა არ აჭარბებს ზ.დ.კ., რაც მიუთითებს იმაზე, რომ დაბინძურებას ეპიზოდური ხასიათი აქვს და მდინარის ამ მონაკვეთზე წყლის სისუფთავე დამოკიდებულია რესტორნის მართვის ხარისხზე. ასევე უანგბადის ბიოლოგიური მაჩვენებლის (ჟბმ5) მაღალი კონცენტრაცია აღინიშნება მცხეთასთან (რესტორან არაგვთან, სინჯი №10).

#### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

- სანიტარიული მოთხოვნები წყლის სინჯის აღებისა და მოზადებისადმი. სანიტარიული წესები სანწ 2.1.4.005-04. საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის სამინისტრო. 2004 წელი.
- Фомин Г.С.. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Москва 2000.
- ISO 5667:1987 - Water quality – Sampling – Guidance on Sampling from lakes, natural and manmade.
- ლ. გვერდწითელი, თ. შარაშიძე, ჯ. გუგუშიძე. მდინარე არაგვის ეკოქიმიური კვლევა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ISSN 1512-0686, 2009, № 3, ტ. 9, გვ.255-257.
- Gverdtseteli M., Sharashidze T.A., Khargelia R.G., Andguladze S.N., Chikhladze B.T. Hydrochemical research of the river Aragvi and its filtrates. Georgian Engineering News, No.3 (vol. 51), 2009. p.p. 97-102.

#### RESULTS OF CHEMICAL ANALYSIS OF ARAGVI RIVER BASIN

Tamar Sharashidze, Leila Gverdtseteli, Shalva Andguladze

Georgian Technical University

#### SUMMARY

Physical and chemical characteristics of the Aragvi river water according to the seasonal fluctuation has been defined.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВОД БАССЕЙНА РЕКИ АРАГВИ

Тамар Шарашидзе, Лейла Гвердцители, Шалва Андгуладзе

Грузинский технический университет

#### РЕЗЮМЕ

Определены физические и химические показатели речной воды Арагви в зависимости от сезонных колебаний.



## მდინარე არაგვის წყლების ძირითადი იონების ქიმიური ანალიზის შედეგები

თამარ შარაშიძე, ლეილა გვერდწითელი, შალვა ანდლულაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შესწავლილია მდინარე არაგვის წყლებში ძირითად იონთა შემცველობა მდინარის დინების მიმართულებით სეზონური ცვლილებების მიხედვით.

წყლის რესურსების რაციონალური გამოყენების პრობლემის გადაწყვეტისათვის მნიშვნელოვანია ჰიდროქიმიური ინფორმაციის ხარისხი. ლიტერატურული წყაროების მიხედვით ჰიდროქიმიური კვლევითი ინფორმაცია შემოიფარგლება მხოლოდ მდინარე არაგვის ქვემო წელში ძირითადი იონების განაწილებით, რომელთა მონაცემები მწირია.

მდინარის წყლის ძირითად იონებს მიეკუთვნება:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ . მდინარის წყალში მათი მოხვედრის წყაროა ბუნებრივი და ანტროპოგენული ფაქტორები. კალციუმი და მაგნიუმი მდინარის წყლებში ხვდება მინერალების, კირქვიანი, დოლომიტის, თაბაშირის, კალციუმშემცველი სილიკატების, მერგელის, სხვა დანალექი და მეტამორფული ქანების ქიმიური გამოფიტვის პროცესებითა და ხსნადობით. ნატრიუმისა და კალიუმის მდინარის წყალში მოხვედრის წყაროს წარმოადგენს ამოფრქვეული ქანები, მათი ქიმიური დაშლის პროცესების პროდუქტები, დანალექი ქანები და ხსნადი მარილები. ქლორიდების პირველად წყაროს წარმოადგენს მაგმატური ქანები, რომლის შემადგენლობაში შედის ქლორშემცველი მინერალები (სოდალიტი, ქლორაპატიტი და სხვა), მარილიანი დანალექები, ძირითადად ჰალიტი. წყალში სულფატები ხვდება გოგირდშემცველი მინერალების, ძირითადად თაბაშირის ქიმიური გამოფიტვის პროცესებითა და ხსნადობით, ასევე სულფიდებისა და გოგირდის დაჟანგვით. სულფატების მნიშვნელოვანი რაოდენობა წყალში წარმოიქმნება ორგანიზმების კვდომის პროცესებისას, სმელეთისა და წყლის ცხოველური და მცენარეული წარმოშობის ნივთიერებათა დაჟანგვით, ასევე მიწისქვეშა ჩამონადენით. ჰიდროკარბონატული და კარბონატული იონების ძირითად წყაროს წარმოადგენს კარბონატული ქანების (კირქვა, დოლომიტი, მერგელი) ქიმიური გამოფიტვისა და ხსნადობის პროცესები. ჰიდროკარბონატ-იონების ნაწილი წყალში ხვდება ამოფრქვეული ქანების ქიმიური გამოფიტვის პროდუქტების მეტამორფიზაციის შედეგად, ხოლო მნიშვნელოვანი რაოდენობა კი ატმოსფერული ნალექებითა და გრუნტის წყლებით. ჰიდროკარბონატული და კარბონატული იონების შემცველობა განაპირობებს წყლის ტუტიანობას.

მდინარეებში მთავარი იონების განაწილება შიდაწლიური ცვლილებების მიხედვით განპირობებულია მთელი რიგი ჰიდროლოგიური და მეტეოროლოგიური ფაქტორებით.

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა მდინარე არაგვის აუზის წყლებში ძირითადი იონების შემცველობა შიდაწლიური ცვლილებების მიხედვით. მდინარის დინების მიმართულებით შეირჩა საანალიზოდ 10 პუნქტი. წყლის სინჯის აღება და განსაზღვრა წარმოებდა საერთაშორისო სტანდარტული ორგანიზაციის (ISO) სტანდარტული მეთოდიკებით [1, 2].

ძირითადი იონების (მაკროკომპონენტების) კონცენტრაციათა და წყლების მინერალიზაციის მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილებში 1-4.

აღნიშნული კომპონენტები წარმოადგენენ ძირითად ქიმიურ მახასიათებლებს და განსაზღვრავენ წყლების ტიპსა და ხარისხს. ანალიზის მონაცემების მიხედვით, მდინარის ყველა უბანზე გამოკვლეული წყლები მიეკუთვნება სუსტად მინერალიზებულ ჰიდროკარბონატულ ტიპის წყლებს. წყლის ზოგიერთ ნიმუშში მაგნიუმის შემცველობა 20 მგ-ექვ% აჭარბებს და ამ შემთხვევაში წყალი შეიძლება მივაკუთვნოთ ჰიდროკარბონატულ კალციუმიან-მაგნიუმიან ტიპის წყალს, თუმცა წამყვან კათიონს მაინც კალციუმი წარმოადგენს. კათიონებიდან აღსანიშნავია აგრეთვე ნატრიუმის შემცველობა (7-20 მგ-ექვ%); ანიონებიდან, ჰიდროკარბონატ იონთან ერთად (63-76 მგ-ექვ%) გამოვყოფდი სულფატ იონებს (9-20 მგ-ექვ%) [3-4].

თუ გამოვრიცხავთ ხეცსურეთსა და ფშავის არაგვის მხარეს, შეგვიძლია ვთქვათ, რომ ძირითად იონთა კონცენტრაციათა ცვლილება მდინარის მთელ სიგრძეზე უმნიშვნელოა, ჟინვალის წყალსაცავამდე

შეინიშნება მცირედი ზრდა, ხოლო ჟინვალის წყალსაცავის ქვემოთ, მათი კონცენტრაცია ფშავ-ხევსურეთის არაგვის გავლენითაც განისაზღვრება.

ცხრილი 1. ძირითადი იონები და მინერალიზაცია (ოქტომბერი 2008წ.)

ნომუშის №	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	მინერალიზაცია მგ/ლ
მგ/ლ								
1	26.84	7.2	10.8	0.7	5.0	125	20.0	202.6
2	30.0	7.4	15.5	0.8	6.4	128.1	25.6	222.13
3	48	6.6	5.1	0.8	8.5	154.94	18.8	260.2
4	50	9.0	8.9	0.8	11.3	157.38	34.0	279.6
5	50	9.6	8.9	0.1	11.3	161.04	21.6	275.6
6	48	9.6	6.2	0.8	11.3	145.18	30.0	259.8
7	38	9.6	8.7	1.1	6.4	149.45	30.4	250.2
8	42	9.6	7.5	0.9	6.4	147.62	25.4	248.8
9	44	9.0	7.4	0.8	6.4	147.62	28.9	257.3
10	45	9.5	10.7	1.2	6.4	147.62	39.4	271.9

ცხრილი 2. ძირითადი იონები და მინერალიზაცია (იანვარი 2009წ.)

ნომუშის №	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	მინერალიზაცია მგ/ლ
მგ/ლ								
1	27.1	7.4	12.5	0.7	7.1	121.5	20.0	207.1
2	30.2	8.6	18.0	0.9	7.9	170.8	28.0	275.5
3	48.0	3.4	7.1	0.7	9.2	146.4	22.0	247.9
4	55.0	10.5	14.5	0.9	12.8	180.56	46.0	330.8
5	56.0	12.2	12.0	0.8	13.5	180.56	46.0	333.0
6	47.0	11.2	14.9	0.7	8.9	168.36	45.0	306.5
7	40.0	10.6	15.0	0.8	9.9	147.62	40.0	274.4
8	47.0	12.0	15.0	0.9	9.2	168.36	55.0	319.3
9	48.0	10.5	15.5	0.7	9.9	158.6	44.0	199.2
10	48.0	12.6	14.2	1.3	9.9	168.36	48.0	313.5

ცხრილი 3. ძირითადი იონები და მინერალიზაცია (მაისი 2009წ.)

ნომუშის №	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	მინერალიზაცია მგ/ლ
მგ/ლ								
1	24.0	4.6	10.6	1.2	13.5	81.74	16.8	170.6
2	30.0	4.8	6.2	1.1	12.8	104.92	17.2	197.2
3	43.0	4.2	4.8	1.0	8.2	145.18	9.6	229.2
4	43.0	7.8	4.1	0.8	9.6	143.96	20.0	247.1
5	43.0	6.0	4.3	0.8	10.3	143.96	13.2	236.4
6	43.0	7.8	4.3	0.9	13.1	153.72	11.6	261.8
7	33.0	7.8	15.5	1.3	8.2	134.2	36.0	257.4
8	35.0	7.8	7.9	0.7	9.9	136.64	14.8	237.0
9	40.0	7.8	10.0	1.5	12.8	137.86	22.0	255.5
10	42.0	7.8	10.3	1.0	11.7	150	20.0	253.7

ცხრილი 4. ძირითადი იონები და მინერალიზაცია (აგვისტო 2009წ.)

ნიმუშის №	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	მინერალიზაცია მგ/ლ
	მგ/ლ							
1	25.5	6.6	8.3	0.4	7.8	88.5	20.5	166.23
2	26.2	7.2	8.8	0.6	12.8	131.8	23.2	219.13
3	45.0	4.2	4.1	0.6	9.2	148.8	9.6	229.32
4	48.0	7.8	6.4	0.7	9.9	146.4	28.0	254.96
5	46.0	6.0	5.9	0.7	9.9	158.7	12.0	249.30
6	47.0	7.8	4.7	0.7	10.6	151.2	18.8	247.71
7	35.0	7.2	6.2	0.8	9.9	129.3	24.8	220.36
8	39.0	8.5	4.0	0.7	9.9	134.2	16.0	220.64
9	42.0	8.5	5.1	0.7	11.3	143.4	18.8	236.46
10	44.0	8.6	8.7	0.8	10.6	154.9	26.0	261.38

ცხრილებიდან 1-4 ჩანს, რომ მინერალიზაციის, კალციუმის და ჰიდროკარბონატ იონების კონცენტრაციათა მნიშვნელობები ხევსურეთის და ფშავის არაგვის წყლებში ნაკლებია თეთრი და შავი არაგვის წყლებთან შედარებით. ამ ფაქტის ახსნა შეიძლება მდინარეთა ხეობების ამგები ქანებით.

#### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. სანიტარიული მოთხოვნები წყლის სინჯის აღებისა და მომზადებისადმი. სანიტარიული წესები სანწ 2.1.4.005-04. საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის სამინისტრო. 2004 წელი.
2. Фомин Г.С.. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Москва 2000.
3. ლ. გვერდწითელი, თ. შარაშიძე, ვ. გუგუშიძე. მდინარე არაგვის ეკოქიმიური კვლევა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. იშ 1512-0686, 2009, № 3, ტ. 9, გვ.255-257.
4. Gverdtsiteli M., Sharashidze T.A., Khargelia R.G., Andguladze S.N., Chikhladze B.T. Hydrochemical research of the river Aragvi and its filtrates. Georgian Engineering News, No.3 (vol. 51), 2009. p.p. 97-102.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под редакцией д-ра хим.наук проф. А.Д. Семенова. Гидрометеиздат Ленинград, 1977, с. 46-47.

#### RESULTS OF CHEMICAL ANALYSIS OF MAIN IONS IN ARAGVI RIVER WATER

Tamar Sharashidze, Leila Gverdtsiteli, Shalva Andguladze  
Georgian Technical University

#### SUMMARY

Content of main ions of the Aragvi following the flow of the river according to the seasonal fluctuation by has been investigated.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГЛАВНЫХ ИОНОВ РЕЧНЫХ ВОД АРАГВИ

Тамар Шарашидзе, Лейла Гвердцители, Шалва Андгуладзе  
Грузинский технический университет

#### РЕЗЮМЕ

Изучено содержание главных ионов в речных водах Арагви по течению реки в зависимости от сезонных колебаний.

**მდინარე არაგვის აუზის მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები**

თამარ შარაშიძე, ლეილა გვერდწითელი, შალვა ანდლულაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

განსაზღვრულია მდინარე არაგვის წყლების მიკრობიოლოგიური მახასიათებლები სეზონური ცვლილებების მიხედვით და ბაქტერიოლოგიური დაბინძურების მდგომარეობა.

წყალზე მოთხოვნილება უწყვეტად იზრდება, რაც აიხსნება თბილისის მრავალმხრივი განვითარების ტენდენციით, მოსახლეობის არაგვემიური გაზრდით – სამას ათასამდე იძულებით გადაადგილებული პირის შეკედლება-მოწყობით. წყლის რაოდენობასთან ერთად მწვავედ დგას წყლის ხარისხის საკითხი – მდინარეთა სისუფთავის შენარჩუნება. წყლის ხარისხის დადგენისას აუცილებელია განისაზღვროს ბაქტერიალური დაბინძურება, რაც იწვევს სხვადასხვა ინფექციურ დაავადებებს.

დაბინძურების სუსტ, ლოკალურ წყაროებად რჩება მდინარის სანაპიროზე არსებული ნაგავსაყრელები და მესაქონლეობის ფერმების ნარეცხი წყლები [1]. ამაზე მიგვიბრუნებს წყლის ნიმუშების მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები, რომელიც წარმოდგენილია ცხრილში 1-4.

ცხრილი 1. მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები (ოქტომბერი 2008წ.)

სინჯის №	ნიმუშის დასახელება	მეზოფილური აერობების და ფაკულტატური ანაერობების რაოდენობა 1მლ-ში		ტოტალური კოლიფორმები 100 მლ-ში	E.coli100 მლ-ში
		22° C	37° C		
1	ხევსურეთის არაგვი (ბარისახოს ხიდთან)	140	122	550	100
2	ფშავის არაგვი (სოფ.მალაროსკარის ბოლოში)	138	100	300	150
3	მდ.თეთრი არაგვი (მლეთა ჯვრის უღელტეხილის დასაწყისში)	148	114	180	100
4	მდ.შავი არაგვი (ჰოშპიტალის დასახლება)	152	108	290	150
5	მთიულეთის არაგვი (ხანლოსხევის დასახლება)	246	216	2100	1960
6	ჟინვალის წყალსაცავი (ანანურის ეკლესიასთან)	274	256	2430	2190
7	მდ.არაგვი (ბოდორნას გასასვლელში)	582	478	4100	4100
8	მდ.არაგვი (ბულაჩაური ქვესადგურთან)	568	502	4800	4800
9	მისაქციელი (სარწყავი არხი)	800	784	43200	43200
10	მდ.არაგვი (რესტორან არაგვთან)	972	840	>50000	>50000

ცხრილი 2. მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები (იანვარი 2009წ.)

№	მეზოფილური აერობების და ფაკულტატური ანაერობების რაოდენობა 1მლ-ში		ტოტალური კოლიფორმები 100 მლ-ში	E.coli100 მლ-ში
	22° C	37° C		
სინჯი 1	90	302	170	170
სინჯი 2	160	146	1100	1100
სინჯი 3	14	7	5	5
სინჯი 4	20	15	12	12
სინჯი 5	25	24	90	90
სინჯი 6	40	37	270	270
სინჯი 7	50	56	800	800
სინჯი 8	100	34	400	300
სინჯი 9	110	60	370	370
სინჯი 10	124	130	1600	16000

მიკრობიოლოგიური ანალიზი ჩატარდა ISO-ს სტანდარტების გამოყენებით [2]. განისაზღვრა მეზოფილური აერობები და ფაკულტატიური ანაერობები და ნაწლავის ჩხირის ვეგეტის ბაქტერიები. წყლის ყველა ნიმუშში დაფიქსირდა ბაქტერიოლოგიური დაბინძურება. მე-10 სინჯი განსაკუთრებით დაბინძურებული აღმოჩნდა, რაც რესტორნის სიახლოვით აიხსნება. მიკრობიოლოგიური დაბინძურება გამოწვეულია სოფლების სიახლოვით, ლოკალური ნაგავსაყრელებით და მესაქონლეობის ფერმების ნარეცხი წყლებით.

ცხრილი 3. მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები (მაისი 2009წ.)

№	მეზოფილური აერობების და ფაკულტატიური ანაერობების რაოდენობა მლ-ში		ტოტალური კოლიფორმები 100 მლ-ში	E.coli100 მლ-ში
	22° C	37° C		
სინჯი 1	164	140	400	400
სინჯი 2	280	220	5000	5000
სინჯი 3	20	9	10	10
სინჯი 4	30	18	20	20
სინჯი 5	40	25	120	40
სინჯი 6	140	120	680	500
სინჯი 7	120	100	1100	500
სინჯი 8	102	72	630	400
სინჯი 9	150	120	500	200
სინჯი 10	240	220	30000	12000

ცხრილი 4. მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები (აგვისტო 2009წ.)

№	მეზოფილური აერობების და ფაკულტატიური ანაერობების რაოდენობა მლ-ში		ტოტალური კოლიფორმები, 100 მლ-ში	E.coli,100 მლ-ში
	22° C	37° C		
სინჯი 1	198	170	550	500
სინჯი 2	300	250	6500	6500
სინჯი 3	100	20	50	30
სინჯი 4	108	24	60	60
სინჯი 5	120	50	160	100
სინჯი 6	150	120	800	620
სინჯი 7	160	130	1400	1300
სინჯი 8	110	96	900	520
სინჯი 9	170	140	820	402
სინჯი 10	300	280	38000	20200

როგორც ანალიზის შედეგებიდან ჩანს ქიმიური დაბინძურების ყურადსაღები სურათი არაგვის წყლებში არ გამოიხატა; რაც შეეხება მიკრობიოლოგიურ დაბინძურებას ის მნიშვნელოვანია და მოითხოვს გადაუდებელ რეაგირებას - დაბინძურების წყაროების გამოვლენას და მათ აღმოფხვრას. დაბინძურების წყაროების გავლენა ზედაპირულ წყლებზე მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტენსიური ნალექების პერიოდში, ამიტომ აუცილებელია ზედაპირული ნაკადის შესწავლა გაზაფხულ-ზაფხულის წვიმების დროს [3-4].

#### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. ქ. თბილისის წყალსადენის სათავე ნაგებობის სანიტარული დაცვის პროექტი - განმარტებითი ბარათი, საქსახკომუნმშენპროექტი, ქ. თბილისი, 1989.

2. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Москва 2000.
3. თ. შარაშიძე, ლ. გვერდწითელი, შ. ანდღულაძე. მდინარე არაგვის შენაკადების მონიტორინგი. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია. თბილისი. 2010. № 1, ტომი 36, გვ. 87-89.
4. დასახლებული ადგილების წყალსარინი, წყალსატევების სანიტარული დაცვა. ზედაპირული წყლების გაბინძურებისაგან დაცვის სანიტარული წესები და ნორმები. სანწლან 2.1.4.000-00 ქ. თბილისი 2001.

## RESULTS OF MICROBIOLOGICAL ANALYSIS OF ARAGVI RIVER BASIN

Tamar Sharashidze, Leila Gverdtsiteli, Shalva Andguladze

*Georgian Technical University*

### SUMMARY

Microbiological characteristics of the Aragvi river water according to the seasonal fluctuation and condition of bacteriological pollution have been defined.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД БАССЕЙНА РЕКИ АРАГВИ

Тамар Шарашидзе, Лейла Гвердцители, Шалва Андгуладзе

*Грузинский технический университет*

### РЕЗЮМЕ

Определены микробиологические показатели речной воды Арагви в зависимости от сезонных колебаний и состояние бактериологического загрязнения.

## დაბინძურებული ნიადაგების ბასუფთავების სხვადასხვა მეთოდების შესახებ

მაია სტეფანიშვილი, ქეთევან ქორიაშვილი, თამარ დგებუაძე, მაია ჯაფარიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ლითოსფეროს ზედა ფენა - ნიადაგი, ძალიან იოლად ბინძურდება. ნიადაგი არის შუამავალი ატმოსფეროსა და ჰიდროსფეროს შორის. მიწის არასწორი ექსპლუატაციის შემთხვევაში ნადგურდება ყველაფერი, რაც დაკავშირებულია მიწის ეროზიებთან და საწარმოო ნარჩენებით დაბინძურებასთან. ნიადაგში სხვადასხვა ქიმიური და ბიოლოგიური პროცესები მიმდინარეობს, რომელიც დაბინძურების შემთხვევაში სრულიად ირღვევა. მიწის ზედაპირს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ნიადაგის ფენებს შორის გაცვლით პროცესებში. ძალიან ხშირად სწორედ ლითოსფეროდან (ნიადაგიდან) აღწევს დამაბინძურებლები ჰიდროსფეროში. დაბინძურების წყაროებს წარმოადგენს: საყოფაცხოვრებო ნაგავი, ტრანსპორტის გამონაბოლქვი, ნებისმიერი საწარმოო დაბინძურება, სასუქები, შხამქიმიკატები და სხვ. აღსანიშნავია, რომ მიწას აქტიურად აბინძურებს ე.წ. „მჟავა წვიმა“ ანუ მეტეოროლოგიური ნალექის სახეობა - თოვლი, წვიმა, თოვლი და წვიმა ერთად. საგულიხმოა, რომ თოვლისა და წვიმის ერთობლივი pH უფრო დაბალია, ვიდრე წვიმის წყლის pH-ის საშუალო მონაცემები. (წვიმის საშუალო pH= 5,6) [1].

გარდა ზემოთ აღნიშნულისა, ნიადაგის ძირითად დამაბინძურებლად ითვლება ნავთობპროდუქტები, პესტიციდები, მძიმე მეტალები და სხვადასხვა ქიმიური ელემენტები [2-4].

ერთ-ერთ ძლიერ დამაბინძურებელს წარმოადგენს ნავთობპროდუქტები. ნავთობპროდუქტებით ნიადაგი დაბინძურებულად ითვლება მაშინ, როცა იწყება მცენარეთა საფარის დეგრადაცია, ირღვევა ბუნებრივი წონასწორობა ნიადაგის ბიოცენოზში, მიმდინარეობს ნიადაგიდან ნავთობპროდუქტების ჩარეცხვა გრუნტის ან ზედაპირულ წყლებში, იცვლება ფიზიკური თვისებები და ნიადაგის სტრუქტურა. სხვადასხვა კლიმატურ პირობებში ნავთობპროდუქტებით ნიადაგის დაბინძურების განმსაზღვრელი კონცენტრაცია განსხვავებულია, ამიტომ არ არსებობს ნავთობით ნიადაგის დაბინძურების საერთო მაჩვენებელი. ნიადაგის ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ეკოლოგიური კვლევების შედეგების მიხედვით ქიმიური დაბინძურება ყველაზე ნეგატიურ გავლენას ახდენს ნიადაგზე [5].

შიგაწვის ძრავების მუშაობისას ინტენსიურად გამოიყოფა აზოტისა და ნახშირის ოქსიდები, აგრეთვე სხვა მავნე ნივთიერებები, რომლებიც საბოლოო ჯამში აღმოჩნდებიან ნიადაგში. აღსანიშნავია მეტალურგიული წარმოების ნარჩენები, რომლებიც საკმაოდ აბინძურებს ნიადაგს და ანადგურებს მიკროორგანიზმებს, ამცირებს ნიადაგის ფერმენტულ აქტივობასა და მის მოსავლიანობას [6].

ერთ-ერთ ძლიერ დამაბინძურებლად ითვლება ფტორი. ფტორით დაბინძურება იწვევს მოსავლიანობის შემცირებას არა მხოლოდ მისი ტოქსიკური მოქმედების გამო, არამედ ცვლის ნიადაგის მკვებადი ნივთიერებების ურთიერთქმედებას. ფტორის ნაერთებით დაბინძურება იწვევს ნიადაგის სტრუქტურის დაშლას და ამცირებს მასში წყლის შეღწევას [7].

თანამედროვე სტანდარტებით ბუნებრივი გეოსისტემების ორგანული ნაერთებით დაბინძურება გამოისახება ინდექსური მაჩვენებლით: ნახშირბადული ინდექსი, ფენოლის ინდექსი, მსუბუქი არომატული ნაერთების ინდექსი (ბენზოლი, ტოლუოლი, ქსილოლები), პოლიციკლური არომატული ნაერთების ინდექსი [8].

ბოლო პერიოდში მიმდინარეობს მუშაობა სხვადასხვა დამაბინძურებლებისაგან ნიადაგის გაწმენდის, გასუფთავების მეთოდის შემუშავებაზე. ერთ-ერთ საკმაოდ ეფექტურ მეთოდს წარმოადგენს ნიადაგის ჩარეცხვა.

მექანიკური ზემოქმედებისას ნიადაგს წყალი ფიზიკურად აცილებს დაბინძურებულ ნაწილაკებს. აგრეთვე ხდება წვრილი ნაწილაკების, უფრო მსხვილ ნაწილაკებად შეგროვება და დეპონირება. ამით მცირდება გასასუფთავებელი ნიადაგის მოცულობა.

პროცესის ძირითადი კონცეფცია მდგომარეობს ნიადაგიდან დამაბინძურებელი ნივთიერებების გამრეცხვას წყალში გადატანაში. გასუფთავებულ ნიადაგს მოექმნება სასარგებლო გამოყენება, ხოლო დარჩენილი დაბინძურებული ნალექის კონცენტრაციის მცირე მოცულობა შესაძლებელია

სხვადასხვაგვარად დამუშავდეს მაგ. დაბალტემპერატურული წვა, თერმული აღსორბცია, ქიმიური ექსტრაქცია და დექლორირება [9].

ნიადაგის ბიოლოგიური რეკულტივაცია მიმდინარეობს უშუალოდ დაბინძურებულ ნაკვეთზე: ნიადაგიდან ჟანგბადი და მკვებავი ნივთიერებები იტუმბება წნევის ქვეშ ან ნაწილდება ზედაპირზე დაბინძურებულ ადგილას იმფილტრაციისათვის. რეკულტივაცია მიმდინარეობს ტექნოლოგიური პროცესების შესრულების ხარჯზე, რაც იძლევა საშუალებას დაბინძურებული ნიადაგიდან გამოტანილი იქნას: გაუნებელყოფილი პროდუქტი, გაუწყლოებული, დაბინძურებული თიხა-ნიადაგის ფრაქციები შემდგომი დამუშავებისთვის.

ნიადაგის რეკულივაცია მიმდინარეობს ეტაპობრივად:

I ეტაპი: ნიადაგის მომზადება გაწმენდისათვის, ამ ეტაპის მთავარი მიზანია სუსპენზიის მომზადება, რომლის ნაწილაკების კონტროლისათვის გამოიყენება სველი ვიბრატორი;

II ეტაპი: აღსორბირებული სუსპენზია გადადის სპეციალურ ხელსაწყოში, სადაც მიმდინარეობს შერევა, ზედაპირული გამოწვილვა. აქ დაბინძურებული თიხა, გრანულირებული ნიადაგის ნაწილაკები ზედაპირიდან გადადის გამრეცხ წყალში;

III ეტაპი: გამრეცხ წყალში თიხის, შლამის, დაბინძურებული ნივთიერებების გამოყოფა დაფქვილი, გრანულირებული მასალიდან;

IV ეტაპი: ნიადაგის გარეცხვის შემდეგ ნალექის მრავალმხრივი გამოყენების სწორად განსაზღვრა [10-11].

ნავთობპროდუქტებით ძლიერდაბინძურებული ნიადაგების შემთხვევაში ხდება ნიადაგის ფენის მოხსნა, მისი მაღალტემპერატორული გამოწვა მბრუნავ ღუმელებში, შემდგომ მისი კომპოსტირება ტორფით და კირით [12].

როგორც წესი, ნიადაგის თვითგაწმენდა ძალიან ნელა მიმდინარეობს ან საერთოდ არ ხდება.

ნიადაგის გასუფთავების თანამედროვე მეთოდს მიეკუთვნება ბიო- და ფიტორემედიაცია. ბიორემედიაცია იძლევა საშუალებას შეიქმნას ადგილობრივი მიკროორგანიზმებისათვის ოპტიმალური პირობები. სხვადასხვა დამაბინძურებლების ერთდროულად არსებობის შემთხვევაში, ნიადაგის ბიოლოგიური აგენტები (ბაქტერიები, სოკოები, მცენარეები) სინერგიულად მოქმედებენ ქსენობიოტიკებზე. ბუნებრივ პირობებში აღნიშნული პროცესები საკმაოდ ნელა მიმდინარეობს. საქართველოში, ისევე როგორც სხვა ქვეყნებში, მუშავდება ნიადაგის კომპლექსური დაჩქარებული რემედიაციის ტექნოლოგიები. მიმდინარეობს აგრეთვე მთელი რიგი სამუშაოები მცენარეული და მინერალური კომპონენტების მაქსიმალური გამოყენებით ადგილობრივი ნიადაგის ბიოლოგიური აგენტების გააქტიურების რაციონალური მოდელის შექმნის მიმართულებით [13].

ძლიერ დაბინძურებული ნიადაგისთვის ხდება კომპოსტირება. ბუნებრივი ალუმინსილიკატური დანამატებით დამაბინძურებლების კონცენტრაციის (მიკროორგანიზმების დეგრადაციისათვის) დასაშვებ დონეზე შემცირების მიზნით. პირველ რიგში საჭიროა განისაზღვროს პოტენციური მიკრობიოლოგიური აქტივობა რემედიაციისათვის დაგეგმილ ადგილებში. ამის საფუძველზე შესაძლებელია შემუშავდეს ნიადაგის მიკროორგანიზმების გააქტიურების ოპტიმალური პირობები: აერაციის პირობების გაუმჯობესება, ნიადაგის მჟავიანობის კორექცია ( $\text{pH} \approx 7,2-7,6$ ) ჩამქრალი კირით, ჰუმინური მჟავებისგან (გამოიყოფა ტორფიდან და მურა ნახშირიდან აუცილებელი მიკროელემენტების დამატებით) წარმოქმნილი მკვებავი კომპოზიციის, მცენარეული სუბსტრატების შეტანა, რომელიც საჭიროა მიკროსკოპული სოკოების დაჩქარებული განვითარებისთვის. თხილის ნაჭუჭზე ინტენსიურად იზრდება სოკოები, რომლებიც მიცელიუმის ზრდისას აქტიურად ახდენენ სამიში დამაბინძურებლები დეპონირებას [11].

სახიფათო ნარჩენების გაუნებელყოფის საიმედო მეთოდად მიჩნეულია მაღალტემპერატურული დაწვის პროცესი, თუმცა ამ შემთხვევაში არ არის გამორიცხული მავნე გამონაბოლქვების ემისია. ამდენად, აღნიშნული მეთოდი მეტად სახიფათოა. ამიტომ, უაღრესად დიდი მნიშვნელობა აქვს ეკოლოგიურად უსაფრთხო ბიორემედიაციული მეთოდის საიმედოობის ამაღლებას [14].

ამისათვის საჭიროა ბიოლოგიური აგენტების გააქტიურებისათვის ოპტიმალური პირობების შექმნა მცენარეებისა და მიკროორგანიზმების გამოყენებით.



## ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. "О мерах по предотвращению деградаций почв России целью снижения угрозы национальной безопасностью" Экологическая безопасность России выпуск 1. Материалы Межведомственной комиссии по экологической безопасности (октябрь 1993г – июль 1994г). Москва: Юридическая литература. 1994, с. 93-102
2. Методические рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель. М.:1995,134с
3. Сердобольский И. П. Химия почв. Москва, 1953, 324 с.
4. Desertification in Asia and the Pacifica, U.N. ESCAP, Bangkok:1987
5. Qingming, Wang. "China Building Green Great Wall, To Combat Desertification, «The Vanurd March 29, 1986.
6. UNEP. Sand of Change, UNEP Environment Brief No 2, Nairobi: no date.
7. Другов Ю.С. Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов, Практическое руководство. С. П. 2000, 1993 с.
8. Методические рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель. М; 1995.
9. Середин В.В Санация территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, Геоэкология, 2000, №6, с. 525 - 540.
10. Coleman D.C., Obum E.P., Crossley D.A. "soil biology, soil ecology and global change". Biol Fertil. Soils, 1992, v. 14, № 2, p. 104-111,
11. Микроорганизмы и охрана почв., под ред. Д.Г. Звягинцева. Изд. МГУ.1989, 2006с.
12. Deramend Bioremediation, Review of emerging innovative technologies for the destruction of Pops the Scientific and technical Advisory Panel of the GIF, 2005, p. 34.
13. Granger, Alan. Desertification, Earthscan, 1986.
14. Problems and Prospects of Desertification Control in the ESCAP: Region, U.N. ESCAP, Bangkok: 1983.

**ABOUT VARIOUS METHODS OF CLEANING CONTAMINATED SOILS**

Maia Stepanishvili, Ketevan Kochiashvili, Tamar Dgebuadze, Maia Japaridze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

Nowadays purification of contaminated soil by using high temperature combustion method is not commercially available and safe. Bio- and phytoremediation is environmentally friendly method, which is based on the activation of local microorganisms in optimal conditions.

**О РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

М.А.Степанишвили, К.М.Кочиашвили, Т.А.Дгебуадзе, М.Р.Джапаридзе  
*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили  
 Тбилисского государственного университета им. Ив. Джавахишвили,*

**РЕЗЮМЕ**

В настоящее время очистка загрязненной почвы высокотемпературным сжиганием не рентабельна и опасна. Экологически более безопасным является метод био- и фиторемедиации, который основан на активирование местных микроорганизмов биологическими агентами для создания оптимальных условий.

**POLLUTION OF THE BLACK SEA COAST OF GEORGIA  
AND POSSIBLE WAYS OF PREVENTION**

I.Mikadze, N.Kavtaradze, R.Uridia, M.Stephanishvili, D.Chankseliani, A.Dolidze

*Iv.Javakhishvili Tbilisi State University;**Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

The World ocean is forming a climate of our planet and is a source of atmospheric precipitations. Ocean supplies more than half of the amount of oxygen to the atmosphere, also regulates the content of carbon dioxide by absorbing its excess amount. World Ocean is the source of water and food, is energy and minerals for industry, the place for rest and e.t.

In recent decades, as a result of anthropogenic impact on marine ecosystems its pollution has increased. Spreading of many polluting substances has accepted local, regional and global scale. Therefore, the pollution of seas, oceans, their biosystems and adjacent areas is the most important international problem.

Also complicated ecological situation is on the Georgian Black Sea coast. Black Sea is big water pool, also is distinguished by its biological variety. The Black Sea due to its semi-closed nature is very sensitive to anthropogenic impact. The human intensive involvement in the Black Sea ecosystem, excessive use of its resources, unplanned urbanization on the coasts, Intrusion of exotic and pathogenic organisms through the ballast waters, dams construction on the many rivers, constructions built for coast protection, improperly cleaned waste waters and other reasons have caused the almost full degradation of Black Sea ecosystem. The natural features of the Black Sea have aggravated this process. The water exchange with the Mediterranean Sea goes very slowly, there are no natural fluxes and refluxes. As a result, in the sea is little amount of oxygen, while the pollutants are collected in abundance. Water is virtually stopped, due to it oxygen is only in the upper layers of water. Oxygen is necessary for the sea health, necessary not only for living organisms, but for decomposition of dead organisms. In 1992 Bucharest, six countries Bulgaria, Georgia, Romania, Russia, Turkey and Ukraine signed the convention on protection the Black Sea from pollution. This international document provides joint and coordinated actions for improving the ecosystem of Black Sea and its adjacent territories. The Black Sea basin is far beyond of bounds of these six bordering countries and seventeen countries are taking part in its pollution. The serious danger arose for the coastal territories due to the violation of ecological balance in the Black Sea.

The development of infrastructure of coastal zone of Black Sea in order to increase potential of tourist sector is the priority for Georgia. Thus, improving of ecological condition of Black Sea and coast is very important issue.

The following pollutants are urgent for the Black Sea Coast of Georgia:

- Agricultural, industrial and domestic synthetic chemical compounds;
- Residual petroleum products;
- Solid wastes, including polymer residues;
- Radionuclides.

Pollutants enter the Black Sea in different ways, first and foremost consideration should be given to the zone of the coast.

The average depth of Black Sea is 220 meters. Currently, only the upper 100 meters layer contains oxygen, and therefore the bearer of life. The bottom layer is actually dead, is poisoned by hydrogen sulfide. Recently, the level of hydrogen sulphuride increases significantly every year and it also accelerates this process. It becomes necessary to reduce emissions of hydrogen sulfide in the sea.

The most significant cause of degradation of the Black Sea is getting excessive amounts of nitrogen and phosphorus in the sea, which provoke changes in the structure of the Black Sea ecosystem. The adjacent territories were intensive agricultural zones, mineral fertilizers such as chlorine organic pesticides and plant protection agents were applied. It has led to accumulation of these compounds in the environment and accordingly to the pollution of coastal zone and sea pool by these dangerous pollutants.

The remains of oil products play a great role in contamination of the coast. High level of this pollution is caused by the urban transport and municipal economy. Batumi oil refinery was operating until recently and after its liquidation the acid tar and other substances were abandoned. It should be noted about negative impact of different military bases located along the coast, contaminating the environment [1,2]. The

radiation level certainly is increased near the coast and adjacent territories, though does not exceed the threatening level for the life [3].

The polymeric residues are particularly problematic among the solid remains. Their natural degradation occurs very slowly and occupies more than 200 years. In addition it should be noted household waste. Utilization of residues of municipal services is not satisfactory though the special sepulchre for nonutilizable municipal waste is under construction [4-7].

In agreement with above mentioned the measures for reducing pollution level should be in accordance with the kind of pollutants.

Various directions of actions can be considered:

1. Monitoring of existing coast pollution, estimation of risks, neutralization and remediation of soil;
2. Reducing the systematic pollution of the Black Sea and the coastline;
3. Prevention measures of pollution of Black Sea and coastline;
4. Recovery (health improvement) measures of Black Sea water area.

The elaboration of ecological rehabilitation programme of Black Sea coast involving interested parties is advisable. The tasks in accordance with the directions of these actions will be defined. Certainly, to execute the program significant material and human resources are required. In addition, beginning of deliberate actions for ensuring the development of Georgia's Black Sea coast for the International tourism and rest destination is necessary. Tourism development requires the steady implementation of international environmental standards, which is a complicated task considering the current environmental problems.

The working group has systematically worked in the field of practical ecology, has executed international programs on direction of neutralization of the hazardous waste and remediation of polluted areas. Environmentally safe technologies for neutralization and destruction of different types of pollutants are developed, in some cases secondary useful products are obtained. At the same time, the models for ascertaining and remediation of multipolluted areas is elaborated. The integrated stimulated bioremediation method by creation of optimal conditions for development of local microorganisms is used. For this purpose local, natural mineral and plant waste, their modified forms and substrates are used. Works at elaboration of ecologically safe agricultural plant protection preparations are performed. Thus it will contribute to reduce the pollution by pesticides [8,9].

Development and application of prevention measures of pollution is necessary: Utilization of domestic waste far away from the coast, two-step cleaning of sewage (precipitation and microbiological degradation), reduction of vehicle emission and appropriate purification of technical water of service centers, reduction of sources forming oil waste, remediation by using natural deposition and complex creation of contaminated areas by radionuclides, the maximum decrease of anthropogenic impacts by taking from the coast line on other places large enterprises and transport unions. Implementation of important part of this program by small projects is possible in order to reduce the environmental impact at the Black Sea coast. The monitoring system in accordance with International standards requirements will provide assessment of ecological condition of Black Sea coastal line and elaborate recommendations to mitigate ascertained environmental threats.

Elaboration and implementation of appropriate projects for working out a certain matters within the framework of this task is planned. Obtained data can be used to assess the situation, as well as for development of the rehabilitation model.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Gotsiridze R.* Purification of oil-containing wastewater by membrane technology method. Symposium on Organic Chemistry, 2009, p.145-147.
2. *N.Barbakadze, N.Zakariadze, N.Gegelidze, I.Mikadze, A.Dolidze.* The impact of some oil products and heavy metals on the development of micro-organisms. Journal of Georgian Academy of Science "Science and Technology", 2005, № 3-4, p. 286-289.
3. *N. Barbakadze, M. Stephanishvili, I. Mikadze, A. Dolidze.* Rehabilitation of soil and wastes on territories. Georgia Chemical Journal, 2005, 5(6), p. 630-633.
4. *Gotsiridze R.* Cleaning of wastewaters and scourages containing heavy metal ions by Method of Electrodialysis. V International Symposium „Human Ecology and Medical-Biological Security of Population “. Italy, 2009, p. 178-180.

5. *Gotsiridze R.* The Production of universal, thermal- and chemically stable micro filtration fluorine organic membranes and their application for filtration of different liquid systems. Proceedings of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University. Tbilisi University Press., Tbilisi, 2008, p.25-26.
6. *Gotsiridze R.* Concentration of copper ions from copper containing waste waters. Journal «Science and Technologies», 2008, #10-12, p.526-542.
7. *Goletiani A.R., Tatiashvili L.T., Samsoniya A.Sh., Dolidze A.V.* Synthesis of Z-5-Decenol, Z-7-Dodecenol, Z-7—Tetradecenol, Z-7-Hexadecenol and their Acetates – components of sex pheromones of lepidoptera pests. Georgian Chemical Journal, 2005, 5(3), p. 235-238.
8. *A. Dolidze, I. Mikadze, A. Goletiani, R.Uridia.* About neutralization of centralized burial place of obsolete pesticides. Proceedings of the International Conference “The Importance of Ecology and Nature Protection in the Sustainable Development Perspectives”. 20-21 November, 2008, Yerevan Armenia. p.79.
9. *A. Dolidze, I. Mikadze, M.Stephanishvili, K.Qochiashvili, R.Uridia.* About application of phytoremediation for cleaning of soils polluted by pesticides soils. Proceeding of Georgian Academy of Sciences, Chemical Series, 2007, V. 33, N 4, p. 461-463.

### შავი ზღვის საქართველოს სანაპიროს დაბინძურება და პრევენციის შესაძლო გზები

ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, რუსუდან ურიდია, მაია სტეფანიშვილი, დავით ჩანქსელიანი, ავთანდილ დოლიძე

*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი;  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

#### რეზიუმე

შავ ზღვაში დამაბინძურებლები სხვადასხვა გზით ზედებიან. პირველ რიგში კი სანაპირო ზოლია საყურადღებო. საქართველოს შავი ზღვის სანაპიროსთვის აქტუალურია შემდეგი დამაბინძურებლების არსებობა: სასოფლო-სამეურნეო, სამრეწველო და საყოფაცხოვრებო სინთეზური ქიმიური ნივთიერებები; ნარჩენი ნავთობპროდუქტები; მყარი ნარჩენები, მათ შორის პოლიმერული ნარჩენები; რადიონუკლიდები. ამიტომ, აუცილებელია დაბინძურების შემცირების ღონისძიებების განხორციელება, რომლებიც შესაბამისად მიზანმიმართულ ხასიათს უნდა ატარებდეს. მიზანშეწონილია სხვადასხვა პრევენციული ღონისძიებების განხორციელება: სანაპიროზე არსებული დაბინძურების მონიტორინგი, რისკების შეფასება, გაუვნებელყოფა და ნიადაგის რემედიაცია; საქართველოს ტერიტორიაზე შავი ზღვისა და სანაპიროს სისტემატური დაბინძურების შემცირება; აკვატორიის გაჯანსაღების ღონისძიებები.

### ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЧЁРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ГРУЗИИ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПРЕВЕНЦИИ

И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Р.З.Уридия, М.А. Степанишвили, Д.Ф.Чанкселиани, А.В.Долдидзе  
*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили;  
Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

#### РЕЗЮМЕ

Загрязнители в Черное море попадают разными путями, но особое внимание должно быть уделено зоне побережья. Для побережья Чёрного моря Грузии актуальны следующие загрязнители: сельскохозяйственные, промышленные и хозяйственные синтетические химические соединения; остаточные нефтепродукты; твердые отходы, включая полимерные остатки; радионуклиды. Обязательно осуществление ряда мер для уменьшения уровня загрязнения в соответствии с типом загрязнителей. Целесообразно проведение различных мер превенции: мониторинг существующего загрязнения побережья, оценка рисков, нейтрализация и ремедиация почвы; сокращение систематического загрязнения Черного моря и побережья на грузинской территории; меры по оздоровлению акватории Чёрного моря.

**СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ И ГРУНТА**

Н.Т.Хецуриани, Г.Ш.Папава, З.Ф.Молодинашвили, Н.С.Гелашвили, В.А.Шерозия

*Институт физической и органической химии Петре Меликишвили  
Тбилисского Государственного университета им. Ив. Джавахишвили  
Национальный научный фонд им. Шота Руставели*

В последнее десятилетие обострились вопросы, связанные с влиянием нефтяного производства на экологическую ситуацию в различных регионах, поскольку масштабы добычи нефти постоянно возрастают. Нефть и нефтепродукты являются одними из основных и крупномасштабных загрязнителей окружающей среды. Общая масса нефти и нефтепродуктов, попадающих ежегодно в водоемы, реки, моря и океаны, составляют, по данным американских ученых, 6,1 млн. тонн, из них 2,1 млн. т – потери при транспортировке нефти, 1,9 млн. т выносятся реками, остальные, приходится на городские и промышленные отходы. Процессы добычи, транспортировки, хранения и переработки нефти и нефтепродуктов очень часто становятся источниками загрязнения окружающей среды, которое может приобретать катастрофические масштабы. Масштабы загрязнения нефтью и нефтепродуктами поверхности воды и дна водоемов, морей и океанов выдвинули их экологические проблемы в один ряд с проблемами здравоохранения, подлежащему первоочередному решению. Степень воздействия нефтепродуктов на водную сферу определяется, прежде всего, их составом. Одна тонна нефти может растекаться на поверхность воды площадью 20км<sup>2</sup> в течение 6-7 суток. До 25% от общей массы (легколетучие компоненты) испаряется за несколько дней. Тяжелые фракции оседают на дно водоема, изменяя биологическую среду обитания [1].

Попадая на поверхность воды, нефть и нефтепродукты создают разные формы загрязнения. Легкие компоненты испаряются в течение нескольких дней, а тяжелые оседают на дно. При контакте нефти и нефтепродуктов с водой, количество этих продуктов перешедших в воду, с увеличением времени возрастает. В частности, с повышением контакта от 2-120 часов, количество нефти в воде возрастает от 0,2 до 1,4 мг/л, дизельного топлива от 0,2 до 0,8 мг/л, а растворимость бензинов зависит не только от времени, но и от содержания метильных и метиленовых групп углеводородов, входящих в их состав. При этом, изменяется запах, вкус, окраска, поверхностное натяжение, вязкость воды, уменьшается количество кислорода и т.п. Известно, что 1л нефти лишает кислорода 40 тыс. литров воды, а 1 т. нефти загрязняет 12км<sup>2</sup> водной поверхности.

Нефть и нефтепродукты для окружающей среды и человека являются особенно опасными веществами. Они отличаются высокой биохимической активностью, канцерогенностью и другими опасными свойствами. Поэтому, загрязнение воды, водоемов, морей и океанов является острой экологической проблемой [2].

К числу наиболее эффективных методов очистки воды от загрязнения относится сорбционная очистка воды. В настоящее время имеется значительный арсенал методов ликвидации поверхностных загрязнений воды. Сейчас в мире, при ликвидации разливов нефти предлагается использовать около двух сотен сорбентов, которые можно классифицировать по разным признакам. Остро стоит вопрос о целесообразности использования сорбентов из местного сырья и отходов, что позволит не только оперативно решать экологические проблемы, связанные с нефтяными разливами, но частично решаются и проблемы утилизации местных отходов, создаются новые рабочие места [3].

Современные методы очистки воды от нефтяных загрязнителей подразделяются на механические, химические, физико-химические и биологические. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае, определяется характером площади загрязнения, количеством вылитой нефти и др.

Для очистки воды все большее применение находят неуглеводородные сорбенты естественного и искусственного происхождения (глинистые породы, цеолиты и некоторые другие материалы). Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью, их избирательностью, катионообменными свойствами некоторых из них, низкой стоимостью и доступностью.

Глинистые породы – наиболее распространенные неорганические природные сорбенты для очистки воды. Они обладают развитой структурой с микропорами, имеющими различные размеры в зависимости от вида минерала. Большая часть из них обладает слоистой жесткой или расширяющейся структурой. Механизм сорбции загрязнений на глинистых материалах достаточно сложен и включает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия углеводородных цепочек с развитой поверхностью микрокристаллов силикатов. Природные сорбенты добывают в непосредственной близости от места потребления, что постоянно расширяет масштабы их применения для очистки воды.

Цеолиты – разновидности алюмосиликатных каркасных материалов, которые имеют отрицательный трехмерный алюмосиликатный каркас со строго регулярной тетраэдрической структурой. В промежутках каркаса находятся гидратированные ионы щелочных и щелочноземельных металлов, компенсирующих заряд каркаса, и молекулы воды. В адсорбционные полости цеолитов сорбируются лишь молекулы веществ, критический размер которых меньше эффективного размера входного окна, от этого и их второе название – молекулярные сита. Известны более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80% концентратов), удобные для промышленной переработки. Наиболее распространенные природные цеолиты: шабазит, морденит, клиноптилолит. Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов из природных цеолитов, как и глины, их нагревают в печах с хлоридом карбонатом натрия при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Обработка поверхности цеолитов кремнийорганическими соединениями делает ее гидрофобной, что улучшает сорбцию нефти из воды. Природные цеолиты используются в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от ПАВ, ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнений. Когда озера и их водосборы подвержены к значительному антропогенному воздействию, восстановление следует понимать не как возврат экосистемы к ее начальному состоянию, а прежде всего, как снижение антропогенной нагрузки на озеро, удаление биогенных и загрязняющих веществ, повышение самоочищающей способности водоема [4-6].

Изучены адсорбционные свойства древесной опилки, керамзита, шелухи овса, торфа, «эковаты-1», «эковаты-2». Сорбционная емкость оценивается как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента, которые определяют по результатам взвешивания чашки с водой, нефтью и чашки с водой, нефтью и адсорбентом, который целиком поглощает всю разлитую на поверхность нефть [7].

«Эковата-1» и «Эковата-2» - волокнистые пористые материалы, изготовленные при переработке пластиковых бутылок и бывших в употреблении медицинских шприцов. Сосновые опилки – отход лесопереработки, характеризуются разной формой зерен, преобладающие фракции 0,31-0,63мм и 2,5 -5мм. Торф – относится низинно – переходным, содержание минеральной части 35-50%, плотность  $200 - 250 \text{ кг/м}^3$ , преобладающие фракций 0,63-2,5мм. Керамзит – искусственный зернистый материал, получаемый путем обжига глинистого сырья, пористость 50-60% и плотность  $300-700 \text{ кг/м}^3$ . Поры представлены в основном мелкими, замкнутыми ячейками, диаметром 0,5-0,8мм. Шелуха овса – отход переработки овса, представляет собой легкий материал с характерной формой скорлупы, ее плотность –  $100 \text{ кг/м}^3$ .

Результаты испытаний сорбционной емкости приведены в таблице 1, из которой видно, что наибольшую сорбционную емкость в отношении нефти проявил сорбент, изготовленный из отработанных медицинских шприцов. По сорбционной емкости он значительно превышает такие широко используемые в качестве сорбентов природные материалы, как цеолиты и торф.

Таблица 1. Сорбционная емкость различных сорбентов

Вид сорбента	Сорбционная емкость, мг/г
Керамзит	1,0
Торф – 1	1,7
Торф -2	2,5
Отходы шелушения овса	5,1
Эковата из пластиковых бутылок	14,7
Древесные сосновые опилки	16,1
Эковата из одноразовых шприцов	40,5

Сорбционные технологии используются в целях ограничения распространения и сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов, почвы, снежного покрова и др. поверхностей. В качестве сорбентов применяются отечественные экологически чистые природные материалы, а также нетканые материалы на основе синтетических и натуральных волокон. Также используются сорбенты на основе природных материалов.

Нефтепоглощающий торфяной сорбент (код продукции СГ 11/99) используется для очистки грунтовых поверхностей от нефтепродуктов и в сорбционных фильтрах. Удельная сорбционная емкость в отношении тяжелых и легких фракций нефти — 4-5 г/г сорбента. Период сохранения плавучести 6—12 часов. Нефтепоглощающий гидрофобный сорбент «Сорбойл» (код продукции СГ 10/99) используется для локализации и сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов, почв (грунтов). Удельная сорбционная емкость в отношении тяжелых и легких фракций нефти — 6-8 г/г сорбента. Период сохранения плавучести 10—15 дней. Вермикулит вспененный используется для связывания и сбора свежих разливов нефти и легких нефтепродуктов с грунтов и снежных покровов. Кроме того, этот материал применяется в фильтрах, используемых при очистке воды. Удельная сорбционная емкость 3—5 г/г сорбента. Нефтепродукты в отработанных сорбентах утилизируют биологическим способом при помощи биопрепарата "Сойлекс®".



Рис.1. Сорбенты на основе природных материалов

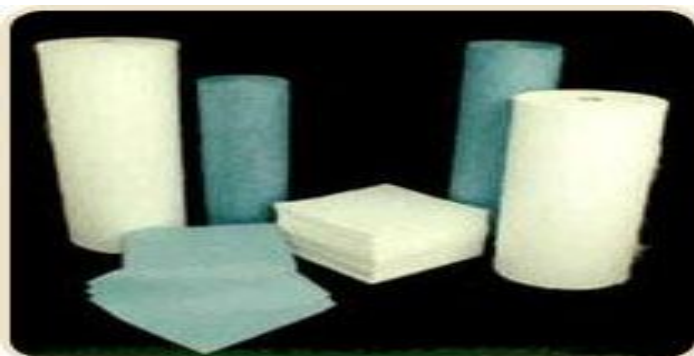


Рис.2. Сорбенты на основе нетканых материалов

Используются сорбенты на основе нетканых материалов различной конфигурации, которые используют для связывания и сбора нефтепродуктов с различных твердых поверхностей на предприятиях железнодорожного транспорта, нефтепереработки и транспортировки нефтепродуктов, АЗС и т.д. Они применяются в виде полотен, ковриков, салфеток, подушек и прочее. Применяют материалы из смеси натуральных и синтетических волокон. Их удельная сорбционная емкость в отношении нефти 8,5 — 11,0 г/г сорбента, удельная сорбционная емкость в отношении смеси тяжелых и легких фракций нефти (5:1) 7,0 — 7,5 г/г сорбента. Известны материалы из синтетических волокон и их отходов. Их удельная сорбционная емкость в отношении нефти 7,5 — 8,0 г/г сорбента. Удельная сорбционная емкость в отношении смеси тяжелых фракций нефти (5:1) 5,0 — 6,5 г/г сорбента. Широко используется синтетический материал на основе полиэтилена высокого давления. Его удельная сорбционная емкость в отношении нефти 10,0 — 15,0 г/г сорбента. «Пенойлекс», крошка из вспененного полистирола. Она также используется при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Ее удельная сорбционная емкость в отношении тяжелых и смеси тяжелых и легких фракций нефти 15—18 г/г. Гидрофобный, период сохранения плавучести 25—30 дней. Используется многократно 5-6 раз [ 8].

Широкое применения приобрели сорбенты для сбора нефтяных и прочих загрязнений с поверхности воды и почвы (характеристики приведены в Таблице 2):

ТЕХНОКЛИН П - на основе вспученного перлитового песка, без дополнительной обработки. Позволяет собирать загрязнения с поверхности почвы ;

ТЕХНОКЛИН ПВ - на основе вспученного перлитового песка с дополнительной обработкой 1,5% раствором гидрофобизирующей жидкости “Софексил-40”, позволяет собирать загрязнения с поверхности воды и береговой линии. Температура его применения - от минус 50°С до плюс 70°С.

Ниже приведены его преимущества:

- экологическая чистота (содержит натуральные компоненты);
- быстрое впитывание нефтяных загрязнений;
- не создают вторичных загрязнений;
- технологичны при применении, с учетом использования технических средств нанесения, последующего сбора и утилизации отработанного материала;
- хорошо смачиваются углеводородами нефти и удерживают их;
- сорбенты Техноклин марок ПВ, МВ, КВ не тонут при длительном контакте с водой;
- экономичный расход;
- неограниченный срок хранения;

Таблица 2. Характеристики Техноклин П и Техноглин ПВ

№	Наименование, показатели	Техноклин П	Техноклин ПВ
1.	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	350 - 100	50 – 120
2.	Размер гранул, мм	< 0,16	< 0,16
3.	Емкость поглощения, кг нефти /кг сорбента		
	Бензин	9,8	9,7
	Дизтопливо	10,1	10,0
	Мазут	10,2	10,1
	Трансформаторное масло	10,2	10,1
4.	Термостойкость, °С	800	250
5.	Влажность, % не более	2,0	20
6.	Плавуемость, суток не более	0	25

Сорбенты на основе перлита широко используются для ликвидации последствий загрязнения нефтью в случае аварий на нефтетанкерах, при очистке водостоков от нефтепродуктов, при очистке промышленных стоков, а также в переносных фильтрах загруженной перлитовым гравием для очистки на судах.

Гидрофобные сорбенты выпускаются в гранулах различного размера. Они способны поглощать нефтепродукты в количестве до 35 % от собственного объема. Это свойство обеспечивается пористостью и особыми характеристиками поверхности, которые придаются последней с помощью специальной обработки.

Основное сырье, которое используется для получения гидрофобных сорбентов – искусственные алюмосиликатные материалы (например, перлит).

После сорбции из сорбата извлекают сорбированные нефтепродукты, которые впоследствии либо утилизируют, либо перерабатывают. Отработанный сорбент часто используется в производстве асфальтобетона. Примерные сроки работы фильтра с загрузкой около 3-3,5 тонн, в зависимости от нагрузки и степени загрязненности воды, составляют в среднем от 10 месяцев до двух лет. Сорбент на основе перлита полностью соответствует основным требованиям, которые предъявляются к веществам для сбора разлитых нефтепродуктов:

- эффективно поглощает нефть или нефтепродукты;
- обладает способностью к длительному хранению, абсолютно пожаробезопасен ;
- не вызывает аллергической реакции при применении; производится на основе гидрофобных материалов; обладает отличной плавуемостью.

Следует отметить, что сорбент, используемый для сбора различных нефтепродуктов должен быть полностью безвреден для окружающей среды и при этом, способствовать сохранению экологического равновесия в случае длительного пребывания в почве или на воде. Таким образом, для сбора и утилизации нефтепродуктов идеально подходит именно сорбент на основе перлита[9].

В связи с вышеуказанным, в лабораториях высокомолекулярных соединений и химии нефти Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили проводятся целенаправленные исследования по разработке новых типов сорбентов, с использованием различных классов полимеров (как базовых материалов) и природных модифицированных неорганических сорбентов (как основного компонента). Специальная технология способствует получению гибридных полимерных сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью и селективностью к нефтям и нефтепродуктам. Полученные гибридные сорбенты важны для нашей страны, особенно



грузинского сектора Черного моря. В начале XXI века Грузия превратилась в страну транспортирующей по своей территории большой объем нефти и нефтепродуктов. Ухудшение экологического состояния связано с его транзитной функцией из азиатских стран в Европу. По железной дороге к терминалам Батуми, Поти и Супса завозятся огромные количества нефти и нефтепродуктов из азиатских стран. Нефть и нефтепродукты танкерами перевозятся от Черного моря в другие страны[10]. Нефтепровод Баку-Тбилиси-Джейхан также грозит экологической ситуации страны.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.:Изд-во стандартов, 1999, 520с.
2. Небел Б. “Наука об окружающей среде”. 1993, т.1., Москва «Мир»,420 с.
3. Копаница Е. “Подбор эффективных сорбентов для очистки водоемов от нефтяных загрязнений”.5 с., www.vernadsky.info
4. Румянцев В.А., Драбкова В.Г. Кондратьев С.А. “Проблемы и пути восстановления умирающих озер”. В сб. «Вода и экология», 2000, №2, с. 70-74.
5. Аренс В.Ж. Гридин О.Н. Яшин А.Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему. ”Экология и промышленность России”, сентябрь, 1999, №9, с. 33-36
6. Плющенко Г. Промокашка из отходов. Ж.(Красное знамя) 30 апреля 1997, № 115-116
7. Гридин О.М. Как выбирать нефтяные сорбенты. Ж.“Экология и промышленность России”, сентябрь, 1999, №12,ст.28-33
8. <http://www.polyinform.com>
9. <http://www.bentoprom.ru>
10. Мирцхулава Ц.Е. О современных проблемах оценки показателей экологической надежности водных объектов. Ж. «Известия ВНИИГ им. Веденеева, 1991, с.3-12.

### სორბენტები წყლისა და ნიადაგის ზედაპირიდან ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების შეგროვებისთვის

ნათელა ხეცურიანი, გივი პაპავა, ზაზა მოლოდინაშვილი, ნაზი გელაშვილი, ვიტალი შეროზია  
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი  
 რეზიუმე*

ნავთობის მოპოვების მასშტაბების ზრდის პირობებში ყოველთვის არსებობს გარემოს დაბინძურების საფრთხე .დაღვრილი ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების ლიკვიდაციის პროცესში დღეისათვის ფართო გამოყენებას პოულობს წყლისა და ნიადაგის ზედაპირიდან ამ დამაბინძურებლების შეგროვების სორბციული მეთოდები სხვადასხვა სორბციული მასალების გამოყენებით. მიმოხილვაში წარმოდგენილია სხვადასხვა დანიშნულების ნავთობური სორბენტები.

### SORBENTS FOR COLLECTING OIL FROM WATER AND SOIL SURFACES

Natela Khecuriani, Givi Papava, Zaza Molodinashvili, Nazi Gelashvili, Vitali Sherozia  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University  
 Shota Rustaveli National Science Foundation*

### SUMMARY

With increasing scale of oil production there is always the threat of environmental pollution. For spills of oil and petroleum products, now widely found sorption methods of collecting these pollutants from surface water and soils with different sorption materials. In a review of petroleum sorbets for various purposes.

## ლითონთა კოროზია და დაცვა მეტროპოლიტენის ატმოსფეროში

დალი რამაზაშვილი, მანანა მიქაბერიძე, ლია ახვლედიანი, ეთერ გოზალიშვილი, ლონდა თავაძე  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

თბილისის მეტროპოლიტენის მიწისქვეშა სათავსებში ლითონთა ატმოსფერული კოროზია ძირითადად მიმდინარეობს კონდენსაციის შედეგად წარმოქმნილი ელექტროლიტის ადსორბციულ, სქელ შრეებში. კოროზიის შედეგად ლითონკონსტრუქციები კარგავენ დეკორატიულ სახეს და, რაც მთავარია, ფიზიკური და მექანიკური თვისებების ცვლილების შედეგად მცირდება მათი საექსპლოატაციო ვადები, ამდენად მნიშვნელოვანია მათი კოროზიისგან დაცვის ოპტიმალური მეთოდების შერჩევა-შემუშავება.

ამ მიზნით ჩატარდა კოროზიულ-ელექტროქიმიური კვლევები ბუნებრივ პირობებში და დანადგარზე, რომელიც აღწერილია [1] ნაშრომში. ექსპერიმენტის პროცესში კამერაში განუწყვეტლივ ორთქლდებოდა სულფატურ-ქლორიდული კალიუმ-ნატრიუმ-მაგნიუმიანი გრუნტის წყალი. ელექტროლიტის ფურჩის სისქე ელექტროდებზე არ იყო ფიქსირებული, პერიოდულად იცვლებოდა, რაც გავლენას ახდენდა ლითონის პოტენციალის სიდიდეზე. საჭიროების შემთხვევაში ექსპერიმენტის პერიოდში ხდებოდა წყლის ბარბოტირება ნახშირორჟანგით ან გოგირდწყალბადით, რომლებითაც მეტროპოლიტენის ზოგ უბანზე მდიდარია გრუნტის წყლები. აირები გარეთ გამოიდევნებოდა ჰიდროჩამკეტით, რის გამოც კამერაში ჰაერის შეღწევადობა იყო შეზღუდული. ანოდური და კათოდური პოლარიზაციული მრუდების გადაღება გალვანოსტატურ რეჟიმში იწყებოდა კამერაში ელექტროდების 24 საათით დაყოვნების შემდეგ.

მეტროპოლიტენში ძირითად საკონსტრუქციო მასალად გამოყენებული ფლ.3 მარკის ფოლადის სტაციონალური პოტენციალი სუფთა ატმოსფეროში ტოლი იყო  $-0,47$  ვოლტის, ნახშირორჟანგის თანაობისას -  $-0,46$  ვოლტის, ხოლო გოგირდწყალბადის თანაობისას -  $-0,42$  ვოლტის. პოტენციალების უმნიშვნელო გაკეთილშობილება აიხსნება ელექტროდების ზედაპირზე კარბონატების ან სულფიდების დაგროვებით და ერთგვარი ეკრანირებით.

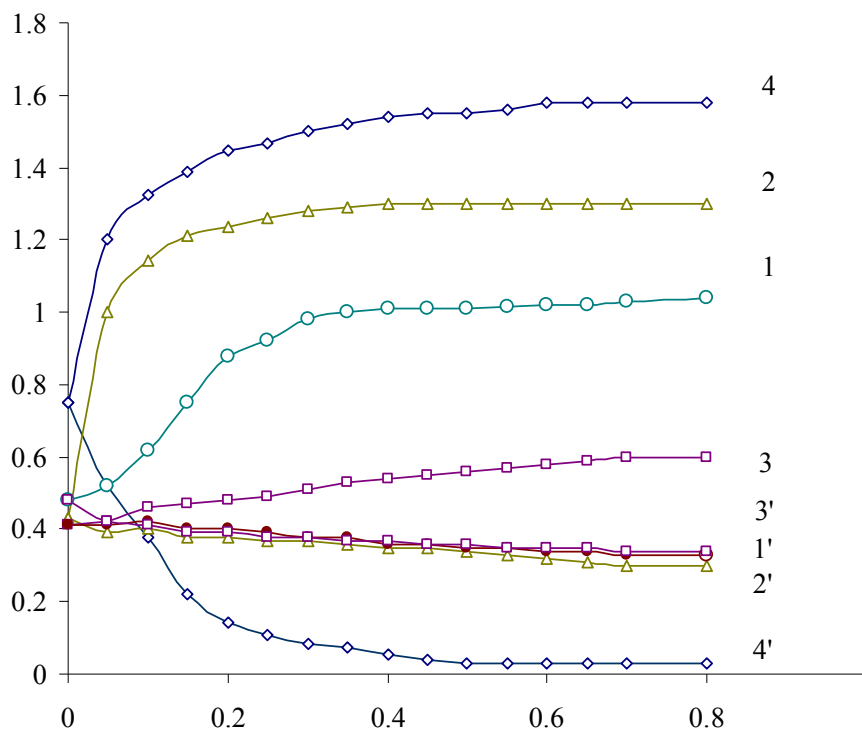
ფლ.3-ზე როგორც სუფთა ატმოსფეროში, ასევე აგრესიული აირების თანაობისას, ლითონის იონიზაციის ანოდური პროცესები მიმდინარეობს შეუფერხებლად (იხ. სურათზე მრუდები 1', 2' და 3').

კათოდურ პოლარიზაციულ მრუდზე სუფთა ატმოსფეროში, უბანზე, სადაც პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება თვით ელექტროქიმიური რეაქციის სიჩქარით, ადგილი აქვს ჟანგბადურ დეპოლარიზაციას,  $\sim 0,2$  მა/სმ<sup>2</sup> დენის სიმკვრივიდან კი იწყება წყალბადური დეპოლარიზაცია (სურათზე მრუდი 1). სხვაობა სტაციონალურ პოტენციალსა და წყალბადის გამოყოფის პოტენციალს შორის, ანუ პოლარიზებადობა შეადგენს  $0,53$  ვოლტს.

ნახშირორჟანგის ატმოსფეროში კათოდური პროცესი ფლ.3-ზე მნიშვნელოვნად მუხრუჭდება და უკვე დაბალი დენის სიმკვრივეებზე იწყება წყალბადური დეპოლარიზაცია (მრუდი 2). აქ კოროზიული პროცესი მიმდინარეობს უფრო მეტი კათოდური კონტროლით, ვიდრე სუფთა ატმოსფეროში, რაც გამოწვეულია ელექტროდზე კარბონატების გამოლექვით და ომური წინაღობის გაზრდით. პოლარიზებადობა შეადგენს  $0,90$  ვოლტს.

გოგირდწყალბადის ატმოსფეროში პოლარიზებადობა არ აღემატება  $0,11$  ვოლტს, კათოდური პროცესი სულფიდური ფურჩის ქვეშ მიმდინარეობს შეუფერხებლად (მრუდი 3). მასის დანაკარგი გათვლილი ფლ.3-ის კოროზიის სიჩქარე მეტროპოლიტენის ნოტიო ატმოსფეროში მერყეობს  $0,01-0,04$  გ/მ<sup>2</sup>-სთ ზღვრებში. პოლარიზაციული მრუდების ტაფელის უბნების დახმარებით გათვლილი სიჩქარე ორვალენტური რკინაზე გაანგარიშებით შეადგენს  $0,0627$  გ/მ<sup>2</sup>-სთ-ს, ხოლო სამვალენტურიანზე -  $0,0418$  გ/მ<sup>2</sup>-სთ-ს, რაც ეთანადება ბუნებრივ პირობებში მიღებულ შედეგებს. ამიტომ ბუნებრივ პირობებში მეტროპოლიტენის ლითონკონსტრუქციები საჭიროებენ შესაბამისი დაცვის მეთოდების გამოყენებას. ერთ-ერთი მეთოდია მოლითონება ანუ ფოლადზე პროტექტორული ლითონური მასალის დაფრქვევა.

- ფა. 3



სურ. გრუნტის წყლის კონდენსაციის პირობებში ფლ.3-ის კათოდური (1-4) და ანოდური (1'-4') პოლარიზაციული მრუდები: 1-1'-ჰაერში; 2-2'-ნახშირორჟანგის ატმოსფეროში; 3-3'-გოგირდწყალბადის ატმოსფეროში; 4-4'- მოლითონებული ფლ.3 ჰაერში

პოლარიზაციული მრუდები გადაღებული იქნა ორფენოვან - 50 მკმ თუთია + 150 მკმ ალუმინი - მოლითონებულ ზედაპირზე, რომლის სტაციონალური პოტენციალი შეადგენდა -0,74 ვოლტს. 4-4' მრუდების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ დანაფარზე კოროზიის პროცესი მიმდინარეობს კათოდურ-ანოდური კონტროლით. შესაბამისი პოლარიზებადობებია 0,8 და 0,7 ვოლტი. ტაფელის უბნების დახმარებით გათვლილი კოროზიის სიჩქარე ალუმინზე გაანგარიშებით შეადგენს 0,013 გ/მ<sup>2</sup>-სთ, ხოლო თუთიაზე - 0,015 გ/მ<sup>2</sup>-სთ-ს. მეტროპოლიტენის ატმოსფეროში მასის დანაკარგით გათვლილი დანაფარის კოროზიის სიჩქარე ტოლია 0,01 გ/მ<sup>2</sup>-სთ-ის. ასეთი ორფენოვანი დანაფარი რეკომენდებულია მეტროპოლიტენის ნოტიო, აგრესიულ ატმოსფეროში ლითონკონსტრუქციების კოროზიისგან დასაცავად. ხანგრძლივი დროით ექსპლუატაციის პირობებში დანაფარი იცვლის დეკორატიულ სახეს, მაგრამ ელექტროქიმიური პროცესების ხარჯზე იგი მაინც იცავს ძირითად ლითონს კოროზიისგან.

მოლითონებული ფურჩის დაცვითი უნარიანობის ამოღება შესაძლებელია წყალგამძლე ლაქსაღებავებით ან ორგანული საცხებით, მითუმეტეს, რომ საღებავის ფენა უფრო თანაბრად ნაწილდება მოლითონებულ ზედაპირზე, ვიდრე სუფთა ლითონზე, მაღალია შეჭიდულობის ხარისხიც.

პოლარიზაციული მრუდები გადაღებული იქნა ასევე ფლ.3-ზე, რომელიც დაფარული იყო 10 მკმ სისქის დაბალი ომური წინაღობის მქონე საცხით პეტროლატუმის ფუძეზე კალციუმის სულფონატის, ცერეზინის, დაჟანგული პეტროლატუმის და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების დანამატით. ამ მრუდებს გააჩნიათ 4 - 4' მრუდების ხასიათი, რის გამოც არ გახდა საჭირო მათი ნახაზზე ჩვენება. კათოდური და ანოდური პროცესები იწყება ძალიან დაბალ დენის სიმკვრივეებზე და შესაბამისი პოლარიზებადობები ტოლია 1,2 და 1,0 ვოლტის, ე.ი. კოროზიის პროცესში უპირატესია კათოდური კონტროლი. საცხის მცირე სისქის დროს ომური წინაღობის წილი არ აღემატება 5 - 10 %-ს და ამდენად ორივე პროცესის დამუხრუჭება ძირითადად განისაზღვრება პოლარიზაციული წინააღობით. ამ ტიპის საცხები მეტროპოლიტენის ატმოსფეროში ფლ.3-ის კოროზიის სიჩქარეს ამცირებენ ერთი რიგით, რაც დასტურდება როგორც მასის დანაკარგით, ასევე პოლარიზაციული მრუდების დახმარებით.

მეტროპოლიტენის ელექტრომოწობილობებში ძირითად საკონსტრუქციო მასალად გამოიყენება სპილენძი და მისი შენადნობები, რომლებიც გოგირდწყალბადის შემოქმედების შედეგად იფარება სულფიდით, რომლის ქვეშაც ვითარდება წერტილოვანი კოროზია. საცხების დაცვითი უნარი M4 მარკის სპილენძის და Л162 მარკის თითბრის მიმართ შემოწმდა ასევე გრუნტის წყლის კონდენსაციის პირობებში სუფთა ატმოსფეროში, თუმცა რეალურ საექსპლოატაციო გარემოში მათი კოროზია მიმდინარეობს მშრალ ატმოსფეროში ან ელექტროლიტის ფაზურ, თხელ ფურჩებში.

საცხის გარეშე სპილენძზე და თითბერზე ანოდური პროცესები მიმდინარეობს შეუფერხებლად, ხოლო კათოდური პროცესები უმნიშვნელოდ მუხრუჭდება. საცხით დაფარულ ელექტროდებზე გადაღებული მრუდების სახეც 4 - 4' მრუდების ანალოგიურია, ამიტომ ისინიც არაა ნაჩვენები ნახაზზე. სპილენძის და თითბრის ანოდური პროცესების პოლარიზებადობა შესაბამისად ტოლია 0,90 და 0,42 ვოლტის, ხოლო კათოდურისთვის ეს სიდიდეებია 1,8 და 1,5 ვოლტი, ადგილი აქვს კოროზიული პროცესების კათოდურ კონტროლს, ანუ კოროზიის სიჩქარის დამუხრუჭებას კათოდური პროცესების შეფერხების ხარჯზე. მასის დანაკარგით გათვლილი სპილენძის და თითბრის კოროზიის სიჩქარეები მეტროპოლიტენის ატმოსფეროში შესაბამისად ტოლია 0,042 და 0,0055 გ/მ<sup>2</sup>·სთ. საცხი პეტროლატუმის ფუძეზე ამ სიჩქარეებს ამცირებს ერთი რიგით და კოროზია იღებს თანაბარზომიერ სახეს.

ამრიგად, მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ თბილისის მეტროპოლიტენში ფოლადის კონსტრუქციების კოროზიისგან დაცვა მიზანშეწონილია თუთია-ალუმინით მოლითონებით, ხოლო ფერადი ლითონების დაცვა - პეტროლატუმის ფუძეზე დამზადებული საცხით.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. დ.რამაზაშვილი, ი.ლორთქიფანიძე, ე.გოზალიშვილი, მ.მიქაბერიძე, ლ.ახვლედიანი, ლ.თავაძე. ფოლადების ატმოსფერული კოროზიის კვლევა დაჩქარებული მეთოდით. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, ტ.32, №1-2, 2006, 187-193.

#### CORROSION AND PROTECTION OF STEELS IN ATMOSPHERE OF TBILISI UNDERGROUND

Dali Ramazashvili, Manana Mikaberidze, Lia Akhvlediani, Eter Gozalishvili, Londa Tavadze  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science*

#### SUMMARY

Corrosion- electrochemical characteristics of carbon steel, copper, brass and zinc- aluminium binary metalized coating on the steel in the wet atmosphere of Tbilisi underground and on the laboratory installation in the conditions of the condensation of ground water are investigated. The high corrosion activity of moisture of sulfate-chloride calcium-sodium- magnesium water concerning to metals is revealed, especially if the atmosphere contains carbon dioxide or hydrogen sulfide. For the protection of steel constructions against corrosion the binary zinc - aluminum metalized coating is recommended and for copper and brass details of electrical equipment – multi component grease on the basis of petrolatum with the low ohmic resistance.

#### КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРЕ ТБИЛИССКОГО МЕТРОПОЛИТЕНА

Д.Р.Рамазашвили, М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахвледяни, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тавадзе  
*Институт металлургии и материаловедения им.Ф. Тавадзе*

#### РЕЗЮМЕ

Исследованы коррозионно-электрохимические характеристики углеродистой стали, меди, латуни и цинк-алюминиевого двойного металлизационного покрытия на стали во влажной атмосфере Тбилисского метрополитена и на лабораторной установке в условиях конденсации грунтовой воды. Выявлена высокая коррозионная активность влаги сульфатно-хлоридной кальциево-натриево-магниевого воды относительно металлов, особенно, если атмосфера содержит углекислый газ или сероводород. Для защиты стальных конструкций от коррозии рекомендовано двойное цинк-алюминиевое металлизационное покрытие, а для медных и латунных деталей электрооборудования – многокомпонентная смазка с низким омическим сопротивлением на основе петролатума.

## ბულატის ზოგიერთი სტრუქტურული თავისებურების შესახებ

ბადრი ამალლობელი, დომენტი გაბუნია, ვალერიან მეტრეველი

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

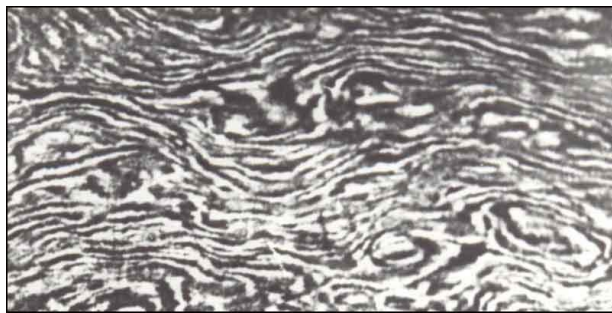
ცნობილია, რომ ბულატისაგან დამზადებული მჭრელი იარაღი ხასიათდებოდა მაღალი ჭრის უნარით და ესთეტიკური მოხატულობით. ეს შეუდარებელს ხდიდა მას სხვა მჭრელ იარაღებთან მიმართებაში. მიუხედავად მეცნიერთა მრავალი ცდისა [1-5], ასეთი იარაღის უნიკალური მჭრელი თვისებების სიმპტიკესთან შეხამების საიდუმლოება დღესაც მკვლევართა გაცხოველებულ ინტერესს იწვევს.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ბულატის ტიპის ფოლადების ცხლად ჭედვისა და თერმული დამუშავების გზით იმ სტრუქტურულ თავისებურებათა გამოვლენა, რომლებიც უზრუნველყოფენ ასეთი ფოლადისაგან დამზადებული მჭრელი იარაღის მაღალი დრეკადობის შენარჩუნების პირობებში იარაღის სიბასრის – ფხიანობის ზრდას.

ბულატის ტიპის ფოლადს ვადნობდით ე.წ. “ბრძმედულაში” მოთავსებულ ტიგელში, ხის ნახშირისა და კოქსის გამოყენებით. მიღებული სხმული იჭედებოდა 75კგ-იან პნევმატურ უროზე. ნიმუშების გახურება თერმული დამუშავებისა და ჭედვისათვის ხდებოდა მუფელის ღუმელში. ეთნოგრაფიული მასალის მეტალოგრაფიული გამოკვლევა ხდებოდა ექსპონატების დაურღვევლად. ნახშირბადის რაოდენობა განისაზღვრებოდა სტექიომეტრულად როზივალის მეთოდით [6].

ბულატის ტიპის ზეგეტექტიური ფოლადები ძნელად დეფორმირებად შენადნობებს მიეკუთვნება. ტიგელური დნობის ჯავარიანი ფოლადის – ბულატის სხმულები პატარა – 120 მმ დიამეტრის და 10 მმ სიმაღლის ვუცის (WOOZ) სახელწოდების მქონე კვერების სახით ინდოეთიდან ვრცელდებოდა [5]. ეს იყო მაღალნახშირბადიანი (1,1-1,8%C) ფოლადი მცირე მინარეებით. ამგვარი ნამზადის ჭედვა დეფექტების – ბზარებისა და მიკრობზარების გარეშე გარკვეულ ცოდნასა და გამოცდილებას საჭიროებდა.

ბულატის მაკროსტრუქტურის ნაკეთობაზე თავისებური მოხატულობის (სურ.1) მიღების აუცილებელი პირობაა კრისტალიზაციის პროცესში ნადნობის ნელი გაცივება [1-5]. ეს, თავის მხრივ ნახშირბადის ლიკვაციის გამო პირველადი – ეგეტექტიკური კარბიდების გამოყოფას განაპირობებს (სურ.2). შემდგომი გაცივებისას აუსტენიტში ნახშირბადის ხსნადობის შემცირების გამო  $Ac_T - Ac_1$  ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება მეორადი კარბიდების გამოყოფა [7].



X3

სურ. 1 ბულატის მაკროსტრუქტურა

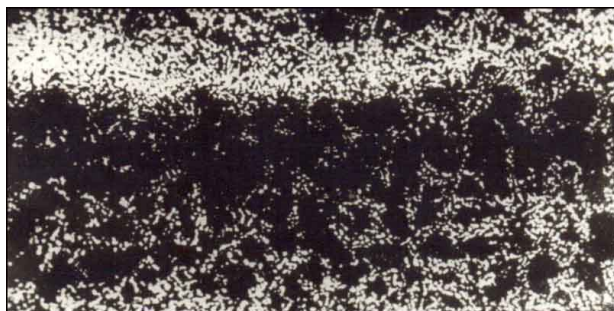


X500

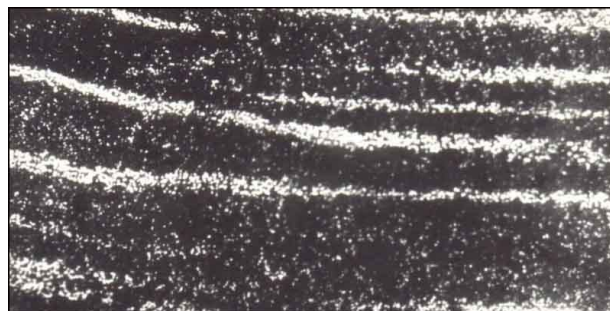
სურ. 2 კარბილული ჩანართები გაჭედვამდე

სხმულის მსხვილი დენდრიტული სტრუქტურა, პირველადი და მეორადი კარბიდები, ჭედვის შემდეგ დეფორმაციის მიმართულებით განლაგებული რკინის კარბიდები, წარმოქმნიან ზოლოვან მიკროსტრუქტურას (სურ.3 ა,ბ), რაც ნაკეთობის ზედაპირზე თავისებურ მოხატულობას განაპირობებს (სურ.1).





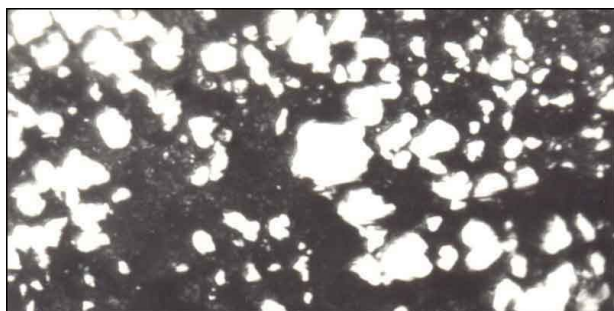
ა. X100



ბ. X100

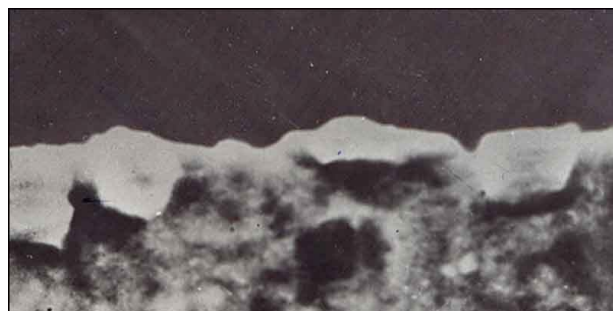
სურ.3 ბულატის მიკროსტრუქტურა: ა. ხმლის სიბრტყეზე, ბ. ხმლის ყუაზე

რადგანაც ნახშირბადიანი ფოლადების 950-1000°C-ტემპერატურაზე გახურებისას ცემენტიტი თითქმის მთლიანად იხსნება, ამიტომ ბულატის მაკრო- და მიკროსტრუქტურის მისაღებად, საწყისი სხმულის გამყარების პროცესში ნელი გაცივების ეფექტის შესანარჩუნებლად, საჭიროა დაბალტემპერატურული ჭედვა (800-650°C ტემპერატურულ ინტერვალში). ჭედვის დროს მრავალჯერადი გახურება-გაცივებისას მიმდინარეობს ნაჭედის ციკლური თერმული დამუშავება, მარცვლის დაწვრილმანება, ცემენტიტის ბადის მსხვრევა (სურ.4). პირველადი და მეორადი კარბიდები ჭედვის დროს იკრებს ირგვლივ არსებულ პერლიტის ცემენტიტს, მსხვილდება. პარალელურად ხდება ჭედვის მიმართულებით კარბიდების განლაგება – ზოლების წარმოქმნა. ზოლებს შორის მანძილი დამოკიდებულია საწყისი სხმულში დენდრიტების ზომაზე და საბოლოო ნაკეთობის ზედაპირის ფართზე (ნამზადის გვერდითი ზედაპირის ფართი 3-5-ჯერ მეტია, საწყისი სხმულის გვერდითი ზედაპირის ფართზე). რაც უფრო დიდი ზედაპირი აქვს ნაკეთობას, მით უფრო დიდი ზომის და მკაფიოა მისი მაკროსტრუქტურა.



X500

სურ.4 კარბიდული კოლონა ჭედვის შემდეგ



X2000

სურ.5 მიკროსკოპიული ხერხი იარაღის მჭრელ პირზე

როგორც უკვე ნაჩვენებია იყო [4] აუსტენიტის დაშლის პროდუქტების ფონზე განლაგებული კარბიდის ზოლები ჭედვის და ალესვის შემდეგ არაერთგზის ჩნდებიან მჭრელ პირზე, წარმოქმნიან ე.წ. მიკროსკოპიულ ხერხს (სურ.5), რითაც იზრდება იარაღის ფხამახვილობა – ჭრის უნარი.

დეფორმაციის მიმართულებით განლაგებული მაკროსტრუქტურის და მიკროხერხის წარმოქმნილი კარბიდის ზომები 1-15 მკმ ფარგლებში იცვლება. ეს იმის მაჩვენებელია, რომ ბულატის ტიპის ფოლადები საუკეთესო მასალაა ხმლის, დანის და სხვა მსგავსი ცივი იარაღის დამზადებისათვის, ხოლო უფრო თხელი (სისქით 0,05-0,1 მმ) პირის მქონე მჭრელი იარაღის დასამზადებლად კარბიდების ამოვარდნის გამო იგი ნაკლებ ეფექტურია.

შეიძლება დავასკვნათ, რომ ბულატის ტიპის ზეეგზექტილიური ფოლადის სტრუქტურული თავისებურებანი განპირობებულია მისი კრისტალიზაციის და ჭედვით დამუშავების პროცესში ჭარბი კარბიდების გამოყოფის და განაწილების არათანაბრობით და მათი ზოლოვანი განაწილებით. ასეთი ფოლადისაგან დამზადებული ცივი იარაღის მჭრელ პირზე დაფიქსირებული ე.წ. “მიკროსკოპული ხერხის” წარმოქმნა თავის მხრივ აუმჯობესებს იარაღის ფხამახვილობას და შესაბამისად, ჭრის უნარს.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю.А.Геллер*. Инструментальные стали. Москва, «Металлургия», 1975, с. 583
2. *П.П.Аносов*. Сборник сочинений. М., 1954, с. 204
3. *К.К. Чолокашвили*. Автореферат канд. дисс. Тбилиси, 1961, с.22
4. *J.Verhoeven, A.Perdray, W.Dauksch*. The Key Role of impurities in Ancient Damascus Steel Blades, JOM, 50, 9, 1998, p. 58.
5. *ფ.თავაძე, გ.ინანიშვილი, თ.ეთერაშვილი, ბ.ამაღლობელი*. საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1982, ტ., №1, 108, გვ.113-116
6. *Салтыков С.А*. Введение в стереометрическую металлографию. Изд АН Арм ССР, Ереван, 1950, с.260
7. *Ю.Г.Гуревич*. Загадка булатного узора. Москва: “Знание”, 1985, с. 189.

## ON SOME STRUCTURAL FEATURES OF DAMASCUS STEEL

Badri G.Amaglobeli, Dementi L.Gabunia, Valerian Sh.Metreveli  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

## SUMMARY

It is shown that structural features of the Damascus-type hypereutectic steel are provided by the separation of excessive carbides and their inhomogeneous and banded arrangement. On the cutting edge of the cold steel fabricated from such material, it was detected formation of the so-called “microscopic saw”, which in its part improves the cold steel completeness and, as a consequence, it’s cutting ability.

## О НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ БУЛАТА

Б.Г.Амаглобели, Д.Л.Габуня, В.Ш.Метревели  
*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

## РЕЗЮМЕ

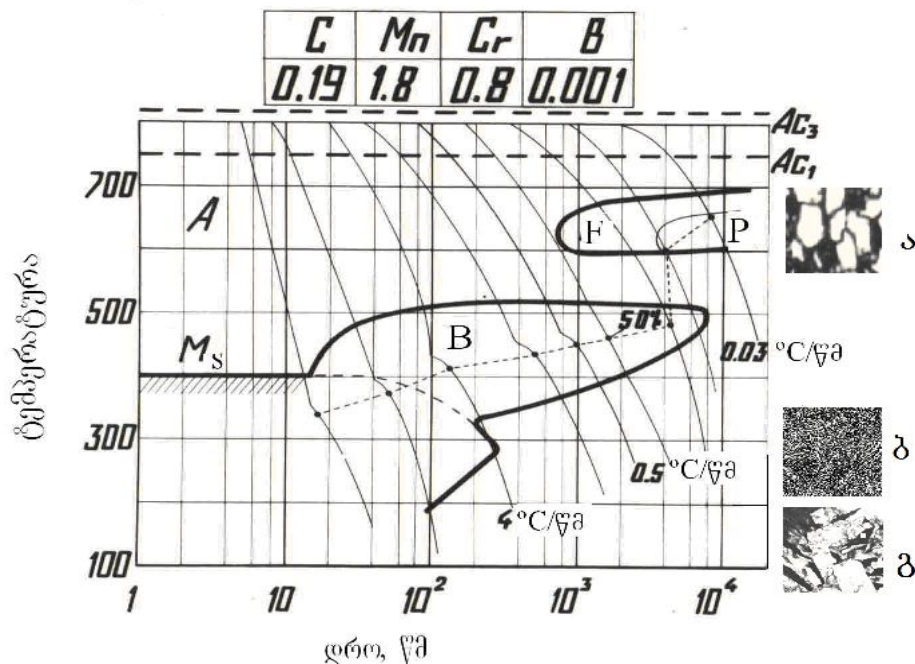
Показано, что структурные особенности заэвтектойдной стали булатного типа обусловлены выделением избыточных карбидов и их неоднородным и полосчатым распределением. На режущей кромке изготовленного из такой стали холодного оружия зафиксировано возникновение т.н. «микроскопической пилы», что в свою очередь улучшает завершенность холодного оружия и следовательно, его режущую способность.

**ნავთობმოპოვების ჭაბურღილებში მაღალმტკიცე სატუმბ-კომპარესორული მილების საწარმოო გამოცდების შედეგები**

ნოდარ ლუარსაბიშვილი, დალი რამაზაშვილი, ეთერ გოზალიშვილი, მანანა მიქაბერიძე,  
 ლია ახვლედიანი, გიორგი მიქაბერიძე  
 ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ნახშირწყალბადებზე ზრდადი მოთხოვნების და არსებული საბადოების წარმადობის შემცირების გამო, ნავთობისა და აირის მოპოვებელი ორგანიზაციები იძულებული ხდებიან აითვისონ ღრმა, კოროზიულად აგრესიული ჭაბურღილები, რომლებშიც არის მაღალი ტემპერატურები, გაზრდილია გოგირდწყალბადის, ნახშირორჟანგის და გოგირდრეღუციერებადი ბაქტერიების შემცველობა. ეს იწვევს ჭაბურღილების კონსტრუქციების მწყობრიდან ავარიულ გამოსვლას, რასაც თან სდევს დიდი მატერიალური დანახარჯები და ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუარესება. აქედან გამომდინარე, აქტუალური და ეკონომიკურად გამართლებულია სანავთობე სორტამენტის მილებისათვის სპეციალური ფოლადების შექმნა.

ფ.თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში შექმნილია 20X12 ტიპის ფოლადი [1], რომლის თერმოკინეტიკური დიაგრამა მოტანილია ნახ.1-ზე. დაბალი სიჩქარით გაცივების პირობებში გარდაქმნები მიმდინარეობს 600°C ზემოთ და სტრუქტურა ფერიტულ-პერლიტურია (ნახ.1, ა, x400).



ნახ.1. 20X12 ტიპის დაბალლეგირებული ფოლადის თერმოკინეტიკური დიაგრამა შესაბამისი სტრუქტურებით

დიაგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ გადაცივებულ აუსტენიტში ბენიტური გარდაქმნები მიმდინარეობს გაცივების სიჩქარეების 4-0,2°C/წმ ინტერვალში. გაცივების აღნიშნული სიჩქარეები კი შეესაბამება 5-50 მმ დიამეტრის მქონე ცილინდრული ნამზადების ჰაერზე გაცივებას. ასეთ პირობებში ფოლადის მიკროსტრუქტურა ე.წ. გლობულარული ბენიტია (ნახ.1, ბ, x400), რომელსაც ახასიათებს მაღალი მექანიკური თვისებები. ფოლადის ასეთი “კონსტრუქცია” საშუალებას იძლევა დამატებითი თერმული დამუშავების გარეშე, ცხლადგლინულ მდგომარეობაში, მიღებული იქნას სიმტკიცის II ჯგუფის შესაბამისი მექანიკური თვისებები.

გამჭოლმა ელექტრონულ-მიკროსკოპულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ფოლადის მიკროსტრუქტურა ცხლადგლინულ მდგომარეობაში წარმოადგენს გლობულარულ ბენიტს, რომელიც შედგება დისლოკაციების დაბალი სიმკვრივის მქონე მცირე ზომის ფერიტის მარცვლებისაგან, შედარებით მაღალ-



ნახშირბადიანი მარტენსიტის და ნარჩენი აუსტენიტის თხელი შრეებისგან (ნახ.1, გ, x15000), მაღალი მექანიკური თვისებების კომპლექსით:  $\sigma_{0,2}$  - 660-680 მპა,  $\sigma_B$  - 970-990 მპა,  $\delta$  - 18-19%,  $\psi$  - 50% [2].

რადგან მიღების წარმოებისას, ცხლად გლინვის და უწყვეტი გაცივების პირობებში, ძირითადი გარდაქმნები მიმდინარეობს 420-470°C ინტერვალში, მიღებული მდგომარეობა ხასიათდება დამახლოებით. დამატებითი მოშვება 600-680°C ტემპერატურებზე ზრდის ფოლადის პლასტიკურ თვისებებს:  $\delta$ -ს 19-25%-მდე,  $\psi$ -ს 59-70%-მდე, მაგრამ ამცირებს სიმტკიცის მახასიათებლებს დაახლოებით 10 ერთეულით. სტრუქტურა ასევე წვრილკრისტალურია.

სიმტკიცის გაზრდის მიზნით გამოყენებული იყო მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავება, რომელიც წარმოებდა ღვან "140"-თან დაკავშირებულ თერმომექანიკური დამუშავების უბანზე წრთობით და 600-630°C-ზე მოშვებით. მოშვებისადმი წინააღმდეგობის გაზრდის მიზნით ფოლადის ქიმიურ შედგენილობაში შეყვანილი იქნა ვანადიუმის მიკროდანამატები, ხოლო მოდიფიცირებისათვის - ტიტანი. შემცირდა ქრომის და მანგანუმის შემცველობა, რაც ვანადიუმის და ტიტანის დამატებით გამოწვეულ დანახარჯებს თითქმის აკომპენსირებს.

ამრიგად, 0,2C1,5Mn0,5Cr0,3Si-ის ფუძეზე მალეგირებული ელემენტების, მიკროდანამატების და თერმული დამუშავების გზით შეიქმნა ბენიტური კლასის ფოლადი [3], რომლისათვისაც დამუშავდა სიმტკიცის  $\Pi$ ,  $M$  და  $P$  ჯგუფის სატუმბ-კომპრესორული მილების და მათთვის ქუროების მილების ტექნოლოგია. აღნიშნული ტექნოლოგია ათვისებული იქნა რუსთავის მეტალურგიულ ქარხანაში.

მარტენის ღუმელში გამოდნობილი ფოლადისაგან საექსპლოატაციოდ დამზადებული მილების ქიმიური შედგენილობა იყო (მას.%): C-0,18; Mn-1,32; Cr-0,54; Si-0,32; Ti-0,05; V-0,01; Ca-0,01; Ba-0,001; B-0,001; S-0,022; P-0,012. მილები დამზადდა კასპიის ზღვაში ნავთობის მოპოვების ჭაბურღილებისთვის, რადგანაც იქ მომუშავე 32Г2 (C-0,29-0,35%; Mn-1,5-1,6%; Fe-ფუძე) მარკის სტანდარტული ფოლადისგან დამზადებული E სიმტკიცის ჯგუფის სატუმბ-კომპრესორული მილები ვერ აკმაყოფილებენ საექსპლოატაციო მოთხოვნებს. მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავებით შესაძლებელია სიმტკიცის ჯგუფის ამაღლება, მაგრამ ფოლადი ჭაბურღილების პროდუქციაში გამოირჩევა დაბალი კოროზიამდებლობით. მილზე 5,5 მმ კედლის სისქით 3-4 თვეში ჩნდება გამჭოლი ხვრელები, რაც ქმნის ავარიულ სიტუაციებს.

მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავების შემდეგ 20ХГ2РКaBa ფოლადის სატუმბ-კომპრესორული მილების სტრუქტურა წარმოადგენს მაღალმოშვებულ წვრილკრისტალურ მარტენსიტს, რომლის მექანიკური თვისებები მიეკუთვნება სიმტკიცის  $M$  ჯგუფს:  $\sigma_{0,2}$  - 830მპა,  $\sigma_B$  - 910-920 მპა,  $\delta$  - 16,5%,  $\psi$  - 67% [4]. ამერიკის ნავთობის ინსტიტუტის (API) სპეციფიკაციის თანახმად სატუმბ-კომპრესორული მილები აღნიშნული თვისებებით შეესაბამება P110 ჯგუფს.

ექსპერიმენტული მილების ჭაბურღილებში ჩანერგვას წინ უსწრებდა ფოლადის ნიმუშების მრავალმხრივი ლაბორატორიული და ნახევრად სამრეწველო გამოცდები. ლაბორატორიული გამოცდები ტარდებოდა ნავთობი-ელექტროლიტის ემულსიაში ინტენსიური მორევის პირობებში, ხოლო საწარმოო გამოცდები - ჭაბურღილის სიახლოვეს დამონტაჟებულ ჰერმეტიკულ მოცულობაში, რომელშიც ქვევიდან შედიოდა ნაკადი ჭაბურღილის განშტოებიდან, გამოდიოდა ზევიდან და უბრუნდებოდა საერთო ქსელს. გამოცდის ასეთი პირობები მაქსიმალურად უახლოვდებოდა ჭაბურღილში მიმდინარე პროცესებს. მასის დანაკარგის გარდა შესწავლილი იყო მიდრეკილება წყალბადური სიმყიფისადმი ნოტიო გოგირდწყალბადში, რომელიც ფასდებოდა დაჩქარებული მეთოდით: მილიდან ამოჭრილი 5 მმ სიგანის და 5 სმ სიგრძის ფოლადის ზოლები წყალბადდებოდა კათოდურად, ხურდებოდა 200°C-ზე 2 სთ-ის განმავლობაში და იღუნებოდა პირველი ბზარის გაჩენამდე. სიმყიფისადმი მიდრეკილება ფასდებოდა გაღუნვის კუთხის სიდიდით [5].

ნახშირორჟანგის შემცველი ჭაბურღილების პროდუქციაში ექსპერიმენტული ფოლადების კოროზიის სიჩქარე შედგენილობის და თერმული დამუშავების რეჟიმისგან დამოკიდებულებით მერყეობდა 0,333-0,354 გ/მ<sup>2</sup> სთ-ის ზღვრებში, 32Г2 მარკის ფოლადისთვის კი რღვევის სიჩქარე შეადგენდა 0,796 გ/მ<sup>2</sup> სთ-ს.

გოგირდწყალბადიან ნავთობში ექსპერიმენტული ფოლადები ცხლად გაგლინვის და 600-650°C ტემპერატურებზე მოშვების და მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავების შემდეგ კოროზირებენ თანაბარზომიერად, კოროზიის სიჩქარე დროში მცირდება უმნიშვნელოდ და არ აღემატება 0,141 გ/მ<sup>2</sup> სთ-ს. 32Г2 ფოლადის სიჩქარე ტოლია 0,284 გ/მ<sup>2</sup> სთ-ის და ზედაპირზე აღინიშნება წყლულოვანი კოროზიის კერები.

გოგირდწყალბადიან არეში შედარებით დაბალი კოროზიის სიჩქარე განპირობებულია კოროზიის შედეგად წარმოქმნილი სულფიდური ფურჩების მაღალი დაცვითი უნარით: რკინა სწრაფად შედის რეაქციაში გოგირდწყალბადთან და წარმოიქმნება წვრილკრისტალური, კომპაქტური ფურჩი რკინის მაღალი შემცველობით, რომელიც ეკრანირებას უკეთებს ძირითად ლითონს და ქმნის ბარიერს ფოლადსა და აგრესიულ გარემოს შორის. ნახშირორჟანგიან ნავთობში წარმოქმნილი პროდუქტები კი ფხვიერია, გააჩნიათ სუსტი ადჰეზია ფოლადთან და კოროზიული პროცესები მიმდინარეობენ შეუფერხებლად [6].

საერთო კოროზიის სიჩქარესთან შედარებით ბევრად მნიშვნელოვანია მათი მედეგობა სულფიდური დასკლამისადმი. ნოტიო გოგირდწყალბადში 20XГ2PKaBa ფოლადი არ განიცდის წყალბადურ სიმძიმეს, მაშინ როდესაც 32Г2 ფოლადი მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავების შემდეგ მაღალი სიმტკიცის, დაძაბული ორფაზა სტრუქტურის, ნახშირბადის მაღალი შემცველობის და მოლეკულური წყალბადის კოლექტორების არსებობის გამო კარგავს პლასტიკურობას.

კვლევების საფუძველზე გადაწყდა საწარმოო გამოცდები კასპიის ზღვაში ნავთობის მოპოვების ჭაბურღილებში გაეკლოთ 20XГ2PKaBa მილებს ძირითადად მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავების შემდეგ, ხოლო ცხლად გაგლინულ მდგომარეობაში გამოცადა მხოლოდ რამოდენიმე მილი. 73 მმ დიამეტრის და 5,5 მმ კედლის სისქის 10 მ სიგრძის 335 მილი ჩამყვებული იქნა ოთხ ჭაბურღილში 1879-1901 მ სიღრმეებზე. 12 თვის შემდეგ მილები ამოღებული იქნა ყველაზე ღრმა ჭაბურღილიდან, რომელშიც ექსპლუატაციის განსაკუთრებით აგრესიული პირობებია – წყლის ფაზა 35 %-ია, ხოლო საერთო მინერალიზაცია – 100 გ/ლ. წყლის ფაზაში ძირითადად არის ნატრიუმის, კალიუმის, კალციუმის და მაგნიუმის ქლორიდები, სულფატები, კარბონატები, ჰიდროკარბონატები და სხვ, დიდი რაოდენობითაა ორგანული მჟავების მარილებიც.

ვიზუალურმა დათვალიერებამ გამოავლინა ხრახნების კარგი მდგომარეობა მილებზე და ქურობებზე, მაშინ როდესაც 32Г2 და იაპონური წარმოების API სპეციფიკაციის მიხედვით C 75 მარკის ფოლადების მილები 5 თვეში იყო სრულიად ამორტიზებული. 20XГ2PKaBa ფოლადის მხოლოდ ოთხ მილზე აღინიშნებოდა კოროზიული წყლულები და 3-30 მმ დიამეტრის გამჭოლი ხვრელები. ყველა დაზიანებული მილი მდებარეობდა ჭაბურღილის ძირში, სადაც ექსპლუატაციის განსაკუთრებით მძიმე პირობებია. უკანასკნელ მილზე დაფიქსირდა 7 ხვრელი, სხვებზე – 1 ან 2. ხვრელები განლაგებული იყო მილის ბოლოდან ერთი მეტრის ფარგლებში. ამ ზონაში შეინიშნებოდა მილების კედლების გათხელება, რაც მიუთითებს თანაბარზომიერი და წყლულოვანი კოროზიული პროცესების ერთდროულ მიმდინარეობაზე. აღსანიშნავია, რომ ყველა დაზიანება განლაგებული იყო ერთ ვერტიკალზე. სავარაუდოა, რომ სატუმბ-კომპრესორული მილები არ მდებარეობდა ჭაბურღილის ცენტრში, გადახრილი იყო სამაგრი მილის ერთ-ერთი კედლისკენ, რის შედეგადაც ვიწრო ხვრელში თხევადი ნაკადის სიჩქარე იყო შედარებით მაღალი. ნაკადის წრებრუნვა და მილის ზედაპირზე პოტენციალთა სხვაობა ვიწრო და განიერ უბნებზე ქმნიდა გალვანური წყვილების მუშაობის ხელსაყრელ პირობებს, 20XГ2PKaBa ფოლადის მილის ზედაპირი ვიწრო ხვრელში გამოდიოდა ანოდის როლში და იწყებოდა მისი კოროზიულ-ეროზიული რღვევა.

დაუზიანებელი, ანუ მილის შუა ნაწილიდან ამოჭრილი ნიმუშების გამოკვლევით დადგინდა, რომ ფოლადის მექანიკური თვისებები არ შეცვლილა, უმნიშვნელოდ შემცირდა ფარდობითი წაგრძელება – 14,2%-მდე. არ აღინიშნება მექანიკური თვისებების შემცირება მილის ბოლოშიც, დაზიანებულ უბანზე, სადაც ასევე უმნიშვნელოა შემცირებული ფარდობითი წაგრძელება (12%-მდე) და ფარდობითი შევიწროება (61%-მდე).

დაზიანებების მთავარი მიზეზი გამოვლინდა მილის დაზიანებული და დაუზიანებელი უბნების მეტალოგრაფიული ანალიზით: სატუმბ-კომპრესორული მილების საჭირო ზომების მილების საბოლოო სტადიას წარმოადგენს რედუცირება. რედუცირების წინ გახურება ხდებოდა გაზის ღუმელში და დგანზე მიწოდებისას დაახლოებით ერთი - ერთნახევარი მეტრი სიგრძის მილის ბოლო, მილის სხეულთან შედარებით იყო 30-40°C-ით უფრო გახურებული, რამაც მილის გადახურებულ უბანში გამოიწვია აუსტენიტის მარცვლის გაზრდა და ჰაერზე გაცივების შემდეგ ცხლადგლინულ მდგომარეობაში საბოლოო პროდუქტში წარმოიქმნა უხეში მსხვილმარცვლოვანი ბენიტური სტრუქტურა, ხოლო მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავების შემდეგ – მსხვილკრისტალური მარტენსიტი მოშვების უხეში მდგენელებით. მილის სხეულში კი აუსტენიზაციის შედარებით დაბალმა ტემპერატურამ უზრუნველყო წვრილკრისტალური სტრუქტურა. მიკროსტრუქტურების შედარება ამტკიცებს, რომ მილების ბოლოებზე წყლულების და გამჭოლი ხვრელების გაჩენის მიზეზია უხეში მსხვილკრისტალური

სტრუქტურა. სტრუქტურებს შორის სხვაობა წარმოქმნის გაღვანურ წყვილს, რომელშიც მილის მსხვილკრისტალური ბოლო გამოდის ანოდის როლში და მილის კედელი თხელდება თანაბარზომიერი კოროზიის ხარჯზე.

მილის ბოლო და შუა ნაწილში მიკროსტრუქტურებს შორის სხვაობის თავიდან აცილება შესაძლებელია ქარხნის პირობებში მილების თერმული დამუშავების სპეციალური ღონისძიებების შემუშავებით, კერძოდ, რედუცირების დგანზე მიწოდების წინ მილის მთელ სიგრძეზე აუსტენიზაციის ერთგვაროვანი ტემპერატურის უზრუნველყოფით. ერთგვაროვანი სტრუქტურის მიღება გაზრდის სატუმბ-კომპრესორული მილების საექსპლუატაციო მახასიათებლებს დიდი დატვირთვების და კოროზიულად აგრესიული ნედლი ნავთობის და გაზის ნარევის ნაკადით ხევის პირობებში.

#### დასკვნები:

1. დაბალლეგირებული ქრომმანგანუმიანი, ვანადიუმით და ტიტანით მოდიფიცირებული ფოლადისაგან დამზადებული მაღალი სიმტკიცის სატუმბ-კომპრესორული მილების საწარმოო გამოცდებმა აჩვენა, რომ ისინი ხასიათდებიან გაზრდილი კოროზიამდებობით გოგირდწყალბადისა და ნახშირორჟანგის შემცველი ნავთობის არეებში და შესაძლებელია მათი ფართომასშტაბიანი დანერგვა კოროზიულად აგრესიული ნავთობის ჭაბურღილებში.

2. მილების ერთგვაროვანი სტრუქტურის ჩამოყალიბების მიზნით, რედუცირების დგანზე მიწოდების წინ, აუცილებელია ნამზადის მთელ სიგრძეზე აუსტენიზაციის თანაბარი ტემპერატურის მიღება. ეს უზრუნველყოფს მილების ერთგვაროვან მიკროსტრუქტურას და მაღალ კოროზიამდებობას.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ფთავაძე, რ.სულაძე, ნ.ზოიძე, ნ.ლუარსაბიშვილი, დ.ხარაძე, ა.ლომაშვილი. საავტორო მოწმობა “ფოლადი”, № 1 0 9 1 9 9 8 , სსრკ, 1985 წ.
2. Ф.Н.Тавадзе, Н.А.Зоидзе, Н.Н.Луарсабшвили, Р.А.Тхелидзе, Д.М.Харадзе, А.Н.Ломашвили. Низкоуглеродистая экономнолегированная сталь для высокопрочных насосно-компрессорных труб северного исполнения. Тезисы докладов научно-технической конференции “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии термической и химико-термической обработки основа повышения надежности и долговечности деталей машин и инструментов”, Москва 1987. стр. 33-34.
3. ახანლაროვა, ი.ნავიევა, ა.ალიევი, ნ.ზოიძე, ნ.ლუარსაბიშვილი, ვ.ხუნწარია, ი.ლორთქიფანიძე. მაღალი სიმტკიცის ეკონომიურად ლეგირებული ფოლადი სატუმბ-კომპრესორული მილებისა და მათთვის ქურობისთვის. აზერბაიჯანის პატენტი № 990033, 1999 წ.
4. А.Е.Сароян, Н.Д.Щербюк, Н.В.Якубовский и др. Трубы нефтяного сортамента. Справочник. Москва, «Недра», 1987, 488 стр.
5. დრამაზაშვილი, მ.მიქაბერიძე, ი.ლორთქიფანიძე, ე.ხუნწარია, ნ.ლუარსაბიშვილი, ლ.ახვლედიანი. ტიტანისა და ვანადიუმის გავლენა ქრომმანგანუმიანი მაღალმტკიცე ფოლადის სულფიდურ დასკლამაზე. საქ. მეცნ. ეროვნ.აკ. მაცნე, ქიმიის სერია, ტ.33, №4, 2007, გვ.481-483.
6. Ф.Н.Тавадзе, С.Н.Манджгаладзе, Д.Р.Рамазашвили, З.Ш.Херодинашвили. Исследование защитных свойств продуктов углекислотной и сероводородной коррозии трубных сталей. Материалы VI Межд. Конгресса по коррозии металлов. Сидней, 1975.

#### RESULTS OF INDUSTRIAL TESTS OF HIGH-STRENGTH TUBINGS IN OIL-EXTRACTING WELLS

Nodar Luarsabishvili, Dali Ramazashvili, Eteri Gozalishvili, Manana Mikaberidze,  
Lia Akhvlediani, Giorgi Mikaberidze

*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

#### SUMMARY

Low alloyed high-strength bainite steel for tubings of deep and super deep oil-extracting wells has been developed on the base of 20XГ2 steel by complex alloying, with micro additives and thermal treatment. To increase operational properties of tubings and reliable start-up in manufacture it is necessary to achieve homogeneous fine-grained structure in all the pipe body. This is possible by providing of identical temperature of austenization on all the length of bar before giving on reduced mill. The pipes from a new

steel after high temperature thermo mechanical treatment have revealed high resistance to the general corrosion and sulfide cracking in deep oil extracting wells of Caspian sea.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ**

Н.Н.Луарсабишвили, Д.Р.Рамазашвили, Э.И.Гозалишвили, М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахвледиани,  
Г.В.Микаберидзе

*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

#### **РЕЗЮМЕ**

На основе стали 20ХГ2 комплексным легированием, микродобавками и термической обработкой разработана низколегированная высокопрочная бейнитная сталь для насосно-компрессорных труб глубоких и сверхглубоких нефтедобывающих скважин. Для повышения эксплуатационных свойств насосно-компрессорных труб и надежного пуска в производство необходимо добиться однородной мелкозернистой структуры во всем теле трубы. Это возможно обеспечением одинаковой температуры аустенизации по всей длине заготовки перед подачей на редуционный стан. Трубы из новой стали после ВТМО выявили высокую стойкость к общей коррозии и сульфидному растрескиванию в глубоких скважинах нефтедобычи Каспийского моря.

## ქიმიური ტექნოლოგია

## ბუნებრივი სორბენტების გამოყენება ფოროვანი მასალების მისაღებად

ზაზა მოლოდინაშვილი, ნაზი გელაშვილი, გივი პაპავა, ნორა დოხტურიშვილი, ნუნუ მაისურაძე,  
ნათელა ხეცურიანი, ეთერ გავაშელიძე  
ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე ძელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი

ფოროვანი მასალების მისაღებად შერჩეულია ბუნებრივი სორბენტი – დიატომიტი, ცეოლითი და პერლიტი. ჩატარებულია სორბენტების თერმული, ქიმიური მოდიფიცირება და მათი ჰიდროფობიზაცია. ამილალდეჰიდური ოლიგომერები სინთეზირებულია ფოროვანი მასალების კომპოზიციაში მატრიცად გამოყენების მიზნით

თანამედროვე პირობებში აქტუალურია გარემოს, განსაკუთრებით წყლის (მდინარეების, ტბების, წყალსაცავების, ზღვების და სხვ.) დაცვა ნავთობპროდუქტებით და სხვა ტოქსიკური ორგანული ნივთიერებებით დაბინძურებისაგან [1].

ცნობილია, რომ 1 ლ ნავთობი 40 000 ლიტრ წყალს უზღუდავს ჟანგბადს, 1 ტონა ნავთობი აბინძურებს 12 კვ. კმ წყლის ზედაპირს. ამჟამად ფართოდაა გავრცელებული წყლის ზედაპირის გასუფთავების აბსორბციული მეთოდი. დაღვრილი ნავთობის და ნავთობპროდუქტების სორბციის მიზნით იწარმოება და გამოიყენება დაახლოებით 200-მდე სხვადასხვა სახის სორბენტი [2].

სორბენტის ხარისხი განისაზღვრება იმით, თუ რა მოცულობის ნავთობს და ნავთობპროდუქტებს შთანთქავს ის. აგრეთვე მისი რეგენერაციის, უტილიზაციის და წყალზე ტივტივის უნარით. ამ მიზნით უმეტეს შემთხვევაში იყენებენ არაორგანულ სორბენტებს – სხვადასხვა სახის თიხებს, ცეოლითებს, დიატომიტს. აღნიშნული სორბენტების ხარისხი არასაკმარისია ეკოლოგიის თვალსაზრისით. მათ გააჩნიათ დაბალი შთანთქმის უნარი ნავთობის მიმართ. წყლის ზედაპირიდან ნავთობის სორბციის შემდეგ არაორგანული სორბენტები აბსორბირებულ ნივთიერებებთან ერთად იძირებიან წყალში და იწვევენ მდინარეების, წყალსაცავების, ზღვების და ოკეანეების ფსკერის დაბინძურებას.

აქედან გამომდინარე, ახალი, მაღალეფექტური სორბენტების დამუშავება წარმოადგენს აქტუალურ ამოცანას [3].

ფოროვანი სორბენტები ეფექტურად გამოიყენება აგრეთვე როგორც თბო- და ბგერა-საიზოლაციო მასალები. ბუნებრივ სორბენტებს გააჩნიათ უპირატესობა სინთეზურ სორბენტებთან შედარებით (სიიაფე, ხელმისაწვდომობა). ამიტომ, ჩვენს მიერ ჩატარებულ იქნა კვლევები ბუნებრივი მინერალური სორბენტების გამოსაყენებლად პოლიმერულ კომპოზიციებში, მათ ბაზაზე ფოროვანი მასალების მისაღებად.

ბუნებრივი სორბენტებიდან შერჩეულ იქნა ცეოლითი, დიატომიტი და პერლიტი.

სორბენტების გააქტიურების მიზნით ჩატარდა მათი თერმული და ქიმიური მოდიფიცირება.

დადგენილ იქნა ბუნებრივი სორბენტების თერმული მოდიფიცირების ოპტიმალური პირობები: დიატომიტისათვის – 1000°C-ზე გახურებით 3 საათი, ცეოლითისათვის – 240-700°C-ზე 6 საათი, ხოლო პერლიტისათვის 400-600°C-ზე 3 საათი.

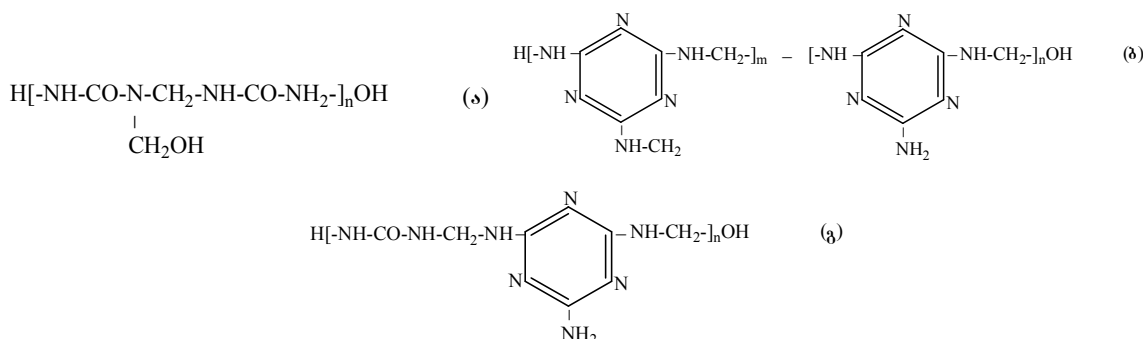
ცეოლითის ფორების ზომების გაზრდისა და გააქტიურებისათვის ჩატარდა მისი ქიმიური მოდიფიცირება. დადგენილი იქნა ცეოლითის ქიმიური მოდიფიცირების ოპტიმალური პირობები: ტემპერატურა, დრო, ხსნარების კონცენტრაცია და კომპონენტების შეფარდება. ქიმიური მოდიფიცირება ხდება მჟავებით, ამონიუმის ქლორიდით, კალიუმის ქლორიდით და სხვა ქიმიური ნაერთების გამოყენებით. კერძოდ, ცეოლითის ამონიუმის ფორმის მისაღებად ცეოლითის მოდიფიცირებას ვაწარმოებდით ამონიუმის ქლორიდის 0,1 ხსნარით. ამ მიზნით ცეოლითს ვათავსებდით კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარეველა და ვუმატებდით ამონიუმის ქლორიდის წინასწარ დამზადებულ 0,1N ხსნარს (1გ ცეოლითზე 10 მლ ხსნარს), მუდმივი მორევის პირობებში 1საათს, 98°C-ზე. შემდეგ ვფილტრავდით. ცეოლითს ვრეცხავდით გამონდლი წყლით ქლორის იონების მოცილებამდე. პროცესს ვიმეორებდით 5-6-ჯერ. ამის შემდეგ ცეოლითს ვაშრობდით მუდმივ წონამდე ვაკუუმ თერმოსტატში 60°C-ზე. შემდეგ ხდებოდა სორბენტების ჰიდროფობიზაცია.

შესწავლილია დიატომიტის, პერლიტის და ცეოლიტის ჰიდროფობიზაციის პირობები. კერძოდ, ჩატარებულია ბუნებრივი არამოდულიცირებული დიატომიტისა და თერმულად ( $400^{\circ}\text{C}$ -ზე) მოდიფიცირებული დიატომიტის ჰიდროფობიზაცია  $250^{\circ}\text{C}$ -ზე, 6 საათის განმავლობაში სილიკონის არეში.

თერმულად მოდიფიცირებული დიატომიტი ჰიდროფობიზაციის შემდეგ არ სველდება წყლით და არ იძირება, ნავთობით დაბინძურებული წყლის ზედაპირიდან ეფექტურად აბსორბირებს ნავთობს.

დიატომიტი წარმოადგენს პერსპექტიულ სორბენტს წყალ-ნავთიანი ემულსიების გასაწმენდად.  $450-700^{\circ}\text{C}$ -ზე გახურებული დიატომიტი გამოიყენება ნავთობის დაბალი კონცენტრაციების დროს  $1.0.103$  მგ/ლ –  $6.103$  მგ/ლ. როდესაც ნავთობის კონცენტრაცია მაღალია, მაშინ გამოიყენება  $1000-1200^{\circ}\text{C}$ -ზე მოდიფიცირებული დიატომიტი.

დიატომიტის ბაზაზე პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად სინთეზირებულ იქნა კომპოზიციის მეორე ძირითადი კომპონენტი - კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური (ა), მელამინ-ფორმალდეჰიდური (ბ) და კარბამიდ-მელამინ-ფორმალდეჰიდური შერეული ოლიგომერები (გ), რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს კომპოზიციებში მატრიცებად გამოყენებისათვის [4].



### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов А.В.* Современные технологии очистки нефтяных загрязнений. «Нефть и газ. Промышленность», 4(9), 2004г., ст. 154
2. *Вардесян Г.Ц.* и др. Выбор местных фильтрующе-сорбционных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов. IV международный конгресс «Вода: Экология и технология». ЭКВАТЭК-2000., с. 64
3. *Небель Б.* Наука об окружающей среде. Т. 1, «Мир», 1993, с. 138.
4. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия, 1972, с. 218.

### USAGE OF NATURAL SORBENTS FOR OBTAINING OF POROUS MATERIALS

Zaza Molodinashvili, Nazi Gelashvili, Givi Papava, Nora Dokhturishvili, Nunu Maisuradze, Natela Kchetsuriani, Eter Gavashelidze

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

### SUMMARY

Natural sorbents like diatomite, zeolite and perlite were selected for obtaining of porous materials. Thermal and chemical modification of sorbents and their hydrophobization afterwards was carried out. Amidoaldehyde oligomers were synthesized for their usage as matrix in composition of porous materials.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

З.Ф.Молодинашвили, Н.С.Гелашвили, Г.Ш.Папавა, Н.С.Дохтуришвили, Н.А.Маисурадзе, Н.Т.Хецуриани, Е.Ш.Гавашелидзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили  
Национальный Научный Фонд им. Шота Руставели*

### РЕЗЮМЕ

Для получения пористых материалов отобраны природные сорбенты- диатомит, цеолит и перлит. Проведено термическое и химическое модифицирование сорбентов, а затем их гидрофобизация. Амидоальдегидные олигомеры синтезированы для использования в качестве матриц в составе пористых материалов.

### ლიბნოცელულოზაშემცველი ნედლეულიდან თხევადი ბიოსაწვავის წარმოების თანამედროვე ტექნოლოგიები

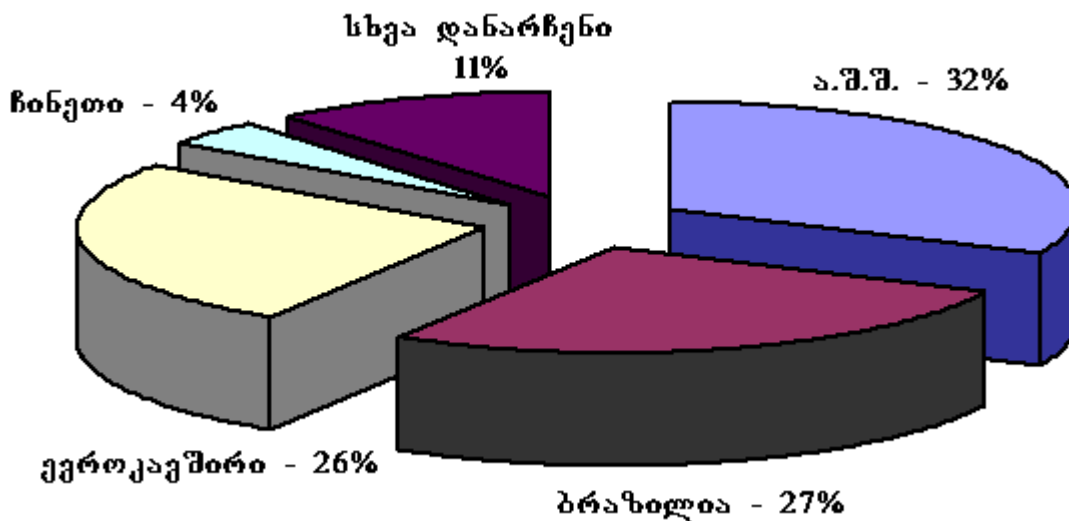
ლეილა ტატიაშვილი, ნანა წეროძე, ირმა მიქაძე, რუსუდან ციკარიშვილი, თეიმურაზ უჩანეიშვილი  
*ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

მსოფლიოს “ნავთობის XIII კონგრესის” მონაცემებით, ნედლეულის წინასწარ მოძიებული მარაგი ჩვენს პლანეტაზე 140-145 მლრდ ტონით განისაზღვრება. მოხმარების თანამედროვე ტემპების გათვალისწინებით-72,5 მლნ ბარელი დღეში. ეს მარაგი საკმარისი იქნება 35-40 წლის განმავლობაში, ამიტომ ნავთობზე მოთხოვნილება, როგორც ჩანს, მომავალში უფრო მეტად გაიზრდება [1].

ნავთობის მარაგის შემცირების და მასზე ფასების უპრეცედენტო ზრდის გამო, აუცილებელია ახალი ენერჯის რესურსების მოძიება. ამ მხრივ მნიშვნელოვანია განახლებადი ბიომასის გამოყენება.

ბიომასის ყოველწლიური მსოფლიო ნამატი, მშრალ ნივთიერებაზე გადაანგარიშებით, 170-200 მლრდ ტონას შეადგენს, რაც 70-80 მლრდ ტონა ნავთობური ექვივალენტის ტოლია [2], ხოლო მსოფლიოს ყოველწლიური მოთხოვნილება ენერგომატარებლებზე 7,7-8,4 მლრდ ტონა ნავთობის ექვივალენტია (~10-12 მლრდ ტონა პირობითი საწვავი), ამიტომ მსოფლიოს ბიოსაწვავის ბაზარი და ამ დარგში გამოყენებითი კვლევების დონე სწრაფად იზრდება. ამჟამად მსოფლიოში ორი სახეობის თხევადი ბიოსაწვავი იწარმოება: ე.წ. ბიოეთანოლი და ბიოდიზელი. პირველისათვის ნედლეულად გამოიყენება ნახშირწყლებშემცველი მცენარეები (შაქრის ლერწამი, სიმინდი, ჭარხალი და ა.შ.), ხოლო მეორისათვის - ზეთშემცველი კულტურები და ცხოველური ნარჩენები (რაფსი, სოიო, პალმის ზეთი). პირველი მიმართულება - ბიოეთანოლის წარმოება განვითარებულია აშშ-სა და ბრაზილიაში.

2007 წელს მსოფლიოში 52 მლრდ ლიტრი (~41 მლრდ ტონა) ბიოეთანოლი აწარმოეს (2005 წელს-36,3 მლრდ ლიტრი). აქედან 82% აშშ-სა და ბრაზილიაში. სურ.1-ზე ნაჩვენებია 2006 წელს სხვადასხვა ქვეყნების წილი ბიოეთანოლის წარმოებაში.

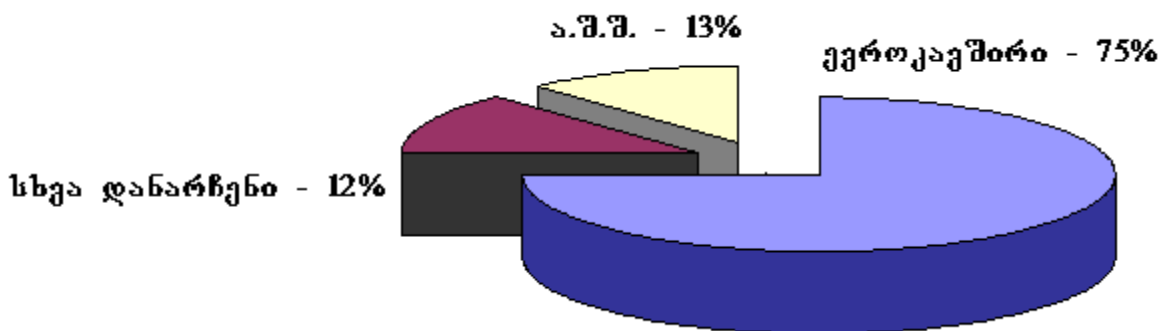


სურ. 1. ბიოეთანოლის წარმოება მსოფლიოში 2006 წელს (40 მლრდ ლიტრი)

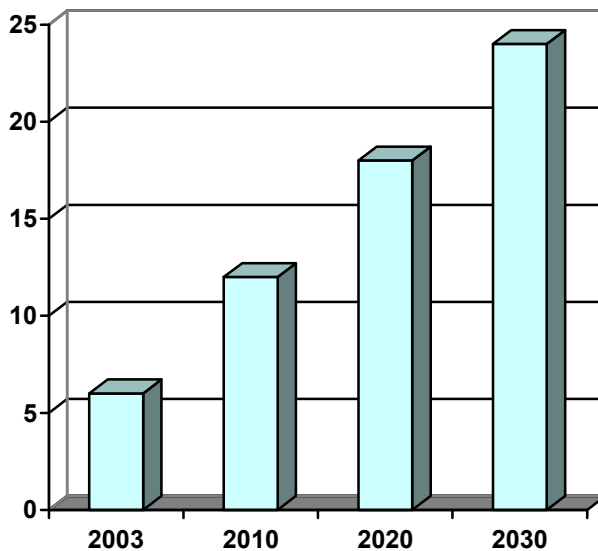
2007 წელს აშშ-ში მიიღეს კანონი ენერგეტიკული დამოუკიდებლობის და უსაფრთხოების შესახებ (EISA 2007), რომელიც ითვალისწინებს ბიოეთანოლის წარმოების გაზრდას წელიწადში 36 მლრდ გალონამდე (~119 მლნ ტონა). აქედან 16 მლრდ გალონი (~53 მლნ ტონა) მიღებული იქნება ცელულოზიდან. ოპტიმისტური პროგნოზით, არასაკვები ცელულოზიდან ეთანოლის წარმოების მოცულობა 2020 წელს მიაღწევს 281,5 მლრდ ლიტრს.

ევროკავშირი მზადაა, რომ 2020 წლისათვის საწვავის ბაზრის 10% შეცვალოს ბიოეთანოლით. აღსანიშნავია, რომ ბიოდიზელის წარმოება აქ უფრო მეტადაა განვითარებული, ვიდრე აშშ-სა და ბრაზილიაში.

ბიოდიზელი წარმოადგენს უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავების მეთილის ეთერების ნარევს. ნელელულად ამ შემთხვევაში გამოიყენება სოიოს, რაფისის, ბამბის ზეთები და აგრეთვე კვების მრეწველობის ნარჩენები. აღნიშნული მცენარეებიდან გამოყოფილი და აგრეთვე კვების ნარჩენი ზეთები ეთერიფიცირდება მეთანოლით, კატალიზატორის-ნატრიუმის მეთოქსიდის თანაობისას. მიღებული ნარევი გასუფთავების შემდეგ უშუალოდ გამოიყენება, როგორც დიზელის საწვავი. სურ.2-ზე წარმოდგენილია სხვადასხვა ქვეყნების წილი ბიოდიზელის წარმოებაში, ხოლო სურ.3-ზე მსოფლიოში ბიოდიზელის წარმოება და პერსპექტიული პროგნოზი.



სურ. 2. ბიოდიზელის წარმოება მსოფლიოში 2006 წელს (სულ 6,5 მლრდ ლიტრი)



სურ. 3. მსოფლიოში ბიოდიზელის წარმოება და პერსპექტიული პროგნოზი 2030 წლის ჩათვლით.

ბიოსაწვავი, როგორც ბიოეთანოლი ასევე ბიოდიზელი, არ შეიცავს გოგირდს და კანცეროგენულ ბენზოლს. ამ საწვავის დაშლა მიმდინარეობს ჩვეულებრივ პირობებში, ბუნებაზე ზიანის მიყენების გარეშე, ხოლო ძრავაში მისი წვის დროს გამონაბოლქვი აირები 50-80%-ით ნაკლებია, ვიდრე ტრადიციული მინერალური საწვავის წვისას. ამასთანავე, ბიოეთანოლი ხასიათდება მაღალი ოქტანური რიცხვით. ცხრილში 1 წარმოდგენილია ეთანოლისა და ბენზოლის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებელი.



## ცხრილი 1.

მაჩვენებლები	ბენზინი	ეთანოლი
თვითაალების ტემპერატურა	255-370	404
დინამიური სიბლანტე, სპ	0.319 0.539	1.2
წვის სითბო, მჯ/კგ	42	25
ოქტანური რიცხვი	72-95	105

როგორც მონაცემებიდან ჩანს, ეთანოლის თვითაალების ტემპერატურა უფრო მაღალია, ვიდრე ბენზინის. ამის გამო ეთანოლი უფრო მაღალ შეკუმშვის ხარისხებს უძლებს (19), ვიდრე ბენზინი (პირდაპირნახადი ბენზინი დეტონირებს 14,5 შეკუმშვის ხარისხის დროს). ამავე მიზეზით ეთანოლის ორთქლი ნაკლებად ხანძარსაშიშია. ეთანოლი უფრო ბლანტია, ვიდრე ბენზინი, რის გამოც ძრავის ამუშავება ადვილდება ცივი ამინდის პირობებშიც. ეთანოლის ელექტროგამტარობა მაღალია, ვიდრე ბენზინის, რაც ამცირებს სტატიკური ელექტრობის დაგროვებას.

ეთანოლის მოლეკულაში ჟანგბადის ატომის არსებობა ხელს უწყობს მის სრულ წვას და აქედან გამომდინარე, გამონაბოლქვში ტოქსიკური აირების შემცველობა მცირეა.

ვინაიდან ეთანოლის წვისას წარმოქმნილი CO<sub>2</sub> ატმოსფერული წარმოშობისაა, მისი ასიმილირება შეუძლიათ მცენარეებს, რის შედეგადაც CO<sub>2</sub>-ის წრებრუნვის ბალანსი არ ირღვევა. ყოველივე ზემოთ აღნიშნული ეხება ბიოდიზელსაც. ცხრილში 2 წარმოდგენილია მინერალური დიზელის საწვავისა და ბიოდიზელის ზოგიერთი ფიზიკური და ქიმიური მაჩვენებელი.

## ცხრილი № 2

მაჩვენებლები	ჩვეულებრივი დიზელის საწვავი	ბიოდიზელი
1. სიმკვრივე, 20 <sup>0</sup> C-ზე, კგ/მ <sup>3</sup>	826	877
2. ცეტანის რიცხვი	45	48
3. წვის სითბო, მჯ/კგ	42.5	37.5
4. ზედაპირული დაჭიმულობა 20 <sup>0</sup> C-ზე, ნ/მ <sup>2</sup>	27 10 <sup>-3</sup>	31.4 10 <sup>-3</sup>
5. გოგირდის შემცველობა, % მას	0.2	0.02
6. გლიცერინის შემცველობა, % მას	-	0.3

ბიოსაწვავის სფეროში ძალზე დიდ ყურადღებას იპყრობს განახლებადი თხევადი საწვავების წარმოება, რომელიც გამოიყენება ტექნიკაში ძრავებისათვის.

ერთ-ერთი გზა განახლებადი ბიოსაწვავების ფართოდ გავრცელებულ გამოყენებასთან იქნება ისეთი საწვავის წარმოება, რომელიც თავსებადია არსებულ მოტორულ ტექნოლოგიებთან და ინფრასტრუქტურასთან. ასე რომ, ამ პირდაპირი ცვლილებით შესაძლებელი იქნება განახლებადი საწვავის ტიპების არევა. წყალბადისა და ელექტროენერჯის წყაროები არ არის მარტივად გამოყენებადი, რადგან მათ ექსპლუატაციას ესაჭიროება მაღლი დონის ტექნოლოგიები. ეთანოლი, ბიოდიზელი (FAMES), და ბიოგაზები განახლებადი, ბენზინთან შეთავსებადი, საწვავების ცნობილი ნიმუშებია, მაგრამ დღევანდელი რესურსებითა და ტექნოლოგიებით დამზადებული რაოდენობა დაფარავს საჭირო გლობალური მოთხოვნის მხოლოდ მცირე ნაწილს[1].

მეორე თაობის პროდუქციის განახლებული მოტორული საწვავების მიღებისას ბიომასებს შორის უპირატესობა ენიჭება ხეს[2,3], დაუმუშავებელ მატერიებს, დაფუძნებულს ევოლუციის რესურსებსა და პროცესებზე. ბუნებრივი ხე არის ფართო რესურსი მსოფლიოს მრავალ სფეროში და ზრდის შესაბამისი

ექსპლუატაციის მოცულობას. აგრეთვე ტყის მასალის განახლებადობა შესაძლოა უპირატესი იყოს საკვებ პროდუქტებთან კონკურენციაში. ლიგნოცელულოზური ბიომასების გამოყენება კი აგვაცილებს სოიოს, შაქრის ლერწმის და სხვა პროდუქტების გამოყენებისას წარმოქმნილ უარყოფით ეფექტებს, საკვები პროდუქტების დეფიციტს.

ბიომასის გამოყენებამ უნდა მოიცვას არამარტო მარტივი გარდაქმნილი ფრაქციების, არამედ ნელი მასალის ყველა კომპონენტის დამუშავება. ხისათვის ეს იქნება გადაუმუშავებელი მასალის ყველა ნაწილის გარდაქმნა ფასეულ პროდუქტად, უპირატესად ტრანსპორტის საწვავის სახით. ხის კარბოჰიდრატული ფრაქციიდან ეთანოლის წარმოება უკვე ძალზე მჭიდროდაა დაკავშირებული კომერციულ მოთხოვნებთან.

თუმცა, ლიგნოცელულოზური დაუმუშავებელი მასალა ასევე შეიცავს ისეთ კომპონენტებს, როგორცაა: 41% ცელულოზა, 28% ჰემიცილოზა, 27% ლიგნინი, და 4% ფისი. ამგვარად, ლიგნინი მიზნულია მნიშვნელობით მეორე პროდუქტად, ცელულოზის შემდეგ.

განახლებადი რესურსების ოპტიმალური გამოყენებისათვის დაუმუშავებელი მატერია, რომელიც გასუფთავებული ლუმელიდან მოდის, სრულიად გარდაიქმნება სხვადასხვა პროდუქტებად. ექსტრაქტი, რომელიც "შემოგვრჩა" ეთანოლის წარმოებიდან, უნდა გადაუმუშავდეს, რომ მივიღოთ უფრო მეტად ფასეული პროდუქტი, ვიდრე უბრალოდ საწვავი, როგორც ენერჯის წყარო[4-6].

პიროლიზი არის ბიოგამწმენდი პროცესების უმთავრესი მეთოდი, რომელსაც ფართოდ იკვლევენ. მისი არსი მდგომარეობს მყარი ხისა და ბოსტნეულის სითხედ გარდაქმნაში. მაგალითად, მის შედეგად იწარმოება: "ბიო-ნავთობი", "პიროლიზ-ნავთობი", "პიროლიზ-სითხე" ან "ბიო-ნელი ნავთობი". იგი განისაზღვრება როგორც ორგანული ნაერთების შემცველი მატერიის თერმული დეგრადაცია ვაკუუმში. ზოგად პრობლემას წარმოადგენს ნავთობის ფრაქციებში ჟანგბადის მაღალი შემცველობა. ამ ტექნოლოგიაში ძალიან მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელება გამოიყენება ბიომონომერების ქიმიური გარდაქმნის დაბალი დონისა და სითხის მაქსიმალური მოცულობის უმოკლეს დროში საწარმოებლად. ეს ბიონავთობი არის მჟავე თვისების მქონე და კოროზიის ხელშემწყობი ნივთიერება. ამასთან, ხშირად დროში ქიმიურად არამდგრადია[7].

**პიროლიზ/სოლვოლიზი.** პროცესი ტარდება დახურული სისტემაში უჟანგავი მეტალის 4740 სერიის რეაქტორის გამოყენებით. ლიგნინი, ჭიანჭველმჟავა და ალკოჰოლი, ხოლო ზოგ შემთხვევაში წყალი ემატება ერთმანეთს ოპტიმალური პროპორციებით. რეაქტორი თბება კარბოლიტის ლუმელში 2-დან 54 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურიდან 300°C-მდე. გახურების სიჩქარეა 20°C/წთ.

შემდეგ ხდება რეაქტორების გაგრილება ჰაერის ორთქლით გარემოს ტემპერატურამდე. ორგანული ზედაპირის ფენას ინახავენ ეთილაცეტატში, როგორც გამსხნელში GC/MS ანალიზებისთვის. რეაქციის ნარევი გამოყოფილ იქნა მარტივი დეკანტაციით. 10მლ დიქლორმეთანთან ერთად ორჯერ იქნა ამოღებული წყლის ფენა. ორგანული ფაზები კონცენტრირებული იყო შემცირებული წნევით (100mbar), რის შედეგადაც მიიღება მუქი ყავისფერი-მოშავო სითხე. გამოსავალი განისაზღვრებოდა აწონვით. საჭირო იყო დარჩენილი გამსხნელების მოშორება, თუმცა ეს გამოიწვევდა სწრაფაქროლადი პროდუქტების დანაკარგს. აორთქლების საფეხურზე აუცილებელია ზუსტად გაიზომოს და დახასიათდეს ლიგნინის თხევადი პროდუქტები. ნიმუშების ანალიზები ჩატარდა GC/MS-ზე.

ამრიგად, როგორც ეთანოლი, ასევე ბიოდიზელი საკვებით აკმაყოფილებს მოთხოვნებს მოტორულ საწვავზე.

სადღეისოდ, თხევადი ბიოსაწვავის წარმოება რამოდენიმე ტექნოლოგიით ხორციელდება. ბიოეთანოლის მიღების ჩვენს მიერ წარმოდგენილი მეთოდიკის თავისებურება არის ის, რომ პირველ ეტაპზე ლიგნოცელულოზაშემცველი მასალიდან აუცილებლად ხორციელდება ლიგნინის გამოყოფა და გამოყოფილი ცელულოზის დეგრადაცია დაბალმოლეკულურ შაქრებამდე. ლიგნინის გამოყოფის აუცილებლობა გამოწვეულია იმით, რომ ბადავში მისი თანაობა სპირტული ღულილის ფერმენტების გამრავლების შეფერხებასა და მისი მოქმედების შეწყვეტას იწვევს.

პრაქტიკაში, როგორც ლიგნინის გამოყოფა, ასევე ცელულოზის დაბალმოლეკულურ შაქრებამდე დაშლა ხორციელდება მაღალ ტემპერატურაზე, წნევის ქვეშ. ამიტომ, ძირითადი სამეცნიერო კვლევები მიმართულია ამ პროცესის გაუმჯობესებისაკენ და სპირტის რეაქციების ახალი შტამების შექმნისაკენ.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Demirbas, M. F. Current Technologies for Biomass Conversion into Chemicals and Fuels . Energy Sources 2006, 28, 1181–1188.
2. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. Chem. ReV. 2006, 106, 4044–4098.
3. Hamelincka, C. N.; Faaijb, A. P. C. Estimates of Bio-energy Potential around the World. Energy Policy 2006, 34, 3268–3283.
4. Fernando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N. Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. Energy Fuels 2006, 20, 1727–1737.
5. Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J., Jr.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. Converting Municipal Waste into Automobile Fuel: Ethanol from Newspaper. Science 2006, 311, 484–489.
6. Huber, G. W.; Corma, A. Angew. Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. Chem., Int. Ed. 2007, 46 (38), 7184–7201.
7. Mohan, D.; Pittman, C. U., Jr.; Steele, P. H. Green Solvent for Flash Pyrolysis Oil Separation. Energy Fuels 2006, 20, 848–889.

**MODERN TECHNOLOGIES OF LIQUID BIOETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSE CONTAINING RAW MATERIALS**

L.Tatiashvili, N.Tserodze, I.Mikadze, R.Tsiskarishvili, T.Uchaneishvili

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State Univesity, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry***SUMMARY**

Bioethanol production capacity and technologies are reviewed on developed countries example. Physicochemical and exploitation qualities of regular oil and biofuel are compared. Ecological safety of used bioethanol, produced from not edible renewable lignocellulose plant raw materials is shown.

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Л.Т.Татиашвили, Н.П.Церодзе, И.И.Микадзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Г.Учанеишвили

*Институт Физической и Органической Химии им. П.Г. Меликишвили  
Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили***РЕЗЮМЕ**

Рассмотрены объём и технологии производства биоэтанола на примере современных развитых стран. Сравнены физико-химические и эксплуатационные свойства обычного нефтяного и биотоплива. Показана экологическая безопасность использования биоэтанола, произведённого из непищевого, возобновляемого лигноцеллюлозного растительного сырья.

## ახალი პირობებში პირობები

ჯონდო გველესიანი, თინათინ ლეჟავა, მანანა მამფორია, ჯუმბერ მესხი, ზოია ხუციშვილი,  
შალვა კიკაბიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

თანამედროვე ფერადი მეტალურგია წარმოადგენს ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს დარგს მსოფლიოში. მისი ძირითადი ნედლეულია სულფიდური წარმოშობის წიაღისეული. დღეისათვის ნედლეულის გადამუშავების ძირითად მეთოდს წარმოადგენს კლასიკური პირობებში მეტალურგია, რომელიც ახორციელებს სულფიდური კონცენტრატისგან გოგირდის ამოწვას ტოქსიკური გოგირდოვანი ანჰიდრიდის ( $\text{SO}_2$ ) სახით. სპილენძის პირობებში მეტალურგიაში ეს პროცესი სამ ურთულეს სტადიაში ხორციელდება:

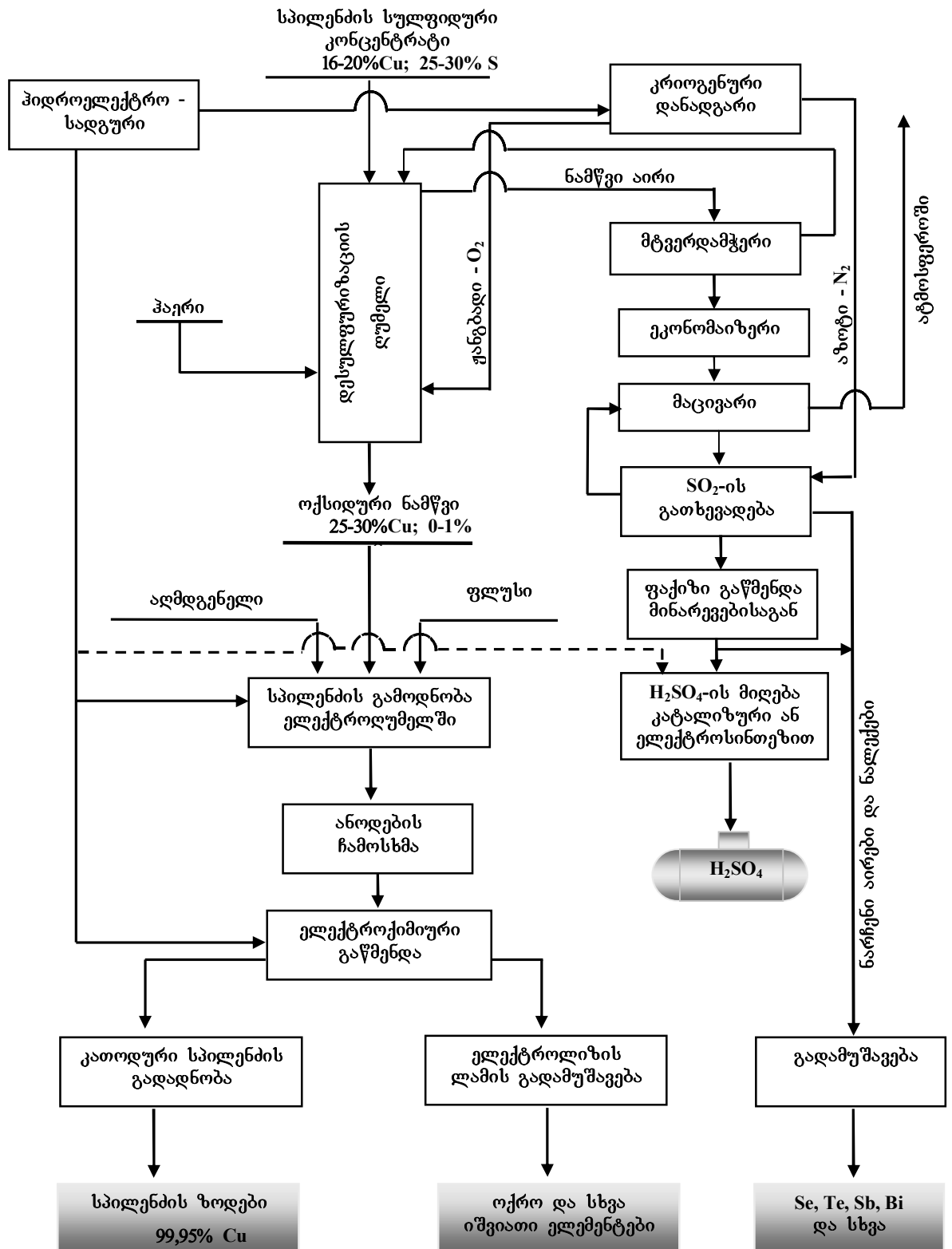
- ნაწილობრივი დესულფურიზაცია (~ 50% S) მდულარე შრის ლუმელში;
- მიღებული ნაწილის ჟანგითი დნობა შტეინზე ამრეკლავ ან მახტურ ლუმელში (~ 20% S);
- შტეინის კონვერტორული ბესემერიზება (~ 25% S).

ბოლო წლებში პირველი და მეორე სტადია ხორციელდება ერთ დანადგარში – ერთ სტადიად. პროცესს თან ახლავს დიდი მოცულობის  $\text{SO}_2$ -ის დაბალი (7-13%) შემცველობის ნაწილი აირების გამოყოფა. ყოველივე ეს უაღრესად ართულებს ეკოლოგიური პრობლემების მოგვარებას. გარდა ამისა, პირობებში მეტალურგია მხოლოდ გიგანტური სიმძლავრის საბადოების გადამუშავების შემთხვევაში არის ეკონომიკურად მომგებიანი. იგივე ითქმის სატელიტურ გოგირდმჭავას წარმოებაზედაც. მსოფლიოში არსებობს დიდი რაოდენობით მცირე და საშუალო სიმძლავრის სპილენძის სულფიდური ნედლეულის საბადოები რომლებიც, ხშირ შემთხვევაში ბალანსს გარეთ არიან დარჩენილნი. ეს ძირითადად გამოწვეულია იმით, რომ ჯერ კიდევ არ არის შემოთავაზებული ასეთი საბადოების გადამუშავების ეკონომიკურად და ეკოლოგიურად გამართლებული ტექნოლოგიები.

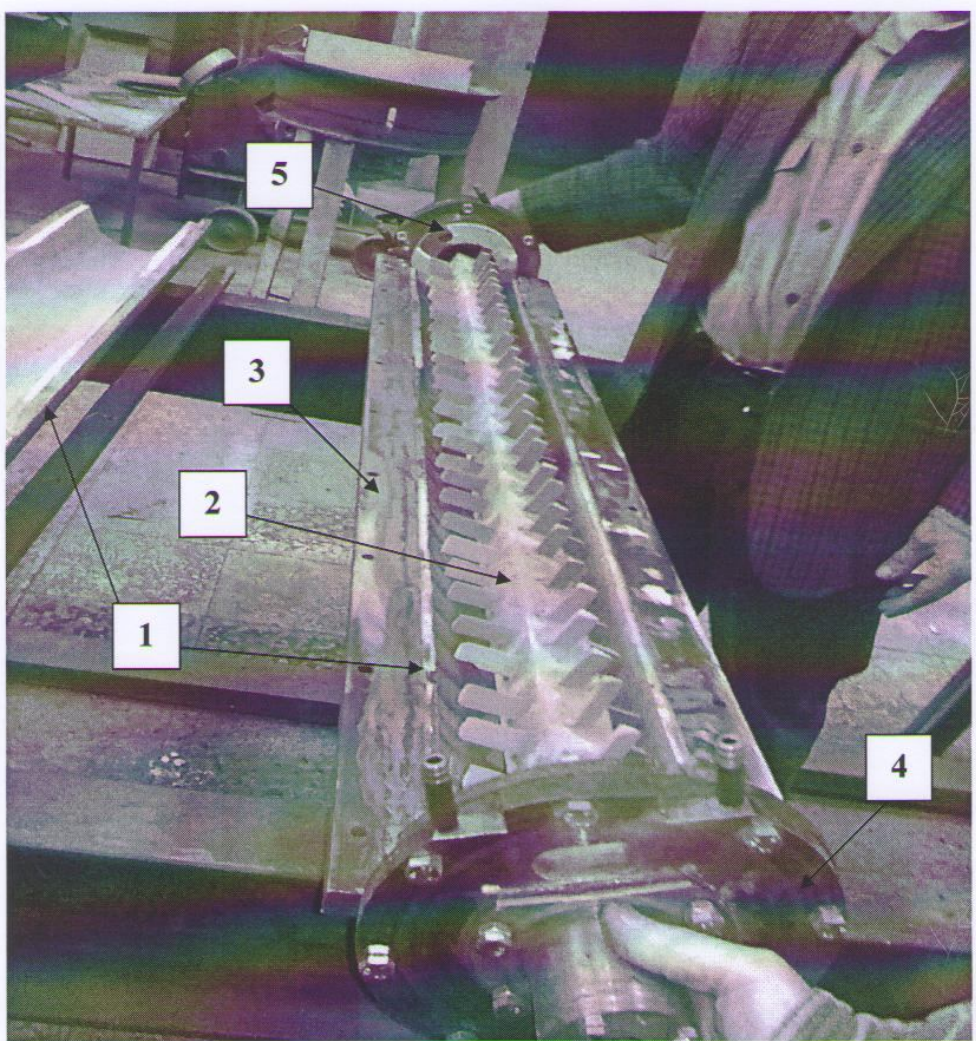
წარმოდგენილ სამუშაოში ავტორების მიერ შემოთავაზებულია ახალი პირობებში მეტალურგია პროცესი, რომელიც შეიძლება გამოყენებული იქნას სპილენძის მცირე და საშუალო სიმძლავრის საბადოების გადასამუშავებლად გარკვეული ეკონომიკური და ეკოლოგიური ეფექტით. მისი გამოყენება იმ რეგიონებში, სადაც ასეთი საბადოები არსებობენ გააუმჯობესებს არა მარტო სოციალურ პირობებს, არამედ უზრუნველყოფს ქვეყანას საკუთარი წარმოების პროდუქტებით და შესაბამისად შეამცირებს ვალუტის გადინებას ქვეყნიდან.

სპილენძის სულფიდური კონცენტრატის გადასამუშავებლად შემოთავაზებული ტექნოლოგია (სურ.1) კლასიკური პირობებში მეტალურგიაში ტექნოლოგიის ანალოგიურია: საწყისი ნედლეული – კონცენტრატი და საბოლოო პროდუქტები – გოგირდმჭავა და ელექტროტექნიკური მარკის სპილენძი ერთნაირია. განსხვავება მდგომარეობს იმაში, რომ არსებულ ტექნოლოგიასთან შედარებით სულფიდური ნედლეულის სრული დესულფურიზაცია ხორციელდება ~4-ჯერ ნაკლები მოცულობის ნაწილი აირის გამოყოფით, ხოლო შტეინის ნაცვლად მიიღება ოქსიდური კონცენტრატი. მათი გადამუშავება გოგირდმჭავად და ელექტროტექნიკური მარკის სპილენძად შედარებით გამარტივებულია უკვე არსებული მეთოდების გამოყენებით.

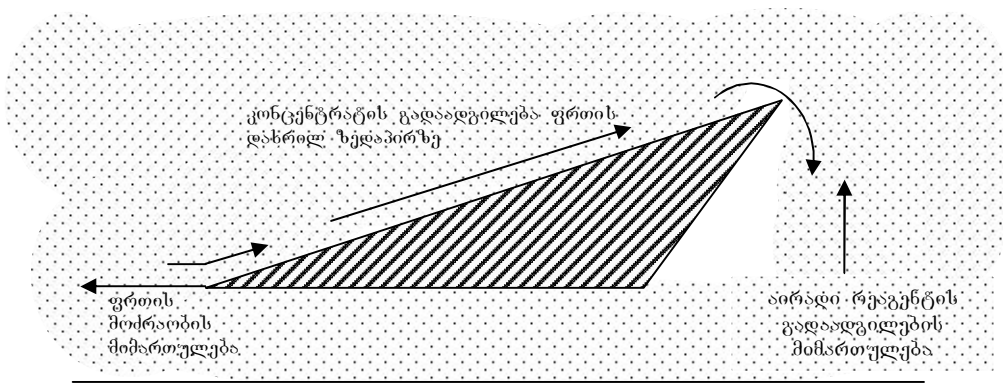
ნაშრომში წარმოდგენილია შემოთავაზებულ ტექნოლოგიაში ძირითადი სიახლის მსხვილლაბორატორიული მასშტაბში გამოცდის მონაცემები. სრული დესულფურიზაციის პროცესი ხორციელდება ერთ უთაროებო მახტურ ლუმელში, რომელიც აღჭურვილია სპეციალური კონსტრუქციის მომრევით (სურ.2). მომრევის ბრუნვის შედეგად ლუმელის მახტაში ჩაყრილი ფლოტაციური კონცენტრატი გადადის ფსევდოგათხევადებულ მდგომარეობაში. მომრევის ფრთების პროფილი და კვეთი მათ მოძრავი ნიჩბების როლს ანიჭებს (სურ. 3), რაც უზრუნველყოფს მყარი და აირადი რეაგენტების შეხების ზედაპირის გაზრდას და შესაბამისად, მათ შორის რეაქციის დაჩქარებას. ამ სამუშაოს წინ უსწრებდა ლაბორატორიული კვლევები, რომელთა შედეგები გამოქვეყნებულია პერიოდულ ლიტერატურაში [1-3].



სურ. 1.



სურ. 2.



სურ. 3.





ცხრილი

სულფიდური კონცენტრატის დესულფურიზაციის პროცესის მსხვილლაბორატორიულ უთაროებო შახტურ ლუმელში გამოცდის შედეგები

კონცენტრატის შედგენილობა (%): S<sub>Σ</sub>-44,5, Fe-39, Cu-10.  
 პროცესის ტემპერატურა – 790 ÷ 810 °C

ლუმელის წარმადობა		სანგრძლიობა, სთ.	მიწოდებული კონცენტრატი, კმ.	მიღებული ნამწვი, კმ.	მასის დეფიციტი, %	ტექნიკური ჟანგბადის ხარჯი, კმ	ჰაერის ხარჯი, კმ	შ 2-ის შემცველობა ნამწვ აირში, %	გოგირდის შემცველობა ნამწვში, %	
კვ/სთ	გათვლილი ქვედის მ <sup>2</sup> , ტ/წ								S <sub>Σ</sub>	S <sup>6+</sup>
2	1365	9	18	10,8	40,0	6,3	18,7	-	1,5	1,2
3	2050	18	54	31,3	42,0	19,4	24,3	64	1,9	1,6
4	2730	8	32	18,4	42,5	12,0	12,0	58	2,4	1,9

ცნობილია [4, 5, 6 და სხვ.], რომ სულფიდური კონცენტრატის გამოწვისას სუფთა ჟანგბადის გარემოში 800 – 900 °C-ზე სულფიდური გოგირდი იჟანგება ძირითადად სულფატურამდე, ხორციელდება ე.წ. მასულფატიზირებული გამოწვა. ჰიდრომეტალურგიაში ასეთი ნამწვის გამოყენებით შესაძლებელია შესაბამისი მარილების მიღება, მაგრამ მისგან სპილენძის გამოღობა შეუძლებელია. ამისთვის ნედლეულში არსებული S<sup>2-</sup> მხოლოდ SO<sub>2</sub>-მდე უნდა დაიჟანგოს და გამოიყოს აირადი სახით, ლითონური კომპონენტები კი უნდა გადავიდნენ ოქსიდებში. პირომეტალურგია სასარგებლო ლითონის ოქსიდის აღმდგენლად მოიხმარს კონცენტრატში არსებულ სულფიდურ გოგირდს და მის ოქსიდთან ურთიერთქმედების რეაქციის სითბოს ხარჯზე პროცესს ავტოგენურ რეჟიმში წარმართავს. ამისთვის გამოიყენება წარმოების გიგანტური მასშტაბები, ხდება უმძლავრესი საბადოების გადამუშავება და სპილენძზე მილიონობით ტონა მოთხოვნილების დაკმაყოფილება, მაგრამ დაბალი სიმძლავრის საბადოების გადასამუშავებლად რენტაბელური არ არის.

დესულფურიზაციის პროცესში ჰაერის ნაცვლად ტექნიკური ჟანგბადის გამოყენების სირთულე დაკავშირებულია ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის კანონზომიერებებთან. მრავალრიცხოვანი კვლევების საფუძველზე დადგენილია სულფიდური მადნების გამოწვის დროს მიმდინარე ძირითადი რეაქციები და ტემპერატურაზე მათი დამოკიდებულება:

დაბალ ტემპერატურაზე (25 ÷ 300 °C):



ტემპერატურის შემდგომი ზრდა საწყისი შეუქცევადი რეაქციების გააქტიურებას იწვევს და მათი სიჩქარე იზრდება, რასაც თან სდევს სარეაქციო გარემოში SO<sub>2</sub>-ის დრეკადობის გაზრდა და ჟანგბადის თანაობისას იწყება მეორადი სულფატების წარმოქმნის (~ 350°C) შექცევადი რეაქცია:



ტემპერატურის გაზრდით წონასწორობა იხრება მარჯვნივ, რეაქციის სიჩქარე იზრდება და ~ 400-500°C ფარგლებში აღწევს მაქსიმუმს. ტემპერატურის შემდგომი ზრდით ხდება რვერსი – (3) რეაქცია იხრება მარცხნივ და იწყება სულფატების დაშლა. როდესაც მჟანგველად გამოყენებულია



ჰაერი, ან ჟანგბადით მცირედ გამდიდრებული ჰაერი, ადგილი აქვს გამოყოფილი  $\text{SO}_2$ -ის დრეკადობის შენარჩუნებას დაბალ ნიშნულზე.  $500-600^\circ\text{C}$ -დან იწყება  $\text{MeSO}_4$ -ის ინტენსიური დაშლა და  $800-900^\circ\text{C}$ -ზე ის კვალის სახით რჩება ნამწვში. დამჟანგველად მხოლოდ ჟანგბადის გამოყენებისას სიტუაცია იცვლება, ნამწვ აირებში  $\text{SO}_2$ -ის დრეკადობა ტემპერატურის მატებით მკვეთრად იზრდება, ჟანგბადის დრეკადობა კი მცირდება (ლუმელში აღარ მიეწოდება დიდი რაოდენობით ინერტული აზოტი). ლე-შატელიეს პრინციპის საფუძველზე სულფატების ტემპერატურული მდგრადობა სარეაქციო ზონაში  $\text{SO}_2$ -ის მაღალი დრეკადობისას მნიშვნელოვნად იზრდება და შესაძლებელია  $800 - 900^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზეც მდგრადი გახდეს. ზემოაღნიშნულთან დაკავშირებით ლუმელის კონსტრუქციის შემუშავებისას გათვალისწინებული იქნა მაღალი კონცენტრაციის ნამწვი აირების მიღების შესაძლებლობა კონდიციური შედგენილობის ოქსიდური ნამწვის მიღებასთან ერთად. ამისთვის ლუმელში ჟანგბადისა და ჰაერის მისაწოდებელი ფურმები გაკეთებული იქნა: ჰაერის – ლუმელის ქვედან, ჟანგბადის – I და II ვირტუალური ტემპერატურული ზონების საზღვართან. ეს გულისხმობს ჟანგვის ძირითადი პროცესების ინტენსიურად წარმართვას I ზონის ზემოთ განლაგებულ ზონებში. პირველ ზონაში კი  $800^\circ\text{C}$ -იანი ნამწვი ხვდება ცხელი ჰაერის გარემოში, რომელიც არ შეიცავს  $\text{SO}_2$ -ს. დაშლის დროს წარმოქმნილი  $\text{SO}_2$  გაიწოვება ზონიდან ზემოთ. ამიტომ ამ ტემპერატურაზე სულფატების დაშლა უნდა განხორციელდეს მაღალი სიჩქარით. ამრიგად, შესაძლებელი ხდება მცირე რაოდენობის ჰაერის გამოყენებით მიღებული იქნას კონდიციური ნამწვი და  $\text{SO}_2$ -ის მაღალი შემცველობის მქონე ნამწვი აირი.

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ცდებში მიღებული ნამწვები, გოგირდის საერთო შემცველობის მიხედვით, არ არის კონდიციური –  $S_2 > 1\%$ . ეს გამოწვეულია სულფატების არასრული დაშლით. სავარაუდოა, რომ აღნიშნულ პირობებში არ იყო მიღწეული სულფატების სარეაქციო ზონაში დაყოვნების დრო, რომელიც საჭიროა მათი სრული დაშლისათვის. დაყოვნების დრო დამოკიდებულია I ზონის სიმაღლეზე და ლუმელის წარმადობაზე. ამის გათვალისწინებით შესაძლებელი იქნება  $75 \sim 80\%$   $\text{SO}_2$ -ის შემცველი ნამწვი აირისა და კონდიციური ნამწვის მიღება.

წინამდებარე პუბლიკაციაში წარმოდგენილი სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი №GNSF/STO7/7-261).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гвелесиани Дж., Лежава Т., Гагნიძე Ц., Мампория М. и др. Комплексная переработка медно-цинковой руды Маднеульского месторождения. «Обогащение руд». Ж. Российской Академии Наук. 2006. №3, с 44-48.
2. ჯ. გველესიანი, თ. ლეჟავა, მ. მამფორია. სპილენძის კოლჩედანური ფლოტაციური კონცენტრატის დესულფურიზაცია ჟანგბადის გარემოში. საქ. მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009 წ., ტ. 35, №4, გვ. 537-541.
3. ჯ. გველესიანი, თ. ლეჟავა, მ. მამფორია. სპილენძის კოლჩედანური ფლოტაციური კონცენტრატის დესულფურიზაცია არგონის გარემოში. საქ. მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010 წ., ტ. 36, №3, გვ.385-387.
4. Гаприндашвили В. Н. Комплексная переработка медных и цинковых колчеданных руд. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1973, 219 стр.
5. ვ. რცხილაძე, დ. ოზიაშვილი-რცხილაძე. ფერადი მეტალურგია, გამომცემლობა შპს “ანი”, თბილისი, 2006 , 426 გვ.
6. Смирнов В. А. «Металлургия меди и никеля». Учебник М., «Металлургиздат», 1950 , ст.92.

**NEW PYROMETALLURGICAL PROCESS**

Jondo Gvelesiani, Tinatin Lezhava, Manana Mamporia, Jumberi Meskhi,  
Zoia Khuztishvili, Shalva Kikabidze

*R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of  
Iv. Javahkishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

The outcomes of a desulphurization of copper flotation concentrate in the shaft furnace equipped with a stirrer of original construction are adduced. An arrangement and a form of stirrer “wings” provide transfer of sulphide concentrate in the state of fluidised layer. In order to supply oxidant reagent to the chamber of furnace it is equipped with two tuyeres: the upper tuyere and lower one. The technical oxygen is provided through the upper tuyere, and the air through the lower one. The offered design of furnace enables to produce oxide cinder containing less than 1 % sulphur and roast gas containing around 75 ~ 80%SO<sub>2</sub>.

**НОВЫЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС**

Джондо Гвелесиани, Тинатин Лежава, Манана Мампория, Джумбер Месхи,  
Зоя Хуцишвили, Шалва Кикабидзе

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

**РЕЗЮМЕ**

Приведены результаты десульфуризации флотационного концентрата меди в шахтной печи, снабженной мешалкой с лопатообразными лопастями, которая обеспечивает перевод сульфидного концентрата в псевдооживленное состояние. Для подачи окислительного реагента печь оборудована двумя фурмами, из них в верхнюю подаётся технический кислород, в нижнюю - воздух. Это дает возможность получить в виде промежуточных продуктов оксидный огарок, содержащий <1% S и обжиговый газ, с содержанием 75 ~ 80% SO<sub>2</sub>.

## ქიმიური ტექნოლოგია

## ახალი თაობის მზის სითბური კოლექტორი

ვასიკო შველიძე, რამაზ გახოკიძე, ლალი ტაბატაძე, მაია თათარიშვილი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

დღეისათვის ბუნებაზე ადამიანის დაუნდობელი ზემოქმედების, უკიდურესად გამწვავებული ეკოლოგიური და ეკონომიკური სიტუაციის გამო, კაცობრიობისათვის ერთ-ერთ უმთავრეს პრობლემად იქცა შექმნილი მდგომარეობიდან დროული გამოსვლის გზების მონახვა. ერთ-ერთ ასეთ გზად ენერჯის ალტერნატიული წყაროების, კერძოდ მზის ენერჯის ფართოდ გამოყენება ითვლება. დღეისათვის მზის ენერჯის მოხმარება მზის სითბური კოლექტორებისა და მზის ნახევარგამტარული პანელების გამოყენებით ხდება. ასეთი ჰელიოენერგეტიკული მოწყობილობით გამოქმნილი სითბური და ელექტროენერჯია სამწუხაროდ საკმაოდ ძვირია და ამიტომ მათი მასიური გამოყენება ჯერჯერობით ვერ ხერხდება. მზის ენერჯის მეშვეობით მოხმარებლების უზრუნველყოფის მრავალი გზა არსებობს: ენერჯის მიწოდება სითბოს სახით – სითბური კოლექტორების მეშვეობით; ელექტროენერჯის სახით – მზის სინათლის ნახევარგამტარული გარდაქმნელების ელექტრული ენერჯით მიღების გზით; სინათლის სახით – მზის ხილული სინათლის ბოჭკოვანი ოპტიკის ან სხვა შუქგამტარი მოწყობილობებით ტრანსპორტირების გზით; ქიმიური ენერჯის სახით – მზის ენერჯის მეშვეობით ხელოვნური საწვავის მიღების გზით და ა.შ. ამჟამად, მთელ მსოფლიოში ინტენსიურად მიმდინარეობს კვლევითი და საინჟინრო-საკონსტრუქტორო სამუშაოები სრულყოფილი ჰელიოენერგეტიკული მოწყობილობებისა და სისტემების შესაქმნელად. განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა სისტემა-მოწყობილობების თვითღირებულებას და გამოყენების სფეროების მრავალფეროვნებას. როგორც უკვე აღნიშნეთ, პროგრამების განხორციელებისას უპირატესობა მზის ენერგეტიკის განვითარებას ენიჭება. ცნობილია, რომ წლის განმავლობაში დედამიწა  $8,6 \cdot 10^{13}$  ტონა ნავთობპროდუქტების დაწვით გამოყოფილი სითბოს ექვივალენტს იღებს მზისგან. დღეისათვის კაცობრიობა თავისი საჭიროებისათვის სულ მთხმარს დაახლოებით  $3,3 \cdot 10^{20}$  ჯოულს, ასეთი ენერჯის რაოდენობის სითბოს მიღება სავსებით შესაძლებელია თუ გამოყენებულ იქნება დედამიწის ზედაპირის დაახლოებით 0,1% მოწყობილობების 10%-იანი მქკ-ის დროს [1]. სავსებით ნათელია, რომ მზის ენერჯის ფართომასშტაბიანი გამოყენებისას მნიშვნელოვნად შემცირდება არსებული ეკოლოგიური და ეკონომიკური პრობლემების სიმწვავე. იგი მნიშვნელოვან გავლენას მოახდენს ჯანმრთელობისა და სოფლის მეურნეობის პრობლემებზე. სამწუხაროდ, დღეისათვის არსებული სხვადასხვა დანიშნულებისა და მოდიფიკაციის ჰელიოენერგეტიკული მოწყობილობები და სისტემები თავისი ტექნიკურ-ეკონომიკური შესაძლებლობებით (მაღალი თვითღირებულება, გასაყიდი ფასი, მუშაობის შეზღუდული რესურსი, ხშირად მუშაობის დაბალი მქკ და ა.შ.) სრულად ვერ აკმაყოფილებენ მკაცრ საბაზრო და პრაქტიკულ მოთხოვნილებებს, რის გამოც მათი ფართომასშტაბიანი გამოყენება საკმაოდ შეზღუდულია. დღეისათვის შედარებით ფართოდაა გავრცელებული მოწყობილობები, რომლებიც მზის რადიაციას სითბურში გარდაქმნიან და თბილი წყლის ან ჰაერის სახით მიაწვდიან მოხმარებელს. ასეთი სახის ჰელიოენერგეტიკული მოწყობილობები მართალია სხვა სახის ჰელიოდანადგარებზე გაცილებით იაფია, მაგრამ მაინც ძვირია იმისათვის, რომ მასიურად გავრცელდეს ყველა მზიან რეგიონში. დღეისათვის მზის სითბური კოლექტორების გამოშვებით საკმაოდ ბევრი განვითარებული თუ განვითარებადი ქვეყანაა დაკავებული (საფრანგეთი, გერმანია, ისრაელი, ესპანეთი, თურქეთი, ჩინეთი და ა.შ.). შემოთავაზებაშია ბევრი სხვადასხვა მოდიფიკაციისა თუ ტექნიკური შესაძლებლობების მზის სითბური კოლექტორები. ორიგინალური კონსტრუქციების და გამოყენებული თანამედროვე ტექნიკური შესაძლებლობების მქონე მასალებისა და ნახევარგამტარული წყალბით აღნიშნული კოლექტორების ფასები საკმაოდ მაღალია. მაგალითად, ნებისმიერი მოდიფიკაციის სრულყოფილი 1,5 კვტ-იანი კოლექტორის ფასი 1000 დოლარზე მეტია, მაღალი ტექნოლოგიებით დამზადებული გერმანული წარმოების კოლექტორის გასაყიდი ფასი 600 ევროა; თურქული ანალოგიურის ფასი 1400 დოლარი; იგივე ფასი აქვს კანადურ ნაწარმს და ა.შ. აღნიშნული და კიდევ სხვა მიზეზების გამო, ასეთმა მოწყობილობებმა ჯერჯერობით ვერ ჰპოვეს მასიური გავრცელება.

ნაშრომის მიზანია შემუშავებულ იქნეს მზის სითბური კოლექტორის ახალი, ორიგინალური კონსტრუქცია, რომელიც მოკლებულ იქნება ზემოთმოყვანილ ნაკლოვანებებს და ექნება მისაღები ტექნიკურ-ეკონომიკური და საექსპლოატაციო მახასიათებლები [2-3]. ამოცანა ითვალისწინებს ახალი

თაობის გამარტივებული კონსტრუქციის კოლექტორის ისეთი ვარიანტის შემუშავებას, სადაც შესაძლებელი იქნება ფართოდ იქნას გამოყენებული საკონსტრუქციო და ფუნქციონალურ მასალებად ისეთი ნახევარფაბრიკატები როგორცაა: პლასტმასები, მათ შორის პოლიმერული მეორადი ნარჩენები, იაფფასიანი არაორგანული წარმოშობის ქიმიური ნაერთები, შავი მეტალი და მათი ოქსიდები. ამოცანა ასევე გულისხმობს კოლექტორის ცალკეული ბლოკებისა და ელემენტების დამზადების ისეთი ტექნოლოგიების შემუშავებას, რომ შესაძლებელი გახდეს მათი მასიური ტირაჟირება. ამოცანა ნაწილობრივ შესრულებულია – შექმნილია კოლექტორის კონსტრუქციის რამოდენიმე ვარიანტი, რომლებიც მეტნაკლებად აკმაყოფილებენ ზემოთ მოყვანილ მოთხოვნებს. შესრულდა სამეცნიერო კვლევითი და საინჟინრო-საკონსტრუქტორო სამუშაოები კოლექტორის ოპტიმალური კონსტრუქციის შესამუშავებლად. შექმნილი იქნა ახალი თაობის მზის სითბური კოლექტორის მარტივი კონსტრუქცია. კოლექტორი შედგება სამი ძირითადი ბლოკისაგან. ბლოკები ურთიერთშეთავსებადია და მათი საშუალებით ყოველგვარი ტექნიკური მომზადების გარეშე ხდება დანადგარის აწყობა. კონსტრუქცია ასევე გამოირჩევა სიმსუბუქით, 1,3-1,4 კვტ სიმძლავრის ბლოკის წონა დაახლოებით 12-13 კგ-ია (ცარიელ მდგომარეობაში) მაშინ, როცა არსებული ანალოგები 60-65კგ-ს იწონიან. როგორც ავლნიშნეთ მოწყობილობა შედგება სამი ძირითადი ბლოკისაგან:

1. თბო-საიზოლაციო ბლოკი – მთლიანი მზიდი კონსტრუქციის, რომელზედაც ხდება დანარჩენი ბლოკების აწყობა;

2. ბლოკი კოლექტორის დამცავი ზუფი თავისი ოპტიკური ფანჯრით;

3. წყლის გამახურებელი ბლოკი თხელკედლიანი პლასტმასის (ან ალუმინის) მილების სისტემით, რომელიც დაფარულია ამ მიზნით სპეციალურად შემუშავებული სინათლის მშთანთქმელი ფენით.

აღნიშნული სამეცნიერო და საინჟინრო-საკონსტრუქციო პრობლემების გადაწყვეტით მკვეთრად იქნება შემცირებული გამომუშავებული სითბოს თვითღირებულება, სისტემა განდება ფართო მომხმარებლისათვის ხელმისაწვდომი, კოლექტორი იქნება პრაქტიკული და კონკურენტუნარიანი. თბოსაიზოლაციო ბლოკი, რომელიც მზადდება პოლიმერული მასალისაგან (პენოპლასტი) იღვის თანახმად ითავსებს კოლექტორის ერთიანი მზიდი კონსტრუქციის ფუნქციას და არ საჭიროებს მძიმე და ძვირადღირებული მეტალური კონსტრუქციების გამოყენებას. ზუფი-ფანჯარა, რომელიც მზადდება სერიული წარმოების (პოლიმერის) პლასტმასის პროფილისაგან, ითავსებს კოლექტორის მექანიკურად დამცავი საფარისა და ოპტიკური ფანჯრის ჩარჩოს როლს. სინათლის გამჭვირვალე ფენად გამოიყენება მაღალი წნევის, დაბალი სიმკვრივის ამ მიზნით სპეციალურად შემუშავებული პოლიმერული ტრიპლექსის ფირი, რომელსაც სპეციალური დამუშავების წყალობით აქვს სინათლის ხილულ უბანში მაღალი გამჭვირვალობა და ინფრაწითელი სინათლის ბლოკირების უნარი.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Sprengel U; Hoyer W. Solar – Hydrogen – Energy for the Future, DLR, ZSW, and Ministry of Economic Affairs and Technology for the State of Baden-Wuttemberg, Stuttgart (Germany), 1990
2. საქპატენტო პრიორიტეტი, მზის ენერჯის კონცენტრატორი, GE P 1999, 1947 B
3. საქპატენტო პრიორიტეტი, საზოგადო ფოკუსის მქონე მზის ენერჯის გარდამქმნელი სისტემა, GE P 2002, 2843 B

#### SOLAR THERMAL COLLECTOR

V. Shvelidze, Ramaz Gakhokidze, L. Tabatadze, Maia Tatarishvili  
Iv. Javahkishvili Tbilisi State University – Sokhumi State University

#### SUMMARY

A great attention is paid to the construction simplicity, cost of used materials and possibility duplicating separate details and separate blocks.

#### СОЛНЕЧНЫЙ КОЛЛЕКТОР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

В.В.Швелидзе, Р.А.Гахокидзе, Л.В.Табатадзе, М.З.Татаршвили  
Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили  
Сухумский Государственный Университет

#### РЕЗЮМЕ

Большое внимание уделяется простоте строительства, которая основана на использовании материалов, деталей отдельных блоков и возможного дублирования.

## CORROSION RESISTANT Ti-Ni-Si SYSTEM ALLOYS WITH INCREASED STRENGTH AND HARDNESS FOR MEDICAL TOOLS

Manana Mikaberidze, Dali Ramazashvili, Lia Akhvlediani, Eter Gozalishvili, George Gordeziani, and Londa Tavadze

*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

The high strength, low weight, outstanding corrosion resistance possessed by titanium and titanium alloys have led to a wide and diversified range of successful applications which demand high levels of reliable performance in surgery and medicine as well as in aerospace, automotive, chemical plant, power generation, oil and gas extraction, sports, and other major industries. Titanium and its alloys such as: unalloyed titanium, Ti-6Al-4V, Ti-4Al-3Mo-V, Ti-5Al-3Sn, Ti-3Al-1,5Mn etc. are used for manufacturing some medical tools like mirrors, wound wideners, nails for osseointegration, tracheametric tubes, needle holders, eye and wire fixation tweezers, heart valves and other micro tools. Recently the development of high-strength titanium alloys for coatings, by various methods, of medical tools, implants or working parts of tools with the purpose of their hardening became the most important problem of medical industry. However, most of commercial titanium alloys have low hardness and insufficient corrosion resistance in aggressive washing and sterilizing media. In this connection, the development of new titanium alloys with high mechanical properties together with corrosion resistance represents significant interest, both for manufacturing medical tools and for coating them with the purpose of hardening their working parts [1-6].

The aim of the present work was the development of new corrosion resistant Ti-Ni-Si system alloys with increased strength and hardness by investigating phase equilibrium and structural transformations, mechanical properties and corrosion resistance.

Smelting of the Ti-Ni-Si system alloys with constant content of nickel - 8% and variable content of silicon (0-5)% have been carried out in arc vacuum furnace with the unexpended tungsten electrode in the atmosphere of argon. Titanium sponge, nickel, and silicon were used as working mixture materials. Regime of melting was – 200-300 A, at 50V. For achieving the homogeneity of composition four and five times remelting was used. The control of chemical composition was carried out by comparative weighing of the received ingots. Difference in the weigh composed not more than 0,5%. The received rods were cut on 10 mm size pieces, which were placed into the special device, intended for getting the cylindrical ingots with 4,6 and 10 mm diameters. Thermal treatment of alloys has been carried out via quenching from 950<sup>0</sup>C in water.

Microstructure of alloys has been studied in casting and quenching conditions. In casting condition the structure of these alloys consists of primary crystallized grains of  $\beta$ -solid solution with dendrite structure.

Study of microstructure of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys after quenching from 950<sup>0</sup>C show that alloys have three phase structure and they consist of solid solution of  $\alpha$ -titanium and compounds – Ti<sub>2</sub>Ni and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Results of X-ray phase analysis are shown on the table 1.

Table 1. The volumes (%) of alloy phases

Phase Volumes \ Content of Si in alloys, %	1	2	3	4
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	20	18	15	18
Ti <sub>2</sub> Ni	36	40	44	41
$\alpha$ - Ti	44	42	41	41

Studying of mechanical properties of alloys has determined that silicon increases the tensile strength of the Ti-8Ni alloy but decreases their plastic properties (Fig. 1 and 2).

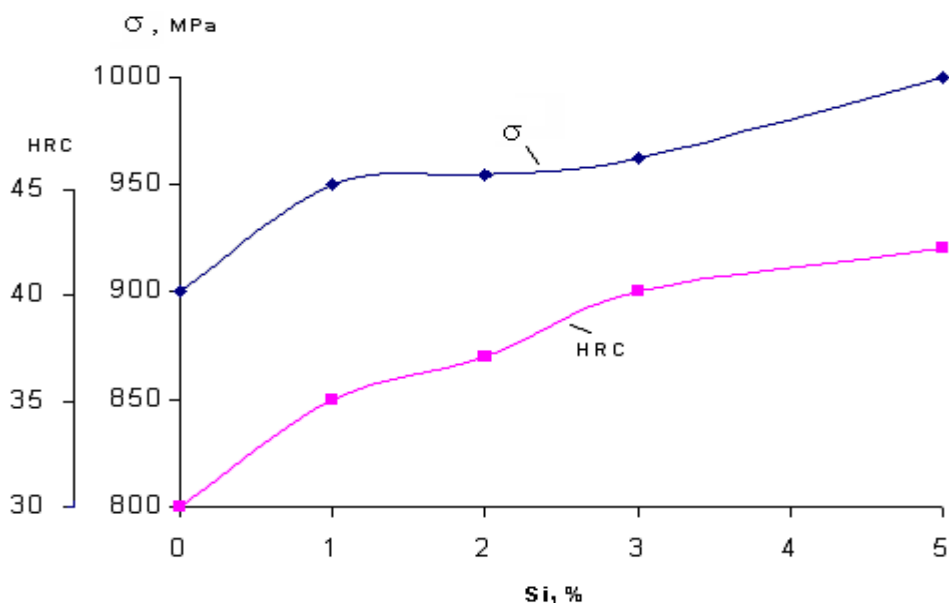


Fig. 1. Influence of silicon on the tensile strength and hardness of the Ti-8Ni alloy

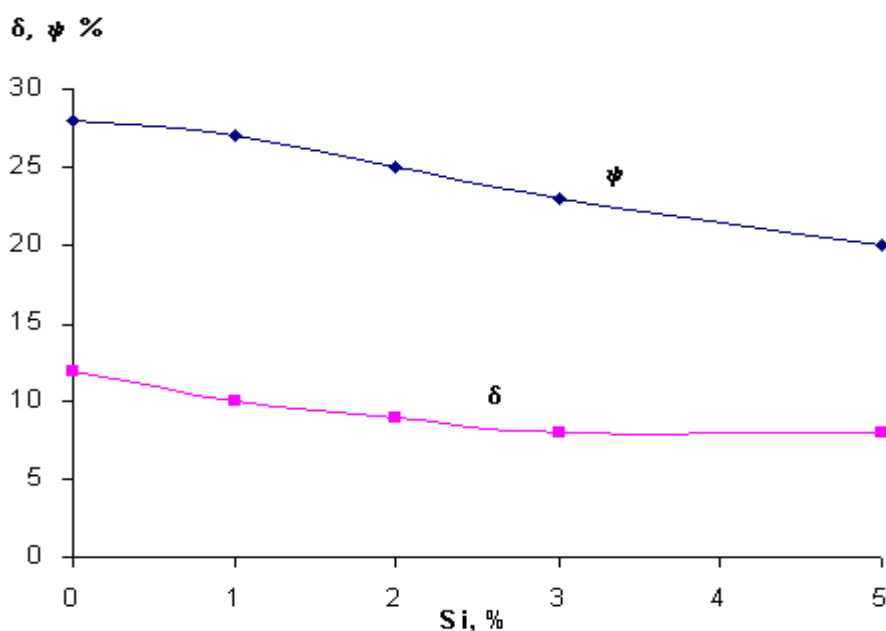


Fig. 2. Influence of silicon on the elongation and cross-section reduction of the Ti-8Ni alloy

Corrosion rate of Ti-Ni-Si system alloys has been carried out in 10% solutions of HCl, NaCl and NaOH. The results of 100-hour tests are given in the Figure 3. As is seen with increasing of silicon quantity corrosion rate of Ti-8%Ni alloy rises insignificantly in all solutions, though corrosion losses in HCl is more higher than in NaCl and NaOH solutions. Generally all alloys define good corrosion resistance.

Corrosion resistance of titanium alloys in blood, physiological solution (0,9% NaCl), gastric juice (1% HCl) and tissue liquid, as well as in solutions used for disinfections, washing and sterilization of medical instruments have been studied. 3 types of sterilization were used: 1. Chemical sterilization in 6% solution of hydrogen peroxide (during 3 hours, at 50°C); 2. Sterilization in air-drying chamber (at 180°C, 45 min); 3. Vapor sterilization autoclave (at 115°C, 1,5 ATM, 30 min.). Washing solutions of 0,5% hydrogen peroxide and washing solution “Blanizol” were used as cleaning solution means. Disinfection was done in boiling distilled water during 45 minutes with addition of cooling to the room temperature [7].

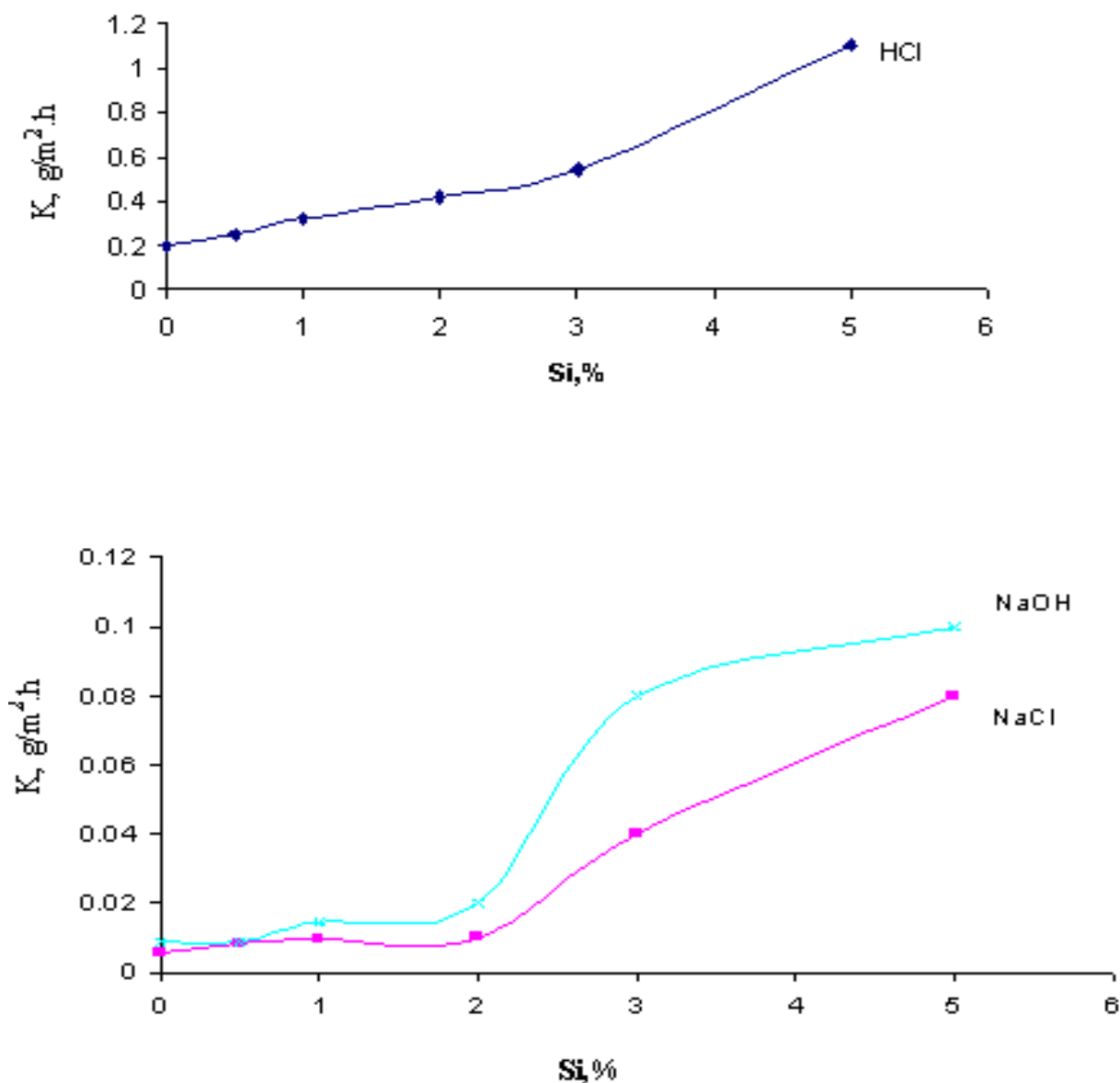


Fig.3. Corrosion rate of casting alloys of Ti-8Ni-Si system after 100 hours tests in 10% solutions of HCl, NaCl and NaOH

All alloys have shown high corrosion resistance in blood, physiological solution and tissue liquid, but in 1% HCl solution corrosion rate of alloys increased with increasing of silicon content in alloys. After 100 hour testing corrosion rate of Ti-8Ni-5Si alloy constitutes  $K=0,28 \text{ g/m}^2\text{h}$  for casting state and  $K=0,206 \text{ g/m}^2\text{h}$  for quenching condition.(Table 2).

Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys has been carried out according to the following regime: cleaning + disinfection + sterilization. Washing solution “Ariel” with addition of 0,5% hydrogen peroxide was used as cleaning solution means, sterilization in air-drying chamber at  $180^{\circ}\text{C}$  for 45 min was carried out. To compare titanium standard alloys have been studied as well. The results are given on the table 3. As it is seen corrosion loses of alloys Ti-8Ni-(0-5)Si increase with raising silicon content in alloys. Visual control after 10 cycles testing show that alloy Ti-8Ni-1Si does not change its surface, but Ti-8Ni-5Si and standard alloys surface condition change- spots of oxide tint brown and temper colors appear. There was no point to carry out chemical sterilization (in 6% solution of hydrogen peroxide) using cleaning solution “Ariel” with  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Table 2. Corrosion rate (K, g/m<sup>2</sup>h) of Ti-8Ni-Si system alloys after 100 hours testing

Alloys	Cast alloys				Quenched alloys			
	Physiological solution (0,9% NaCl)	Blood	Tissue liquid	Gastric juice (1% HCl)	Physiological solution (0,9% NaCl)	Blood	Tissue liquid	Gastric juice (1% HCl)
Ti-8Ni-0,5Si	0.0008	0.0009	0.00097	0.004	0.00032	0.0008	0.0006	0.0026
Ti-8Ni-1Si	0.0004	0.00056	0.00026	0.0025	0.00026	0.00034	0.0005	0.0022
Ti-8Ni-2Si	0.0014	0.0012	0.0005	0.0038	0.0009	0.00078	0.00046	0.0025
Ti-8Ni-3Si	0.006	0.0028	0.002	0.03	0.0028	0.0018	0.009	0.0282
Ti-8Ni-4Si	0.023	0.0026	0.0032	0.026	0.0022	0.0028	0.0012	0.012
Ti-8Ni-5Si	0.025	0.0028	0.0038	0.283	0.0032	0.0026	0.003	0.206

Table 3. Corrosion losses of alloys  $\Delta m/s$  (g/m<sup>2</sup>), after cleaning disinfection and sterilization in air drying chamber

Alloys	$\Delta m/s, g/m^2$		
	after 1 cycle	after 5 cycles	after 20 cycles
Ti-8Ni-1Si	0,3704	0,5153	12,790
Ti-8Ni-2Si	0,4938	1,0032	14,597
Ti-8Ni-3Si	1,2762	1,4588	16,315
Ti-8Ni-5Si	1,2930	1,5512	19,723
Pure Ti	0,5009	0,9115	2,01
BT51	1,0207	1,6972	5,699
BT6C	1,5000	1,9250	9,865

Table 4. Corrosion losses of Ti-8Ni-Si system alloys  $\Delta m/s$  (g/m<sup>2</sup>), after cleaning, disinfection and sterilization in air drying chamber, in 6% solution of hydrogen peroxide and vapor sterilization in autoclave after 20 cycles

Alloys	$\Delta m/s, g/m^2$		
	in air drying chamber	in 6% solution of hydrogen peroxide	vapor sterilization in autoclave
Ti-8Ni-1Si	2,6951	11.3610	0,3910
Ti-8Ni-2Si	2,8340	16.2991	0,4112
Ti-8Ni-3Si	3,8780	16.0062	0,4194
Ti-8Ni-5Si	5,7007	18.3657	0,4588

Corrosion testing of Ti-8Ni-Si system alloys has been carried out according to the following regime: cleaning + disinfection + sterilization also by the using washing solution “Blanizol” as cleaning solution means; Results are given on the table 4. As it is seen corrosion losses of all alloys increase with raising testing time and silicon content in alloys; visual control after tests showed that only alloy Ti-8Ni-1Si does not change its surface, but as for others’ surface condition change -spots of oxide tint brown and temper colors appear. Corrosion losses of alloys after sterilization in 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution are more, than after air drying chamber and vapor sterilization. From the obtained results it is possible to draw the conclusion that washing solution “Ariel” with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cannot be recommended for these alloys. The washing solution “Blanizol” is more favorable. Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys carried out according to the following regime: cleaning + disinfection + sterilization revealed good corrosion resistance of Ti-8Ni-1%Si alloy. This alloy Ti-8Ni-1%Si can be recommended for manufacturing of high-strength medical instruments.

### Conclusions

New corrosion resistant Ti-8Ni-(0-5)Si alloys with increased hardness and strength are developed. Optimum condition of thermal treatment providing high strength, hardness and corrosion resistance of alloys has been defined by quenching from 950<sup>0</sup>C. After quenching from 950<sup>0</sup>C x-ray phase analysis show that alloys have three phase structure and they consist of  $\alpha$ -titanium solid solution and compounds – Ti<sub>2</sub>Ni and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Silicon increases the tensile strength (1000MPa) and hardness (42 HRC) of the Ti-8Ni alloy, but decreases their plastic properties.



Corrosion testing of Ti-8Ni-(0-5)Si alloys in blood, physiological solution, gastric juice and tissue liquid showed good corrosion resistance of alloys. Corrosion study of alloys carried out according to the following regime: cleaning + disinfection + sterilization, revealed good corrosion resistance of Ti-8Ni-1%Si alloy. This alloy Ti-8Ni-1%Si can be recommended for manufacturing of high-strength medical instruments.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. A.H.J.Rack and Javaid Qazi. Advanced titanium alloys and processes for minimally invasive surgery. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Volume 57, Number 11/ November, 2005.
2. O.M.Ivasishin, P.E.Markovskym Yu. V.Matviychuk and S.L.Sematin.Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment. Journal Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 34, Number 1/ January, 2003.
3. J.D.Cotton. Anelastic deformation measurements in structural engineering alloys. Journal of Materials Engineering and performance. Volume 9, Number 4/ August, 2000.
4. A.Bigi, E. Boanini, B.Bracci, A.Facchini, S.Panzavolta, F.Segatti and L.Sturba. Nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium: a new fast biomimetic method. J. Surface and coatings Technology. Vol.186, Issue3, 2004, 346-352.
5. C.Leyens, R.Braun, M.Fröhlich and P.Eh.Hovsepian. Recent progress in the coating protection of gamma titanium – aluminides. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Volume 58, N1,2006.
6. Nanocrystalline titanium a big win for medical implants. Advanced Engineering Materials, 2008.
7. Instrument Care, Cleaning and Sterilization Instruction In Accordance with ISO 17664-2003, Manufacturer – Zimmer, Inc.

#### მაღალი სიმტკიცის და სისაღის Ti-Ni-Si სისტემის კოროზიამდობი შენადნობების შემუშავება სამედიცინო ინსტრუმენტებისათვის

მანანა მიქაბერიძე, ღალი რამაზაშვილი, ლია ახვლედიანი, ეთერ გოზალიშვილი, ლონდა თავაძე, გიორგი გორდუზიანი

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი  
რეზიუმე

განსახდურულია Ti-8Ni-(0-5)Si შენადნობთა თერმული დამუშავების ოპტიმალური რეჟიმი-წრთობა 950<sup>0</sup>C-დან წყალში, რაც უზრუნველყოფს მათ მაღალ სიმტკიცეს და სისაღეს. ნაწრთობ შენადნობთა მიკროსტრუქტურა შედგება ტიტანის  $\alpha$ -მყარი ხსნარისა და Ti<sub>2</sub>Ni და Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> შენაერთებისგან. Ti-8Ni-(0-5)Si შენადნობთა მექანიკური თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ სილიციუმი ზრდის შენადნობთა სიმტკიცეს (1000MPa) და სისაღეს (42 HRC), თუმცა ამცირებს მათ პლასტიკურ თვისებებს. მაღალი კოროზიული მდგრადობით სამედიცინო ინსტრუმენტების გამრეცხ, სადუზინფექციო და სასტერილიზაციო არეებში, აგრეთვე სისხლში, ფიზიოლოგიურ და ქსოვილურ ხსნარებში გამოირჩევა შენადნობი Ti-8Ni-1%Si, რომელიც შეიძლება რეკომენდებული იქნას მაღალი სიმტკიცის სამედიცინო ინსტრუმენტების დასამზადებლად.

#### РАЗРАБОТКА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Si С ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И ТВЕРДОСТЬЮ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ

М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледiani, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тავაძე, Г.А.Гордезиани  
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавაძе

#### РЕЗЮМЕ

Определен оптимальный режим термической обработки (закалка с 950<sup>0</sup>C в воду) сплавов Ti-8Ni-(0-5)Si, обеспечивающий высокую прочность, твердость и коррозионную стойкость. После закалки от 950<sup>0</sup>C микроструктура сплавов состоит из  $\alpha$ -твердого раствора титана и соединений– Ti<sub>2</sub>Ni и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Исследования механических свойств закаленных сплавов показали, что кремний увеличивает предел прочности (1000MPa) и твердость (42 HRC) сплава Ti-8Ni, но уменьшает их пластические свойства. Высокую коррозионную стойкость в моющих, дезинфицирующих и стерилизующих средах медицинских инструментов, а также в крови, физиологическом и тканевом растворах выявил сплав Ti-8Ni-1%Si, который может быть рекомендован для изготовления высокопрочных медицинских инструментов.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ФЛОТАЦИОННЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ МАДНЕУЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ц.М.Гагნიдзе, Дж.Ф.Гвелесиანი, Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Т.И.Лежава, М.Г.Мампориа, М.А.Авалиани, Л.А.Цкалобадзе, Т.И.Мечурчлишвили

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе  
Тбилисского Государственного университета им. Ив. Джавахишвили*

Проблема извлечения золота из технологически упорного техногенного сырья может быть отнесена к числу наиболее важных. Сложные многостадийные схемы обогащения упорных руд не позволяют извлечь ультрадисперсное золото в полной мере. Поэтому, в большинстве случаев по экономическим и экологическим критериям такое минеральное сырьё не подлежит переработке.

Среди техногенных отходов большой интерес представляют хвосты обогащения большинства сульфидных руд, как источник благородных металлов. К тому же их складированием большой вред наносится окружающей среде. Стоки естественного выщелачивания попадают в подземные и поверхностные воды.

Проблема переработки такого рода сырья актуальна и для Грузии. В хвостохранилищах маднеульского горно-обогатительного комбината накоплено до 120 мл.т. техногенного сырья, среди них 27 мл.т флотационных хвостов обогащения сульфидного минерала (барит-полиметаллического и халькопиритного), которые содержат более 10 т золота и до 120 т серебра. Переработка такого вида сырья рентабельной технологией является перспективной задачей и проведение исследований в этом направлении актуальной.

Объектом наших исследований были золотосодержащие флотационные хвосты обогащения барит-полиметаллической руды, химический состав которых приведён в табл.1.

**Табл.1.** Химический состав флотационных хвостов обогащения барит-полиметаллической руды

Au, г/т	Ag, г/т	Cu, %	Zn, %	Pb, %	S, %	Fe, %	Cd, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
0,5	1,8	0,05	0,02	0,03	1,5	1,8	1,5	1,7

Исходя из минералогического и химического состава этих хвостов (табл.1,2) предложена методика вторичного флотационного обогащения. Флотация проводилась в лабораторной флотационной машине механического типа и на стенде флотационной машины.

**Табл.2.** Минералогический состав флотационных хвостов обогащения барит-полиметаллической руды

кварцит, %	барит, %	пирит, %	алунит, %	каолинит, %	серицит, %	гидроксиды железа, %
80-90	3-6	3	3	2	1	2-3

Флотация первичных хвостов барит-полиметаллической руды проводилась по технологической схеме, приведённой на рис.1.

Хвосты в течение 5 минут подвергались мокрому помолу при соотношении Ж:Т = 1:1. Затем суспензия подавалась в флотомашину механического типа, где проводилась флотация в режиме: собиратель – бутиловый ксантогенат-60г/т; вспениватель – Т-80-50г/т. Подача реагентов осуществлялась два раза – в начале процесса и после 10 мин. Продолжительность флотации 18-20 мин. Перечищенный общий концентрат (перечистка производилась бутиловым ксантогенатом –20г/т и вспенивателем Т-80 –30г/т), после фильтрации сушился в термостате, дробился и просеивался. Определение концентрации элементов в продуктах обогащения осуществлялось атомно-абсорбционным методом. В табл.3 приведён состав флотационных хвостов вторичного обогащения барит-полиметаллической руды маднеульского месторождения.



Рис.1. Схема вторичной флотации хвостов барит-полиметаллической руды

Табл. 3. Химический состав вторичного концентрата хвостов флотации барит-полиметаллической руды

Au, г/т	Ag, г/т	Zn, %	Cu, %	Fe, %	S <sub>общ.</sub> , %	S <sub>SO<sub>4</sub></sub> , %	Ba, %
2,53	25,8	0,46	0,575	4,45	4,40	4,25	7,9

Для извлечения золота из флотационных хвостов вторичного обогащения барит-полиметаллического концентрата исследования были проведены с применением методов электрохлоринации и хлорирования газообразным хлором, а также, обработкой концентрата тиокарбамидными растворами.

Метод электрохлоринации использован нами ранее при переработке золотосодержащих вторичных кварцитов с извлечением золота ~85% [1]. Преимущество этого метода состоит в том, что генерация окислителя-хлора осуществляется непосредственно в процессе выщелачивания концентрата. При электрохлоринации интенсификация вскрытия минерала происходит за счёт его растворения по трещинам и структурным несовершенствам и окисления сульфидной серы. Это освобождает путь к глубоко вкрапленному золоту. Метод был опробован и при выщелачивании золотосодержащего концентрата вторичного обогащения баритных хвостов, химический состав которого дан в табл. 3.

Электрохлоринация концентрата вторичного обогащения хвостов осуществлялась по методике, описанной нами в исследованиях при обработке золотосодержащих вторичных кварцитов [1]. Результаты приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, продолжительность выщелачивания не оказывает однозначное закономерное влияние на процесс извлечения золота и других компонентов из концентрата – результаты остаются в пределах воспроизводимости опытов. Низкое извлечение золота можно объяснить неполным вскрытием сульфидного минерала. Об этом, отчасти, указывает сравнение результатов, полученных при выщелачивании того же концентрата как хлоринационным, так и электрохлоринационным методами, приведёнными в табл. 5.

**Табл. 4.** Влияние продолжительности электрохлоринационного выщелачивания концентрата флотационных хвостов обогащения барит-полиметаллической руды. Условия опыта: электролит – NaCl-150г/л, HCl= 0,5N, навеска -200 г., температура – 30<sup>0</sup>С, рН=0,5

№	Продолжительность опыта	Расход количества электричества, А. час	Red/Ox потенциал, мВ	Степень извлечения компонентов, %				
				Au	Ag	Cu	Zn	Fe
1	2,5	8,15	675	48,5	61	61	58	46
2	2,5	5,32	880	-	57	38	36	42
3	5,0	10,75	688	40,6	57	43	40	38
4	5,0	11,5	805	48,5	57	46	48	42
5	8,0	22,33	855	54,4	65	67	69	38

**Табл. 5.** Хлоринационная и электрохлоринационная обработка концентрата флотационных хвостов обогащения барит-полиметаллической руды. Продолжительность опыта -5 час., температура - 40<sup>0</sup>С

№	Система	Процесс	рН	Red/Ox, В	Степень извлечения компонентов, %				
					Au	Ag	Zn	Cu	Fe
1	NaCl+HCl	электрохлоринация	0,5±0,05	1052±50	48,6	85	73	67	54
2	NaCl+HCl	хлоринация	0,5±0,05	1069±45	40,7	85	77	63	50
3	NaOCl	электрохлоринация	11±0,05	663±45	58,0	96	73	27	25
4	NaCl+NaOH	хлоринация	11±0,05	683±35	31,0	70	75	14	17

Как видно из таблицы, пятичасовая хлоринационная обработка хвостов обогащения в кислых растворах даёт более низкое извлечение золота, чем электрохлоринационная при тех же условиях. Эта разница ещё более ощутима в щелочных растворах.

Как видно из данных табл. 3, концентрат, полученный обогащением хвостов барит-полиметаллической руды, содержит практически основные компоненты только в виде сульфатов. Можно также предположить, что среди них могут находиться и нерастворимые сульфаты (Ba, Ca, и др.), которые не взаимодействуют ни с окислителями ( в том числе и анодными), ни с кислотами, ни щелочами и, которые могут вызвать пассивность золота.

Следовательно, полученные результаты показывают, что концентрат из хвостов барит-полиметаллической руды относится к группе довольно упорных минералов и методами хлоринации и электрохлоринации степень извлечения золота не превышает 40-50%, что указывает на предел возможности этих методов для данного вида концентрата. Предполагается, что упорность концентрата вызвана физической депрессией золота нерастворимыми сульфатами бария.

Для извлечения золота из золотосодержащего концентрата баритных хвостов исследования проведены с использованием и тиокарбамидных растворов. Этот метод был опробован авторами работы [2] при выщелачивании золотосодержащих вторичных кварцитов и получены высокие степени извлечения золота (83%). Проведённые исследования по тиокарбамидному выщелачиванию концентрата баритных хвостов при комнатной температуре с использованием механической мешалки не дали желаемых результатов. Степень извлечения золота по сравнению с выше рассмотренными методами несколько увеличился и составил 66%, однако показатель остаётся всё ещё низким. Предварительное выщелачивание концентрата раствором серной кислоты при температуре 70-80<sup>0</sup>С увеличил степень извлечения золота лишь на 3-4% и составил 69,8%.

Для полного удаления физических и химических депрессоров золота был проведён обжиг вторичного концентрата в интервале температур 400-800<sup>0</sup>С и выщелачивание огарка раствором тиомочевин. Результаты этой серии экспериментов представлены в табл. 6 .

После обжига концентрата при 400<sup>0</sup>С извлечение золота увеличилось до 89%, а при последующем увеличении температуры обжига степень извлечения золота незначительно уменьшается. В последующей серии обожжённый концентрат перед тиокарбамидным выщелачиванием проходил кислотную обработку. Результаты экспериментов приведены в табл.6. Как видно из табл. 6, степень извлечения золота из концентрата обожжённого при 400<sup>0</sup> понизилась и

составила 82,3%. При дальнейшем увеличении температуры обжига уменьшение степени извлечения золота более заметно, а при 800<sup>0</sup>С эта величина снизилась до 66%.

**Табл. 6.** Влияние температуры обжига на степень извлечения золота с предварительной и без предварительной сернокислотной обработки концентратов баритовых хвостов. Условия: продолжительность обжига 2 час; навеска -20 г.; продолжительность выщелачивания – 4 час.; Т:Ж= 1:5. Концентрация раствора: ThiO-2%; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> -1%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1%

№	Температура обжига, <sup>0</sup> С	Степень извлечения Au без предварительного сернокислотного выщелачивания,%	Степень извлечения Au с предварительным сернокислотным выщелачиванием,%
1	400	89,2	82,3
2	500	86,4	72,0
3	600	88,0	79,7
4	700	75,6	73,6
5	800	86,3	66,5

Результаты экспериментов показывают, что предварительная кислотная обработка огарка нецелесообразна.

В связи с тем, что обжиг при температуре 400<sup>0</sup>С золотосодержащего концентрата баритовых хвостов даёт наилучшие результаты, в следующей серии экспериментов обжиг проводился в интервале температур 350-500<sup>0</sup>С при дополнительном измельчении концентрата баритовых хвостов. Результаты показали (табл.7), что после обжига при 400<sup>0</sup>С тонко измельченного концентрата (-0,16 мм) и обработке огарка тиокарбамидным раствором, степень извлечения золота заметно увеличивается и достигает 93,4%. При температурах же 350<sup>0</sup>,450<sup>0</sup> и 500<sup>0</sup>С степень извлечения золота держится приблизительно на одном уровне -88÷89%.

**Табл. 7.** Влияние температуры обжига на степень извлечения золота из концентрата баритовых хвостов. Условия: навеска -20г; продолжительность выщелачивания – 4час. Концентрация раствора: ThiO-2%; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> -1%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1%.

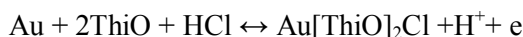
№	Температура обжига, <sup>0</sup> С	Степень извлечения Au,%
1	350	88,6
2	400	93,4
3	450	89,3
4	500	88,1

Результаты исследований показывают, что для полного вскрытия поверхности золота целесообразно доизмельчение концентрата и обжиг, что способствует эффективности последующих операций извлечения золота.

Однако, использование предварительной обработки (измельчение, обжиг) исследуемого концентрата перед выщелачиванием с последующим извлечением из раствора золота связано с большими энергозатратами.

Поэтому с целью упрощения технологии переработки упорных сульфидных руд и концентратов и создания экологически безопасного и высокоэффективного метода их переработки были скомбинированы нами два метода: электрохимический и тиомочевинный. С позиции электрохимического растворения металлов упорные золотоносные сульфидные руды необходимо рассматривать как систему сульфидов, в котором вкраплено мелкодисперсное золото. Под воздействием электрохимических реакций, в первую очередь будет растворяться электроотрицательный металл этой системы. В результате электрохимического растворения сульфидов в анодном пространстве происходит разрушение минерала и вскрытие тонкодисперсной минерализации золота. Под воздействием содержащегося в электролите селективного

комплексобразователя благородных металлов, свободной тиомочевины, золото будет переходить в раствор в виде катионного комплекса:



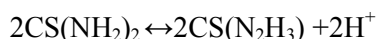
На катоде же будет происходить разряд этих комплексов и осаждение металла. После извлечения золота раствор возвращают в процесс.

Метод предусматривает электрохимическую обработку упорного сульфидного минерала (в виде суспензии или пульпы) в хлоридном электролите, содержащем органический комплексобразователь-тиомочевину. Введение в хлоридный раствор тиомочевины способствует уменьшению Red/Ox потенциала системы с  $0,8 \div 1,2$  до  $0,35 \div 0,45\text{В}$  (табл.10). Изменение потенциалов при поляризации Pt-электрода в этих растворах представлены в табл.8.

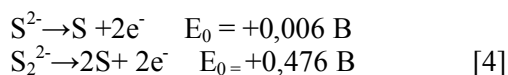
**Табл. 8.** Вольтамперная характеристика платинового электрода в различных системах

№	Плотность тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Системы		
		0,5 NKCl	0,5 NKCl + 0,5NThiO	0,5 NKCl + 0,5NThiO+ 0,5HCl
		$\varphi, \text{В}$	$\varphi, \text{В}$	$\varphi, \text{В}$
1	0	0,338	0,229	0,270
2	5	1,402	0,382	0,377
3	10	1,398	0,4	0,391
4	15	1,4	0,411	0,393
5	20	1,418	0,417	0,404
6	30	1,558	0,427	0,430
7	50	1,698	0,444	0,448

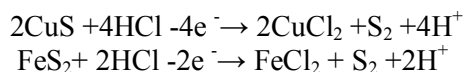
Согласно литературным данным [3] стандартный потенциал реакции:



равен  $=+0,42\text{В}$ . Стандартные же потенциалы реакций:



При значениях Red/Ox потенциалов исследуемых систем электролитов (табл.8) вполне допустимо протекание следующих реакций:



В табл. 9 сведены результаты исследования золотосодержащих концентратов барит-полиметаллических флотационных хвостов с использованием различных хлоридных систем.

Как видно из таблицы, эффективность извлечения золота из данного концентрата достигается только из электролитов содержащих в качестве комплексобразователя тиомочевину. Нужно отметить также, что электрохимическая обработка в третьей системе была проведена без предварительного измельчения и обжига концентрата.

Аналогичные результаты были получены при электрохимической обработке и упорных золотосодержащих гравитационных концентратов халькопиритных хвостов в указанной системе. Результаты исследований приведены в табл. 10.

**Табл. 9.** Электрохимическая обработка флотационных концентратов хвостов барит-полиметаллической руды. Условия:  $t$  -25<sup>0</sup>С;  $D_a$ -0,75 А/дм<sup>2</sup>;  $M_{конц.}$ -200г;  $\tau$  -5час; перемешивание .

	Состав раствора, г/л		
	1	2	3
	КСl -100	КСl-100 Мочевина - 15	КСl-100 Тиомочевина-18
$\varphi$ , В	1,0± 0,15	1,0± 0,15	0,4±0,04
Степень извлечения золота, %	54	64,3	87,1

**Табл. 10.** Электрохимическая обработка гравитационных концентратов халькопиритных хвостов. Условия: КСl-100г/л, тиомочевина-18г/л;  $t$  -25<sup>0</sup>С;  $D_a$ -0,75 Адм<sup>2</sup>;  $M_{конц.}$ -200г;  $\tau$  -5час; перемешивание.

№	$\tau$ , час	$T^0$ С	$\varphi$ , В	Степень извлечения золота, %
1	1	25	0,4±0,04	30
2	3	25	0,4±0,04	55
3	5	25	0,4±0,04	86
4	5	30	0,4±0,04	86,8
5	5	35	0,4±0,04	87,4

На основе проведённых исследований можно заключить, что упорные золотосодержащие флотационные хвосты обогащения барит-полиметаллической руды эффективно могут быть переработаны тиомочевинным методом (с предварительным измельчением и обжигом концентрата) с 93,4%-ым извлечением золота и электрохимическим методом (без предварительного измельчения и обжига минерала) с ~90%-ым извлечением золота. В последнем случае был использован кислый хлоридный электролит с рН- 0,5÷2, содержащий 15-20 г/л органический селективный комплексообразователь благородных металлов – тиомочевину. Процесс протекает в условиях “мягкого” окислительного режима (Red/Ox-0,38÷0,42В) без выделения молекулярного хлора и загрязнения окружающей среды. Нужно отметить, что последний метод является обнадёживающим, поэтому исследования в этом направлении будут продолжены.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Дж.Гвелесиани, Т.Лежава, В.Гвахарია, Ц.Гагნიдзе, М.Мампорია, Т.Адамия. Электрохлоринационная переработка золотосодержащих кварцитов маднеульского месторождения. Известия АН Грузии. Серия химическая, 2006, т.32, №1-2 с 167-175..
2. Г.Г. Гвелесиани, В.И. Гаприндашвили, Т.И. Мечурчлишвили, В.В.Шавгулидзе, Р.Д. Чагелишвили. Исследование тиокарбамидного процесса переработки золото- и серебросодержащих кварцитов Маднеули (Грузия). Известия АН Грузии. Серия химическая, 1999, т.25, №3-4, с.315-328.
3. Preisler P.W., J.K.Amer. Chem.Soc. 1949, vol.71, 2840.
4. Справочник химика, т.III. Из-во “Химия”, Москва, 1965, ст.750.

## მადნეულის საბადოს ბარიტ-პოლიმეტალური მადნის ფლოტაციური გამდიდრების კულმებიდან ოქროს ამოღების შესაძლებლობის კვლევა

ცისანა გაგნიძე, ჯონდო გველესიანი რუსუდან ჩაგელიშვილი, ვახტანგ გაფრინდაშვილი, თამაზ ლეჟავა, მანანა მამფორია, მარინე ავალიანი, ლიანა წყალობაძე, თეიმურაზ მეჭურჭლიშვილი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

შესწავლილია მადნეულის ოქროშემცველი ბარიტ-პოლიმეტალური მადნის ფლოტაციური კულმების მეორადი გამდიდრების შედეგად მიღებული კონცენტრატიდან ოქროს ამოღების შესაძლებლობა. ასეთი კონცენტრატი ოქროს შეიცავს მინერალში წვრილად ჩაწინწკლული სახით და მიეკუთვნება ძნელად გადასამუშავებელ მასალათა კატეგორიას. ნაჩვენებია, რომ თიოშარდოვანას მჟავა ხსნარში დამჟანგველად  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  გამოყენებისას ოქროს 90%-იანი ამოღება მოითხოვს კონცენტრატის წინასწარ დაფქვას და გამოწვას  $400^\circ\text{C}$ -ზე. ელექტროქიმიური მეთოდით ოქროს 90% ამოღება მიიღწევა სისტემის რბილი დაჟანგვის ლედ/ ხ–0,4ვ პოტენციალის პირობებში  $25\text{-}35^\circ\text{C}$  ტემპერატურის ფარგლებში.

## RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF GOLD EXTRACTION FROM THE TAILS OF FLOTATION ENRICHMENT OF BARITE-POLYMETALLIC ORE OF MADNEULI DEPOSIT

Tsisana Gagnidze, Jondo Gvelesiani, Rusudan Chagelishvili, Vakhtang Gaprindashvili, Tamaz Lezhava, Manana Mamporia, Marina Avaliani, Liana Ckalobadze, Teimuraz Mechurchlishvili

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

### SUMMARY

The possibility of gold extraction from the concentrate obtained by secondary enrichment of flotation tails of Madneuli gold-containing barite-polymetallic ore has been studied. Such concentrate contains the gold in the mineral in finely-impregnated form and is considered as difficult-to process material. It is shown that at the use of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  as an oxidizer in thiourea acid solution, the concentrate preliminary milling and burning at  $400^\circ\text{C}$  is necessary for the gold 90% extraction. By electrochemical method the gold 90% extraction is reached at the system soft oxidation in the conditions of Red/Ox potential of 0,4v in temperature range of  $25\text{-}35^\circ\text{C}$ .



## ღვინის წარმოების ნარჩენების მოდიფიცირება ჰიბრიდული ფოროვანი საიზოლაციო მასალების მისაღებად

ეთერ გავაშელიძე, ნუნუ მაისურაძე, გივი პაპავა, ნანული ხოტენაშვილი, ნორა დოხტურიშვილი, ნაზი გელაშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი*

ჩატარებულია სამუშაოები კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და ღვინის წარმოების ნარჩენის – ჭაჭის მოსამზადებლად. დადგენილია კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის სინთეზის ოპტიმალური პირობები. განხორციელდა ჭაჭის დეჰიდრატაცია, დისპერგირება, ფრაქციონირება და ჰიდროფობიზაცია. განსაზღვრულია ფუნქციონალური ჯგუფები – ალდეჰიდის, კარბონილის, კარბოქსილის და ჰიდროქსილის, რომლებიც მონაწილეობას იღებენ წარმოქმნილი ფოროვანი მასალების სტრუქტურირების პროცესში

ფოროვანი საიზოლაციო მასალების მისაღებად ძირითადად გამოიყენება სინთეზური პოლიმერები: პოლიეთერები, პოლისტიროლი, პოლიურეთანები, ფენოლფორმალდეჰიდური, ამინოალდეჰიდური პოლიმერები. კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერების საფუძველზე მიღებული ფოროვანი პოლიმერი მიეკუთვნება ახალი თაობის ქაფპოლიმერებს -პენოიზოლს (ЮНОПОР)-ს. ეს მასალა განსხვავდება ადრე გამოყენებული ამინოპლასტიკებისაგან (მიპორისაგან). მას აქვს გაუმჯობესებული ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები, ეკოლოგიურად სუფთაა, ხასიათდება მაღალი ბეგრა- და თბოსაიზოლაციო თვისებებით, ცეცხლმდეგობით, გამოირჩევა სიმსუბუქით. მისი დამზადება შესაძლებელია დაწნევის და თერძული დამუშავების გარეშე, შეიძლება უშუალოდ მომზადდეს საამშენებლო მოედანზე, რაც საშუალებას იძლევა გამოვიციხოთ ძვირად ღირებული სატრანსპორტო ხარჯები და მზა პროდუქტების დანაკარგი.

ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერებისა და ღვინის წარმოების ნარჩენის - ჭაჭის მომზადება ახალი ტიპის ჰიბრიდული ფოროვანი საიზოლაციო მასალების მისაღებად.

თანამედროვე პირობებში აქტუალურია გარემოს დაცვა დაბინძურებისაგან. დაბინძურების ერთერთ მნიშვნელოვან წყაროს წარმოადგენს ღვინის წარმოების ნარჩენი – ჭაჭა. ყურძნის გადამამუშავების დროს ეს ნარჩენი საქართველოს მასშტაბით დაახლოებით 70000 ტონაზე მეტი გროვდება ყოველწლიურად, ეს კი მძიმე ტვირთად აწევს ყურძნის გადამამუშავებელ ქარხნებს. ამასთან, ჭაჭა არის მუდმივად განახლებადი ნედლეულის წყარო, თუ იგი გამოყენებული იქნება რაციონალურად.

ჭაჭა შედგება კლერტისაგან 3-9% და 91-97% მარცვლისაგან. მარცვლის შედგენილობა ასეთია: კანი - 8-10%, რბილობი - 85-90%, წიპწა - 2-5%. [1 – 2].

კლერტი შეიცავს წყალს და უჯრედის. გარდა ამისა იგი შეიცავს ტანინს, მჟავებს, აზოტოვან ნივთიერებებს და მინერალურ მარილებს. კლერტი უმეტესად მდიდარია მთრიმლავი ნივთიერებებით, მაგალითად, ენოტანინით. ღვინის წარმოების ნარჩენის, ჭაჭის სტრუქტურა უახლოვდება ცელულოზის სტრუქტურას. იგი შეიცავს რეაქციისუნარიან აქტიურ ფუნქციონალურ კარბოქსილის, ჰიდროქსილის, ალდეჰიდის ჯგუფებს, უჯერ ქიმიურ ბმებს, რომლებიც სტრუქტურირების პროცესის დროს რეაქციაში შედიან მეორე ძირითად კომპონენტთან - ამიდოალდეჰიდურ ოლიგომერებთან და წარმოქმნიან სტრუქტურირებულ ერთგვაროვან მონოლითს, მაღალგანვითარებული ფორებით. ახალი სახის ჰიბრიდული ფოროვანი მასალის მისაღებად ჩატარდა ჭაჭის მოდიფიცირება: დეჰიდრატაცია, დისპერგირება და ფრაქციონირება. პირველ რიგში ჭაჭა სუფთავდება მიწისა და სხვა მექანიკური მინარევებისაგან, ირეცხება წყლით, შემდეგ ხდება მისი დეჰიდრატაცია.

გაშრობა ხდება თერმოსტატში 100<sup>0</sup>C-ზე, 6-7 საათის განმავლობაში. გაშრობის პროცესი გრძელდება ვაკუუმ თერმოსტატში 50-60<sup>0</sup>C-ზე, 4-5მმ წნევის პირობებში. გაშრობის შემდეგ ხდება ჭაჭის დისპერგირება. ამისათვის გარეცხილი და გამშრალი ჭაჭა თავსდება ვიბროწისქვილში და ხდება მისი ფრაქციონირება. ვიბროწისქვილში დისპერგირებული მასალა გადმოიტვირთება და იცრება.

პირველ ეტაპზე გამოვყავით 0,5 – 0,6მმ ზომის ნაწილაკების მქონე ფრაქციები. კვლავ მოვათავსეთ წისქვილში. აღნიშნული პროცედურა გრძელდება სრულ დისპერგირებამდე. გამოყოფილ იქნა 0,4; 0,3 და 0,1მმ ზომის ფრაქციები.

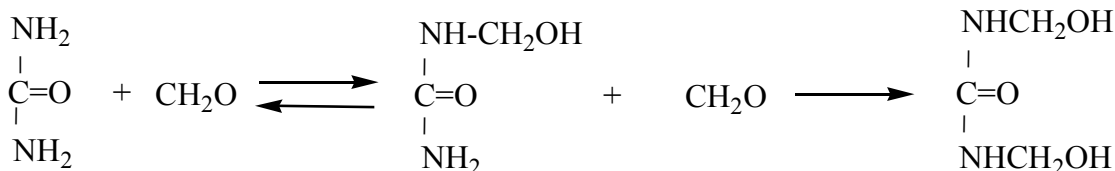
მომზადებულ ნიმუშებში განსაზღვრული იქნა ფუნქციონალური ჯგუფები: ალდეჰიდის, ჰიდროქსილის და კარბოქსილის, დადგენილია მჟავური რიცხვი. შედეგები მოტანილია №1 ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** ჭაჭაში ფუნქციური ჯგუფების შემცველობა

ნიმუში	ჰიდროქსილის ჯგუფი, %	კარბოქსილის ჯგუფი, %	ალდეჰიდის ჯგუფი, %	მჟავური რიცხვი
ჭაჭა	4,25 – 4,30	1,28 – 1,34	1,76 – 1,82	16,10 – 16,04

ვინაიდან ჭაჭა ჰიდროფილურ მასალას წარმოადგენს, ჩატარდა მისი ჰიდროფობიზაცია. მაჰიდროფობიზირებელ რეაგენტად გამოყენებული იყო სილიკონის სითხე. ჭაჭა მუშავდება 10%-სილიკონით. ჭაჭისა და სილიკონის ნარევი ცხელდება 100-110<sup>0</sup>C-ზე 6-8 საათის განმავლობაში. ჰიდროფობიზირებული ჭაჭა წყალში მოთავსებისას არ იძირება და ტივტივებს წყლის ზედაპირზე.

ჰიბრიდული ფოროვანი მასალების მისაღებად მეორე ძირითად კომპონენტს წარმოადგენს ამიდური ოლიგომერი, კერძოდ კი კარბამიდ - ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი. სინთეზი ხორციელდება წყალხსნარში, კარბამიდის ფორმალინთან ურთიერთმოქმედებით. რეაქციის ოპტიმალური რეჟიმის დასადგენად იცვლება რეაქციის პირობები: მორეაგირე კომპონენტების მოლური შეფარდება, რეაქციის ტემპერატურა და ხანგრძლივობა. რეაქცია ჩატარდა კომპონენტების მოლური თანაფარდობისას: 1:1, 1:1,5 და 1:1,7. რეაქციის ტემპერატურა იყო: 90 - 98<sup>0</sup>C. ოპტიმალურია მოლური შეფარდება 1:1, რეაქციის ტემპერატურა 97-98<sup>0</sup>C. რეაქციის ხანგრძლივობა მოწმდება pH-ის ცვლილების მიხედვით. როდესაც სარეაქციო არის pH 7,5 - 8-დან მცირდება 4,5 - 5-მდე, რეაქციას წყვეტენ. ამ დროს მიღებული ოლიგომერისა და წყლის თანაბარი რაოდენობის შერევისას წარმოიქმნება ხაჭოსმაგვარი თეთრი ნალექი:



ამ გზით მომზადებული კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი და ლეინის წარმოების ნარჩენი – ჭაჭა, შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ჰიბრიდული ფოროვანი საიზოლაციო მასალის მისაღებად.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Беридзе Г.И., Сихарулидзе Т.Г. Физико-химический состав и качество коллекционных вин. 1972, с. 27-37.
2. გელაშვილი ნ. მეღვინეობა. თბილისი, 1961, გვ. 45-60.

---

---

**MODIFICATION OF RESIDUES OF WINE PRODUCTION FOR PREPARATION OF HYBRID POROUS INSULATION MATERIALS**

Eter Gavashelidze, Nunu Maisyradze, Givi Papava, Nanuli Khotenashvili, Nora Dokhturishvili, Nazi Gelashvili. Zaza Molodinashvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javahkishvili Tbilisi State University  
Shota Rustaveli Nacional Science Foundation*

**SUMMARY**

Preparation of carbamid-formaldehyde oligomer and residues of wine production “chacha” have been carried out. Optimal conditions for synthesis of oligomers are established. Dehydration, dispersion, fractionation and water-repellency treatment of “chacha” was made. Aldehyde, carbonyl, carboxyl and hydroxyl functional groups participating in the process of structuring of the resulting porous material have been identified.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОСТАТКОВ ВИННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПОРИСТЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Э.Ш.Гавашелидзе, Н.А.Маисурадзе, Г.Ш.Папава, Н.З.Хотенашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, З.Ф.Молодинашвили

*Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили – Национальный научный фонд им. Шота Руставели*

**РЕЗЮМЕ**

Проведены работы для изготовления карбамид-формальдегидного олигомера и остатка винного производства (чачи). Установлены оптимальные условия синтеза олигомера. Осуществлены дегитратация, диспергирование, фракционирование и гидрофобизация чачи. Определены функциональные группы альдегидов, карбамидов, карбоксилов и гидроксидов, которые принимают участие в процессе структурирования полученных пористых материалов.



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის  
წევრს, წევრ-კორესპონდენტს, ქიმიის მეცნიერებათა  
დოქტორს, პროფესორს, პეტრე მელიქიშვილის  
სახელობის პრემიის ლაურიატს

## შოთა სამსონიას

შეუსრულდა დაბადებიდან 70 და  
სამეცნიერო-პედაგოგიური მოღვაწეობის 45 წელი

ღრმად პატივცემული ბატონო შოთა!

თქვენ ბრძანდებით ცნობილი მეცნიერი და უმაღლესი სკოლის პედაგოგი. თქვენ მრავალი წელი მიუძღვნით საქართველოში მეცნიერებისა და უმაღლესი ქიმიური განათლების განვითარებას.

1967 წლიდან დღემდე თქვენ მოღვაწეობთ ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. 1978-90 წლებში ხელმძღვანელობდით თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრას, 1990-2006 წლებში ამ კათედრის ბაზაზე თქვენს მიერ ორგანიზებული ორგანული ქიმიისა და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრის გამგე ბრძანდებით, ხოლო 2006 წლიდან დღემდე კი თსუ ორგანული ქიმიის მიმართულებას ხელმძღვანელობთ. თქვენი მონაწილეობით აღიზარდა კვალიფიციურ ქიმიკოსთა მრავალი თაობა, რომლებიც მოღვაწეობენ როგორც საქართველოში, ასევე საზღვარგარეთ.

თქვენი სამეცნიერო კონსულტანტობით, ხელმძღვანელობითა და თანახელმძღვანელობით თქვენსავე აღზრდილებთან ერთად, მომზადებული და დაცულია 36 სამეცნიერო დისერტაცია, მათ შორის 6 ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის, 28 მეცნიერებათა კანდიდატის და 2 აკადემიური დოქტორის. აღსანიშნავია, რომ თქვენს მიერ აღზრდილი სამეცნიერო ხარისხის მქონე სპეციალისტთა რიცხვი მუდმივად იზრდება.

თქვენს მიერ განვლილი გზა მაგალითის მიძეცმია ახალი თაობისათვის: 1978 წელს თბილისის მერვე საშუალო სკოლა დაამთავრეთ ოქროს მედლით. 1960 წლიდან პეტრე მელიქიშვილის სახელობის სტიპენდიანტი ბრძანდებით და თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი წარჩინების დიპლომით დაამთავრეთ. 1963 წლიდან ჯერ თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტისა და შემდგომ, ორგანული ქიმიის კათედრის გამგის, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტის, პროფესორ ილია გვერდწითელის რეკომენდაციითა და ხელშეწყობით 1964-1967 მოსკოვის მენდელეევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტის მიმაგრებული ასპირანტი, ხოლო 1974-1976 წლებში ამავე ინსტიტუტის დოქტორანტი ბრძანდებით.

საკანდიდატო დისერტაცია თქვენს მიერ შესრულებული იქნა მაკრომოლეკულების ქიმიის სფეროში, პოლიკარბონატების ქიმიის აღიარებული სპეციალისტების, მოსკოვის მენდელეევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტის პროფესორ გერმან კოლესნიკოვისა და დოცენტ ოლგა სმირნოვას მეცნიერ-ხელმძღვანელობით, ხოლო სადოქტორო დისერტაცია შესრულებული იქნა ორგანული ქიმიის სფეროში და მიეძღვნა ახალი ჰეტეროციკლური სისტემების პიროლინდოლების, ბისინდოლებისა და ინდოლინდოლების სინთეზის მეთოდების დამუშავებასა და მათი თვისებების კვლევას, რომელიც შესრულებულია ინდოლის ქიმიის აღიარებული სპეციალისტის მოსკოვის მენდელეევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტის პროფესორის, ცნობილი მეცნიერის, პროფესორ ნიკოლოზ სუვოროვის მეცნიერ-კონსულტანტობით. თქვენს მიერ ორივე დისერტაცია დაცულია მოსკოვის მენდელეევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში.

1985 წელს მოგენიჭათ პროფესორის წოდება. 1994-1998 წლებში იყავით სოროსის ფონდის სტიპენდიანტი.

თქვენ ბრძანდებით მეცნიერების აღიარებული ორგანიზატორი. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტთან თქვენი ხელმძღვანელობით 1987 წელს დაარსდა ორგანული სინთეზის სამეცნიერო-კვლევითი ლაბორატორია, რომელმაც მეცნიერების სფეროში საგრანტო დაფინანსებაზე გადასვლასთან დაკავშირებით იარსება 2006 წლამდე. თქვენი ხელმძღვანელობით თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში შეიქმნა აზოტშემცველი ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის აღიარებული სკოლა. ამ სამეცნიერო სკოლამ დიდი როლი ითამაში საქართველოში ჰეტეროციკლურ ნაერთთა ქიმიისა და კერძოდ, ინდოლის ქიმიის განვითარების საქმეში. თქვენი სამეცნიერო ხელმძღვანელობით შექმნილია ახალი ჰეტეროციკლური სისტემები, სახელდობრ: იზომერული პიროლოინდოლები და მოწოდებულია მათი ანგულარული და ხაზოვანი აგებულების იზომერების მიღების პრეპარატული მეთოდები; კონდენსირებული და არაკონდენსირებული ბისინდოლები და ნაჩვენებია ბისინდოლების პრეკურსორების – დიჰიდრაზინების სინ-სინ, სინ-ანტი და ანტი-ანტი იზომერებად დაყოფის შესაძლებლობა; პირიდაზინო-და ბისპირიდაზინოინდოლები; ინდოლის ფრაგმენტების შემცველი ახალი თაობის დიჰიდროინდოლიზინის ტიპისა და ქრომენული ჯგუფების შემცველი ქრომოფორული თვისებების მატარებელი ბის-სპირონაერთები; მოწოდებულია პროლონგირების უნარის მქონე ინდოლის ცნობილი, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ახალი ბის- და პოლიანალოგების სინთეზის მეთოდები; დამუშავებულია პოლიესტერების, პოლიამიდების, პოლიესტერკარბონატების, პოლიიმიდების, აგრეთვე ინდოლის ფრაგმენტის შემცველი ოლიგომერების და პოლიმერების მიღების მეთოდები; განხორციელებულია მათი პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები.

მოსკოვის ქიმიური სამეცნიერო სკოლის შემდეგ თქვენ ცოდნა გაირღმავით ევროპის მოწინავე სამეცნიერო უნივერსიტეტებში. ამ მხრივ განსაკუთრებით აღსანიშნავია 1971-1972 წლებში ერთწლიანი სამეცნიერო სტაჟირება გუტენბერგის უნივერსიტეტში, ქ. მაინცი, გერმანიის ფედერაციული რესპუბლიკა (DFG – გერმანიის სამეცნიერო-კვლევითი საზოგადოების სტიპენდია). თქვენი თაოსნობით დამყარებული იქნა მჭიდრო სამეცნიერო კონტაქტები ევროპისა და აშშ სამეცნიერო ცენტრებთან: აშშ, ფლორიდის უნივერსიტეტი, ქ. გეინსვილი, პროფ. ალან კატრიცკი; აშშ არმიის ინფექციურ დაავადებათა სამედიცინო კვლევითი ინსტიტუტი (USAMRID), Fort Detrick, Maryland; საბერძნეთი, არისტოტელეს უნივერსიტეტი, ქ. თე-სალონიკი, პროფ. ათინა გერონიკაკი; სააქციო საზოგადოება Zentaris AG, ქ. ფრანკფურტი მაინზე, გერმანია. განსაკუთრებით აღნიშვნის ღირსია სამეცნიერო კონტაქტი საარლანდის უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის ინსტიტუტთან (ქ. საარბრუკენი, გერმანია).

სხვადასხვა წლებში ასრულებდით და დღესაც ასრულებთ ერთობლივ სამეცნიერო კვლევებს გერმანულ კოლეგებთან ერთად: ქ. იენა, შილერის უნივერსიტეტი, გერმანიის დემოკრატიული რესპუბლიკა; საარბრუკენის უნივერსიტეტი, გერმანია. ამის დამადასტურებელია ერთობლივი სამეცნიერო სამუშაოები პროფესორებთან ჰაინც დიურთან, გიუნტერ შვიტცგებელთან, ული კაცმაიერთან და მათთან თანავტორობით გამოქვეყნებული სამეცნიერო პუბლიკაციები.

აღნიშვნის ღირსია თქვენი, როგორც მეცნიერ კონსულტანტის ღვაწლი 1995-2010 წლებში საქართველოს ინტელექტუალური საკუთრების ეროვნული ცენტრის „საქპატენტის“ ჩამოყალიბების მიმართულებით.

თქვენ ბრძანდებით წარმატებული ხელმძღვანელი. ამაზე მიუთითებს 2007–2008 წლებში თსუ ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის დეკანის მოადგილისა და ამჟამად ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორის თანამდებობები.

1967 წელს პოლიკარბონატების ქიმიის სფეროში ჩატარებული კვლევისათვის მოგენიჭათ საბჭოთა კავშირის მენდელეევის საზოგადოების დიპლომი; 1980 წელს – პეტრე მელიქიშვილის სახელობის სამეცნიერო პრემია; 1986 წელს ახალი წებოს კომპოზიციის შემუშავებისათვის და მისი დანერგვისათვის მოსკოვის დაზავთმშენებელ ქარხანაში „კომუნარი“, თქვენს

ხუთ კოლეგასთან ერთად – “საბჭოთა კავშირის გამოშვების” მედალი; 1991 წელს – ივანე ჯავახიშვილის მედალი; 1998 წელს – ღირსების მედალი; ხოლო 2007 წელს დაჯილდოვდით სრულიად საქართველოს კათოლიკოს-პატრიარქის ილია მეორის სიგელით.

თქვენ ბრძანდებით 550-ზე მეტი სამეცნიერო პუბლიკაციის, მათ შორის 290-ზე მეტი სამეცნიერო სტატიის, 30 წიგნის, 18 პატენტისა და გამოგონების ავტორი. თქვენი სამეცნიერო კვლევის შედეგები 200-ზე მეტი სამეცნიერო თეზისის სახით აპრობირებულია სხვადასხვა სამეცნიერო კონფერენციაზე.

თქვენი სამეცნიერო ინტერესების სფერო მოიცავს ჰეტეროციკლურ ნაერთთა და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიას, ფოტოქიმიას, ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებსა და ნავთობქიმიურ სინთეზს.

2006–2010 წლებში თქვენ იყავით ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თსუ წარმომადგენლობითი საბჭოს – “სენატის” წევრი. ბრძანდებით საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიურ საბჭოსთან არსებული ეკოლოგიური უსაფრთხოების კომისიის წევრი; აკადემიის აკადემიურ საბჭოსთან არსებული ნავთობქიმიურ საკითხთა დროებითი დარგობრივი საქსპერტო კომისიის თავმჯდომარე; აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილების დარგობრივი კომისიის “ფარმაკოქიმიის” თავმჯდომარის მოადგილე და დარგობრივი კომისიის – “ქიმია” – ორგანული ქიმიის ქვეკომისიის თავმჯდომარე; საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის სამეცნიერო ჟურნალის “მაცნე”, ქიმიის სერია, რედკოლეგიის წევრი, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სადისერტაციო საბჭოს თავმჯდომარე ქიმიის დარგში.

ღრმად პატივცემულო ბატონო შოთა, გილოცავთ დაბადების დღეს. გისურვებთ ჯანმრთელობას, ბედნიერებას და ახალ წარმატებებს პედაგოგიურ, სამეცნიერო და საზოგადოებრივ მოღვაწეობაში.

თქვენს ოჯახს, რომელსაც საფუძველი ჩაუყარა თქვენმა მშობლებმა, პროფესიით ქიმიკოსებმა და რომლის ხუთივე წევრი ქიმიკოსია, ვუსურვებთ ჯანმრთელობას და დიდი ოჯახური ტრადიციის გაგრძელებას.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული  
აკადემიის ქიმიის და ქიმიური  
ტექნოლოგიების განყოფილება

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

საქართველოს პროფესიონალ  
ქიმიკოსთა ასოციაცია

ჟურნალ „მაცნე, ქიმიის სერიის“  
სარედაქციო კოლეგია

## ინფორმაცია ავტორებისათვის

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

## INFORMATION for AUTHORS

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

## ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

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