ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის
სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета
имени Ив. Джавахишвили

360

ISSN 1512-1488

ქიმია
Chemistry
Химия

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
Tbilisi University Press
Издательство Тбилисского университета

თბილისი Tbilisi Тбилиси

2005

ზოგადი და თეორიული ქიმია

ანალიზური ქიმია და გარემოს ქიმია

არაორგანული ქიმია და ელემენტორგანული ქიმია

ფიზიკური ქიმია

გამოყენებითი ქიმია და ქიმიური მასალათმეცნიერება

ქიმიის სწავლების მეთოდიკა

Content

General and theoretical chemistry

Analitical chemistry and environment chemistry

Inorganic chemistry and elementorganic chemistry

Physical chemistry

Applied chemistry and materials science

Methodic of the teaching of chemistry

Содержание

Общая и теоретическая химия

Аналитическая химия и химия окружающей среды

Неорганическая химия и Элементорганическая химия

Физическая химия

Прикладная химия и химическое материаловедение

Методика преподавания химии

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

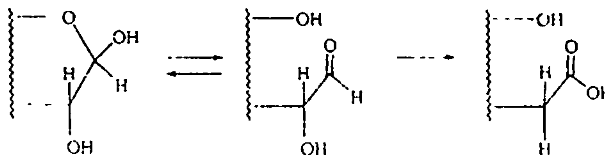
Общая и теоретическая химия

АЛГЕБРО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ГАХОКИДЗЕ

М. Гвердцители

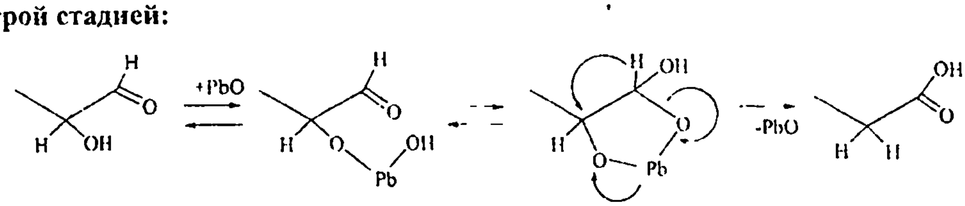
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Своеобразное сочетание карбонильных и спиртовых групп обусловливает высокую реакционную способность и многообразные превращения углеводов [1]. Производные альдоз с незамещенными псевдоальдегидной и соседней спиртовой группами при воздействии оксидов тяжелых металлов (свинца, олова) претерпевают внутримолекулярную окислительно-восстановительную перегруппировку с образованием 2-дезоксиальдоновых кислот (перегруппировка Гахокидзе) [2, 3]:



В данном случае формально происходит обмен местами групп, и в целом для молекулы сохраняется уже имеющаяся степень окисления. В этих превращениях в одной молекуле реализуется окислительно-восстановительное диспропорционирование атомов углерода до крайне предельных форм поляризации, что является пока лишь единственным примером подобного превращения в органической химии.

С помощью стереохимического метода показано, что реакция протекает по циклическому синхронному механизму, ключевой стадией которого является 1,2-гидридный сдвиг [4]. Медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является образование комплекса. Последующая перегруппировка его является быстрой стадией:



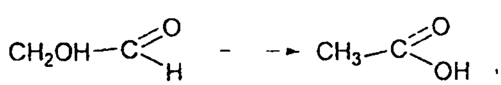
В отличие от истинных внутримолекулярных перегруппировок (например, перегруппировка Кляйзена), указанная перегруппировка протекает квазивнутримолекулярно, т.е. сначала происходит образование промежуточного комплекса с катализатором, а затем внутримолекулярное перемещение атома водорода и распад реакционного комплекса без участия молекул растворителя.

При проведении перегруппировки модельного соединения – 1-гидрокси-2-метилпропанала в D_2O получалась 2-метилпропановая кислота, не содержащая дейтерия в молекуле, что также указывает на течение реакции по внутримолекулярному механизму. В пользу такого механизма свидетельствует и тот факт, что указанная перегруппировка не вызывается алкоголятом и гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов [5].

Результаты квантовохимических расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными и свидетельствуют в пользу предложенного механизма [6]. Оптимальные условия проведения молекулярных перегруппировок производных углеводов были определены путем исследования кинетики соответствующих реакций [7].

Изучение окислительно - восстановительных превращений углеводов является важной задачей, особенно для проблемы биотрансформации сахаров. На основании перегруппировки Гахокидзе высказано предположение о существовании альтернативного пути дыхания и дана новая трактовка образования субстратов метаболических процессов (органических кислот и дезоксисахаров) [8,9]. Проведенные эксперименты доказали правильность этих представлений [10-12].

В данной работе перегруппировка Гахокидзе исследована на примере модельной реакции перехода гликолевого альдегида в уксусную кислоту

 (1)

в рамках метода ПНС-матриц* [13].

ПНС-матрицы относятся к модернизированным матрицам смежности молекулярных графов. Их диагональными элементами являются порядковые номера химических элементов, недиагональными – кратности химических связей. Запись процесса (1) в виде ПНС-матриц имеет вид:

$$\left\| \begin{matrix} 1&1&0&0&0&0&0&0\\ 1&6&1&0&1&0&1&0\\ 0&1&6&1&0&2&0&0\\ 0&0&1&1&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&8&0&0\\ 0&1&2&0&0&0&8&1\\ 0&0&0&0&0&0&1&1 \end{matrix} \right\| \rightarrow \left\| \begin{matrix} 1&1&0&0&0&0&0&0\\ 1&6&1&0&0&1&0&1\\ 0&1&6&1&0&0&2&0\\ 0&0&1&8&1&0&0&0\\ 0&0&0&1&1&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&1&0&0\\ 0&0&2&0&0&0&8&0\\ 0&1&0&0&0&0&0&1 \end{matrix} \right\|$$

Рассмотрим выражение:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i \ , \qquad (2)$$

где: Δ_f – значение детерминанта ПНС-матрицы для продукта реакции, Δ_i – для реагента; Δ_r – изменение значения детерминанта в результате реакции. Оказа - лось, что $\Delta_r<0$. Если значение Δ рассмотреть как меру «сложности» системы [14], можно заключить, что перегруппировка Гахокидзе сопровождается понижением «сложности» системы.

Рассмотрим выражение: $H_r = H_f - H_i$, (3)

где H_f – значение энтропии информации Шеннона для продукта реакции, H_i для реагента, H_r – изменение значения энтропии информации Шеннона в результате реакции [15]. Оказалось, что $H_r<0$. Таким образом, перегруппировка Гахокидзе сопровождается понижением «информативности» системы.

---

*) ПНС обозначает порядковый номер- связь.

Литература:

1. Гахокидзе Р.А. Усп. хим., 1980, т. 49, с. 420.
2. Гахокидзе Р.А. ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1620.
3. Гахокидзе Р.А. Сообщ. АН ГССР, 1978, т. 83, с. 601.
4. Гахокидзе Р.А. ДАН СССР, 1982, т. 265, с. 625.
5. Гахокидзе Р.А. ДАН СССР, 1989, т. 304, с. 360.
6. Гахокидзе Р.А., Вашакмадзе Н.С. Сообщ. АН ГССР, 1986, т. 122, с. 321.
7. Gakhokidze R.A., Sidamonidze N.N., Vardiashvili R.O., Gorgiladze B.G. Georgian Engineering News, 2004, N1, p. 85.
8. Гахокидзе Р.А. Сообщ. АН ГССР, 1981, т. 104, с. 477.
9. Гахокидзе Р.А. Журн. эволюц. биохим. и физиол., 1987, т. 23, с. 169.
10. Цицишвили Н.М., Гахокидзе Р.А., Абуладзе Г.В. В кн.: Биологически активные вещества флоры Грузии. Тбилиси, Мецниереба, 1987, с. 149.
11. Гахокидзе Р.А., Бериашвили Л.Т., Чиквинидзе Т.Д. Биохимия, 1996, т. 61, с. 2125.
12. Gakhokidze R.A., Beriashvili L.T., Chikvinidze T.D. Biochemistry, 1996, v. 61, p. 1532.
13. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their modification. Tbilisi, 1996.
14. Chemoinformaties. Ed. I. Gastaiger and T. Endel. W. Iley-VCH, 2003.
15. Яглом А.М., Яглом И.М. Вероятность и информация. Москва, 1973.

გახოკიძის გადაჯგუფების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა

მ. გვერდწითელი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია გახოკიძის გადაჯგუფების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა რნბ-მატრიცების მეთოდისა და შენონის ინფორმაციის ენტროპიის მეთოდის ფარგლებში.

ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF GAKHOKIDZE'S REARRANGEMENT

M.. Gverdtsiteli

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Algebraic-chemical investigation of Gakhokidze's rearrangement is carried out within the scope of ANB-matrices method and Shennon's information entropy method.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

ФОРМАЛЬНО-ЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ СТРУКТУРНОЙ СЛОЖНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

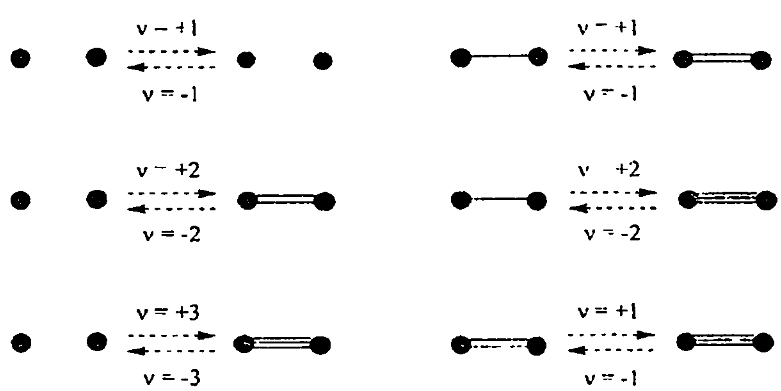
Г. Гамзиани, Дж. Гацерелиа
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Интерес к использованию математических методов для описания химических реакций восходит к началу XX века (применение теории инвариантов в химии В.Г. Алексеевым [1]). Тем не менее, ясное понимание того, что структурные изменения в ходе реакций могут быть выражены в терминах теории графов было достигнуто лишь в последние 30 лет, благодаря работам [2-14]. Большая часть упомянутых работ посвящена обсуждению частных вопросов (главным образом, характеристике структурных изменений в ходе специальных классов реакций). Наиболее общий характер имеют, по-видимому, матричное описание химических реакций Уги и Дугунджи [6,7] и формально-логический подход к органическим реакциям, развитый Н.С. Зефировым и С.С. Трачом [11-14].

В данной работе предпринимается попытка создания аппарата для оценки степени сложности структурных изменений в ходе органических реакций, базирующихся на фундаментальных понятиях формально-логического подхода (ФЛП) [15].

В основе предлагаемого аппарата лежит систематический анализ поведения отдельных связей, изменяющих свой порядок в ходе реакций, а также атомов – реакционных центров (РЦ), затрагиваемых в ходе соответствующих перераспределений связей (ПС).

Как было отмечено ранее [16], в ходе сколь угодно сложных ПС возможны лишь шесть вариантов изменений порядка отдельных связей. Эти варианты представлены на схеме (1):



(1)

С целью характеризации поведения конкретной связи, в рамках ФЛП была введена числовая характеристика v–реакционный номер связи, указывающая наряду со значением, также и на знак изменения порядка рассматриваемой связи:

$$\nu = \alpha_j - \alpha_i, \quad (2)$$

где α_i, α_j - порядки конкретной связи соответственно в исходной и конечной реакционных системах. Возможные значения ν для шести вариантов изменений порядков связей приведены над (ν>0) и под (ν<0) стрелками на схеме (1).

Легко заметить, что числовая характеристика ν (точнее, ее абсолютная величина |ν|), безусловно, может рассматриваться как мера сложности поведения (т.е. изменения порядка) отдельной связи в ходе реакции. При этом логично считать, что с увеличением значения |ν|, увеличивается также и сложность изменения конкретной связи.

На основании индекса ν, в рамках ФЛП, были сконструированы два локальных индекса, характеризующие поведение РЦ в ходе ПС [15]:

1. r – индекс специфичности РЦ - был введен с целью идентификации типа РЦ; в частности, было установлено, что для РЦ, которые не изменяют свою формальную валентность в ходе ПС – r =0, и для РЦ, которые изменяют свою формальную валентность – r >0; r определяется по формуле (3):

$$r = \sum_{i=1}^{\rho} \nu_i \quad (3)$$

где ρ – степень РЦ, означающая количество связей данного центра, участвующих в рассматриваемом ПС.

2. R – ранг РЦ – был введен с целью количественного описания топологии ПС. R определяется по формуле (4):

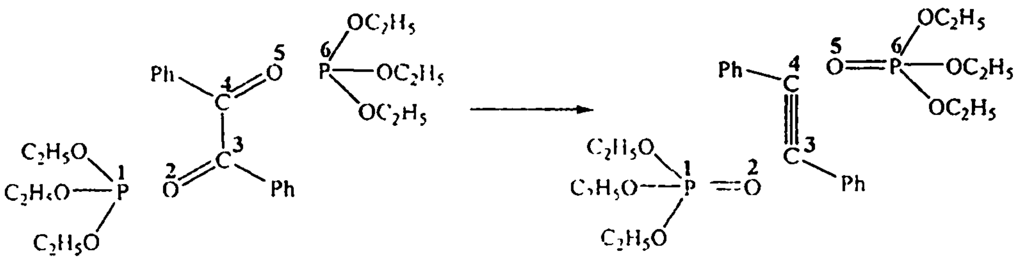
$$R = \sum_{i=1}^{\rho} |\nu_i| \quad (4)$$

С помощью числовых характеристик ν, ρ, r, R, в рамках рассматриваемой модели нами сконструированы два новых индекса: W – степень деструктивности, содержащий, на наш взгляд, всю информацию о сложности поведения отдельных реакционных центров и интегральный индекс P – характеризующий сложность ПС. Величины W и P определяются формулами:

$$W = \frac{r + R}{\rho + \delta}, \quad (5)$$

$$P = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} W_i}{N}, \quad (6)$$

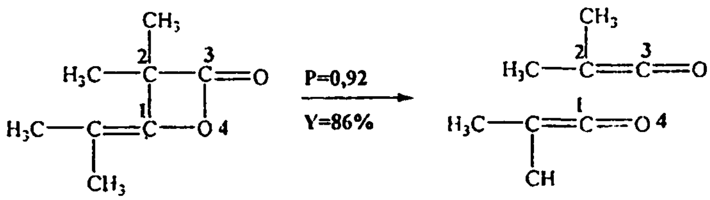
где δ обозначает количество т.н. дополнительных связей, не участвующих в ходе ПС, N – суммарное число атомов в реакционной системе. Методику вычисления числовых характеристик ρ, δ, r, R, W и P проиллюстрируем на примере синтеза толана из бензила и триэтилфосфита (схема 7; [17], т.1, с.183,)



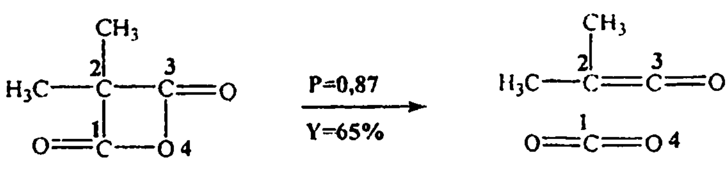
(7)

Реакционный центр	N	ρ	δ	r	R	W	P
P^1	76	1	3	2	2	0,80	0,92
O^2		2	0	0	4	2,00	
C^3		2	2	0	4	1,00	
C^4		2	2	0	4	1,00	
O^5		2	0	0	4	2,00	
P^6		1	3	2	2	0,80	

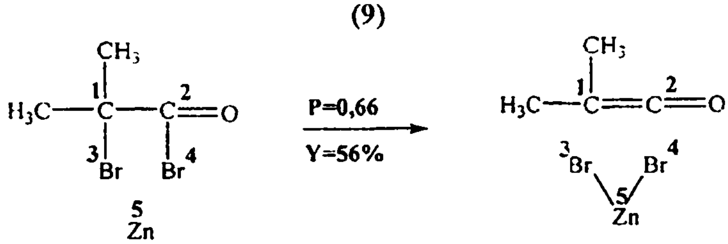
На основании анализа целого ряда синтезов органических соединений, изучаемых в рамках данного подхода, удалось выявить связь между индексом P и общими выходами (Y,%) органических реакций. В частности, было найдено, что в большинстве случаев значения P прямо пропорциональны выходам целевых структур. В качестве примера на схемах (8-10) приведены значения индекса P и Y для трех наиболее важных схем синтеза диметилкетена ([17], т.2, с.378-381).



(8)



(9)



(10)

В заключение следует отметить, что предложенный аппарат, использованный в данной работе для количественной оценки сложности канонических ПС, в дальнейшем, после некоторых изменений и дополнений, может быть использован и применительно к неканоническим перераспределениям связей, описывающих органические реакции с участием заряженных и радикальных структур.

Литература:

1. Алексеев В.Г. О совпадении методов формальной химии и теории инвариантов. – СПБ. 1901.
2. Hendrickson J.B. – Angew. Chem., 1974, 86, 71.
3. Hass E.C., Plath P.J. – MATCH, 1975, 1, 141.
4 Полторак О.М. – Вестн. Моск. ун-та, 1974, 1, 3.
5 Arens J.F. – Royal Neth.Chem. Soc., 1979, 98, 155.
6. Dugundji J., Gillespie P., Marquarding D., Ugi I. – In: Chemical Applications of Graph Theory. Ed. A.T. Balaban, London, 1976, 107.
7. Bauer J., Ugi I. – Chem. Research (S), 1982, 298.
8. Roberts D.C. – J. Org. Chem., 1978, 43, 1473.
9 Lall R.S. – MATCH, 1981, 12, 87.
10. Kvasnicka V. – Coll. Czech. Chem. Commun., 1984, 49, 1090.
11. Зефиров Н.С., Трач С.С. – Ж. Орг. Хим., 1975, 11, 225.
12. Зефиров Н.С., Трач С.С. – Ж. Орг. Хим., 1982, 18, 1561.
13. Зефиров Н.С., Трач С.С. – Ж. Орг. Хим., 1984, 20, 1121.
14. Zefirov N.S., Tratch S.S. – Chem. Scr., 1980, 15, 4.
15. Зефиров Н.С., Трач С.С., Гамзиани Г.А. Описание органических реакций в рамках формально-логического подхода. – Тбилиси: Мецниереба, 1993.
16. Гамзиани Г.А. – Ж. Орг. Хим., 1995, 31, 31.
17. Болер К., Пирсон Д. Органические синтезы. – М.: Мир, 1973 (в 2-х томах).

ორგანული რეაქციების სტრუქტურული სირთულის შეფასების ფორმალურ-ლოგიკური მეთოდი

გ. გამზიანი, ჯ. გაწერელია

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ქიმიური გარდაქმნების აღწერის ფორმალურ-ლოგიკური მეთოდის საფუძველზე შემუშავებულია ორგანული რეაქციების სტრუქტურული სირთულის შეფასების ალგებრული მოდელი.

Formal-logical method for estimation of the structural complexity of organic reactions

G. Gamziani, J. Gatserelia

I. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

On the basis of the formal-logical approach of description of chemic[illegible] transformations, the algebraic model for estimation the structural complexity of organi[illegible] reactions is developed.

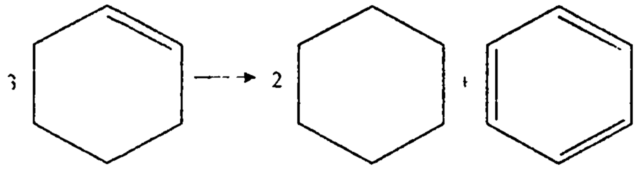
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Исследование перегруппировки Зелинского в рамках методов псевдо-ПНС-матриц и энтропии информации Шеннона

М. Гвердцители, М. Гургенидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Перегруппировка Зелинского [1] является сложным химическим процессом, и её уравнение имеет вид:


(1)

Таким образом, из трёх молекул циклогексена образуются две молекулы циклогексана и одна молекула бензола.

Псевдо-ПНС-матрица является модернизированной формой ПНС-матрицы [2]. Диагональными элементами ПНС-матрицы являются поряд-ковые номера химических элементов, недиагональными элементами – кратности химических связей. Структурной основой построения псевдо-ПНС-матриц является «молекулярный скелет» соединения, т.е. не рассматриваются атомы водорода. Соответственно, диагональными элементами являются порядковый номер элемента минус число атомов водорода, которые присоеденены к данному атому. Естественно, такой подход значительно понижает ранг псевдо-ПНС-матрицы по сравнению с ПНС-матрицей, что упрощает вычисление соответствующего детерминанта. Например, ранг ПНС-матрицы соответствующего циклогексана равен 18, а ранг псевдо-ПНС-матрицы - 6. Заметим, что значения детерминантов ПНС- и псевдо-ПНС-матриц для данной молекулы равны.

Внизу приведена запись (1) процесса в виде псевдо-ПНС-матриц (см. *схему*).

Рассмотрим выражение:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i \,, \qquad (2)$$

где Δ_f - значение детерминанта псевдо-ПНС-матрицы для продуктов реакции; Δ_i - для реагентов; Δ_r - изменение значения детерминанта в процессе перегруппировки. Оказалось, что $\Delta_r < 0 (\Delta_r = -1568)$. Если значение Δ принять за критерии «сложности» молекулярной системы [3], можно заключить, что процесс характеризуется уменьшением сложности системы.

Рассмотрим выражение:

$$H_r = H_f - H_i \,, \qquad (3)$$

где H_f - значение энтропии информации Шеннона для конечной системы; H_i - для исходной системы; H_r - изменение значения энтропии информации Шеннона [4]. Оказалось, что значение H_r также отрицательно. Таким образом, в результате перегруппировки Зелинского уменьшается информативность системы.

$$
\begin{Vmatrix}
5&2&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
2&5&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
1&0&0&0&1&4&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&5&2&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&2&5&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&4&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&5&2&0&0&0&1\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&2&5&1&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&4
\end{Vmatrix}
\longrightarrow
$$

$$
\begin{Vmatrix}
4&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
1&0&0&0&1&4&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&4&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&4&1&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&4&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&5&2&0&0&0&1\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&2&5&1&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&5&2&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&2&5&1&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&5&2\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&2&5
\end{Vmatrix}
\qquad (4)
$$

(Схема)

Литература:

1. **Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии Ленинград, Химия, 1991.**
2. **Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contuguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Univ. Press, 1996.**
3. **გ. ლეკიშვილი, ლ. ახათიანი. მოლეკულური დესკრიპტორები ელემენტ-ორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1998.**
4. **Chemoinformatics / Ed. J. Gasteiger and T. Engel. WILEY – VCH, 2003.**

ზელინსკის გადაჯგუფების გამოკვლევა ფსევდო-რნბ-მატრიცების და შენონის ინფორმაციის ენტროპიის მეთოდების ფარგლებში

მ. გვერდწითელი, მ. გურგენიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია ზელინსკის გადაჯგუფების ალგებრულ-ქიმიური გამო-კვლევა ფსევდო-რნბ-მატრიცებისა და შენონის ინფორმაციის ენტროპიის მეთოდების ფარგლებში. აღმოჩნდა, რომ ეს პროცესი მიმდინარეობს მოლეკულური სირთულისა და სისტემის ინფორმატულობის კლებით.

Investigation of Zelinski's Rearrangment within the Scope of Pseudo-ANB-matrices Method and Shannone's Information Entropy Method

M. Gverdtsiteli, M. Gurgenidze

I. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Algebraic-chemical investigation of Zelinskis's rearrangment within the scope of pseudo-ANB-matrices method and Shennon's information entropy method was carried out. Reaction is proceeding with decrease of molecular complexity and informativity of the system.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Algebraic-chemical investigation of arsenic(III) halogenides within the scope of ANB – matrices method

M. Gverdtsiteli, G. Chachava

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Contiguity matrices of molecular graphs and their various modifications are widely used in algebraic chemistry [1,2] and ANB-matrices fall into their type. Their diagonal elements represent atomic numbers of chemical elements, whereas non-diagonal ones – the multiplicities of chemical bonds.

Arsenic (III) halogenides (AsX_3) were investigated within the scope of ANB-matricies method. The ABN-matrix for AsX_3 has the form:

$$\begin{Vmatrix} 33 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & Z_x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & Z_x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & Z_x \end{Vmatrix}, \qquad (1)$$

where 33-is atomic number of arsenic; Z_x- represents, atomic numbers of halogens (F, Cl, Br, I).

It was established that $\lg(\Delta_{\widehat{ANB}})$ is effective topologic index for contracting and investigating correlations "structure properties" [3]. The values of T_{boil}, ΔH^{o}_{298} and $\lg(\Delta_{ANB})$ for AsX_3 are brought in table.

Table. The values of T_{biol}, ΔH^{o}_{298} and $\lg(\Delta_{ANB})$ for AsX_3

Compound	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3
T_{boil}, ^0C	57,8	130	291	372
ΔH^{o}_{298}	- 226,8	- 80,2	-46,61	-13,7
$\lg(\Delta_{ANB})$	4,38	5,21	6,15	6,69

Correlation equations: $T_{boil} \sim \lg(\Delta_{\widehat{ANB}})$ and $\Delta H^{o}_{298} \sim \lg(\Delta_{\widehat{ANB}})$ were constructed on computer and they have the form: $T_{boil} = 163{,}51 \lg(\Delta_{\widehat{ANB}}) - 601{,}89$, (2) $\Delta H^{o}_{298} = 49{,}01 \lg(\Delta_{\widehat{ANB}}) - 335{,}49$. (3) Correlation coefficients rare equal to: 0,993 and 0,996; so, according to Jaffe's criterion, correlations are outstanding.

References:

1. Chemoimformatics./ Ed J. Gasteiger and T.Engel. WILEY-VCH, 2003.
2. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani, I. Gverdtsiteli. The contiguity matrices of mollecular graphs and their modifications. Tbilisi, Univ. press, 1996.
3. გ. გამზიანი, ნ. კობახიძე, მ. გვერდწითელი. ზოგი რამ ტოპოლოგიური ინდექსების შესახებ. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა., 1995.

დარიშხან(III) ჰალოგენიდების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

მ. გვერდწითელი, გ. ჩაჩავა
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია დარიშხან(III) ჰალოგენიდების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში. აგებულია ორი კორელაციური განტოლება $T_{\text{დუღ.}}$-$\lg(\Delta\widetilde{\text{რნბ}})$ და ΔH°_{298}-$\lg(\Delta\widetilde{\text{რნბ}})$.

Алгебро-химическое исследование мышьяк(III) галогенидов в рамках метода ПНС-матриц

М. Гвердцители, Г. Чачава

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Резюме

Проведено алгебро-химическое исследование мышьяк(III) галогенидов в рамках метода ПНС-матриц. Построены два корреляционных уравнения: $T_{\text{кип.}}$~$\lg(\Delta\widetilde{\text{ПНС}})$ и ΔH°_{298}~$\lg(\Delta\widetilde{\text{ПНС}})$.

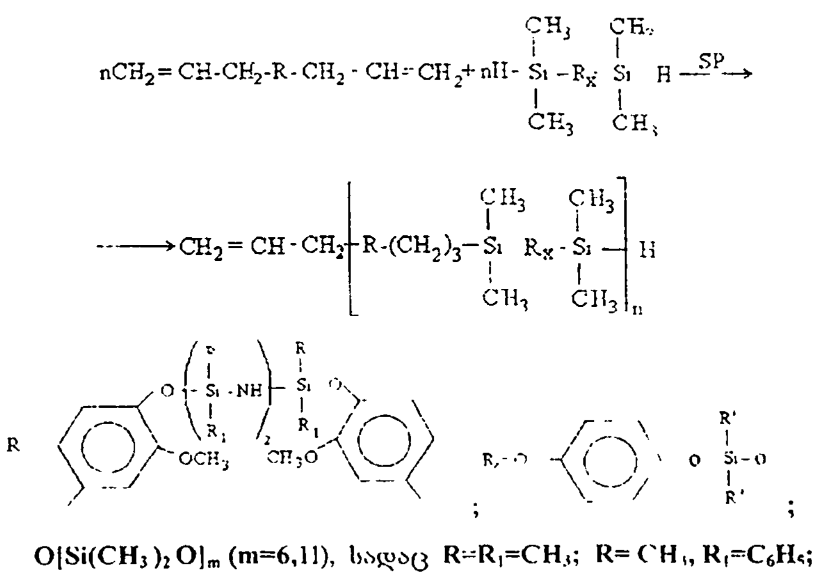
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

დიალილსილაზანებთან დიჰიდრიდსილოქსანების პოლიმიერთების რეაქციები: ახალი მიდგომები

ნ. ლეკიშვილი, შ. სამაკაშვილი
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

უკანასკნელ წლებში განსაკუთრებულ ყურადღებას იქცევს ისეთი პოლიფუნქციური სილიციუმ-აზოტ შემცველი ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებულ არომატულ ბირთვში ჩანაცვლებულ უჯერ რადიკალებს და სხვადასხვა რეაქციისუნარიან ჯგუფებს (Si-H, ეპოქსი, N-H და სხვ.). ასეთი სტრუქტურის პოლიმერების მისაღებად სრულიად ახალი შესაძლებლობები გამოავლინა უჯერ დიფუნქციურ მონომერებთან დიჰიდრიდსილოქსანების კატალიზური პოლიჰიდროსილილირების კლასიკურმა მეთოდმა. გაფართოვდა უჯერი მონომერების ასორტიმენტი, რამაც შესაძლებელი გახადა მიღებული პოლიმერების სტრუქტურათა მრავალფეროვნების მიღწევა, აგრეთვე, მათი სასურველი თვისებების მიზანმიმართული რეგულირება. თუმცა, მონომერების სტუქტურის გართულებამ დღის წესრიგში დააყენა ზემოაღნიშნული რეაქციის კვლევისადმი არატრადიციული მიდგომის აუცილებლობა. ასეთი ტიპის პოლიმერების სინთეზი იმითაც არის საინტერესო, რომ ისინი წარმატებით შეიძლება იქნეს გამოყენებული ნანოჰიბრიდებში, აგრეთვე, მთელი რიგი უმნიშვნელოვანესი სამრეწველო პოლიმერების (ფენოლფორმალდეჰიდური ფისები, პოლიკარბონატი, რეზინები სილოქსანური და კარბოჯაჭვური ელასტომერების ბაზაზე, პოლიეპოქსიდები და სხვ.) მოდიფიკაციისათვის [1,2].

ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა ბის(ალილფენოქსი)ორგანოსილაზანებთან დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების პოლიმიერთების რეაქციები როგორც მასაში, ისე მშრალ ტოლუოლში, არგონის არეში, სპაიერის (SP) კატალიზატორის თანდასწრებით, რომლებიც შემდეგი ზოგადი სქემით მიმდინარეობს:



$O[Si(CH_3)_2O]_m$ (m=6,11), სადაც $R=R_1=CH_3$; $R=CH_3$, $R_1=C_6H_5$; C_8H_{17}.

კლასიკური კვლევების თანახმად, დივინილსილოქსანებთან დიჰიდრიდ-სილოქსანების ურთიერთქმედება პოლიჰიდროსილილირების რეაქციის ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს. ამასთან ადგილი აქვს როგორც α-, ისე β-ადუქტის წარმოქმნას, რაც დადგენილ იქნა მოდელური სისტემების ¹H-ბმრ სპექტრებზე დაყრდნობით. ¹H-ბმრ სპექტრებში დაფიქსირებულია სიგნალები ქიმიური ძვრებით 1,2 და 2,0.

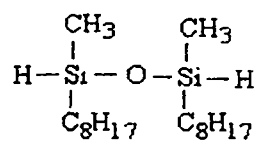
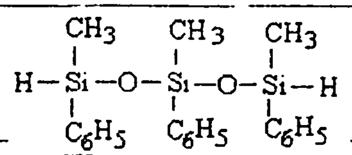
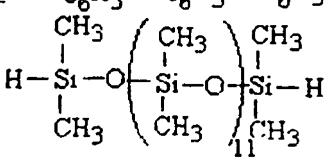
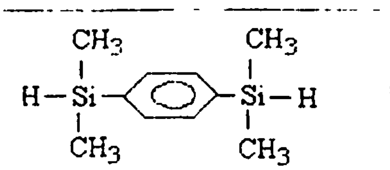
ჩვენს მიერ შერჩეული მონომერების რეაქციისუნარიანობის (ალილის რადიკალის უჯერ ბმასთან **–Si(RR')-H** ჯგუფების მიერთების რეაქციებში დი-ჰიდრიდსილოქსანების შედარებითი აქტიურობის რიგის) განსაზღვრის მიზნით, პირველად იქნა გამოყენებული ალგებრულ-ქიმიური მეთოდი, კერძოდ, კვაზი-რნბ მატრიცა, რომელიც თანაზიარობის მატრიცის მოდერნიზებულ ვარიანტს წარმოადგენს. აღნიშნული მიდგომის ფარგლებში, დიჰიდრიდსილოქსანების სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებული რადიკალების (**R** და **R'**) ბუნების გათვალისწინებით, შესაძლებელი გახდა კორელაციური განტოლების შედგენა, რომელიც გამოხატავს დამოკიდებულებას – «აღნაგობა-თვისება»:

$$k=\alpha \lg(\Delta_{\widetilde{\text{რნბ}}}) + b\ ,$$

სადაც **k** რეაქციის სიჩქარის კონსტანტაა; $\lg(\Delta_{\text{რნბ}})$ რნბ მატრიცის შესაბამისი დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმია. **a** და **b** რიცხვები გამოითვლება უმცირეს კვადრატთა მეთოდით: **$a=6{,}792\cdot10^{-3}$, $b=3{,}083\cdot10^{-3}$**. კორელაციის კოეფიციენტი **$r=0{,}9788$.**

ცხრილში მოცემულია დიჰიდრიდსილოქსანების ბის(ალილფენოქსი)სილა-ზანთან (ევგენოლი : ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანი, 2:1) პოლიმიერთების რეაქციებისათვის **k**-ს და **$\lg(\Delta_{\widetilde{\text{რნბ}}})$**-ის მნიშვნელობები.

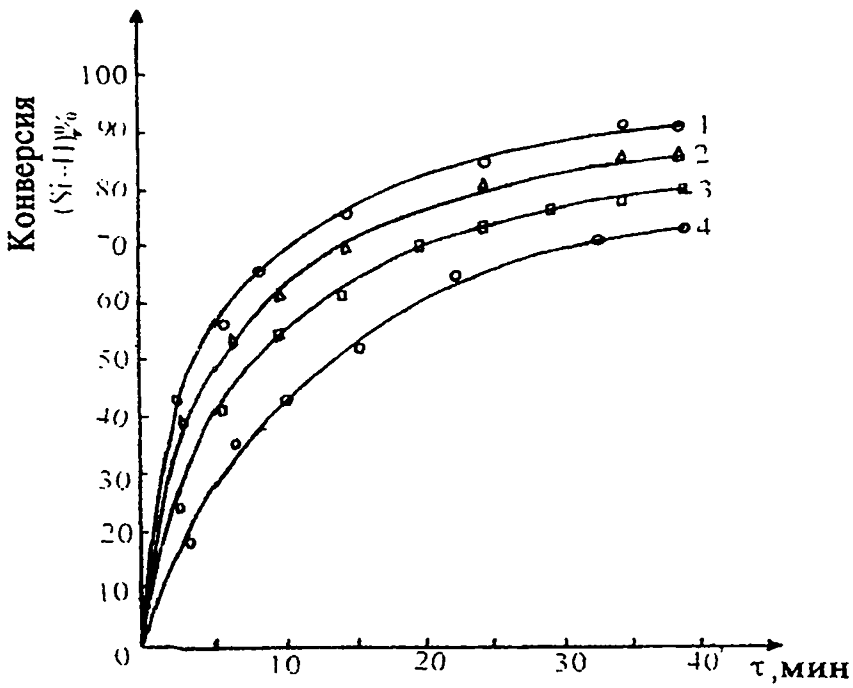
ცხრილი

დიჰიდრიდნაერთის ფორმულა	**$k\cdot10^{-3}$**, ლ. მოლი$^{-1}$.წმ$^{-1}$	**$\lg(\Delta_{\widetilde{\text{რნბ}}})$**
1. 	1,54	4,80
2. 	2,38	4,85
3. 	3,97	5,10
4.  *	2,29	----

***)** *მოყვანილია შედარების მიზნით.*

ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევების შედეგები თვალსაჩინოდ ილუსტ-

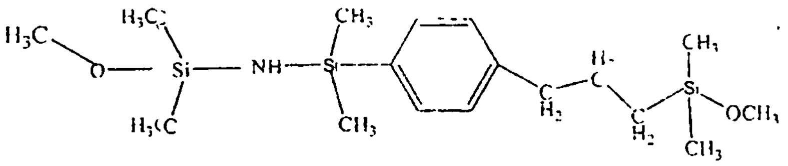
რირდება შესაბამისი კინეტიკური მრუდების შეპირისპირებით (ნახ. 1.) [1].



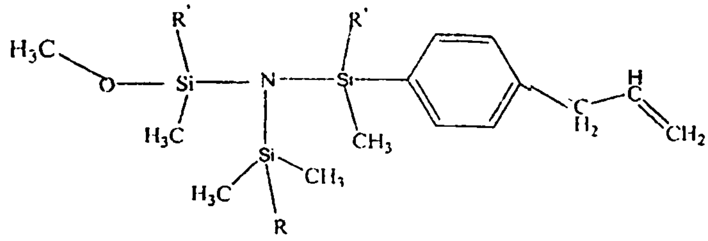
ნახაზი 1. დიჰიდრიდსილოქსანების დიალილფენოქსისილაზანთან (ევგენოლი : ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანი, 2:1) პოლიმიერთების რეაქციის დროს Si-H ბმის კონვერსიის დროზე დამოკიდებულების მრუდები (მრუდების ნომრები შეესაბამება ცხრილში დიჰიდრიდნაერთების რიგით ნომრებს).

დიალილსილაზანებთან დიჰიდრიდნაერთების პოლიმიერთების შემთხვევაში, მოსალოდნელი იყო აგრეთვე ძირითადი პროცესის კონკურენტული რეაქციის – დეჰიდროკონდენსაციის (დიალილსილაზანების NH- და დიჰიდრიდნაერთების Si-H ჯგუფების ურთიერთქმედების) მიმდინარეობა ტრისილილაზოტის ჯგუფის წარმოქმნით.

იმის დასადგენად, თუ მათგან რომელი რეაქციის (პოლიმიერთების თუ დეჰიდროკონდენსაციის) მიმდინარეობაა უფრო მეტად საალბათო, ჩავატარეთ შესაბამისი ორი მიმართულებით წარმოქმნილი რეაქციის პროდუქტების ძირითადი ენერგეტიკული მახასიათებლების კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები. გამოთვლის მეთოდად გამოყენებულ იქნა AM1 მეთოდი, ხოლო მოლეკულათა გეომეტრიის ოპტიმიზაციისათვის – MM2 მეთოდი. გამოთვლების გამარტივების მიზნით, შერჩეულ იქნა რამდენიმე მოდელური სისტემა, რომლებიც უფრო ახლოს არიან რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ რეალურ სისტემებთან [1]:



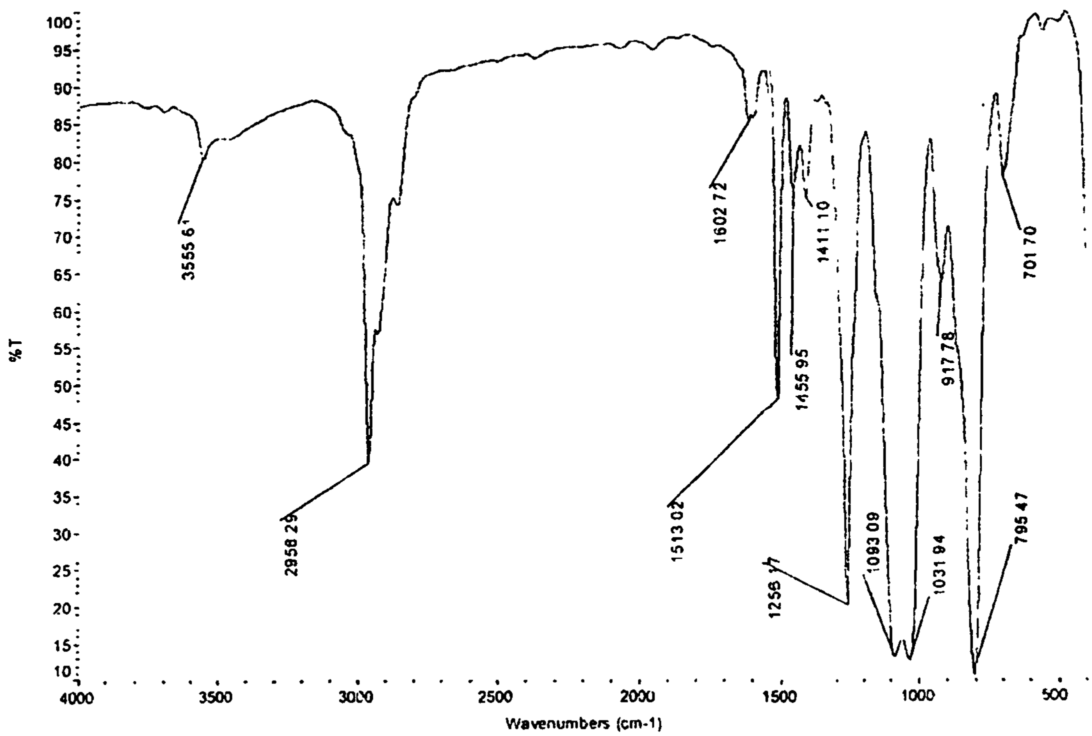
(I)



[R=OCH_3, R'=CH_3 (II); R=C_6H_5, R'=CH_3 (III); R= R' = C_6H_5 (IV);

მათი წარმოქმნის სითბოს გამოთვლამ გვიჩვენა, რომ უფრო მეტად საალბათოა I სტრუქტურის პროდუქტის წარმოქმნა, რომლის $\Delta H^{I}_{\text{წარმ.}}$ = –1067,77კჯ (II სტრუქტურის პროდუქტის $\Delta H^{II}_{\text{წარმ.}}$ = -928,76კჯ). მოდელურ ორგანოჰიდრიდსილანებსა(III) და სილაზანებში(IV), სილიციუმის ატომებთან სტერიული ფაქტორის გაზრდით, კიდევ უფრო მცირდება შესაბამისი სტრუქტურის წარმოქმნის ალბათობა (III: $\Delta H^{III}_{\text{წარმ.}}$= –571,74კჯ; IV: $\Delta H^{IV}_{\text{წარმ.}}$ = –301,17კჯ).

მიუხედავად იმისა, რომ მესამეული აზოტის შემცველი სტრუქტურების წარმოქმნა თერმოდინამიკურად საალბათოა, რეალური სისტემების შემთხვევაში, რეაქციის სათანადო პირობებში ჩატარებისას, მოლეკულური წყალბადის გამოყოფა არ შემჩნეულა. ამასთან, რეაქციის პროდუქტების ინფრაწითელ სპექტრებში (ნახ. 2) ტრისილილაზოტის ჯგუფის შთანთქმის შესაბამისი ზოლები (945-955 სმ$^{-1}$) არ დაფიქსირებულა [1].



ნახაზი 2. მე-3 პოლიმერის (ცხრილი) ინფრაწითელი სპექტრი.

როგორც ჩანს, რეაქციის პირობებში, ორგანოჰიდრიდსილანებისა და -სილოქსანებისათვის უფრო ხელსაყრელია კიდურა ალილის ჯგუფთან ურთიერთქმედება, ვიდრე მეზობელ სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალებით გარემოცულ NH-ჯგუფთან. რაც განაპირობებს რეგულარული აღნაგობის მაკრომოლეკულური ჯაჭვის წარმოქმნას.

ავტორები დიდ მადლიერებას გამოხატავენ პროფ. მ. გვერდწითელის და ქიმ. მეცნ. კანდ. გ. ლეკიშვილის მიმართ მათ მიერ ჩატარებული ალგებრულ-ქიმიურ გამოთვლებისათვის.

ლიტერატურა:

1.ბის(ალილფენოქსი)ორგანოსილაზანების და მათ ბაზაზე პოლიფუნქციური ოლიგომერების სინთეზი და მიღებული ნაერთებით ზოგიერთი სამრეწველო პოლიმერული კომპოზიციის თვისებათა მოდიფიკაცია. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2004, ტ. 4, No 1, გვ. 19-27 (თანაავტორები: ნ. ანდღულაძე, შ. სამაკაშვილი და სხვ.).

2. Witold Brostow, Wunpen Chonkaew, at.al. *V Republic Conference in Chemistry. Abstracts of Papers.* Georgia, Tbilisi, 28-30 October, 2004, p. 41.

3. W. Brostow. *The Chain Relaxation Capability. Ch. 5. In performance of Plastics.* Ed. W. Brostow, Hanser, Munich-Cincinnati, 2000.

Reactions of polyaddition of dihydride siloxanes to diallylsilazanes: new approaches.

N. Lekishvili, Sh. Samakashvili
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

New conception on regularities of reaction of polyhidrosililation is described. The first time, algebraic-chemical method of the characterization of the reactionability of the hydride siloxanes is used. The correlation character of the "structure-property (reaction ability)" is established. By using of the results of quantum-chemical calculations the probability of the side reaction of dehydrocondensition reaction with N-H group of diallyl silazane, and Si-H group of dihidride siloxanes, by formation of trisylil amine fragments, is established.

Реакции полиприсоединения дигидридсилоксанов к диаллилсилазанам: новые подходы

Н. Лекишвили, Ш. Самакашвили
Тбилисский государственный университет имени Ив. Джавахишвили

Резюме

Применен новый подход комплексного изучения реакции полиприсоединения дигидридсилоксанов к диаллилсилазанам. На основе данных, полученных в результате алгебро-химического, квантово-химического и кинетического исследования, определены особенности протекания реакции полиприсоединения дигидридсилоксанов к диаллилсилазанам. Показано, что наиболее вероятным является протекание основного процесса – реакции полигидросиллилирования.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Мышьяк в травертинах минеральных вод Грузии

Н. Лория, Н. Лабарткава, Н. Карсанидзе, Г. Супаташвили

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

В результате нарушения кислотно-основного, карбонатного и окислительно-восстановительного равновесий при выходе на земную поверхность в истоках минеральных вод нередко выпадают осадки. Основную массу осадочных образований – травертинов, в зависимости от состава минеральных вод, составляют $CaCO_3$, $Fe(OH)_3$, H_2SiO_3 и др., которые являются хорошими природными сорбентами. Изучение макро- и микрохимического составов травертинов дают ценную информацию о природе минеральных вод, фазовом перераспределении элементов при осадкообразовании, а в некоторых случаях и о процессах рудообразования. Некоторые закономерности распределения элементов в травертинах Грузии были рассмотрены в ранее опубликованной работе [1]. Целью данной публикации является изучение распределения мышьяка в травертинах минеральных вод Хеви, Хевсурети, Пшави и др. районов Грузии. Содержание мышьяка определено фотометрическим методом с применением диэтилдитиокарбамата серебра в качестве реагента [2].

Содержание мышьяка в травертинах Грузии колеблется в широком интервале в зависимости от его содержания в минеральной воде и макро - химического состава травертина (табл. 1 и 2). Наибольшее содержание мышьяка (5500 мг/кг) найдено в осадках минеральной воды Пшави, вблизи устья Чарглула (табл. 1). Воды этой буровой содержат 7,8 мг/л мышьяка. Очевидно, что с увеличением массовой доли гидроксидов железа и алюминия в травертине увеличивается содержание мышьяка. Коэффициент корреляции между содержаниями Fe_2O_3 – As и Al_2O_3 – As в травертинах Крестового перевала равен 0,97-0,98. Тесная связь между этими величинами логична, т.к. по данным литературы [3,4] и полученным нами результатам $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ являются эффективным коллектором для арсенатов (таб. 3).

На первый взгляд алогичным кажется обратная связь между содержанием $CaCO_3$ и As в травертинах ($r = -0,86$). Тот факт, что $CaCO_3$ по сорбционной способности арсенатов уступает $Fe(OH)_3$ (табл. 3) недостаточен для объяснения характера связи. По течению минеральной воды (в водах и в травертинах) закономерно уменьшается содержание Fe_2O_3, а в результате нарушения карбонатного равновесия увеличивается доля $CaCO_3$ [1] (таблица 2). Осадкообразование карбонатов происходит из вод практически уже не содержащих арсенаты, чем и объясняется обратная связь между этими параметрами. По течению минеральной воды в травертинах также уменьшается содержание меди (табл. 2). Однако в отличие от мышьяка доля меди в осадках снижается более гладко. Вероятно, тормозящим фактором в фазовом перераспределении меди является высокая доля гидрокарбонатных комплексов в фазе раствора. Ввиду сложности процесса и многокомпонентности системы, о механизме фазового перераспределения арсенатов трудно судить. Роль соосаждения, вероятно, не существенна из-за низкой скорости осадкообразования. Основную роль в осаждении арсенатов должна играть хемосорбция. Ранее было показано [1], что рекристаллизированные осадки $Fe(OH)_2$ также хорошо сорбируют арсенаты и арсениты. На хемосорбционный механизм перераспределения мышьяка указывает тот факт, что из травертинов с большим содержанием мышьяка водой вымывается лишь 2-3% от его общего содержания.

Таблица 1. Мышьяк в травертинах минеральных вод Грузии(пробы взяты 0-5 см горизонт)

№	Источник*	%			As, мг/кг
		R_2O_3	CaO	SiO_2	
1	Крестовый перевал	41,40	11,32	2,00	61
2	с.Паншети, буровая	36,23	1,45	7,86	152
3	с. Коби (1)	35,21	2,12	2,10	43
4	с. Коби (2)	44,23	3,08	1,84	78
5	ущ. Трусо	21,75	36,04	0,86	0,8
6	с. Мигриаулта	17,45	19,48	1,30	280
7	с.Мигриаулта, буровая	22,62	15,68	3,11	5500
8	с. Чалиссопели	42,70	0,45	9,37	45
9	до с. Чалиссопели	5,28	23,94	1,04	13
10	"Ведза-деда" (исток)	1,64	25,94	1,09	2,2
11	"Ведза-деда" (у реки)	1,57	26,08	0,32	0
12	Вардзия, терм.	3,04	22,94	1,44	350

**) №№ 1-5 – Хеви, 6-11 – Пшави, Хевсурети*

Таблица 2. Содержание мышьяка в травертинах минеральной воды (Крестовый перевал, 0-5 см горизонт)

l, м*	%						мг/кг	
	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	SiO_2	Cu	As
0	38,43	2,97	11,32	0,64	0,08	2,00	20	61
20	19,27	2,80	25,22	0,60	0,10	1,88	16	1,6
50	18,33	2,68	32,40	0,60	0,08	1,50	10	1,6
100	17,83	2,63	33,28	0,52	0,07	1,24	10	1,2
150	14,72	2,54	36,68	0,44	0,04	0,24	8	1,1
175	14,80	2,17	39,12	0,56	0,04	0,24	8	0,8
200	12,42	2,20	39,60	0,56	0,04	0,20	7	0,5

**) расстояние от истока минеральной воды.*

Таблица 3. Сорбция арсенатов на $CaCO_3$ и $Fe(OH)_3$ (($CaCO_3$ – 1,0 г; $Fe(OH)_3$ – 0,2 г; V_{H_2O} 200 мл, продолжительность контакта фаз - 24 ч)

As, мкг/мл	$CaCO_3$		$Fe(OH)_3$	
	$As_{сорб}$, %	$As_{сорб}$, мг/г	$As_{сорб}$, %	$As_{сорб}$, мг/г
0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
0,05	28,0	3,0	100	50
0,10	42,5	8,5	97,0	97
0,15	49,3	14,8	83,3	125
0,20	50,0	20,0	71,5	143

Литература:

1. Супаташвили Г.Д., Бабунашвили Т., Труды ТГУ, 1983, т. 240, 24-28.
2. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка, М., 1976.
3. Супаташвили Г.Д., Джохадзе Г.М., Карсанидзе Н.К., Геохимия, 1974, №12, 1869-1878.
4. Супаташвили Г.Д. Геохимия Грузии. ТГУ, 2003.

დარიშხანი საქართველოს მინერალური წყლების ტრავერტინებში

ნ. ლორია, ნ. ლაბარტყავა, ნ.კარსანიძე, გ. სუპატაშვილი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დარიშხანის შემცველობა საქართველოს მინერალური წყლების ტრავერტინებში 0,0-5,5 გ/კგ-ის ფარგლებში იცვლება და დამოკიდებულია წყალში დარიშხანის, ნალექში კი რკინა-ალუმინის ჰიდროჟანგების მასურ წილზე. კორელაციის კოეფიციენტები ტრავერტინებში Fe_2O_3–As და Al_2O_3 – As შორის 0,98-0,97-ის ტოლია.

ARSENIC IN TRAVERTINE OF MINERAL WATERS OF GEORGIA

N. Loria. , N. Labartkava, N. Karsanidze, G. Supatashvili

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Content of Arsenic in travertine of mineral waters of Georgia changes in range of 0,0-5,5 g/Kg and depends on mass part of arsenic – in water and iron-aluminum hydroxide – in sediments. Correlation coefficients in travertine Fe_2O_3 – As and Al_2O_3 – As are 0,97-0,98.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Комплексные соединения гуминовых кислот с тяжёлыми металлами

А. Ханаури, Г. Махарадзе, Ц. Голиадзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Литературные данные о комплексных соединениях гуминовых кислот с тяжёлыми металлами весьма противоречивы [1-6]. Одно, ясно: это то, что гуминовые кислоты с тяжёлыми металлами создают растворимые комплексы, константы устойчивости которых в зависимости от pH среды различаются друг от друга на несколько порядков. В слабокислой среде (pH 3.0÷4.0) при расчётах констант устойчивости авторы не учитывают значений констант диссоциации гуминовых кислот, или говоря иначе, они не учитывают концентрацию активного лиганда. При изучении процессов комплексообразования в нейтральной и слабощелочной среде мы имеем дело со сложностями, вызванными учётом констант гидродиза [7].

Процессы комплексообразования меди (II), цинка (II), кадмия (II) и кобальта (II) с гуминовыми кислотами были изучены методом растворимости при pH 8.

Методика эксперимента: В фторопластовые цилиндры объёмом 15 мл помещали суспензии гидроксидов металлов объёмом 0,1 мл и добавляли стандартные растворы гуминовых кислот в возрастающем количестве: C_{HA} =2,65x10^{-6}–2,35x10^{-5} моль/л ($\overline{M}_w = 34000$). Постоянную ионную силу создавали добавлением 1 мл 0,1 М KCl. В модельных растворах концентрацию водородных ионов регулировали растворами 0,01 М KOH и HNO_3 и контролировали pH-метром. Суспензию взбалтывали на механической болтушке в течение 60 часов и фильтровали на мембранном фильтре (SYNPOR №6, диаметр пор d = 450 нм). Концентрацию металлов в фильтрате определяли атомно-абсорбционным методом (Перкин-Эльмер 603).

С учётом протолитических свойств гуминовых кислот, диаграмм состояния ионов и *pH*, между гуминовыми кислотами и тяжёлыми металлами теоретически могут протекать следующие реакции:

$$Co^{2+} + HA^{2-} \rightleftharpoons CoHA^0$$

$$CdOH^+ + HA^{2-} \rightleftharpoons Cd(OH)HA^-$$

$$ZnOH^+ + HA^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)HA^-$$

$$Cu(OH)_2^0 + HA^{2-} \rightleftharpoons Cu(OH)_2HA^{2-}$$

В растворах с увеличением концентраций гуминовых кислот концентрация металлов из-за образования комплексов в несколько раз возрастает (табл. 1,2,3,4). Число лигандов во внутренней координационной сфере равно тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(C_{Me} - C_{Me}) - \lg[HA^{2-}]$. Как показали расчёты, во всех случаях в системе Me–HA образуется только один комплекс состава 1:1.

Константы устойчивости комплексов гуминовых кислот с тяжёлыми металлами мы рассчитывали, используя графический вариант метода Ледена [8]. Функцию закомплексованности рассчитывали отношением конечных и исходных концентраций металлов в растворе:

$$\phi = \frac{C_{Me}}{C'_{Me}}$$

$$\varphi = \frac{\phi - 1}{[HA^{2-}]} \qquad (2)$$

Когда $[HA^{2-}] \rightarrow 0$, функция $\varphi = f([HA^{2-}])$ обращается в константу устойчивости комплекса. Исходя из этого, значения констант устойчивости гуматных комплексов можно рассчитать графической экстраполяцией φ функции, как отрезка на ординате прямой, построенной в координатах φ – $[HA^{2-}]$.

При установлении констант графическим методом важно точно определить угол наклона прямой. Поэтому, для построения графика и расчёта констант устойчивости мы применяли метод наименьших квадратов:

$$y = ax + b$$

$$a = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}; \qquad x_i\_ [HA^{2-}]$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}; \qquad y_i\_ \varphi$$

Константы комплексообразования мы рассчитывали также формулой:

$$\beta = \frac{[MeL]}{[Me][L]} = \frac{C_{Me} - C'_{Me}}{C'_{Me}[HA^{2-}]} \qquad (3)$$

Таблица 1. Данные для расчёта состава и константы устойчивости гуматного комплекса меди (II) $pH = 8{,}0$; $\mu = 0{,}1$; $\overline{M}_w = 34000$; $C'_{Cu} = 3{,}30 \cdot 10^{-6}$ M;

Моль/л			lg C_{HA}	lg$[C_C - C_{Cu}]$	. β
C_{HA}	C_{Cu}	C_{Cu}-C_{Cu}			
0	$3{,}30\cdot10^{-6}$	–	–	–	–
$2.94\cdot10^{-6}$	$5{,}31\cdot10^{-5}$	$4{,}98\cdot10^{-5}$	–5,532	–4,303	$5{,}13\cdot10^{6}$
$5.88\cdot10^{-6}$	$1{,}06\cdot10^{-4}$	$8{,}60\cdot10^{-4}$	–5,231	–3,987	$5{,}29\cdot10^{6}$
$8.82\cdot10^{-6}$	$1{,}41\cdot10^{-4}$	$1{,}46\cdot10^{-4}$	–5,054	–3,860	$4{,}73\cdot10^{6}$
$1.18\cdot10^{-5}$	$1{,}87\cdot10^{-4}$	$1{,}95\cdot10^{-4}$	–4,928	–3,735	$4{,}72\cdot10^{6}$
$1.47\cdot10^{-5}$	$2{,}19\cdot10^{-4}$	$2{,}57\cdot10^{-4}$	–4,833	–3,665	$4{,}45\cdot10^{6}$
$1.76\cdot10^{-5}$	$2{,}73\cdot10^{-4}$	$2{,}98\cdot10^{-4}$	–4,754	–3,569	$4{,}64\cdot10^{6}$
$2.06\cdot10^{-5}$	$3{,}12\cdot10^{-4}$	$3{,}65\cdot10^{-4}$	–4,686	–3,510	$4{,}54\cdot10^{6}$
$2.35\cdot10^{-5}$	$3{,}59\cdot10^{-4}$	$4{,}02\cdot10^{-4}$	–4,629	–3,448	$4{,}59\cdot10^{6}$

$$\overline{\beta} = 2.72 \pm 0{,}18 \cdot 10^{5}$$

Таблица 2. Данные для расчёта состава и константы устойчивости гуматного комплекса кадмия (II) $pH = 8{,}0;\ \mu = 0.1;\ \overline{M}_w = 34000;\ C'_{Cd} = 5{,}36 \cdot 10^{-5}$ M

Моль/л			lg C_{HA}	lg$[C_{Cd}-C'_{Cd}]$	β
C_{HA}	C_{Cd}	$C_{Cd}-C'_{Cd}$			
0	$5.36\cdot10^{-5}$	–	–	–	–
$2.94\cdot10^{-6}$	$9{,}82\cdot10^{-5}$	$4{,}46\cdot10^{-5}$	–5,532	–4,351	$2.82\cdot10^{5}$
$4.41\cdot10^{-6}$	$1{,}11\cdot10^{-5}$	$5{,}78\cdot10^{-5}$	–5,355	–4,238	$2.43\cdot10^{5}$
$5.88\cdot10^{-6}$	$1{,}37\cdot10^{-5}$	$8{,}34\cdot10^{-5}$	–5,231	–4,079	$2.65\cdot10^{5}$
$8.82\cdot10^{-6}$	$1{,}66\cdot10^{-4}$	$1{,}12\cdot10^{-4}$	–5,054	–3,951	$2.38\cdot10^{5}$
$1.18\cdot10^{-5}$	$1{,}55\cdot10^{-4}$	$1{,}01\cdot10^{-4}$	–4,928	–3,996	$1.60\cdot10^{5}$
$1.47\cdot10^{-5}$	$2{,}25\cdot10^{-4}$	$1{,}71\cdot10^{-4}$	–4,833	–3,767	$2.18\cdot10^{5}$

$\overline{\beta} = 2.34 \pm 0{,}43 \cdot 10^{5}$

Таблица 3. Данные для расчёта состава и константы устойчивости гуматного комплекса цинка (II); $pH = 8{,}0;\ \mu = 0{,}1;\ \overline{M}_w = 34000,\ C'_{Zn} = 5{,}10 \cdot 10^{-5}$ M

Моль/л			lg C_{HA}	lg$[C_{Zn}-C'_{Zn}]$	β
C_{HA}	C_{Zn}	$C_{Zn}-C'_{Zn}$			
0	$5{,}1\cdot10^{-5}$	–	–	–	–
$2{,}65\cdot10^{-6}$	$9{,}23\cdot10^{-5}$	$4{,}13\cdot10^{-5}$	–4,384	–4,384	$3.06\cdot10^{5}$
$5{,}29\cdot10^{-6}$	$1{,}23\cdot10^{-4}$	$7{,}20\cdot10^{-5}$	–4.143	–4,143	$2.66\cdot10^{5}$
$7{,}94\cdot10^{-6}$	$1{,}69\cdot10^{-4}$	$1{,}18\cdot10^{-4}$	–3,928	–3,928	$2.91\cdot10^{5}$
$1{,}06\cdot10^{-5}$	$2{,}00\cdot10^{-4}$	$1{,}49\cdot10^{-4}$	–3,827	–3,827	$2.75\cdot10^{5}$
$1{,}23\cdot10^{-5}$	$2{,}31\cdot10^{-4}$	$1{,}80\cdot10^{-4}$	–3,745	–3,745	$2.87\cdot10^{5}$
$1{,}59\cdot10^{-5}$	$2{,}61\cdot10^{-4}$	$2{,}10\cdot10^{-4}$	–3,678	–3,678	$2.59\cdot10^{5}$
$1{,}85\cdot10^{-5}$	$2{,}77\cdot10^{-4}$	$2{,}26\cdot10^{-4}$	–3,646	–3,646	$2.39\cdot10^{5}$
$2{,}12\cdot10^{-5}$	$3{,}23\cdot10^{-4}$	$2{,}72\cdot10^{-4}$	–3,565	–3,565	$2.51\cdot10^{5}$

$\overline{\beta} = 2.72 \pm 0{,}18 \cdot 10^{5}$

Таблица 4. Данные для расчёта состава и константы устойчивости гуматного комплекса кобальта (II); pH = 8,0, μ 0,1; $\bar{M}_w = 34000$, $C'_{Co} = 3.30 \cdot 10^{-5}$ M

Моль/л			$\lg C_{HA}$	$\lg[C_{Co}-C'_{Co}]$	β
C_{HA}	C_{Co}	$C_{Co}-C'_{Co}$			
0	$3.30 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–
$2.94 \cdot 10^{-6}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$0.90 \cdot 10^{-5}$	–5,532	–5.046	$2.04 \cdot 10^{5}$
$5.88 \cdot 10^{-6}$	$2.95 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$	–5,231	–4.839	$1.65 \cdot 10^{5}$
$8.82 \cdot 10^{-6}$	$3.56 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$	–5,054	–4,686	$1.55 \cdot 10^{5}$
$1.18 \cdot 10^{-5}$	$3.97 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	–4,928	–4.607	$1.40 \cdot 10^{5}$
$1.47 \cdot 10^{-5}$	$4.13 \cdot 10^{-5}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$	–4,833	–4.580	$1.19 \cdot 10^{5}$

$\bar{\beta} = 1.57 + 0,40 \cdot 10^5$

Расчёты показали, что константы устойчивости, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), совпадают. Как оказалось, причиной различных результатов, получаемых при использовании этих двух равенств, явилось то, что в функции Ледена во внимание принимались свободная концентрация лиганда и начальная концентрация металла, а в равенстве (3) – общая концентрация лиганда и начальная концентрация металла с учётом констант гидролиза. Если в обоих уравнениях концентрации металла и лиганда выразим одинаково, они взаимнопревращаются, или метод Ледена в этом случае представляет собой математическую функцию:

$$\varphi = \frac{\phi - 1}{[HA^{2-}]} = \frac{\frac{C_{Me}}{C'_{Me}} - 1}{[HA^{2-}]} = \frac{\frac{C_{Me} - C'_{Me}}{C'_{Me}}}{[HA^{2-}]} = \frac{C_{Me} - C'_{Me}}{C'_{Me}[HA^{2-}]}.$$

Из вышесказанного следует, что для расчёта констант устойчивости гуматных комплексов (наверное, и в других случаях) нет необходимости в применении как функции закомплексования, так и функции Ледена.

С учётом уравнения 3 и средней молекулярной массы гуминовых кислот ($\bar{M}_w$=34000), на основе экспериментальных данных (табл. 5-8) были рассчитаны константы устойчивости гуматных комплексов с Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II).

$$\beta_{Cu(OH)_2HA^{2-}} = 4.76 \pm 0.24 \cdot 10^{6}$$

$$\beta_{Zn(OH)HA} = 2.72 \pm 0.18 \cdot 10^5$$

$$\beta_{Cd(OH)HA^-} = 2.34 \pm 0.43 \cdot 10^5$$

$$\beta_{CoHA^0} = 1.57 \pm 0.40 \cdot 10^5$$

Полученные константы устойчивости должны быть учтены при расчётах форм миграции элементов в природных водах. Они могут быть применены в токсикологии и гидробиологии.

Литература:

1. Buffle J., Deladoey P., Greter F.L., Hacidi W. Study of the complex formation of copper (II) by humic and fulvic substances. Analitica Chimica Acta, 1980, 116, p. 255-274.

2. Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R. Trace metal-humate interactions I.

Experimental determination of conditional stability constants. Applied Geochemistry, 2000, 15, p. 975-1001.
3. Hummel W., Glaus M.A., Van Loon L.R. The "conservative roof" model and its application. – Applied Geochemistry, 2000, 15, p. 953-973.
4. Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R. Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. – Environ. Sci. Technol. 1995, 29, p. 2150-2154.
5. Tipping E., Hurley M.A., A unifying model of cation binding by humic substances. Geochimica et cosmochimica Acta, 1992, 56, p. 3627-3641.
6. Нифаньтева Т.И., Федорова О.В., Шканев В.М., Спиваков Б.Я. Определение констант устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации. Ж. Аналит. химии, 1998, 53, №7, с. 734-737.
7. Махарадзе Г. А. Исследование фульвокислот выделенных из природных вод и их соединений с тяжёлыми металлами. Автореф. дис. докт. хим. наук. Тбилиси, 2002, 74с.
8. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973, 348 с.

ჰუმინის მჟავების კომპლექსნაერთები მძიმე ლითონებთან

ა. ხაიაური, გ. მახარაძე, ც. გოლიაძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ხსნადობის მეთოდით (pH 8) დადგენილია ჰუმინის მჟავებთან Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II)–ის კომპლექსნაერთების შედგენილობა (1:1). გათვლილია ჰუმატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები:

$\beta_{Cu(OH)_2HA^{2-}} = 4.76 \pm 0.24 \cdot 10^6$; $\beta_{Zn(OH)HA} = 2.72 \pm 0.18 \cdot 10^5$.

$\beta_{Cd(OH)HA^-} = 2.34 \pm 0.43 \cdot 10^5$ $\beta_{CoHA^0} = 1.57 + 0.40 \cdot 10^5$

მდგრადობის მუდმივების მიღებული მონაცემები გათვალისწინებული უნდა იქნეს ბუნებრივ წყლებში ელემენტთა მიგრაციის ფორმების გათვლისას.

Complexes of humic acids with heavy metals

A. Khaiauri., G. Makharadze, Ts.Goliadze
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

By method of solubility (pH 8) the condition of complexes of Cu (II), Zn (II), Cd (II), Co (II) with humic acids was established (1:1). It is calculated stability constants of humate complexes:

$\beta_{Cu(OH)_2HA^{2-}} = 4.76 \pm 0.24 \cdot 10^6$; $\beta_{Zn(OH)HA} = 2.72 \pm 0.18 \cdot 10^5$

$\beta_{Cd(OH)HA} = 2.34 \pm 0.43 \cdot 10^5$. $\beta_{CoHA^0} = 1.57 \pm 0.40 \cdot 10^5$

This date of stability constants must be taken into account for calculation of migration forms of elements in natural waters.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Сорбция тяжёлых металлов на гуминовых кислотах

Ц. Голиадзе А. Ханаури, I. Махарадзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Одним из важных геохимических барьеров микроэлементов в поверхностных водах являются сорбционные процессы. В роли сорбента выступают как глино-минералы, так и оксиды и гидроксиды тяжёлых металлов, а также органические вещества [1-3]. Твёрдая фаза в природных водах играет двойную роль. С одной стороны, она является активным участником самоочищения водоёмов от тяжёлых металлов, с другой – она вторичный источник загрязнения. Общие закономерности сорбции на глино-минералах и гидроксидах тяжёлых металлов хорошо изучены, но очень скудны данные об участии в сорбционных процессах гуминовых кислот.

Целью нашей работы являлось изучение закономерностей сорбции тяжёлых металлов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} на гуминовых кислотах. Для эксперимента мы использовали освобождённые от воздуха гуминовые кислоты размером частиц $d<2$ мм. Добавляли титрованные растворы металлов, взбалтывали в механической болтушке в течение 1 часа, отстаивали 24 часа, далее центрифугировали и в растворе определяли равновесные концентрации металлов атомно-абсорбционным спектроскопическим методом (*Перкин-Эльмер - 603*).

Изучено влияние различных факторов (время, pH, μ) на сорбцию тяжёлых металлов на гуминовых кислотах. Сорбция металлов на гуминовых кислотах начинается мгновенно и достигает максимума в 30 минут. После этого, в течение 24 часов количество сорбированного металла практически не меняется. Сорбцию металлов на гуминовых кислотах мы изучали в области pH 1,0÷8,0. Сорбция становится заметной при pH 2 и выше pH 5 практически не меняется (рис.1). Сказанное относится к наименее гидролизуемым металлам. В случае меди и цинка максимум сорбции достигается при pH 7-8. Причина в том, что как кобальт, так и марганец в этой области pH находятся только в ионной форме [4], тогда как гидролиз меди и цинка достигают максимума при pH 7-8. Итак, в этой области pH трудно определить, какая доля приходится на сорбцию и какая на гидролиз. Исходя из сказанного, мы сочли целесообразным сорбцию всех металлов изучить в области pH 5,0÷6,0.

Изучено влияние ионов Ca^{2+}, Na^{+} и $K+$ на сорбцию тяжёлых металлов гуминовыми кислотами. С увеличением концентрации ионов Ca^{2+} сорбция тяжёлых металлов на гуминовых кислотах резко уменьшается, а их сорбционные возможности в случае 0,1 M $CaCl_2$ практически равны (рис. 2). Это указывает на то, что в сорбции в основном участвуют карбоксильные группы гуминовых кислот и применение ионов Ca^{2+} для создания ионной силы нецелесообразно. Что касается влияния ионов K^{+} и Na^{+}, их изучение оказалось невозможным, так как в присутствии щелочных металлов растворимость гуминовых кислот возрастает, что хорошо видно и визуально. Исходя из ышесказанного, мы сочли целесообразным сорбцию тяжёлых металлов на гуминовых кислотах изучить в условиях $\mu = 0$.

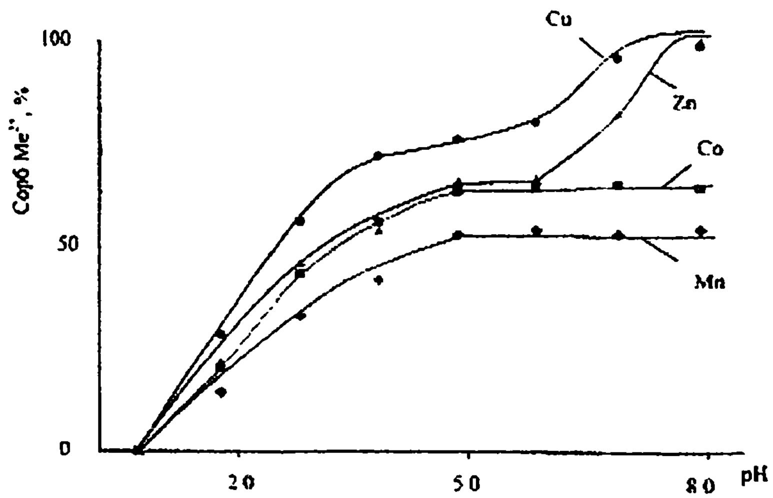


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию металлов гуминовыми кислотами. C_{Cu}^{2+}=23 мкг/мл; C_{Zn}^{2+}=27 мкг/мл; C_{Co}^{2+}=20 мкг/мл; C_{Mn}^{2+}=15 м мкг/мл; $V_{рас.}$=50 мл; m_{HA}=0.1 г.

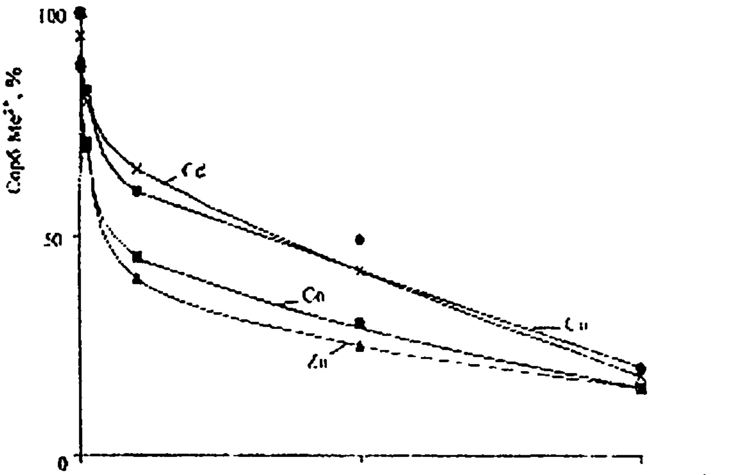


Рис. 2. Влияние ионов Ca^{2+} на сорбцию тяжелых металлов гуминовыми кислотами; m_{HA}=0.1 г; C_{Cu}^{2+}=21.4 мкг/мл; C_{Zn}^{2+}=9 мкг/мл; C_{Co}^{2+}=10.4 мкг/мл; C_{Cd}^{2+}=8 мкг/мл; $V_{раств.}$=50 мл; pH=5.5.

Сорбционная ёмкость гуминовых кислот по отношению к металлам различна и достаточно высока: Cu^{2+} - 36, Zn^{2+} - 16, Cd^{2+} -11, Co^{2+} - 10, Mn^{2+} - 6 мг/г (рис. 3, табл. 1). Как видно из этих данных, сорбционная ёмкость металлов у гуминовых кислот на 2-3 порядка выше, чем у глино - минералов и гидроксидов. Благодаря высокой сорбционной способности в слабокислой среде, гуминовые кислоты могут быть применены для очистки производственных сточных вод от тяжёлых металлов.

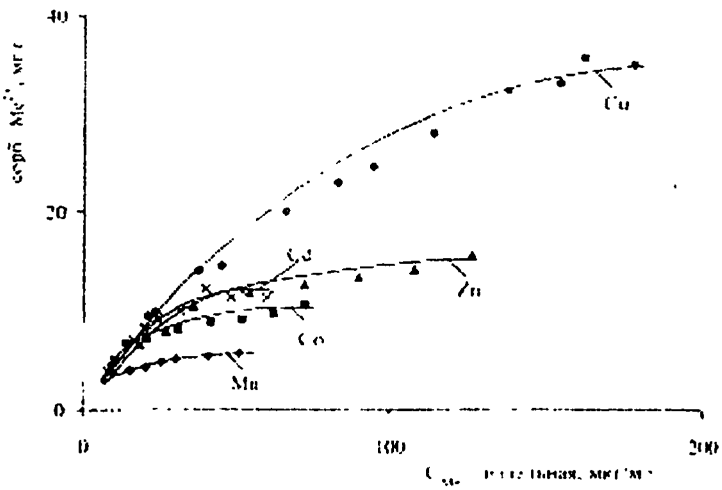


Рис. 3. Сорбция тяжелых металлов на гуминовых кислотах.

Данные эксперимента сорбции обработаны теоретическими уравнениями Фрейндлиха (1), Ленгмюра (2), Никольского (3) [5-9]:

$$q_e = K_F C_{Me}^{1/n} , \tag{1}$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{Me}}{1 + K_L C_{Me}} , \tag{2}$$

$$\frac{\bar{C}_1^{1/z_1}}{\bar{C}_2^{1/z_2}} = K_a \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} . \tag{3}$$

$C_{Me^{2+}}$ начальная, мкг/мл

Для расчёта параметров изотерм применены следующие уравнения:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_{Me} + \log K_f , \tag{4}$$

$$\frac{C_{Me}}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_{Me}}{q_m} , \tag{5}$$

$$\frac{z_{H^+}}{z^{*}_{Me}} \log \frac{\bar{x}}{x} = \log K_a + \log \frac{1-\bar{x}}{1-x} . \tag{6}$$

В отличие от распространенного в литературе мнения выяснилось, что модель Фрейндлиха не описывает полностью процесс сорбции на гуминовых кислотах. При использовании модели Ленгмюра получаются данные, близкие к экспериментальным. Параметры изотерм Никольского показывают, что сорбция металлов на гуминовых кислотах достаточно сложного характера. Из диаграмм состояния ионов ясно, что в данных условиях эта сложность вызывается не многообразием форм существования ионов сорбтива, а наличием разных сорбционных центров в составе гуминовых кислот, за счет которых, наряду с ионным обменом, будут также проходить процессы комплексообразования.

Сказанное выше подтверждается изучением зависимости сорбции от *pH* (рис.1). При *pH* 2, когда блокированы карбоксильные группы гуминовых кислот и сорбция носит, в основном, ионнообменный характер, четкого различия между количеством сорбированных металлов не наблюдается. При *pH* 5, когда почти закончена ионизация карбоксильных групп, и в процесс включается комплексообразование, указанное различие возрастает. В частности, металл с лучшим комплексообразующим свойством сорбируется в большем количестве.

Так, на основе экспериментальных данных установлены сорбционные ёмкости гуминовых кислот по отношению к металлам: Cu^{2+} *-36*, Zn^{2+} *-16*, Cd^{2+} *-11*, Co^{2+} *-10*, Mn^{2+} *-6 мг/г*. Выяснилось, что для создания ионной силы, нецелесообразно применять ионы Ca^{2+}, K^+ *и* Na^+. Рассчитаны параметры изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра, Никольского. Опыты показалы, что сорбция тяжёлых металлов на гуминовых кислотах носит сложный характер. В данных условиях эта сложность вызывается не многообразием форм существования ионов сорбтива, а наличием разных сорбционных центров в составе гуминовых кислот, за счет которых, кроме ионного обмена, будет происходить комплексообразование.

Таблица 1. Параметры изотерм

Элемент	Сорбционная ёмкость мг/г	Фройндлиха		Ленгмюра		Никольского				
		Сорбц. ёмкость K_F мг/г	1/n	Сорбц. ёмкость q_m мг/г	K_L	K_a моль X $X10^{-3}$/л	$Z^*_{ср.д.}$	z^*, % 0	1	2
Cu	36	6.03	0.41	11.80	0.56	2.91	0.05	95	5	–
				41.97	0.03	9.05	0.001	~100	–	–
						0.11	0.03	97	3	–
						1.10	0.005	~100	–	–
Zn	16	14.12	0.35	15.65	0.04	1.25	0.02	98	2	–
						0.57	0.002	~100	–	–
						0.32'	0.09	99	1	–
Cd	11	5.25	0.30	11.27	0.59	1778	0.75	25	75	–
						0.01	0.52	48	52	–
						1.21	0.05	95	5	–
Co	10	4.79	0.20	9.72	0.23	0.79	0.04	96	4	–
						0.56	0.008	~100	–	–
Mn	6	2.24	0.45	6.36	0.24	0.85	0.24	76	24	–
						1.01	0.05	95	5	–
						0.60	0.02	98	2	–

Литература:

1. Borovec Z., Tolar V. Adsorption of zinc on kaolinites. – 8th Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Teplice, 1979, p. 71-76.
2. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972, 37 с.

3. Cardiner J. The chemistry of cadmium in natural water – II. The adsorption of cadmium on river mud's and naturally occurring solids – Water Research, 1974, 8, p. 157-164.

4. Махарадзе Г. А. Исследование фульвокислот, выделенных из природных вод и их соединений с тяжёлыми металлами. Автореф. дис. докт. хим. наук. –Тбилиси, 2002, 74 с.

5. Вязова Н.Г., Крюкова В.Н., Латышев В.Н. Сорбционные свойства гуминовых кислот. – Химия твердого топлива, 1999, №6, с. 47-50.

6. Гамаюнов Н.И., Масленников Г.И., Шульман Ю.А. Сорбционные свойства гуминовых кослот. – Почвоведение, 1992, №1, с. 113-116.

7. Гамаюнов Н.И., Масленников Б.И., Шульман Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена на гуминовых кислотах. – Почвоведение, 1986, №11, с. 52-57.

8. Guy R.D., Chakrabati C.L., Schramm L.L. The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter. – Can. J. Chem. 1975, 53, p. 1103-1109.

9. Понизовский А.А., Студеникина Т.А., Мироненко Е.В. Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов. – Почвоведение, 1999, №7, с. 850-859.

მძიმე ლითონების სორბცია ჰუმინის მჟავებზე

ც. გოლიაძე, ა. ხაიაური, გ. მახარაძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}–ის სორბცია ჰუმინის მჟავებზე. ნაჩვენებია, რომ სორბციული პროცესების კვლევისას იონური ძალის შესაქმნელად მიზანშეწონილი არ არის არც K^+, Na^+ და არც Ca^{2+} იონების გამოყენება. გათვლილია ფროინდლიხის, ლენგმიურის და ნიკოლსკის იზოთერმათა პარამეტრები; დადგენილია ჰუმინის მჟავების სორბციული ტევადობა ლითონების მიმართ: Cu^{2+}–36, Zn^{2+}–16, Cd^{2+}–11, Co^{2+}–10, Mn^{2+}–6 მგ/გ; ჰუმინის მჟავების უნარი სუსტ მჟავა გარემოში ადსორბირონ მძიმე ლითონები, შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ჩამდინარე წყლების გასუფთავებისათვის.

Sorption of heavy metals on humin acids

Ts. Goliadze, A. Khaiauri, G. Makharadze

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Sorption of Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} on humic acids was investigated. It is shown that for investigation of sorption processes it is not correct to use K^+, Na^+, Ca^{2+} ions for forming ionic strength. It is calculated the parameters of isotherms of Freundlich, Lengmuir and Nicolsky. It is established the sorption ability of humic acids for each metal: Cu^{2+} -36, Zn^{2+}-16, Cd^{2+}-11, Co^{2+}-10, Mn^{2+}-*6 mg/g*. Because of high sorption ability in week acid area humic acids can be applied for clearing of wastewaters from heavy metals.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Гидролиз ионов цинка и его комплексообразование с фульвокислотами в разбавленных водных растворах

Н.Чхиквишвили
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Введение. Миграционные формы химических элементов в значительной степени обусловливают их распределение в гидросфере, подвижность, токсичность и степень участия в гео- и биохимических процессах. Поэтому определение миграционных форм элементов и установление закономерности их распределения в природных водах – актуальный вопрос аналитической, гидро- и экохимии.

Миграционные формы цинка в природных водах недостаточно изучены. Одной из причин этого являются ограниченные возможности экспериментальных методов определения этих форм. Кроме того, данные о константах устойчивости гидроксо- и фульватных комплексов цинка несопоставимы [1-6]. Целью работы являлось изучение гидролиза и комплексообразования ионов цинка с фульвокислотой в разбавленных растворах.

Гидролиз ионов цинка (II) изучен нами с использованием метода растворимости (pH=5 ÷ 11, μ=0,01, t =25^0 C), твердая фаза представлена оксидом цинка.

Методика эксперимента. В фторопластовые цилиндры емкостью 15 мл вводили 0,1 мл суспензии и добавляли 9,9 мл 0,01М раствор нитрата калия с различными значениями pH (pH =5÷11). Суспензию термостатировали при 25^{0}C, встряхивали в течение 60 часов и фильтровали через мембранный фильтр (Синпор № 6, диаметр пор 450 нм) В фильтрате определяли содержание цинка методом ААС с помощью спектрометра Перкин-Елмер 603.

Для изучения устойчивости комплексных соединений цинка с фульвокислотами 0,1 мл в свежеосажденную суспензию оксида цинка в возрастающих количествах вносили стандартный раствор фульвокислоты. В конечном объеме модельной системы (10 мл) концентрация фульвокислоты менялась от $1,30 \cdot 10^{-5}$ М до $4,88 \cdot 10^{-4}$ М в пересчете на ассоциат: $\bar{M}_{\omega}$ = 6300. Постоянную ионную силу создавали добавлением 1 мл 0,01М раствора нит-рата калия. Концентрацию водородных ионов в модельных растворах регулировали 0,01 М растворами калия и азотной кислоты (pH=8). Растворы термостатировали при 25^{0}C. Суспензию встряхивали на механической мешалке в течение 60 часов и фильтровали через мембранный фильтр (Синпор №6, диаметр пор 450 нм). Концентрацию цинка определяли методом ААС.

Результаты и обсуждение. Общую концентрацию цинка в растворе над осадком цинка можно выразить как сумму отдельных комплексных форм. Принимая во внимание только моноядерные гидроксокомплексы, общую концентрацию цинка в растворе можно выразить как:

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}](1+\beta_{1,1}[OH^-]+\beta_{1,2}[OH^-]^2) \qquad (1)$$

Равновесная концентрация ионов цинка рассчитывается из произведения растворимости. Литературные данные о произведении растворимости гидроксида цинка на несколько порядков отличаются друг от друга: ($1{,}78 \cdot 10^{-12}$-$7{,}1 \cdot 10^{-18}$), что значительно затрудняет обработку результатов эксперимента. Учитывая полученные зависимости растворимости гидроксида цинка от pH и тот факт, что при pH=9,5 доминированную форму представляет $Zn(OH)_2$, нетрудно доказать, что произведение растворимости должно быть равным $n \cdot 10^{-18}$. Исходя из этого, мы нашли целесообразным использование величины $Lp=7{,}1 \cdot 10^{18}$.

Константы устойчивости гидроксокомплексов цинка рассчитали по методу Ледена [7] с использованием функции φ_1 и φ_2:

$$\varphi_1 = \frac{\Phi - 1}{[OH^-]} = \beta_{11} + \beta_{12}[OH^-] \tag{2}$$

$$\varphi_2 = \frac{\Phi - 1 - \beta_{11}[OH^-]}{[OH^-]^2} \tag{3}$$

Результаты вычислений даны в таблице 1. Полученные константы устойчивости гидроксокомплексов цинка равны $\beta_1=4{,}69 \cdot 10^6$ и $\beta_2=4{,}52 \cdot 10^{11}$.

Константа устойчивости гидроксофульватного комплекса цинка может быть рассчитана по формуле:

$$\beta = \frac{C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исход}}}{[ZnOH^+][FA^{2-}]^m} \tag{4}$$

Отсюда $$\beta \cdot [ZnOH^+] = \frac{C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исход}}}{[FA^{2-}]^m} \tag{5}$$

При фиксированном значении pH левая часть уравнениия (5) – величина постоянная

$$K' = \frac{C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исходный}}}{[FA^{2-}]^m} \tag{6}$$

Прологарифмировав выражение, (19) получаем:

$$\lg K' = (C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исход}}) - m\lg[FA^{2-}]) \tag{7}$$

Число лигандов во внутренней координационной сфере (стехиометрический коэффициент m) равно тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах

$$\lg [(C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исход}}) - \lg[FA^{2-}].$$

Для определения состава и устойчивости фульватного комплекса цинка изучили растворимость гидроксида цинка в растворах фульвокислоты в интервале концентрации $1{,}30 \cdot 10^{-5}$ – $4{,}88 \cdot 10^{-4}$ M ($\bar{M}_{\omega}$ = 6300, pH=8) (табл.2). Результаты показали, что из-за комплексообразования в растворе с увеличением концентрации фульвокислоты растворимость оксида цинка возрастает на 1-2 порядка. На основе определения (метод наименьших квадратов) $tg\alpha$ (равно1,3) подтверждено, что в исследуемой системе образуется только один комплекс состава 1:1. Поэтому уравнение (6) принимает вид:

$$\beta = \frac{C_{Zn_{общий}} - C_{Zn_{исход}}}{[ZnOH^+][FA^{2-}]} \tag{8}$$

Выражая концентрацию дигидроксокомплекса цинка через концентрацию цинка в растворе и константы устойчивости гидроксокомплексов, получаем формулу для вычисления условной константы гидроксофульватного комплекса цинка:

$$\beta = \frac{C_{Zn общий} - C_{Zn исход}}{\frac{C_{Zn исход} \cdot \beta_{ZnOH^+} \cdot [OH^-]}{1 + \beta_{ZnOH^+} \cdot [OH^-] + \beta_{Zn(OH)_2^0} \cdot [OH^-]^2} \cdot [FA^{2-}]} = \frac{C_{Zn общий} - C_{Zn исход}}{3{,}16 \cdot 10^{-6} \cdot [FA^{2-}]} \quad (9)$$

По полученным данным (таблица 2) нами рассчитаны константы устойчивости гидроксофульватного комплекса по ассоциату: $\overline{\beta} = (1{,}21 \pm 0{,}14) \cdot 10^6$.

Таблица 1. Экспериментальные данные для расчета констант устойчивости гидроксокомплексов цинка (μ=0,01 (KNO_3). твердая фаза – суспензия оксида цинка).

pH	[OH]	Концентрация цинка		Ф	φ_1	$\beta_{1,1}$[OH]	φ_2
		мкг/мл	моль/л				
7,90	$7{,}94 \cdot 10^{-7}$	3,45	$5{,}31 \cdot 10^{-5}$	1,53	$7{,}00 \cdot 10^{5}$	3,72	$7{,}83 \cdot 10^{11}$
8,40	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$	2,22	$3{,}42 \cdot 10^{-5}$	9,86	$3{,}53 \cdot 10^{6}$	11,77	$6{,}30 \cdot 10^{11}$
8,90	$7{,}94 \cdot 10^{-6}$	1,70	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$	75,56	$9{,}39 \cdot 10^{6}$	37,24	$5{,}91 \cdot 10^{11}$
9,40	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	0,92	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$	409,53	$1{,}63 \cdot 10^{7}$	117,7	$4{,}61 \cdot 10^{11}$
9,90	$7{,}94 \cdot 10^{-5}$	0,42	$6{,}46 \cdot 10^{-6}$	1863,1	$2{,}34 \cdot 10^{7}$	372,4	$2{,}36 \cdot 10^{11}$

Таблица 2. Экспериментальные данные для расчета состава и констант устойчивости фульватных комплексов цинка методом растворимости (pH=8, $\overline{M}_\omega$=6300, μ=0,01 (KNO_3), t=25°C)

моль/л			Соотношение C_{Zn}:C_{FA}	lgC_{FA}	lgC_{ZnOHFA}	β
C_{FA}	C_{Zn}	$C_{Zn(OH)FA}$				
-	$-4{,}31 \cdot 10^{-5}$	--	-	-	-	-
$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	$8{,}11 \cdot 10^{-5}$	$3{,}80 \cdot 10^{-5}$	1: 0,18	- 4,886	- 4,420	$9{,}22 \cdot 10^{5}$
$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$9{,}03 \cdot 10^{-5}$	$4{,}72 \cdot 10^{-5}$	1: 0,18	- 4,788	- 4,326	$9{,}15 \cdot 10^{5}$
$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	$7{,}69 \cdot 10^{-5}$	1: 0,16	- 4,710	- 4,114	$1{,}24 \cdot 10^{6}$
$2{,}27 \cdot 10^{-5}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	$8{,}49 \cdot 10^{-5}$	1: 0,18	- 4,644	- 4,071	$1{,}18 \cdot 10^{6}$
$2{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	1: 0,18	- 4,585	- 3,982	$1{,}26 \cdot 10^{6}$
$3{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	1: 0,20	- 4,488	- 3,914	$1{,}18 \cdot 10^{6}$
$3{,}58 \cdot 10^{-5}$	$1{,}97 \cdot 10^{-4}$	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	1: 0,18	- 4,446	- 3,812	$1{,}36 \cdot 10^{6}$
$4{,}23 \cdot 10^{-5}$	$2{,}38 \cdot 10^{-4}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	1: 0,18	- 4,374	- 3,710	$1{,}45 \cdot 10^{6}$
$4{,}88 \cdot 10^{-5}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$	1: 0,17	- 4,312	- 3,680	$1{,}36 \cdot 10^{6}$

Выводы: 1. Изучен гидролиз ионов цинка (II) в разбавленных водных растворах. Рассчитаны константы устойчивости гидроксокомплексов цинка: $\overline{\beta}_1 = (4{,}69 \cdot 10^6$; $\overline{\beta}_2 = 4{,}52 \cdot 10^{11}$. 2. Методом растворимости установлена константа устойчивости комплекса цинка с фульвокислотой: $\bar{\beta} = (1{,}21 \pm 0{,}14) \cdot 10^6$.

Литература:

1. Schnitzer M., Hansen E. Organo-metallic interactions in soil. 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metalfulvic acid complexes. Soil Science, 1970, v.109, 333-340.
2. Schnitzer M., Skinner S.J.M. Organo-metallic interactions in soil. 5. Stability constants of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} fulvic acid complexes. Soil Science, 1966, v.102, N6, 361-365.
3. Prasad B., Dhakar G.D., Singh A.P. Co (III), Fe(III) and Zn(II) complexation by fulvic acids isolated from North-Eastern Humalayan Forest and cultivated soils. I. Indian Soc. Soil Sci., 1987, 35, 194-197.
4. Senesi N. Metalhumic substance complexes in the Environment. Biogeochemistry of trace metals. Edited by D.C. Adriano, 1996, 429-496.
5. Нифантьева Т.И., Федорова О.В., Шкинев В.М., Спиваков Б. Я. Определение констант устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации. ЖАХ, 1998, т.LII, №7, 734-747.
6. Яцимирский К.Б., Васильев В.П., Константы нестойкости комплексных соединений. М., Наука, 1959.
7. Бек М.М., Химия равновесий реакций комплексообразования. Мир, 1973.

თუთიის იონების ჰიდროლიზი და ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნა განზავებულ წყალხსნარებში

ნ. ჩხიკვიშვილი
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

განზავებულ წყალხსნარებში თუთიის (II) იონების ჰიდროლიზი და ფულვომჟავებთან კომპლექსწარმოქმნა შესწავლილია ხსნადობის მეთოდის გამოყენებით. მყარი ფაზას წარმოადგენდა თუთიის ოქსიდი. თუთიის ჰიდროქსოკომპლექსების [($ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$] მდგრადობის მუდმივებია: $\beta_1=4{,}69\cdot10^6$, $\beta_2=4{,}52\cdot10^{11}$ (pH=5÷11, $\mu=0{,}01$, $t=25^0C$). თუთიის ფულვატური კომპლექსის მდგრადობის მუდმივა $\beta=(1{,}21\pm0{,}14)\cdot10^6$ (M_w =6300, pH=8).

The hydrolysis and complexation of zinc(II)ions by fulvic acids in dilute solutions

N. Chkhikvishvili
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

By solubility method hydrolysis and complexation of zinc (II) ions by fulvic acids in dilute solutions was studied. The solid phase - zinc oxide. The stability constants of zinc hydrocomplexes [($ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$] equal to: $\beta_1=4{,}69\cdot10^6$, $\beta_2=4{,}52\cdot10^{11}$ (pH =5 ÷11, μ =0,01, $t=25^0C$). The stability constant of zinc fulvate complex is $\beta=(1{,}21\pm0{,}14)\cdot10^6$ (M_w =6300, pH=8).

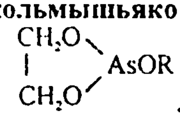
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Неорганическая химия и элементорганическая химия

ДЕЙСТВИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

Р. Гигаури, Н. М. Инджия, Дж. Метревели, Г. Митаишвили
Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили.

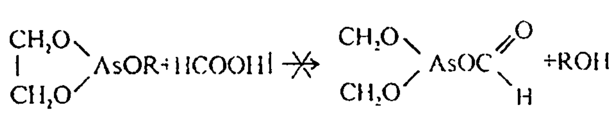
Алкиловые эфиры этиленгликольмышьяковистой кислоты общей формулы:



,

как все несимметричные триалкиларсенаты, содержат не менее двух реакционных центров: >As-OR связей и неподеленных пар электронов ($4s^2$) у атома мышьяка. Поэтому они вступают не только в кислотно-основные реакции, в результате чего степень окисления мышьяка не меняется, но и в окислительно-восстановительные, протекающие обычно разрывом связи >As-OR. Ход этих процессов, и следовательно, результаты реакции, кроме состава и строения исходных эфиров, зависит и от природы второго реагента. Более того, не так уж редко последний становится решающим [1].

В предыдущей работе [2] нами было показано, что продуктами гидролиза алкиловых эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты являются соответствующие спирты и, что самое главное, мышьяковистый ангидрид высокой чистоты, пригодный для фармакопии и волоконной оптики. В связи с этим, сочли целесообразным – исследовать взаимодействие алкиловых эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты с муравьиной кислотой. При равномольном соотношении реагирующих веществ, предполагалось образование однозамещенных формиатов, по схеме:

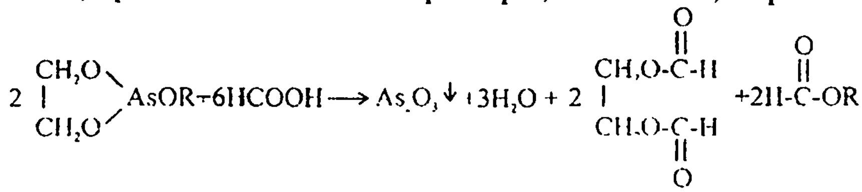


,

как это имеет место при обработке симметричных эфиров мышьяковистой кислоты ангидридом уксусной кислоты [3-6]. Однако оказалось, что продуктами реакции являются, вопреки нашим ожиданиям, соответствующие алкилформиаты, сложные эфиры гликоля с муравьиной кислотой и, самое главное – в виде твердой фазы осаждается мышьяковистый ангидрид. Этот факт указывает на то, что взаимодействие кислоты с упомянутыми циклическими эфирами имеет иной характер, диаметрально отличающий от их действия на ангидриды карбоновых кислот.

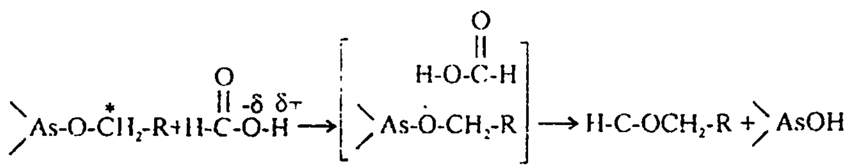
Для выяснения истинной картины, далее сходный эфир и муравьиную кислоту для реакции брали в молярном соотношении 1:3. Более того, для смещения равновесия вправо, и этим увеличить выход конечных продуктов, в действительности кислота бралась на 10-20% больше по сравнению с теоретической.

Как оказалось, процесс имеет общий характер и, в основном, выражается схемой:



Реакции проводились без растворителя, при комнатной температуре. По мере протекания реакции из содержимой колбы постепенно осаждался белый осадок, который, в целях увеличения выхода и завершения кристаллизационного процесса, оставляли в маточном растворе 3-5 дней. Опыты показали, что скорость выделения твердой фазы и, следовательно, выход конечного продукта, существенно зависят от состава исходного циклического эфира. Кроме того, было обнаружено, что белый мышьяк сравнительно трудно осаждается из высших алкиловых эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты, нежели из ее низших эфиров.

Как известно [1, 7, 8], сложные эфиры мышьяковистой кислоты вступают в реакцию нуклеофильного замещения, типичную для производных карбоновой кислоты. Поэтому реакцию муравьиной кислоты с алкиловыми эфирами этиленгликольмышьяковистой кислоты можно рассматривать (аналогично соответствующей реакции для сложных эфиров) [9], как бимолекулярную реакцию. Атака нуклеофила, по-видимому, протекает по углероду алкилового радикала >As-O-*CH_2-R, имеющего дефицит электронов и приводит к его замещению по схеме:



Этой реакции способствуют H^+-ионы. В таких кислотно-катализируемых реакциях H^+-присоединяется к кислороду с образованием мышьяковистой кислоты (подразумевается, что такому же взаимодействию подвергаются и остатки гликоля), которая далее подвергается дегидратации:

$$2H_3AsO_3 \rightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

Следовательно, конечными продуктами взаимодействия алкиловых эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты с безводной муравьиной кислотой является белый мышьяк, вода и сложные эфиры соответствующих спиртов и этиленгликоля. Оптимальные условия получения последних в химически чистом виде нами ближе не исследовались из-за трудности их разделения. Тем более, что своеобразное препятствие претерпевает и сама кислота, которая берется больше по сравнению с теоретическим. В результате регенерирования соответствующих спиртов получается не менее трехкомпонентная система в виде жидкой фазы, разделение которой обычной перегонкой связано со значительными экспериментальными трудностями.

На основе экспериментальных исследований показано, что выход As_2O_3 высокий и колеблется в пределах 81-92%, причем, выход повышается с уменьшением молекулярных масс исходных циклических эфиров. При этом чистота полученных веществ практически не зависит от состава и строения исследуемого эфира, - во всех случаях осаждаются продукты почти одинаковой кондиции. Кроме того, выяснилось и то, что полученный оксид мышьяка(III) представляет собой вещество высокой чистоты и этим параметром несколько раз превосходит исходный белый мышьяк. И это – отнюдь не случайно. Дело в том, что белый мышьяк, как рафинированный, так и технический, в качестве примесей содержит, в основном, металлы [8]. Ни одно соединение этих элементов не подвергается этерификации спиртами и поэтому остается в реакторе в виде ила. Появление некоторых элементов в триоксиде мышьяка после очистки, в частности, кремния, кальция, магния и натрия, по нашему мнению, объясняется выщелачиванием химической посуды при обработке исследуемых эфиров, или же содержанием их примесей (например, железо) в муравьиной кислоте. Подтверждением вышесказанного служит то, что рафинированный белый мышьяк, взятый для получения исходных триалкиларсенитов, практически не содержащих натрия, но эта примесь появляется в составе мышьяковистого ангидрида, полученного на базе триизоамиларсенита.

Литература:

1. Г. Камай, Б.Д. Чернокальский. Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка. В сб. Реакции и методы исследования органических соединений. М., Химия,1964, с.9-126.
2. Справочник химика Т.2, М.-Л.: Химия, 1965, с.132.
3. Камай Г., Чадаева Н.А. ЖОХ, 1956, т.26, вып.9, с.2468-2474.
4. Гигаури Р.Д., Камай Г., Угулава М.М. ЖОХ, 1971, т.41, вып.2, с.336-338.
5. Камай Г., Угулава М.М., Гигаури Р.Д., Инджия М.А., Чачава Г.Н.. Сообщ. АН ГССР, 1971, т.61, N I, с.61-64.
6. Камай Г., Гигаури Р.Д., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, 1971, т.41, вып.6, с.1286-1287.
7. Камай Г., Чадаева Н.А. ДАН СССР, 1952, т. 86, N1 с.71-72.
8. Гигаури Р.Д., Докт. дисс., Тбилиси, 1987, 525 с.
9. Моррисон Ф., Бойд Р. Органическая химия. Перевод с англ. М.: Мир, 1974, с. 640-641.
10. Камай Г., Чернокальский Б.Д.. Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М. Химия, 1964, с.3-126.
11. Фрейдлина Ф.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. Под ред. А.Н.Несмеянова. М.-Л.: АН СССР, 1945, с.164.

ეთილენგლიკოლდარიშხანოვანი მჟავას ალკილურ ეთერებზე ჭიანჭველმჟავას მოქმედება

რ. გიგაური, მ. ინჯია, ჯ. მეტრეველი, გ. მითაიშვილი
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია ჭიანჭველმჟავას მოქმედება ეთილენგლიკოლდარიშხანოვან მჟავას ალკილეთერებზე. ნაჩვენებია, რომ რეაქცია, სავარაუდო მიმარ თულებასთან შედარებით, ღრმად მიმდინარეობს და სრულდება მაღალ სისუფთავის თეთრი დარიშხანის წარმოქმნით. რეაქციის თანამდევი პროდუქტებ რადიკალის შესაბამისი სპირტებისა და ეთილენგლიკოლის რთული ეთერე ჭიანჭველმჟავასთან. მოწოდებულია რეაქციის მიმდინარეობის საალბათო სქემა.

Interaction of formic acid with alkylesters of ethyleneglycol arsenous acid

R. Gigauri, N. M. Injia, J. Metreveli, G. Mitaishvili

Summary

Interaction of formic acid with alkylesters of ethyleneglycolarsenous acid h: been studied. It was established, that reaction procceds profoundly and ends wit formation of white arsenic of high purity. The by-products are: correspondi spirits and glycol esters of formic acid. The probable scheme of this reaction has bee proposed.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

О продуктах взаимодействия метилфенилдихлор- и винилтрихлорсиланов с симметричными эфирами мышьяковистой кислоты

Р. Гигаури, М. Гургенидзе, Н. Гигаури, Н. Гургенидзе
Тбилисский государственный университет им. Ив Джавахишвили

Эфиры мышьяковистой кислоты типа $(RO)_3As$, впервые полученные ещё в прошлом веке Крафтом [1] и представляющие в начале только теоретический интерес, за последнее время приобретают всё большее практическое значение. Так, они оказались важнейшими исходными материалами для получения как органических [2-4], так и неорганических соединений мышьяка [5-7], в том числе – особо чистых [8,9]. Высокая реакционная способность и, вытекающее отсюда, разнообразие превращений эфиров мышьяковистой кислоты, как известно [10], обусловлены наличием в них двух реакционных центров: неподелённой $4S^2$ пары электронов у атома мышьяка и связи >As–OR. Энергия связи O–C (79 ккал/мол [11]) значительно превышает энергию связи >As–O (62,6-66,4 ккал/моль [12]). Кроме того, электро - отрицательность мышьяка меньше электроотрицательности тех элементов, которые наиболее часто встречающихся в построении органических соединений. Поэтому, при взаимодействии эфиров мышьяковистой кислоты с химическими реагентами, центральный атом, как правило, образует связь с более электроотрицательной частью (обозначенной в данном случае через X) реагента ZX [10]:

$$> AsOR + ZX \rightarrow > AsX + ZOR$$

Взаимодействие четырёххлористого кремния с мышьяковистым ангидридом с целью разработки нового, эффективного способа получения трёххлористого мышьяка – исходного материала для получения металлического мышьяка полупроводниковой чистоты-исследовано достаточно подробно [13]. Однако сведения о взаимодействии галогенпроизводных алкенил- и смешанных алкиларилсиланов с симметричными триалкиларсенитами до настоящего времени в литературе отсутствуют. Последние легко получаются непосредственным взаимодействием высших спиртов (R $\geq$ Bu) с мышьяковистым ангидридом [14], или же обработкой теми же спиртами пирометаллургических отходов производства цветных и благородных металлов [15], что создает большие перспективы их практического применения.

Целью данной работы является расширение возможности использования эфиров мышьяковистой кислоты, как исходных материалов для одновременного получения мышьяк- и кремнийсодержащих соединений.

Оказалось, что изменением связи > As-OR, но сохранением валентности центрального атома, протекает реакция при взаимодействии симметричных эфиров мышьяковистой кислоты с метилфенилдихлорсиланом: в результате получаются трёххлористый мышьяк и метилфенилдиалкоксисиланы. Образование конечных продуктов объясняется протеканием реакции:

$$2(RO)_3As + 3CH_3(C_6H_5)SiCl_2 \rightarrow 2AsCl_3 + 3CH_3(C_6H_5)Si(OR)_2,$$

где R-алкил и меняется в широких пределах.

Для расматриваемой реакции исходные триалкиларсениты и метилфенилдихлорсилан брались молярным соотношением 2:3, а процесс проводился при комнатной температуре без применения растворителя. Реакция сама заметно экзотермическая.

Выход и некоторые константы основных продуктов реакции приведены в табл. 1 и 2 (примеры1-4). Из этих таблиц следует, что выход трёххлористого мышьяка меняется в пределах 32-37%, а метилфенилтриалкоксисиланов – в интервале 53-58%. Такая разница в выходах конечных продуктов одной и той же реакции объясняется неполной отгонкой трёххлористого мышьяка из реакционной смеси при атмосферном давлении, тогда как второй продукт реакции выделялся фракционированием под вакуумом. В последнем случае в первую очередь отгоняется оставшийся трёххлористый мышьяк, довольно загрязнённый легкокипящими кремнийсодержащими соединениями, разделение которых связано со многими техническими трудностями. Здесь же следует отметить, что результат реакции не меняется изменением порядка сливания взаимодействующих соединений друг с другом, однако отчётливо зависит от молярного соотношения последних: при увеличении доли исходного дихлорсилана, например, в 2 раза по сравнению со стехиометрией, выход трёххлористого мышьяка увеличивается примерно на 30%. При увеличении доли триалкиларсенита в реакционной смеси также заметно увеличивается выход и метилфенилдиалкоксисиланов, достигая 80%. Этот факт указывает на то, что реакция метилфенилдихлорсилана с эфирами мышьяковистой кислоты обратима.

Трёххлористый мышьяк, как известно [16], способен присоединяться к олефинам. Так, с этиленом он даёт β-хлорэтилдихлорарсин по уравнению [17]:

$$CH_2{=}CH_2 + AsCl_3 \rightarrow ClCH_2 - CH_2AsCl_2$$

Учитывая этот факт, сочли целесообразным исследовать взаимо-действие винилтрихлорсилана $CH_2{=}CHSiCl_3$ с эфирами мышьяковистой кислоты. В отличие от взаимодействия последних с метилфенилдихлорсиланом, в этом случае не было исключено получение продуктов присоединения $Cl_2As\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}SiCl_3$ или $Cl_2As\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}Si(OR)_3$, которые содержат несколько функциональных групп, и могли бы использоваться для разнообразных превращений. Однако выяснилось, что и при этом, вопреки нашим предположениям, протекает реакция обмена с образованием трёххлористого мышьяка и винилтриалкоксисиланов:

$$(RO)_3As + CH_2 = CHSiCl_3 \rightarrow AsCl_3 + CH_2 = CHSi(OR)_3$$

Выход и некоторые физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2 (примеры 5-9), из которых явствует, что значения d_4^{20}, и n_D^{20} (полученных соединений) хорошо согласуются с литературными данными [18].

Что касается амиловых производных метилфенилсилана (соед. № 3, 4, табл. 2), найти литературные сведения о синтезе диамилокси – и диизоамилоксиметилфенилсиланов нам не удалось. Тщательный физико-химический анализ продуктов реакции показывает, что и они представляют собой диалкоксисиланы, не содержащие мышьяк даже в качестве примеси.

Состав и строение синтезированных соединений установлены по данным элементного анализа и ИК-спектров, а также определением их молекулярной массы.

Экспериментальная часть: взаимодействие метилфенилдихлорсилана с триэтиларсенитом. **В колбу Арбузова, тщательно высушенную и заранее пополненную сухим углекислым газом, к 84,0 г (0,40 моль) этилового эфира мышьяковистой кислоты при встряхивании осторожно добавляют 114,6 г (0,60 моль) метилфенилдихлорсилана. Содержимое колбы постепенно греется до температуры 40-45° С. Для доведения реакции до конца, реакционную массу нагревают до 100° С в течение 1 часа и фракционируют. Собирают фракцию с температурой кипения 126-133°С . При вторичной разгонке получают 26,9г (37,0%) трёххлористого мышьяка с т. кип. 129,5-131,0°С в виде бесцветной жидкости. Найдено, %: As 41,08. $AsCl_3$. Вычислено, %: As 41,37. По литературным данным [19]: Т. кип. 130-131,3° С. После отгонки трёххлористого мышьяка, содержимое колбы перегоняют под вакуумом в токе сухого аргона. Получают второй продукт реакции, который оказался метилфенилдиэтилоксисиланом с выходом 53,2% от теоретитческого. Таким же путём синтезированы и другие кремнийорганические соединения. Загрузки исходных соединений и выход трёххлористого мышьяка приведены в таблице 1, а некоторые физико–химические характеристики полученных диалкоксисиланов – в таблице 2.**

Таблица 1. Загрузка исходных соединений и выход трёххлористого мышьяка

Количество исходных веществ							Выход $AsCl_3$		
(RO) 3As			R'(R'')$SiCl_2$						
R	Г	Моль	R'	R''	Г	Моль	Г	Моль	%
C_2H_5	84,0	0,40	CH_3	C_6H_5	114,6	0,60	26,9	0,148	37,0
изо-C_4H_9	88,2	0,30	CH_3	C_6H_5	85,9	0,45	18,0	0,099	36,8
C_5H_{11}	100,8	0,30	CH_3	C_6H_5	85,9	0,45	18,9	0,103	34,6
изо-C_5H_{11}	100,8	0,30	CH_3	C_6H_5	85,9	0,45	15,7	0,086	32,0
C_2H_5	84,0	0,40	CH_2=CH-	Cl	64,6	0,40	17,3	0,095	23,9
C_3H_7	100,8	0,40	CH_2=CH-	Cl	64,6	0,40	189	0,104	26,1
C_4H_9	88,2	0,30	CH_2=CH-	Cl	48,4	0,30	133	0,073	24,5
изо-C_4H_9	88,2	0,30	CH_2=CH-	Cl	48,5	0,30	12.1	0,067	22,2
изо-C_5H_{11}	100,8	0,30	CH_2=CH-	Cl	48,5	0,30	152	0,084	27,9

Таблица 2. Некоторые физико–химические характеристики полученных алкоксисиланов

Соединение	Экспериментальные данные				Литературные данные [18]		
	Вых. %	t кип., ^0C (рмм)	d_4^{20}	n_D^{20}	t кип., ^0C (рмм)	d_4^{25}	n_D^{25}
$CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$	53.2	95 - 97(10)	0,9610	1,4686	75-78 (4)	0,9627[1]	1,4690[1]
$CH_3(C_6H_5)Si(OC_4H_9$ – изо$)_2$	58,0	114-115 (7-8)	0,9255	1,4652	150 (0,5)	---	1,4640
$CH_3(C_6H_5)Si(OC_5H_{11})_2$ [2]	52,7	150153(4-5	0,9215	1,4679	---	---	---
$CH_3(C_6H_5)Si(OC_5H_{11}$- изо$)_2$ [3]	55,9	150-151(6)	0,9341	1,4698	---	----	---
CH_2=CH $Si(OC_2H_5)_3$	41,1	65 – 66(28)	0,9013	1,3958	62,5-63 (20)	0,9027[1]	1,3960
CH_2=CH $Si(OC_3 H_7)_3$	44,8	119-120(25	0,8897	1,4088	103- -103,5 (20)	0,8903[1]	1,4088[1]
CH_2=CH $Si(OC_4H_9)_3$	40,5	110,5 (5)	0,8809	1,4080	120,5 (8)	0,8820	1,4181
CH_2=CH $Si(OC_4H_9$ – изо$)_3$	46,6	116-118(8)	0,8716	1,4128	111 (6,5)	0,8718	1,4130[1]
CH_2=CH $Si(OC_5H_{11}$ – изо$)_3$	39,3	118-119 (2)	0,8732	1,4230	136-13 (6)	0,8738	1,4232[1]

Примечание: [1]) - найдены при 20°С; [2]) - Найдено, %: С - 69,03, Н-10,0 9, Si -9,47. $C_{17}H_{30}O_2Si$. Вычислено, %: С - 69,39. Н-10,20.Si-9,52; [3]) -Найдено, %: С- 69,18; Н10,11, Si-9,39. $C_{17}H_{30}O_2Si$. Вычислено, %: С - 69,39; Н-10,20, Si-9,52.

Литература:

1. Crafts M. J. // Compt. rend. 1867. V. 64. P. 700-708.
2. Камай Г. , Хисамова З. Л. // ЖОХ. 1956. Т. 26. Вып. 1, с. 126-129.
3. Камай Г. Х. , Гигаури Р. Д., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М. // ЖОХ. 1971. Т. 41. Вып. 7, с. 1506-1508.
4. Камай Г., Хисамова З. Л. // ЖОХ. 1971. Т. 41. Вып. 7, с. 3611-3614.
5. Кузьмин К. И. // ЖОХ. 1954. Т. 24. Вып. 7, с. 1203-1205.
6. Гигаури Р. И. , Гвахария В. Г., Долидзе Л. Д., Гургенидзе Н. И., Гигаури Р. Д. // Сообщ. АН ГССР. Сер. Хим. 1991. Т. 143. №3, с. 265-272.
7. Гигаури Р.Д., Гиуашвили И.И., Сагарадзе Н.Ш. // Высокочистые вещества. 1989. №6. с. 81-83.
8. Чавчанидзе Н.Г. Новые возможности очистки и превращений белого мышьяка.

Дис. . . .канд.хим.наук. Тбилиси,1990. 174с.
9. Гигаури Р.Д., Сагарадзе Н.Ш., Хавтаси Д.К., Матиашвили М.Г. // Высокочистые вещества. 1988, №3, с. 86-88.
10. Камай Г., Чернокальский Б.Д. Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия. 1964, с. 7 - 126.
11. Pitzer K. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. №5. P. 2140 - 2145.
12. Charnley T., Mortimez C.T., Skirner N. A. // J.Chem. Soc. 1953. P. 1181.
13. Ярошевский А.Б. Арсенирование дифенила и дифенилоксида. Дисс... канд. тех. наук. Казань – 1979. 144С.
14. Гигаури Р.Д., Камай Г.Х., Угулава М.М. // ЖОХ. 1971. Т.41. Вып. 2, с. 336 -338.
15. Гигаури Р.Д. Синтез и превращения органических соединений мышьяка на базе As_4O_6. Дисс... докт. тех. наук. Тбилиси - 1987, 525с.
16. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР. 1945, с. 39.
17. Gough G.A.C., King N.//J.Chem. Soc. 1928. P. 2432 - 2437.
18. Bazant V., Rathousky V. Organosilicon Compounds. Publ. House of the Czecoslov. Academy of Sci. 1965. V. 2(1). P. 294-659.
19. Справочник химика. Т.II. М.-Л.: Химия. 1965, с. 132-133.

მეთილფენილდიქლორ- და ვინილტრიქლორსილანების დარიშხანოვანი მჟავას სიმეტრიულ ეთერებთან ურთიერთქმედების პროდუქტების შესახებ

რ. გიგაური, მ. გურგენიძე, ნ. გიგაური, ნ. გურგენიძე
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილფენილდიქლორ- და ვინილტრიქლორსილანების ურთიერთქმედება დარიშხანოვანი მჟავას სიმეტრიულ ეთერებთან. ნაჩვენებია, რომ ამ დროს მიმდინარეობს მიმოცვლის რეაქცია $AsCl_3$-ის და შესაბამისი ალკოქსისილანების წარმოქმნით.

About the products of interaction of methylpenyildichlor- and vynyetrichlorsilanes with symmetric esters of arsenous acid

R. Gigauri, M. Gurgenidze, N. Gigauri, N. Gurgenidze

Summary

The interaction of $(RO_3)As$ with $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$ and $CH_2{=}CHSiCl_3$ was studied. It was shown, that the reaction of exchange tares place, with formation of $AsCl_3$, $CH_3(C_6H_5)Si(OR)_2$ and $CH_2{=}CHSi(OR)_3$, where: $R{=}C_2H_5$; C_4H_9; iso-C_4H_9, C_5H_{11}, iso-C_5H_{11}. The yield of $AsCl_3$ was in the range 22~37%, $CH_3(C_6H_5)Si(OR)_2$ – 52~56%, $CH_2{=}CHSi(OR)_3$ – 39~47%. Other phisical-chemical characteristics of obtained compound are in good agreement with literature data.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Ферроценсодержащие моно- и бис-винилацетиленовые спирты – новые эффективные катализаторы горения и пластификаторы специального назначения. Сообщение I.

Э. Гигинеишвили, Л. Асатиани, А. Панджикидзе
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

В качестве катализаторов горения специального назначения, в частности, смесевых твердых ракетных топлив – СТРТ, наряду с другими производными ферроцена широкое применение находят и ферроцинилкарбинолы. Они, обладая такими свойствами, как термическая стабильность, низкая токсичность, хорошая растворимость в органических растворителях, промотирование почти бездымного горения органических соединений, являются ценными добавками почти ко всем видам топлива (газовых, жидких, твердых).

С другой стороны, бурное развитие современной ракетной техники поставило требования к ракетным топливам.

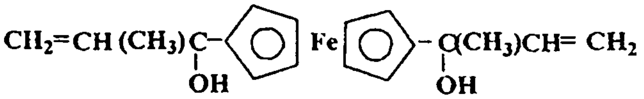
Как известно, энергетические характеристики твердого топлива (ТРТ) определяются термодинамическими свойствами компонентов и продуктов горения. Они могут быть улучшены, с одной стороны, применением новых высокоактивных основных компонентов-окислителей и связующих, и с другой стороны, введением в ТРТ относительно малых количеств добавок (катализаторов, отвердителей и т.д.), существенно изменяющих характеристики многокомпонентных систем [1].

При рассмотрении литературных данных намечаются два направления для усовершенствования металлорганических добавок, как катализаторов горения СТРТ – понижение склонности добавок к миграции и сублимации из заряда и стремление получить добавки многофункционального действия, которые не только будут повышать скорость горения, но и улучшать другие свойства СТРТ.

Одним из широко применяемых металлорганических катализаторов горения ТРТ, как известно, является н-бутилферроцен. Многочисленные исследования, проводимые в этом направлении, выявили множество других производных ферроцена, которые превосходят своей каталитической эффективностью н-бутилферроцен. Среди них отличаются предельные и непредельные карбинолы ферроценового ряда [2-7]. Например, циклопентадиенил [2-(1-оксиэтил)циклопентадиенил] проявляет не только каталитические свойства наравне н-бутилферроценом, но и прочно удерживается в составе заряда [4].

В работе [3] рассматривается целый ряд производных ферроцена, в том числе содержащие группировку CH(OH)R, которые рекомендуются в качестве пластификаторов и горючесвязующих компонентов топлива. Они обеспечивают совместимость ферроценого катализатора (н-бутилферроцена) с компонентами ТРТ, увеличивая скорость горения на 42-119% по сравнению с топливами без Кт. Вместе с тем значительно улучшаются балистические свойства и стабильность зарядов ТРТ.

В работе [5] в качестве катализатора ТРТ предложено жидкое бифункциональное производное ферроцена:



Заряды СТРТ, содержащие 8% этого вещества, отличались от ТРТ, содержающих 5% н-бутилферроцена, отсутствием миграции катализатора и меньшей летучестью.
Из вышеизложенного очевидно, что для применения в качестве катализатора СТРТ желательно синтезировать такие производные ферроцена, которые будут содержать в молекуле несколько типов активных групп одновременно.

Таким образом, синтез аналогичных систем является самым эффективным способом регулирования характеристик СТРТ.

В лаборатории кафедры химии элементорганических соединений Тбилисского государственного университета созданы новые эфективные катализаторы горения и пластификаторы СТРТ-ферроценсодержащие моно- и бисвинилацетиленовые спирты – ФК-1Г и ФК-2Г, которые по своей каталитической эффективности значительно превосходят общеизвестный катализатор-пластификатор-диэтилферроцен (ДЭФ) [8-9].

Для осуществления синтеза этих катализаторов нами было изучено взаимодействие моно- и дибензоилферроцена с металлпроизводными винилацетилена.

Как известно [10-16], самым удобным методом для получения третичных винилацетиленовых спиртов алифатического и ароматического рядов является взаимодействие магнийбромвинилацетилена на соответствующие кетоны, однако, применяя этот метод, нам не удалось получить соответствующие спирты, т.к. магнийбромвинилацетилен не взаимодействует с бензоилферроценом. Обнаружено влияние изменения природы растворителя, температуры и соотношения реагентов. Для предотвращения стерических препятствий у основного реакционного центра, винилацетиленил.-магнийбромид заменили винилацетиленидом лития, который, как известно, более активен в реакциях с пространственно затруденными карбонильными соединиями. Винилацетиленид лития, как и следовало ожидать, хорошо вступил в реакцию с бензоилферроценом, и соответствующий винилацетиленовый спирт-1-фероценил-1-фенил-1-окси-2-пентин-4-ен (ФК-1Г) – получили практически с количественным выходом (95%).

Следует отметить, что винилацетиленид лития приготавливали упрощенным методом – исключили из процесса первую стадию – получение бутиллития, и таким образом двухстадийный процесс получения винилацетиленида лития довели до одностадийного. В частности винилацетиленид лития получали прямым взаимодействием винилацетилена на мелконарезанный литий в среде сухого тетрагидрофурана:

$$Li + HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{ТГФ} LiC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \qquad (1)$$

$$Fc{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}O + LiC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow Fc{-}\overset{\displaystyle OLi}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow Fc{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \qquad (2)$$

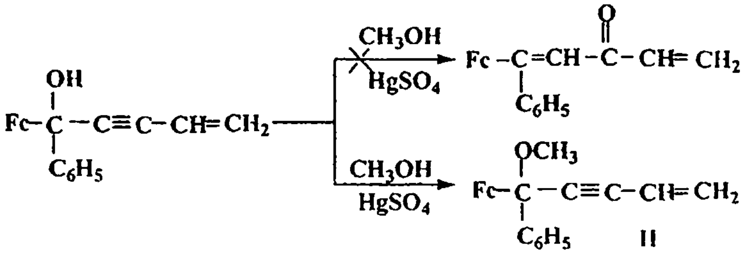
I

Разработанный нами метод является удобным не только с препаративной, но и технологической точки зрения, т.к. установка для получения ферроценсодержащего винилацетиленового спирта является простым, а сам процесс, как уже отмечалось, двухстадийным, непрерывным, безотходным и экологически чистым, не требующим дефицитных, дорогих исходных веществ.

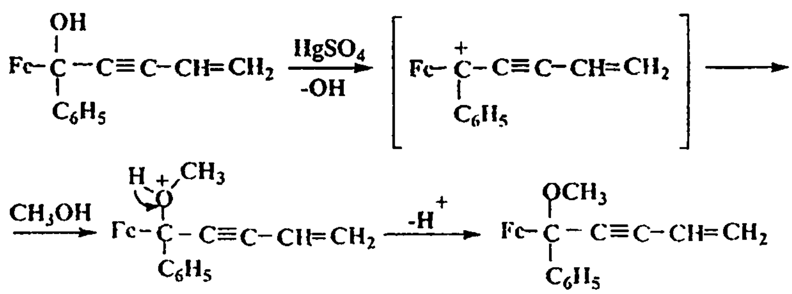
Следует отметить, что указанная реакция была проведена и с винилацетиленидом натрия, однако, в этом случае выход целевого продукта уменьшается, т.к. в этих условиях происходит частичная полимеризация винилацетилена.

Нами была также изучена реакционная способность полученного винилацетиленового спирта – (ФК-1Г). Исследовалась его анионотропная перегруппировка в различных условиях.

Было установлено, что в случае спирта I (а также в в случае других спиртов), в отличие от легкой изомеризации третичных винилацетиленилкарбинолов в дивинилкетоны (под влиянием солей ртути в растворе метанола) [10-16], реакция идет аномально; в частности, имеет место не процесс анионотропной перегруппировки, а метилирование гидроксильной группы. В результате, количественным выходом образуется соответствующий простой эфир:



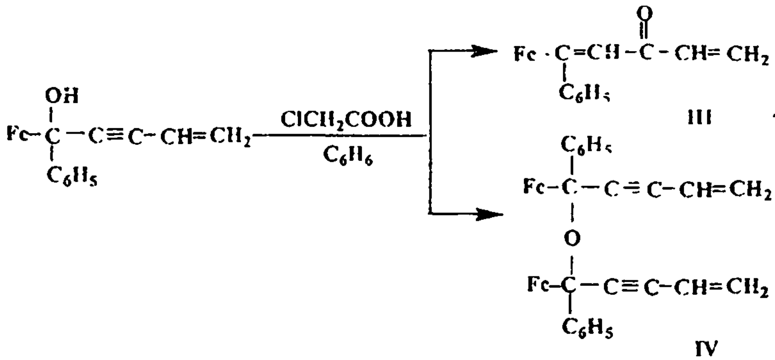
(3)



(4)

Такое аномальное направление реакции нами объясняется следующим образом: на первой стадии реакции происходит отщепление гидроксильной группы и у соседнего углеродного атома ферроценового ядра образуется карбкатион. Ферроценовое ядро, которое является сильным электронодонором [17-20], хорошо стабилизирует [21-32] указанный карбкатион и поэтому не происходит его изомеризация в карбкатион алленового типа (как в случае соседних алифатических и ароматических заместителей); он стабилизируется атакой с нуклеофильным центром растворителя, что приводит к образованию оксониевого иона; депротонированием последнего получается простой эфир.

Для изменения направления процесса перегруппировки были опробованы растворители другого типа, в частности, не содержащие нуклеофильные центры (напр. бензол). Однако в этом случае катализатор $HgSO_4$ оказался непригодным. В качестве катализаторов мы опробовали ряд соединений: 10% H_2SO_4. Ледяную уксусную к-ту. $ClCH_2COOH$ и Cl_3CCOOH. Из них наиболее оптимальной оказалась монохлоруксная к-та. В этих условиях из продуктов реакции выделили два вещества – из них основным является непредельный кетон-III (выход 60%) и с незначительным количеством продукт межмолекулярной дегидратации-IV. Часть реакционной массы осмоляется:



(5)

Состав и строение полученных продуктов было доказано данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. В ИК – спектре I-го (ФК-1Г) (Рис. 1) имеются характерние полосы поглощения в областях 1610 см$^{-1}$ (υC=C); 2225 см$^{-1}$ (υC≡C), 3110 см$^{-1}$ (υC-C ферроцена) и 3200-3100 см$^{-1}$ (υ O-H). В ИК спектре II исчезает полоса поглощения при 3600-3900 см$^{-1}$ OH группы и появляется характерная полоса поглощения простой эфирной группы C-O-C в области 1080 см$^{-1}$. В ИК-спектре соед. III по сравнению с исходным спиртом I, исчезают полосы поглощения в областях 3600-3900 см$^{-1}$ (υ O-H) и 2225 см$^{-1}$ (υC≡C) и возникают интенсивные полосы поглощеня в областях 1650,1750 см$^{-1}$, характерные для сопряженной группировки C=CH-C=O (рис. 2), тогда как в ИК-спектре продукта IV по сравнению со спиртом I исчезают только полосы поглощения в области 3650-3900 см$^{-1}$, характерная для группы O-H и возникает новая полоса при 1970 см$^{-1}$ (υ_{as}).

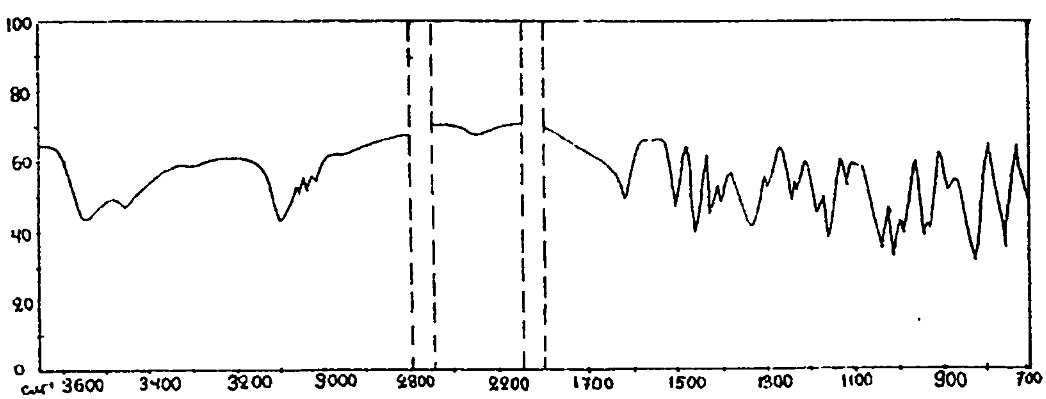


Рис. 1.

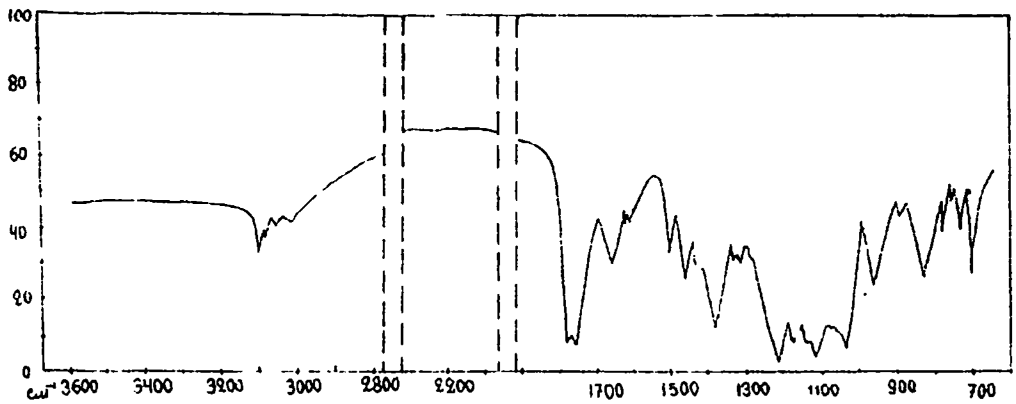


Рис. 2.

Литература:

1. Асин М.В. – В кн.: Ракетные топлива. М., Мир, 1975.
2. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. Изд. «Наука», М., 1983, с. 544.
3. Пат. США 4023994. Твердое ракетное топливо с ферроценсодержащим пластификатором. Аренделл В.Ф. Заявл. 9.09.63, опубл. 17.05.77. РЖХим., 1978, 2П216П.
4. Пат. США 3447981. Твердое ракетное топливо и метод регулирования скорости его горения с использованием производных ферроцена. Сеилс Д.С. Заявл. 1.11.62, опубл. 3.06.69. РЖХим., 1970, 12П370П.
5. Пат. США 3781179. Смесовые твердые ракетные топлива с бифункциональной добавкой – отвердителем и модификатором баллистических свойств. Гаскина С.В., Томас А.Д. Заявл. 4.08.72, опубл. 25.12.73. РЖХим., 1974, 23П338П.
6. Пат. США 3770786. Ферроценилоксибутены. Гаскинс С.В., Томас А.Д. Заявл. 29.03.71, опубл. 6.11.73. ОЖХим., 1974, 21П277П.
7. Пат. США 3968127. Приготовление производных ферроцена. Морис В.П. Заявл. 22.03.74, опубл. 6.07.76. РЖХим., 1977, 2П216П.
8. А.С.(СССР), С, 198554, 1984 г. Асатиани Л.П., Гигинейшвили Э.Е., Егоров Н.К., Мазалов Ю.А.
9. А.С.(СССР), С; 214674, 1985 г. Асатиани Л.П., Гигинейшвили Э.Е., Егоров Н.К., Мазалов Ю.А.
10. Назаров И.Н. Избранные труды. Изд. АН СССР. Москва, 1961, с. 690.
11. Назаров И.Н. Конденсация винил- и изопропенилацетилена с кетонами в винилэтинилкарбинолы – Изв. АН СССР, ОМЕН, Сер. хим., 1938, с. 683-694.
12. Назаров И.Н. Химия винилэтинилкарбинолов – Усп. химии, 1945, т. 14, с. 3-41.
13. Назаров И.Н. Успехи органического синтеза на основе ацетилена – Усп. химии, т. 20, с. 309-335.
14. Назаров И.Н., Котляровский И.Л. Производные ацетилена. 69. Превращения метилфенилвинилэтинилкарбинола – ЖОХ, 1948, т. 18, с. 903-910.
15. Назаров И.Н., Котляровский И.Л. Производные ацетилена. 70. Механизм гидратации и циклизации диенинов. XIV. Гидратация и циклизация 5-фенил-1,5-гептадиен-3-ина. – ЖОХ, 1948, т. 18, с. 911-916.
16. Richards S.H., Hill E.A. α-metallocenyl Carbonium Jons. – J. Amer. Chem. Soc., 81, 1959, 3484-3485.
17. (93.228) – Чистоклетов В.Н., Трощенко А.Т., Петрова А.А. Присоединение оксибензонитрила к ненасыщенным соединениям. IV. Конденсация окси-

бензонитрила с веществами, содержающими винилацетиленовую группировку. – ЖОХ, 1963, т. 33, с. 2555-2559.
18. А.С.(СССР), 224808. 1985 г. Асатиани Л.П., Гигинейшвили Э.Е., Егоров Н.К., Мазалов Ю.А.
19. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. Derivations of Ferrocene. II. Some reduction products of benzoyl – ferrocene and 1,1'- dibenzoylferrocene - J. Org. Chem., 1975, V. 22, p. 903-906.
20. Curprey T.G., Santer G.O., Rosenblum M., Rinechand J.H. Protonation of metallceones by strong acids. Structure of the cation – J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5249-5250.
21. Nesmeyanov A.N. Substitutions in the ferrocene nucleus. – Proc. Roy. Soc., 1958, v. 246A, p. 495-503.
22. Nesmeyanov A.N., Perevalova E.G., Gubin S.P., Grandberg K.I., Koslovski A.C. Electronic properties of the Ferrocenil As a Substituent. – Tetrahedron Lett., 1966, p. 2381-2387.
23. Paursson P.L., Morrison I.G. Displacement of Ferrocene Substituents by Protone. – Proc. Chem. Soc., 1962, p. 177.
24. Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е., Магомедов Г.К. Анионотропная перегруппировка третичных α-ацетиленовых спиртов циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. – ЖОрХ, 1967. с. 1149-1153.
25. Miller S.A., Tebboth I.A., Tremain J.F., Dicyclopentadienyliron. – J.Chem. Soc., 1952, p. 632-635.
26. Hill E.A., Richards T.H. Carbonium-ion stabilization by metallocene nuclei II. α-Metallocenylcarbonium ions. – J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3840-3846.
27. Cais M.E., Eisenstandt A. Organometallic studies. X. Reductive dimerisation of α-Metallocenylcarbonium ions. – J. Org. Chom., 1965, v. 30, p. 1148-1154.
28. Cais M.E., Dannerberg T.T., Eisenstandt A., Levenberg M.I., Richards T.H. Nuclear magnetic Resonance Spectra of Ferrocenil Carbonium ions. – Tetrahedron Lett., 1966, p. 1695-1701.

ფეროცენის რიგის მონო- და ბისვინილაცეტილენური კარბინოლები – სპეციალური დანიშნულების ახალი ეფექტური კატალიზატორები. შეტყობინება I

ე. გიგინეიშვილი, ლ. ასათიანი, ა. ფანჯიკიძე
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შესწავლილია ბენზოილფეროცენის ურთიერთქმედება ლითიუმის ვინილაცეტილენიდთან. გამოყოფილია ფეროცენის რიგის მონოვინილაცეტილენური სპირტი FK-1G. შემუშავებულია აღნიშნული ტიპის სპირტების სინთეზის მოხერხებული, პრეპარატული და ტექნოლოგიური მეთოდი; შესწავლილია სინთეზირებული სპირტის ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქცია სხვადასხვა პირობებში; დადგენილია, რომ მეთანოლის არეში კატალიზატორის ($HgSO_4$) თანდასწრებით რეაქცია მიდის ანომალური მიმართულებით და გადაჯგუფების პროდუქტის ნაცვლად მიიღება აღებული სპირტის მეთილის ეთერი. არაპოლარულ გამხსნელებში (ბენზოლი) იმავე კატალიზატორის თანდასწრებით რეაქცია საერთოდ არ მიდის, ხოლო მონოქლორძმარმჟავას თანაობისას რეაქცია წარიმართება ორი მიმართულებით – ხდება როგორც შიდამოლეკულური გადაჯგუფება, ისე აღებული სპირტის მოლეკულათაშორისი გადაჯგუფება. მიღებულ ნივთიერებათა აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.

Mono- and bisvinylacetylenic Carbinols of Ferrocene Series- new affective Catalysts of Special Appointment, study I

E. Gigineishvili, L. Asatiani, A. Panjikidze
I. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

The interaction of benzylferrocene with lithium vinilacetylene was investigated. Monovinylacetylenic carbinol FK-1G of ferricene series was isolated. Technologic and preparative method of sythesis of these carbinols was alaborated. Anionotropic rearroengment of synthesized, carbinols was studied under different conditions; It has been established that in the presence of $HgSO_4$ in methanol solution the reaction proceeds anomalously and results in formation of methyl ether; it turned out, that in a nonpolar solvent (benzene) in the presence of HgSO4 the reaction does not take place, while in the case of ClCH2COOH take place two proseces – an anionotropic rearrangement and inter-molecular dehydration. The structures of obtained compounds were established by physical and chemical methods of investigatic.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государстенного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Ферроценсодержащие моно- и бисвинилацетиленовые спирты – новые эффективные катализаторы горения и пластификаторы специального назначения. Сообщение 2.

Э. Гигинеишвили, Л. Асатиани, А. Панджикидзе
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

В сообщении 1 нами рассмотрен синтез ферроценсодержащего моновинилацетиленового спирта FK-1Г и изучена реакция аннионотропной перегруппировки с его участием. В настящей работе приведены результаты исследования некоторых других химических превращений спирта FK-1Г, в частности, его восстановление комплексом $LiAlH_4/AlCl_3$ [1]. Реакция протекает быстро, заканчивается сразу же после добавления спирта I, и соответствующий этому соединению – форроценсодержащий винилацетиленовый углеводород – V, получается с количественным выходом:

$$Fc-\underset{C_6H_5}{\overset{OH}{C}}-C\equiv C-CH{=}CH_2 \xrightarrow{LiAlH_4\,/\,AlCl_3} \underset{\mathrm{I}}{Fc-\underset{C_6H_5}{CH}-C\equiv C-CH{=}CH_2} \qquad (1)$$

Такой быстрый ход реакции нами объясняется сильным электронодонорным свойством ферроценого ядра [2], и хорошей стабилизацией им сосед него катионного центра, вследствие чего гидроксильная группа у соседнего углеродного атома ферроценового ядра проявляет достаточно высокую подвижисть.

Были также изучены реакции каталитического гидрирования спирта -I в этаноле в присутствии катализатора $Pd/CaCO_3$ (схема 2) и катализатора Линдлара (схема 3):

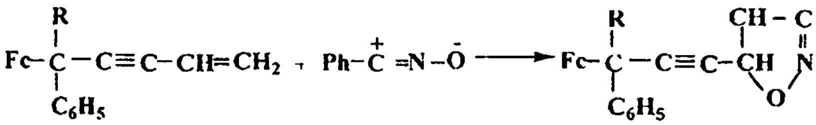
$$Fc-\underset{C_6H_5}{\overset{OH}{C}}-C\equiv C-CH{=}CH_2 \xrightarrow{Pd\,/\,CaCO_3} \underset{\mathrm{II}}{Fc-\underset{C_6H_5}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \qquad (2)$$

Было установлено, что в присутствии $Pd/CaCO_3$ гидрирование протекает селективно – присоединение одного моля водорода происходит довольно быстро, а затем реакция резко замедляется, образуется соответствующий этому соединению ферроценсодержащий предельный спирт-II, а в присутствии катализатора Линдлара происходит присоединение только одного моля водорода по тройной связи и получается соответствующий ферроценсодержащий диеновый спиртIII:

(3)

III

Проведены также исследования реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ферроценсодержащего винилацетиленового спирта FK-1 Г и его простого эфира (в качестве диполярофилов) с 1,3 диполярным агентом – N-окисью бензонитрила. Оказалось, что циклоприсоединение происходит исключительно по этиленовой связи, что соответствует результатам, полученным ранее другими авторами. Соответствующие ферроцен-содержащие изоксазолины были получены с хорошими выходами (70-80%):



(IV)

IV-V

R= OH (IV); OCH_3 (V)

Следует отметить, что с другими диполярными агентами фенилазидом и диазометаном удалось добиться положительных результатов.

Состав и строение полученных продуктов было доказано данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. В ИК спектре I по сравнению со спектром FK-1Г (рис. 1.) не наблюдается характерная полоса поглощения гидроксильной группы при 3600-3900 см$^{-1}$ и появляется полоса при 2920 см$^{-1}$, что указывает на присутствие в молекуле алифатических (CH_3) групп.

Данные ИК спектра продукта II подтверждают (рис. 1.), что в молекуле имеется только одна гидроксильная группа и отсутствуют кратные связи, а в спектре соединения III, по сравнению с ИК спектром спирта FK-1 Г, появляется полоса поглощения при 1650 см$^{-1}$, что наряду с полосой поглощения при 1610 см$^{-1}$, указывает на присутствие в молекуле сопряженной связи C=C–C=C.

В ИК спектрах изоксазолинов IV (рис. 2) и V (рис. 3) отсутствует характерная полоса поглощения концевой винильной группы в области 1610 см$^{-1}$.

При этом наблюдаются характерные полосы валентных колебаний C=N связи изоксазолинового кольца в области 1670 см$^{-1}$. Также сохраняется полоса поглощения связи C≡C в области 2260 см$^{-1}$.

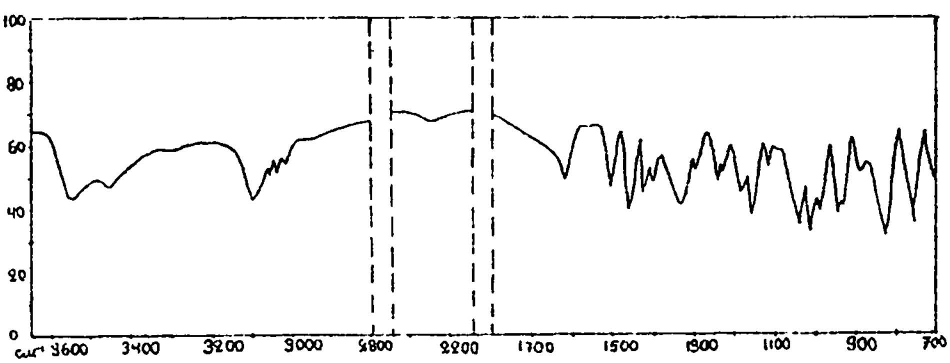


Рис. 1.

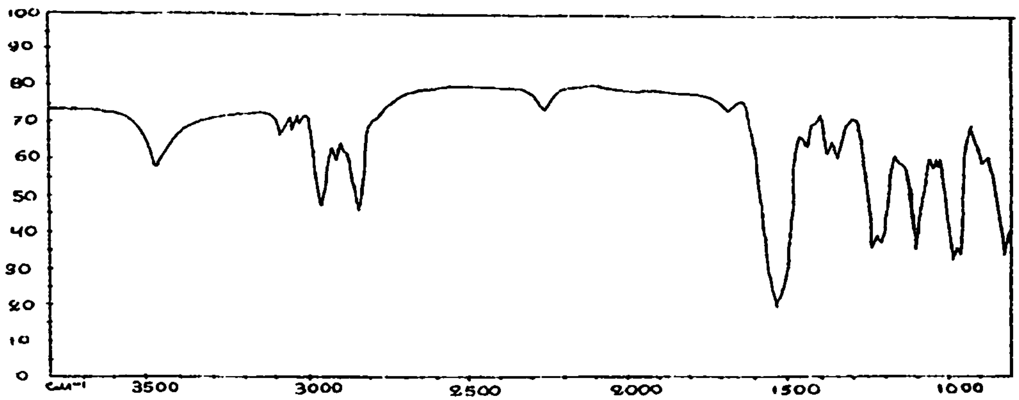


Рис. 2.

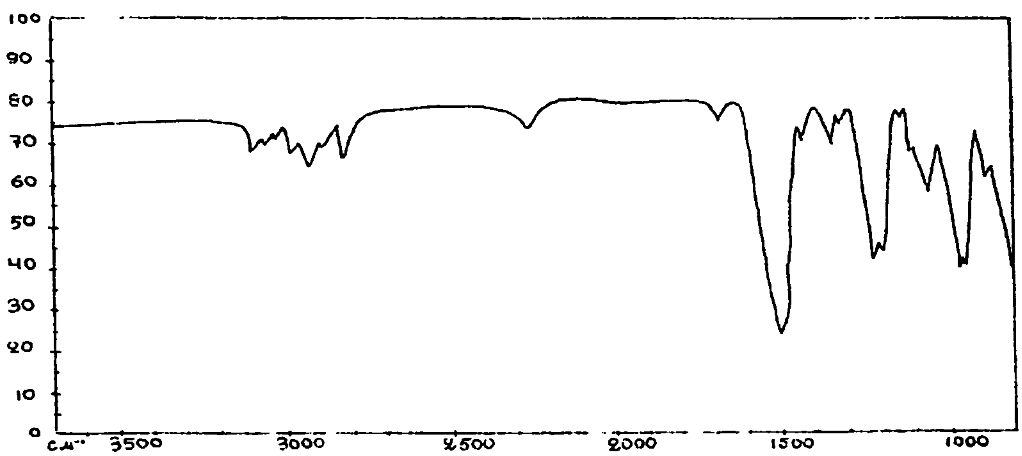


Рис. 3.

Литература:

1. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. Изд. «Наука», М., 1983, с. 544.
2. Nesmeyanov A.N. Substitutions into the ferrocene nucleus. – Proc. Roy. Soc., 1958, v. 246A, p. 495-503.

ფეროცენის რიგის მონო- და ბისვინილაცეტილენური სპირტები – სპეციალური დანიშნულების ახალი ეფექტური კატალიზატორები. შეტყობინება 2

ე. გიგინეიშვილი, ლ. ასათიანი, ა. ფანჯიკიძე
ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შესწავლილია ფეროცენშემცველი ვინილაცეტილენური სპირტის FK-1G აღდგენის რეაქცია კომპლექსით $LiAlH_4/AlCl_3$ აგრეთვე კატალიზური ჰიდრირების რეაქციები $Pd/CaCO_3$ და ლინდლარის კატალიზატორების გამოყენებით. მიღებულია შესაბამისი პროდუქტები.

ახალი ფეროცენშემცველი ჰეტეროციკლური ნაერთების მისაღებად, გამოკვლეულია სინთეზირებული სპირტისა-FK-1G და მისი მარტივი ეთერის 1,3-დიპოლარული ციკლომიერთების რეაქციები დიპოლარული აგენტებით – ბენზონიტრილის N-ოქსიდით, ფენილაზიდით და დიაზომეთანით. დადებითი შედეგი მიღებულია მხოლოდ ბენზონიტრილის N-ოქსიდის შემთხვევაში და გამოყოფილია შესაბამისი იზოქსაზოლინები. მიღებულ ნივთიერებათა აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.

Mono- and bisvinylacetylenic Carbinols of Ferricene Series- new affective Catalysts of Special Appointment, study II

E. Gigineishvili, L. Asatiani, A. Panjikidze
I. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Some transformations were study of ferroceneconteining monovinilacetilene carbinol-FK-ГG - the reduction reaction with the complex $LiAlH_4/AlCl_3$; the reactions of catalytic hydrogenation on $Pd/CaCO_3$ and on Lidllar's catalyst. Corresponding products were obtained.

For the preparation of new ferrocene-containing heterocyclic compounds the reactions of 1,3-dipolar cycloaditions of synthesized carbinol-FK-1G and its ethers with dipolar agent – N-oxide of benzqnitrile, penylazine and diazomethane were investigated. The positive result was received only in a case of N-oxside of benzonitrile and corresponding products were isolated. The structures of obtained compounds were established by physical and chemical methods of analysis.

ივ ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

ოთხჩანაცვლებული არსონიუმის შემცველი კადმიუმის შერეულლიგანდიანი აციდოკომპლექსები

თ. ლობჟანიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ელემენტორგანულ ლიგანდებიანი კოორდინაციული ნაერთების ინტენსიური კვლევა გასული საუკუნის 70-იანი წლებიდან იწყება [1]. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ბიოაქტიურ ნაერთებს შორის, პრაქტიკული თვალსაზრისით, განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებენ დარიშხან-ორგანული პოლიფუნქციური ნაერთები [2]. ამ ტიპის ნაერთებს შორის უდავოდ გამორჩეულია დარიშხანშემცველი კოორდინაციული ნაერთები [2].

ჩვენს მიზანს შეადგენდა მიგვეღო და შეგვესწავლა ქიმიურად სუფთა კადმიუმის ციანიდური კომპლექსები დარიშხანშემცველი კატიონებით. საწყის ნივთიერებებად ავიღეთ ტუტე მეტალების, კერძოდ, კალიუმის კადმიუმ-იოდატ-ციანიდური კომპლექსნაერთი – $K_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2]$ და $[R_2As(R`)CH_2I]NO_3$, რომლებიც მიღებულ იქნა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდით [3]. რეაქციას ვატარებდით სპირტწყალხსნარში, KCN-ის სიჭარბისას (იხ. ექსპერიმენტული ნაწილი). რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერებები, რომლებიც არ იხსნებიან წყალში, სპირტსა და ბენზოლში, მაგრამ შედარებით უკეთ იხსნებიან დიმეთილფორმამიდსა და აცეტონში.

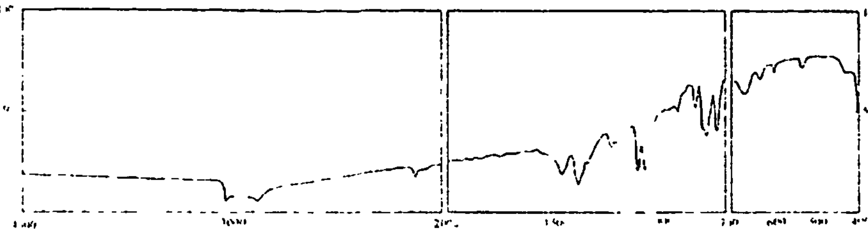
დასინთეზებული ნაერთების ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ერთდროულად იოდატ- და ფსევდოჰალოგენიდური ჯგუფების შემცველი აციდოკომპლექსების სინთეზი შესაძლებელია განხორციელდეს შემდეგი თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლივი ჩატარებით [3]:

a. $2KCN + Cd(IO_3)_2 \rightarrow K_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2]$

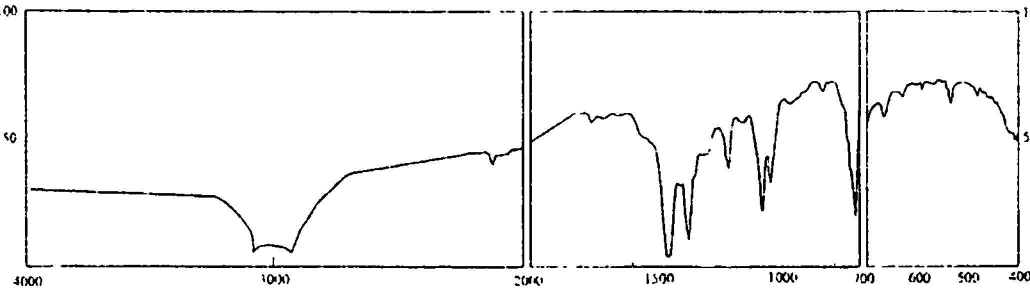
b. $K_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2] + 2[R_2As(R`)CH_2I]NO_3 \rightarrow [R_2As(R`)CH_2I]_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2] + 2KNO_3$,

სადაც R და R` სხვადასხვა ორგანული რადიკალებია; ამასთან, R=R` ან R≠R` (ცხრ. 1).

მიღებული ნაერთების იწ სპექტრების მონაცემების საფუძველზე დადგენილ იქნა დასინთეზებული კომპლექსების ქიმიური აღნაგობა (ნახ. 1). იწ სპექტრებში შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 430სმ$^{-1}$, 520სმ$^{-1}$ უბნებში, რომლებიც, შესაბამისად, $\nu(MC)$ და $\delta(MCN)$ ბმებისთვის არის დამახასიათებელი. ბმებს – $\text{As-C}_{\text{არომ.}}$ და $\text{As-C}_{\text{ალიფ.}}$ – შეესაბამება შთანთქმის ზოლები 470 და 640 სმ$^{-1}$ უბნები. კოორდინირებული CN ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი [$\nu(CN)$] შეინიშნება სპექტრის 2170სმ$^{-1}$ უბანში, ხოლო იოდატიონების შთანთქმის ზოლი – 730-740სმ$^{-1}$ უბანში.



ა



ბ

ნახ. 1. შთანთქმის იწ სპექტრები (ვაზელინის ზეთში):

a) $[(იზო\text{-}C_4H_9)_3AsCH_2I]_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2]$; b) $[(C_3H_7)_3AsCH_2I]_2[Cd(IO_3)_2{\cdot}(CN)_2]$.

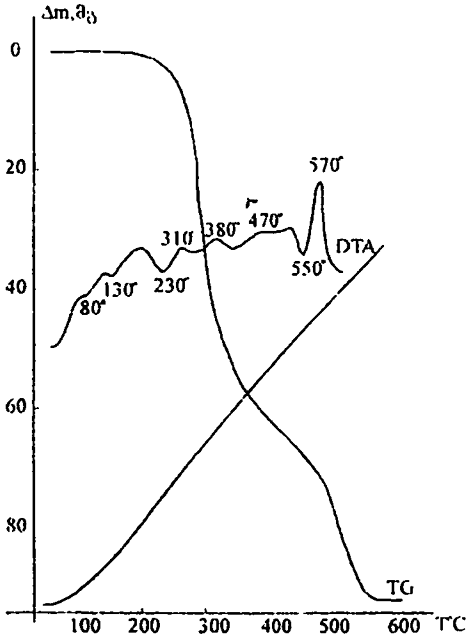
მიღებული პროდუქტების შედგენილობა-აღნაგობა, გარდა სპექტრული და ელემენტური ანალიზისა [4-6], დადასტურდა აგრეთვე კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებითაც. კერძოდ, საკვლევი ნიმუშების იონური ბუნება დადგენილ იქნა მათი ხსნარების (დიმეთილფორმადში) მოლური ელექტროგამტარობის (μ) გაზომვით, რომლის შედეგები მოცემულია ცხრილში 2. როგორც ამ ცხრილიდან ჩანს, იოდმეთილენტრიალკილ-(არილ)არსონიუმის დიიოდატოდიციანოკადმიატების(II) μ მერყეობს 91-104 ომი$^{-1}$·სმ^2·მოლი$^{-1}$-ის ფარგლებში [7]. ეს მონაცემები შესაძლებლობას იძლევა დავასკვნათ, რომ დასინთეზებული ნივთიერებები წარმოადგენენ სამიონიან ელექტროლიტებს, რომლებიც დიმეთილფორმამიდში გახსნისას დისოცირდებიან შემდეგი სქემის შესაბამისად:

$$[R_3AsCH_2I]_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2] \rightleftarrows 2[R_3AsCH_2I]^+ + [Cd(IO_3)_2(CN)_2]^{2-}$$

ჩატარებულ იქნა დასინთეზებულ ნივთიერებათა დერივატოგრაფიული გამოკვლევა. როგორც დერივატოგრამიდან (ნახ. 2.) ჩანს, იოდმეთილენტრიფენილარსონიუმის დიიოდატოდიციანოკადმიატის მასის კლება 180-240°C-ის ინტერვალში შეადგენს 23,62%-ს. როგორც ჩანს, ამ ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება ორი მოლი $CH_2I(CN)$-ის მოცილება (თეორიული–23,71%). 240-550°C – ინტერვალში კი მასის კლება შეადგენს 67,34%, რაც საშუალებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ ადგილი აქვს $C_6H_5)_3As$ და I_2O_5-ის მოცილებას (თეორიული – 67,16%). მიღებული კოორდინაციული ნაერთის თერმული დაშლა შემდეგი სავარაუდო სქემით შეიძლება წარმოვადგინოთ [3]:

$$[(C_6H_5)_3AsCH_2I]_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2] \xrightarrow[-2CH_2I\cdot CN]{180-240^\circ C} 2(C_6H_5)_3As\cdot Cd(IO_3)_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-2(C_6H_5)_3As;\,I_2O_5]{240-550^\circ C} CdO \xrightarrow{t^\circ} \ldots$$



ნახ. 2. $[(C_6H_5)_3AsCH_2I]_2[Cd(IO_3)_2(CN)_2]$-ის თერმოგრამა.

ცხრილი 1. ოთხჩანაცვლებული არსონიუმის დიციანოდიიოდატოკადმიატების(II) მისაღებად გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა

№	სარეაქციოდ აღებულია						მიღებულია	
	$[R_2As(R')CH_2I]I$			$AgNO_3$	$Cd(IO_3)_2$	KCN	$[R_2As(R')CH_2I]_2[Cd(IO_3)_2\cdot(CN)_2]$	
	R	R'	მოლი	მოლი	მოლი	მოლი	მოლი	%
1	C_3H_7	C_3H_7	0,0031	0,0031	0,00155	0,0031	0,0014	90,1
2	იზო-C_3H_7	იზო-C_3H_7	0,0031	0,0031	0,00155	0,0031	0,0013	86,3
3	C_4H_9	C_6H_5	0,0037	0,0037	0,00185	0,0037	0,0016	87,5
4	იზო-C_4H_9	იზო-C_4H_9	0,0038	0,0038	0,0019	0,0038	0,00164	84,3
5	C_6H_5	C_6H_5	0,0043	0,0043	0,00215	0,0043	0,0017	82,1

ცხრილი 2. ოთხჩანაცვლებული არსონიუმის დიიოდატოდიციანოკადმიატების(II) ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა

№	$[R_2As(R')CH_2I]_2[Cd(IO_3)_2\cdot(CN)_2]$		$T_{დნ}$, ^0C	μ, მოლური ელგამტარობა, $ომ^{-1}სმ^2მოლი^{-1}$	ნაპოვნია, %			ბრუტო – ფორმულა
					გამოთვლ.%			
	R	R′			As	Cd	I	
1	C_3H_7	C_3H_7	187-188	103,5	12,13	9,12	41,86	$C_{22}H_{46}As_2CdI_4O_6N_2$
					12,45	9,33	42,17	
2	იზო-C_3H_7	იზო-C_3H_7	181-182	95,7	12,34	9,08	42,01	$C_{22}H_{46}As_2CdI_4O_6N_2$
					12,45	9,33	42,17	
3	C_4H_9	C_6H_5	4546	96,2	11,42	8,59	37,94	$C_{32}H_{50}As_2CdI_4O_6N_2$
					11,29	8,46	38,24	
4	იზო-C_4H_9	იზო-C_4H_9	113-114	92,5	11,76	9,01	39,35	$C_{28}H_{58}As_2CdI_4O_6N_2$
					11,64	8,72	39,42	
5	C_6H_5	C_6H_5	95-96	91,1	10,39	7,68	36,22	$C_{40}H_{34}As_2CdI_4O_6N_2$
					10,65	7,98	36,06	

ექსპერიმენტული ნაწილი:

იოდმეთილენტრიბუთილარსონიუმის დიციანოდიიოდატოკადმიატი(II).-ის სინთეზი: 0,66გ (0,0038 მოლი) ვერცხლის(II) ნიტრატის წყალხსნარს ამატებენ მუდმივი მორევის პირობებში 50 მლ ეთილის სპირტში გახსნილ იოდმეთილენტრიბუტილარსონიუმის იოდიდს, მყისვე წარმოიქმნება ყვითელი ფერის ნალექი, რომელსაც ფილტრავენ. პარალელურად ამზადებენ 0,89გ (0,0019 მოლი) კადმიუმის იოდატისა(V) და 0,25გ (0.0038) კალიუმის ციანიდის წყალხსნარს, რომელსაც ემატება იოდმეთილენტრიბუთილარსონიუმის ნიტრატის სპირტხსნარი, შერევისთანავე წარმოიქმნება თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერება. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ გამოხდილი წყლით, სპირტით და აშრობენ ფოსფორის პენტაოქსიდიან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე. მიიღება 2,11გ (84,3%) იოდმეთილენტრიბუთილარსონიუმის დიციანოდიიოდატოკადმიატი(II), რომლის $T_{დნ}$ =113-114°C. ანალიზის შედეგად ნაპოვნია, %: As 11,76; Hlg 39,35; Cd 9,01; $C_{28}H_{58}As_2CdI_4O_6N_2$. გამოთვლილია, %: As 11,64; Hlg 39,42; Cd 8,72.

ასეთივე ხერხით არის მიღებული დანარჩენი ოთხჩანაცვლებული არსონიუმის დიციანოდიიოდატოკადმიატები(II). გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა მოცემულია ცხრილში 1, ხოლო დასინთეზებულ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები–ცხრილში 2.

ავტორი მადლობას უხდის პროფესორ რ. გიგაურს სამუშაოს ხელმძღვანელობისათვის.

ლიტერატურა:

1. Химия псевдогалогенидов. Под редакцией Голуба А.М , Келлера Х.А., Скопенко В.В. Перевод с немецкого, Киев, “Выша школа”, 1981.

2. Лобжанидзе Т. Э., Гигаури Р. Д., Русия М. Ш. Синтез и исследование тетра-

иодкадмнатов иодметилентриалкил(арил)арсониев. GEN, 2002, №3, с. 116-120.
3. ლობჟანიძე თ.ე. იოდმეთილენტრიალკილ(არილ)არსონიუმის იოდიდებში ანიონის მიმოცვლა არაორგანული ფრაგმენტებით. დის... ქიმ. მეცნ. კანდ. 2004, 159 გვ.
4. Синтетические методы в области метталоорганических соединений мышьяка. Френдлина Р. Х. Под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова., 1945, вып. 7. МЛ. АН СССР.
5. Хинтибидзе Л.С., Гигаури Г.Д., Гвахария В.Г. и др. Количественное определение галогенов в органических соединениях мышьяка (III,V). Сообщ. АН ГССР, 1989, т. 134, №3, с. 117-120.
6. Лобжанидзе Т. Э., Гургенишвили Л.В. и др. Количественный анализ мышьяка и цинка, а также мышьяка и кадмия при их совместном присутствии. GEN, 2003, №2, р. 114-118.
7. Peyronel G, Malavasi W; Pignedoli A. Copper (I) silver (I) and mercury (II) halide complexes of the 3.5 diamino-1,2,4-ditharolium halides. "Spectrochim Acta"- 1982 V-38, No10 pp. 1069-1072.

Tetrasubstituted arsonium-contained cadmium combined-ligand complexes

T. Lobzhanidze
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Tetrasubstituted arsonium nitrate's interaction with cadmium iodate in water-alcohol solution in presence of KCN was studied. By using of the methods of element analysis and IR spectroscopy the composition and structure of the obtained combined dicianodiiodatocadmiat(II) have been established.

Ацидокомплекс кадмия со смешенными лигандами, содержащий четырехзамещенный арсоний.

Т. Лобжанидзе
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Резюме

Изучено взаимодействие нитрата четырехзамещенного арсония с иодатом кадмия в водоспиртовом растворе в присутствии избытка KCN. Состав и строение полученных смешенных дицианодииодатокадмиатов(II) установлены по данным элементного анализа и физических методов исследования.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Физическая химия

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕЗВЕРАТРОЛА В ВИНЕ

Н. Шакулашвили*, Л. Квиникадзе*, Н. Гогишвили*, М. Мартин**

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили
**Инструментальный анализ и биоаналитика, Саарландский университет (Германия)

Введение

Соединение резвератрол (3,5,4-N-тригидроксистилбен) существует в форме обоих изомеров – транс и цис. Резвератрол был обнаружен в ряде растений, в том числе в виноградных ягодах, где был идентифицирован только в форме транс. Следует отметить, что в вине присутствуют оба изомера. Большой интерес к этому соединению был вызван как к важному фактору, снижающему риск сердечно-сосудистых заболеваний [1-3], что связано с потреблением большого количества жирной пищи, хотя исключение из данного правила наблюдалось на юге Франции [4]. Было сделано заключение, что потребление красного вина снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний в исследуемой популяции. Эффект позитивного свойства резвератрола объясняется его антиоксидантным действием препятствовать окислению липопротеинов низкой плотности [5] и ингибировать процесс формирования атеросклеротических бляшек [6,7]. Существуют также данные о проявлении резвератролом антиопухолевого эффекта [8].

С целью изучения и определения резвератрола в природных матрицах было разработано и апробировано множество хроматографических методов; в том числе – методы газовой хроматографии [9,10], методы высокоэффективной жидкостной хроматографии [11-16], методы капиллярного электрофореза [17-20], которые изучены и применяются в меньшей степени.

За последние годы было изучено множество вин (практически со всего мира) на предмет содержания в них резвератрола, тем самым оценивая их целебный потенциал. Следует отметить, что грузинские вина не являлись объектом исследований в данном направлении до начала наших работ.

В настоящей работе мы задались целью апробировать и валидировать разработанную нами методику, позволяющую методом мицеллярной капиллярной электрохроматографии проводить качественный и количественный анализ одновременно обоих геометрических изомеров резвератрола в такой сложной и насыщенной матрице, как вино. Для анализа были отобраны некоторые красные и белые вина как заводского, так и домашнего разлива из разных регионов Грузии, а также два французских вина.

Материалы и методы

Химические реактивы

Использовались следующие химические соединения: транс-резвератрол (Sigma Chemical Co), натрия тетраборат декагидрат (Fluka), натрия додецилсульфат (Fluka), ацетонитрил (Merck), метанол (Merck), диэтилэфир (медицинский).

Аппаратура

Для экспериментальной работы использовались приборы капиллярного электрофореза Waters CIA Quanta 4000 с программным обеспечением Millenium V.2.10 и Beckman P/ACE 5510 с диодной матрицей и программным обеспечением P/ACE System Gold, а также спектрометр Perkin-Elmer Lambda 25 UV/Vis.

Жидкостно-жидкостная экстракция

Экстракция изомеров резвератрола из вина осуществлялась усовершенствованным нами методом жидкостно-жидкостной экстракции. К 15 мл вина добавлялось 10 мл диэтилэфира. После активной 10-минутной встряски проба центрифугировалась. Органическая фаза (9 мл) переносилась в пробирку и полностью выпаривалась в слабом потоке азота. Осадок растворялся в 1 мл ацетонитрила. Ацетонитрил также выпаривался в потоке азота до остатка в 50 мкл. Во избежание потерь в виде осадка на стенках пробирки ее методично слабо встряхивали. Остаток дополняли бидистиллятом до 500 мкл, переносили в эппендорфовскую пробирку и вводили в разделительную систему. Данный метод экстракции обеспечивает 30-кратное концентрирование анализируемого вещества, а также позволяет упростить сложный состав винной пробы. Используемый нами метод экстракции дает 80-83 %-ный выход резвератрола.

Капиллярный электрофорез

Разделение проводилось в электролите, состоящем из 15 мМ натрия тетрабората декагидрата и 50 мМ натрия додецилсульфата (ДДСН); величина pH – 9,5. До применения электролит профильтровывался через микрофильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Для разделения применялся капилляр длиной в 92 см с внутренним диаметром - 75 мкм (Polymicro Technologies Inc., Phoenix, Arizona, USA). Перед каждым анализом капилляр промывался электролитом в течение 4 мин. Приложенное напряжение составляло 25 кВ; ток – 56 мкА; ввод пробы производился гидростатически, в течение 25 сек. Детекция изомеров резвератрола производилась в ультрафиолетовом диапазоне поглощения на длине волны 280 нм; спектр искомых соединений снимался в диапазоне 190 – 600 нм. Анализы проводились при температуре среды в 25°С.

Результаты и обсуждение. Изомеризация УФ облучением

К сожалению цис-резвератрол в виде готового химического реактива не производится. Для определения цис-изомера в реальной пробе, цис-форму в виде стандарта приходилось получать в лабораторных условиях. С этой целью транс-резвератрол брали из нижних слоев сухого реактива из флакона фирмы-производителя (в верхнем слое помимо транс-формы может находиться также и резвератрол, частично трансформированный в цис-форму); готовили раствор с концентрацией 500 мг/л в смеси ацетонитрил – вода (50/50 v/v), несколько миллилитров которого помещали в кварцевую кювету (длиной оптического пути~1 см) и облучали ультрафиолетовым светом на длине волны 366 нм с расстояния в 12 см от лампы – мощного источника УФ излучения. На рисунке 1 показана зависимость процентного выхода резвератрола от времени облучения.

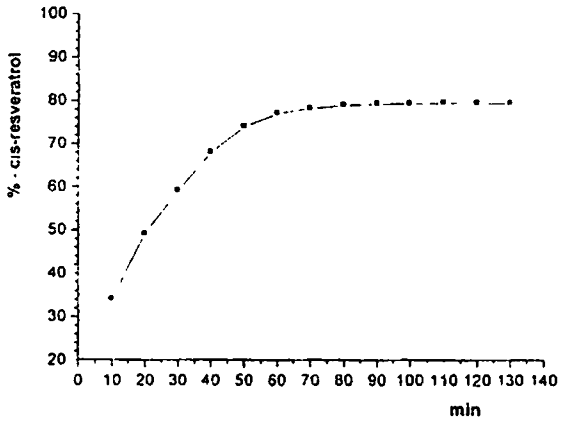


Рис. 1. Зависимость процентного выхода резвератрола от времени облучения.

Как видно из рисунка, максимальный выход цис-резвератрола достигается через 90 минут облучения и доходит до 80 %. В дальнейшем кривая выходит на плато и процентное содержание цис-резвератрола более не возрастает.

Мицеллярная электрокинетическая хроматография изомеров резвератрола

С целью оптимизации разделения нами ранее было изучено влияние концентрации электролита, величины pH и концентрации натрия додецилсульфата на разделительную систему. Была разработана методика, позволяющая успешно разделять большое количество соединений, присутствующих в вине и проводить качественный и количественный анализ одновременно обоих геометрических изомеров резвератрола методом капиллярного электрофореза в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии. Полное разделение (по базовой линии) изомеров резвератрола друг от друга и от других соединений матрикса было достигнуто при следующем составе электролита: 15 мМ натрия тетрабората декагидрата, 50 мМ ДДСН, величина pH – 9,5.

Для получения максимального сигнала детектора для искомого вещества в данной работе был снят спектр поглощения как транс- так и цис-резвератрола в диапазоне 190 – 600 нм. Было подготовлено три пробы транс-резвератрола. Соединение растворялось в смеси ацетонитрил/вода, в разделительном электролите и в метаноле. Цис-резвератрол получали путем облучения УФ-светом транс-резвератрола в тех же растворителях. Оба изомера имеют по два максимума поглощения. Спектр поглощения транс-резвератрола приведен на рисунке 2, а цис-резвератрола – на рисунке 3. Следует отметить, что в зависимости от растворителей различаются как максимумы, так и интенсивности поглащения. Цифровые данные по длинам волн приведены в таблице 1.

Прибор капиллярного электрофореза, на котором проводились эксперименты с пробами вина, укоплектован съёмными лампами излучения и соответствующими фильтрами, что позволяет производить детекцию на той или иной одной определённой длине волны. Исходя из данных таблицы 1, была подобрана ртутная лампа и фильтр на 280 нм.

Выбор растворителя для проб пал на смесь ацетонитрил/вода, так как во время процесса электрофореза в случае водного растворителя на границе зон проба–электролит происходит явление электростэкинга (концентрирование вещества в узкой полосе), что резко повышает сигнал детектора для искомого соединения, тем самым, понижая предел его обнаружения.

Таблица 1.

Растворитель	транс -резвератрол I максимум (нм)	II максимум (нм)	цис - резвератрол I максимум (нм)	II максимум (нм)
Ацетонитрил	*220*	*295*	*190*	*285*
Электролит	*218*	*320*	*195*	*290*
Метанол	*215*	*295*	*204*	*287*

Калибровка, нижний предел обнаружения и эффективность

Была построена калибровочная кривая зависимости соотношения площади пика к времени максимума сигнала (A/t_R) от концентрации стандартного раствора транс-резвератрола. Стандарты готовились в диапазоне концентрации от 2 до 100 мг/л.

Высчитана линейная регрессия для калибровочной кривой. Хороший результат (r^2=0,9979) был получен в диапазоне 2–40 мг/л. Стандартные растворы хранились в сосудах из темного стекла при температуре 4°C, сохраняя стабильность. В течение трех месяцев калибровочная кривая сохраняла линейность и не менялась более чем на 5%. Изначальный (головной) раствор транс-резвератрола концентрацией в 1000 мг/л в смеси ацетонитрил-вода (50/50 v/v), при тех же условиях хранения остается стабильным в течение года и более. Нижний предел обнаружения на длине волны поглощения в 280 нм составлял 1 и 2 мг/л для транс- и цис-резвератрола соответственно (при соотношении сигнал/шум равном 3). Эффективность разделительной системы для транс- и цис-резвератрола составляет 441700 и 344600 теоретических тарелок (число определялось по формуле $5{,}54\cdot(t_R/w_{1/2})^2$, где t_R – время удерживания вещества (выход пика); $w_{1/2}$ – ширина пика на половине его высоты) при концентрации соединения в 20 мг/л.

Определение транс- и цис-резвератрола в вине

Для анализа был отобран ряд красных и белых вин как домашнего, так и заводского производства, а также два экземпляра французских вин.

Как известно, главным образом резвератрол содержится в кожуре ягод винограда и в процессе ферментации переходит в вино. В кожуре резвератрол находится в двух формах – глюкозированной (т.н. писайд) и агликоновой. Обе эти формы, но как минимум на порядок меньше, идентифицируются в вине.

Однако, утверждения о наличии определенного количества резвератрола только как следствие энзиматического гидролиза глюкозированной формы резвератрола нам не кажутся неоспоримыми. Правда, ряд источников указывает, что резвератрол экстрагируется из виноградных выжимок во время ферментации вина (поэтому в красных винах резвератрол присутствует в гораздо больших количествах чем в белых, так как в отличие от производства белых вин, процесс ферментации красных вин происходит в присутствии выжимок), хотя механизмы экстракции не обсуждаются.

Наряду с гидролизом глюкозированной (гидрофильной) формы резвератрола и переходом в форму агликона (гидрофобной), вторым, наиболее вероятным механизмом на наш взгляд является экстракция агликоновой формы резвератрола из выжимок в вино в градиенте этилового спирта в процессе ферментации.

Данные количественного анализа изомеров резвератрола в отобранных винах приведены в таблице 2.

Таблица 2.

№	Название	Производитель	Урожай	Транс-резвератрол мг/л	Цис-резвератрол мг/л	Сумма мг/л
	Красные					
1	Дзелшави	О.О.О. Вази	2000	2,98 ± 0,09	0,35 ± 0,013	3,33
2	Аладастури	О.О.О. Вази	1999	0,15 ± 0,009	0,38 ± 0,012	0,53
3	Напареули	Телавский Винный Погреб	1996	1,76 ± 0,06	0,13 ± 0,007	1,89
4	Дзвели Тбилиси	GWS	2000	1,00 ± 0,08	0,24 ± 0,008	1,24
5	Саперави	Домашнее, Гурджаани	2003	7,37 ± 0,29	3,68 ± 0,12	11,05
6	Саперави	Домашнее, Кварели	2002	0,63 ± 0,03	0,34 ± 0,018	0,97
7	Côteaux du Languedoc	Chateau de Jan Côtesde Roussillion AOC	2000	1,50 ±0,04	0,13 ± 0,006	1,63
8	Le Cardinal	A.C. Bordeaux, Dourthe Freres	1998	2,04 ± 0,07	0,76 ± 0,028	2,80
	Белые					
1	Ркацители 1	Домашнее, Кварели	2002	0,31 ± 0,017	0,35 ± 0,024	0,66
2	Ркацители 2	Домашнее, Кварели	2002	0,45 ± 0,02	0,10 ± 0,008	0,55
3	Дзвели Тбилиси	GWS	2001	0,41 ± 0,013	нд	0,41
4	Кахури	Тбилвино	2002	0,32 ± 0,016	нд	0,32
5.	Манави	Тбилвино	2000	0,04 ± 0,0035	нд	0,04

Следует отметить заметную разницу в концентрации резвератрола между белыми винами домашнего и заводского разлива. В отличие от заводских вин, домашние были изготовлены по традиционной технологии, где ферментация происходит в присутствии виноградных выжимок. Количество оставляемой при ферментации выжимки может сильно варьировать, от чего в свою очередь зависит содержание резвератрола в готовом вине. Судя по данным таблицы 2, в случае белых вин №1 и №2, количество оставленной выжимки большим не было. Обращает на себя внимание высокая концентрация резвератрола в красном вине №5, которое было изготовлено по традиционной схеме, придерживаясь установленным срокам и правилам, что нельзя сказать о вине №6, при производстве которого основная масса выжимки была удалена на начальной стадии ферментации; к тому же был нарушен температурный режим. Следует заметить, что авторская группа внимательно следила за изготовлением и хранением домашних вин. На рисунках 4 и 5 представлены типичные электрофереграммы, полученные нами в ходе экспериментов. Приведенная на рисунке 4 электрофереграмма относится к вину заводского разлива "Дзвели Тбилиси" сорта Саперави. К тому же сорту, но вина домашнего приготовления, относится электрофереграмма на рисунке 5. Анализ французского вина Côteaux du Languedoc показан на рисунке 6. Пики транс- и цис-резвератрола обозначены цифрами 1 и 2 соответственно. Как видно из приведенных электрофереграмм, для разных вин наблюдаются схожие графические профили хроматограмм. Более того, можно идентифицировать группы пиков и даже отдельные пики, явно принадлежащие одним и тем же веществам, но с разными концентрациями.

Валидация метода

Для каждого образца вина процедура жидкостно-жидкостной экстракции была проведена по четыре раза. С целью подсчёта процентного выхода искомого соединения и достоверности результатов для каждой процедуры готовились две пробы: 1 – проба вина и 2 – проба вина с добавлением изомеров резвератрола из расчета 20 мг/л в случае 100%-го выхода соединения. В разделительную систему вводились три пробы: 1 – экстракт вина; 2 – экстракт вина с добавленным резвератролом и 3 - стандартный раствор изомеров резвератрола в смеси ацетонитрил / вода (10/90) концентрацией в 20 мг/л. Таким образом, для каждого образца определялся процентный выход резвератрола. В наших изысканиях выход составлял 80-83 %. В каждом случае высчитывалось стандартное относительное отклонение. Диапазон отклонений составлял 2,1 – 6,8 % при n = 4.

Идентификация пиков изомеров резвератрола производилась методом сравнения времён миграции со стандартным раствором и т.н. методом стандартной добавки, где к реальной пробе вина добавлялись изомеры резвератрола, что влекло за собой возрастание высоты и площади определенных, соответсвующих транс- и цис-резвератролу пикам. Для каждой пробы экстракта было проведено по 5 пробегов в разделительной системе. Статистические данные по погрешностям для образцов приведены в таблице 2. Диапазон погрешностей составил 2,7 – 8,7 %.

Помимо описанных серий экспериментов была изучена статистика по повторяемости количественных данных хроматографического анализа резвератрола в одинаковых условиях в зависимости от времени проведения анализов и аппаратуры. Для красных вин под номерами 3, 4 и 5 (см. Таблицу 2) была проведена серия из пяти анализов с частотой каждые 1,5 месяца. Максимальное отклонение для транс- и цис-резвератрола составило 4,1 и 4,3 % соответственно.

Содержание резвератрола в вине N 7 (Côteaux du Languedoc) при идентичных условиях экстракции и разделения определялось в лабораториях Тбилисского государственного университета и Саарландского университета на разных приборах капиллярного электрофореза (указанных в материалах и методах) и с разницей во времени в 11 месяцев. Отклонение составило 5,7 и 6,4 % для транс- и цис-резвератрола соответственно. Следует отметить, что все вина хранились в плотно закупоренных тёмных стеклянных сосудах, избегая контакта с воздухом при температуре - 4°C.

УФ спектр транс-резвератрола

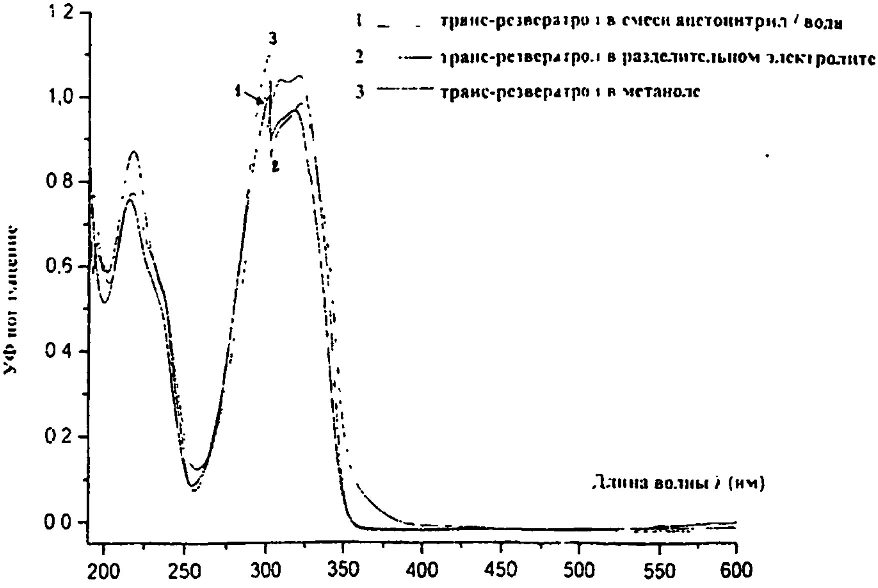


Рис. 2

УФ спектр резвератрола после 90 мин. облучения на 366 нм

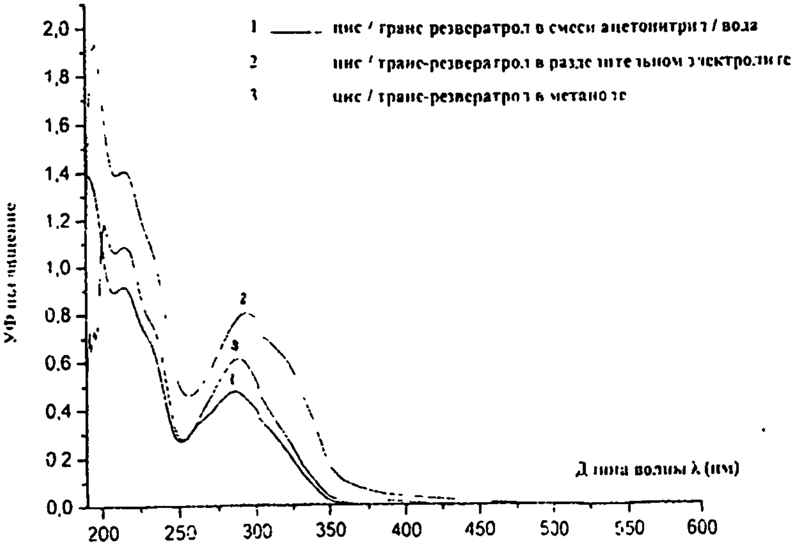


Рис. 3

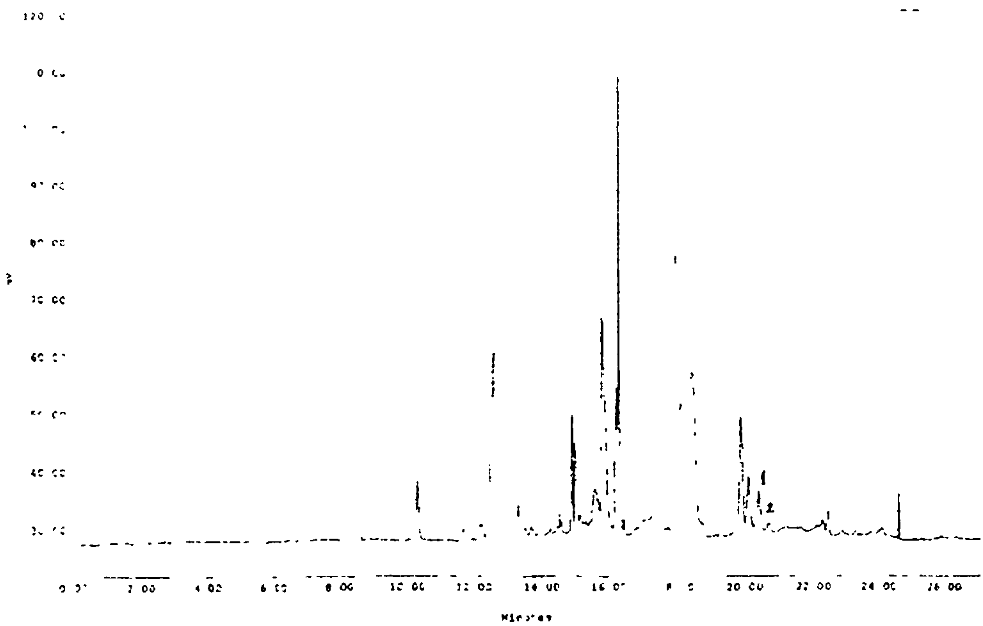


Рис. 4

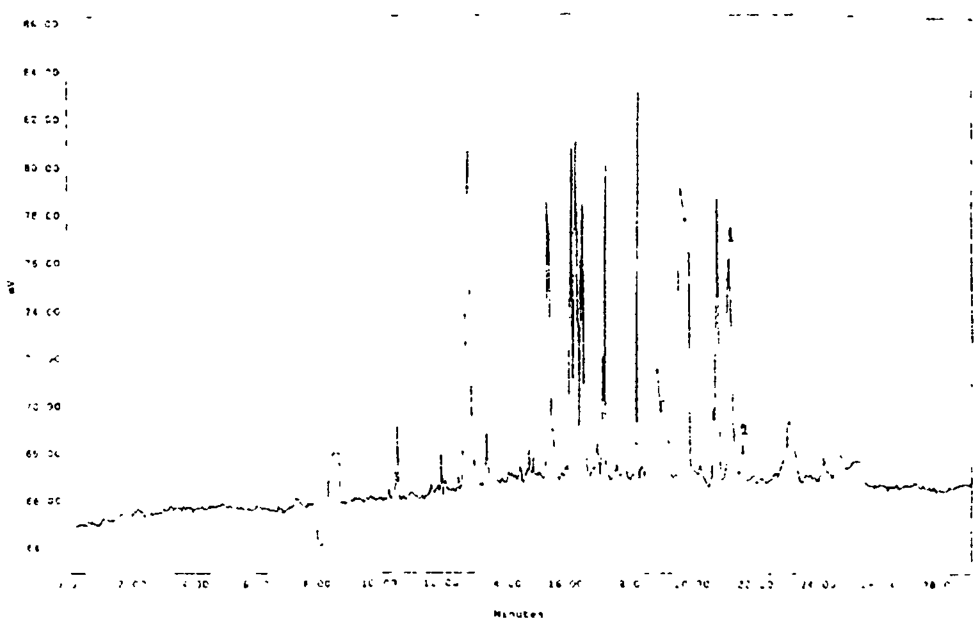


Рис. 5.

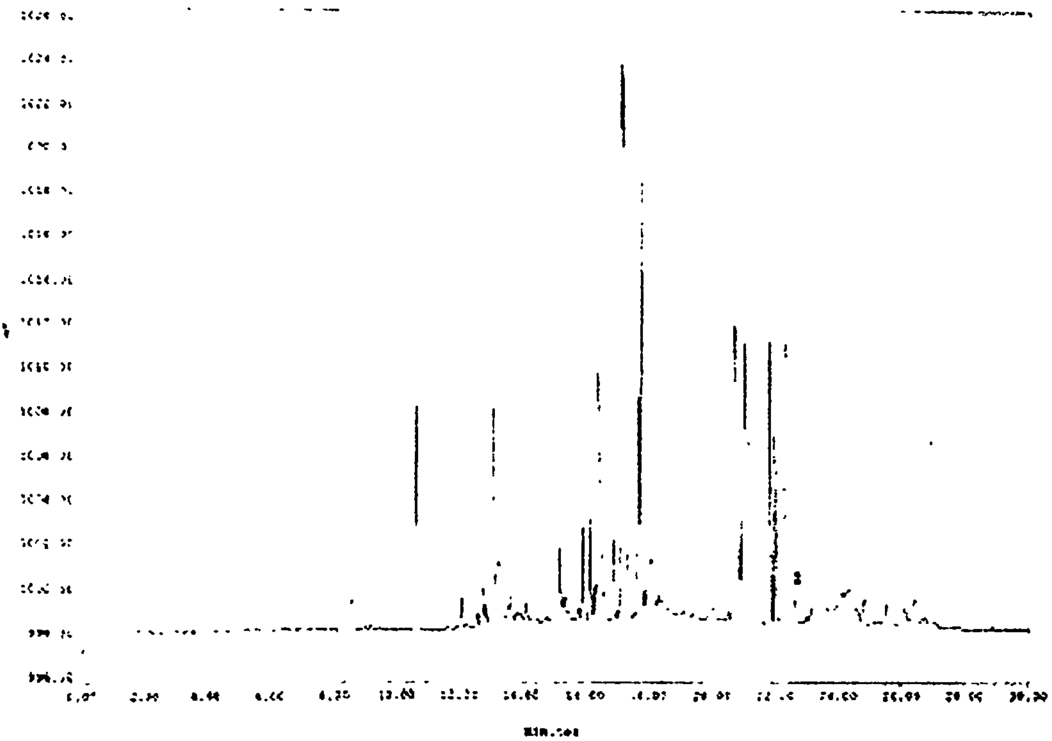


Рис. 6.

Заключение

Предложенная работа иллюстрирует потенциал применения мицеллярной электрокинетической хроматографии для определения обоих изомеров резвератрола в такой сложной матрице как вино. Усовершенствованная процедура жидкостно-жидкостной экстракции винных проб позволяет проводить успешный анализ сконцентрированных полифенольных соединений методом МЭКХ. Хорошее разделение по базовой линии, чувствительность, точность и простота метода позволяет идентифицировать и определять и другие антиоксидантные фенольные соединения, присутствующие в вине.

Литература:

1. D.M.Goldberg; S.E.Hahn; J.G.Parkes, Clin. Chim. Acta 237 (1995) 155
2. M.Seigneur; J.Bonnet; B.Dorian; D.Benchimol; F.Drouillet; G.gouverneur; J.Larrue; R.crokett; M.Boisseau; P.Ribéreau-gayon; H.Bricaud, J. Appl. Cardiol. 5 (1990) 215
3. A.L.Waterhouse; E.N.Frenkel, In Proceedings of the O.I.V. 73 general assembly, (1993) 1-15
4. S.Renauld; M. de Lorgeril, Lancet 339 (1992) 1523
5. E.N.Frankel; A.L.Waterhouse; J.Kinsella, Lancet. 341 (1993) 1103
6. C.R.Pace-Asciak; S.Hahn; E.P.Diamandis; S G.oleas; D.M.Goldberg, Clin. Chim. Acta 235 (1995) 207
7. M.I.Chung; K.L.Teng; F.N.Ko; C.N.Lin, Planta Med. 58 (1992) 274
8. G.S.Jayatilake; H.Jayasuriya; E.S.Lee; N.M.Koonchanok; R.L.Geahlen; C.L.Ashendel; J.L.McLaughlin; C.J.Chang, J.Nat.Prod. 56 (1993) 1805
9. D.M.Goldberg; A.Karumanchiri; E.Ng; J.Yan; E.P.Diamandis; G.Soleas, J. Agric. Food Chem. 43 (1995) 1245

10. O.Lamikanra; C.C.Grime; J.B.Rodin; I.D.Inyang, J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 1111
11. R.Pezet; V.Pont; P.Cuenat, J. Chromatogr. A 663 (1994) 191
12. D.M.Goldberg; E.Ng; A.Karumanchiri; J.Yan; E.P.Diamandis; G.Soleas, J. Chromatogr. A 708 (1995) 89
13. H.Engelhardt; R.Gruener; M.Scherer, Chromatographia Supplement V. 53 (2001) S-154
14. A.A.Souto; M.C.Carneiro; M.Seferin; M.J.H.Senna; A.Conz; K.Gobbi, J. Food Compos. Anal. 14(4) (2001) 441
15. K.Melzoch; I.Hanzliková; V.Filip; D.Buckiová; J.Šmidrkal, Agricult. Consp. Scient. V.66 № 1 (2001) 53
16. M.Careri; C.Corradini; L.Elviri; I.Nicoletti; I.Zagnoni, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 5226
17. L.Arce; M.T.Tena; A.Rios; M.Valcarel, Anal. Chim. Acta 359 (1998) 27
18. J.J.B.Nevado; A.M.C.Salcedo; G.C.Penalvo, Analyst 124 (1999) 61
19. X.Gu; L.Creasy; A.Kester; M.G.Zeece, J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 3223
20. Z.Dobiasova; J.Pazourek; J.Havel, Electrophoresis 23(2) (2002) 263

ღვინოში რეზვერატროლის მიცელური ელექტროკინეტიკური ქრომატოგრაფია

ნ. შაქულაშვილი*, ლ. კვინიკაძე*, ნ. გოგიშვილი*, მ. მარტინი**
*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
**ინსტრუმენტული ანალიზი და ბიოანალიტიკა. საარლანდის უნივერსიტეტი (გერმანია)

რეზიუმე

ქართულ ღვინოებში რეზვერატროლის განსაზღვრის მიზნით, დაწყებულია მათი სისტემური შესწავლა მიცელური ელექტროკინეტიკური ქრომატოგრაფიის გამოყენებით ავტორების მიერ ადრე შემუშავებული მეთოდიკის შესაბამისად. დახვეწილ და ადაპტირებულ იქნა ღვინიდან ფენოლური ნაერთების თხევად-თხევადი ექსტრაქციის პროცედურა. ჩატარდა მეთოდის ვალიდაცია რაოდენობრივი ქრომატოგრაფიული ანალიზის სტატისტიკური მახასიათებლების მიხედვით.

MICELLAR ELECTROKINETIC CAPILLARY CHROMATOGRAPHY OF RESVERATROL IN WINE

N. Shakulashvili, L. Kvinikadze, N. Gogishvili, M. Martin
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University
Instrumental analysis and bioanalitics. University of Saarland (Germany)

Summary

Systematic investigation of Georgian wines using micellar electrokinetic capillary chromatography and the method elaborated earlier by us is beginning. Liquid-liquid extraction procedure of phenolic compounds for their farther MECC analyses was improved and adapted. Method validation on the statistical parameters of quantitative chromatographic analysis was carried out.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени И. Джавахишвили
360, 2005

გამოყენებითი ქიმია და ქიმიური მასალათმეცნიერება

საწვავის ხარისხისა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მოდელირება და ტესტირება მათი ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემთა საფუძველზე

გ. ლეკიშვილი, გ. არეშიძე, ნ. ლეკიშვილი, თ. ლეშკაშელი
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შესავალი

ხარისხის კონტროლის ავტომატური სისტემების შექმნა წარმოად-გენს სფეროს, რომლისკენაც სადღეისოდ მიმართულია მნიშვნელოვანი ძალისხმევა. სასურველი მიზნის მისაღწევად აუცილებელია რიგი პრობ-ლემების თანამიმდევრული გადაჭრა:

- ნიმუშის თვისებათა იმ კომპლექსის შერჩევა, რომელთა ექსპერი–მენტული გზით დადგენა არ მოითხოვს ადამიანური თუ სხვა სახის რესურსების დიდ დანახარჯებს;
- ექსპერიმენტულად დადგენილი თვისებების ციფრობრივ (digital) ფორმატში გადაცემის უზრუნველყოფა;
- მონაცემთა დაგროვება, ერთი მხრივ, ექსპერიმენტული გზით ძნელად დასადგენ და, მეორე მხრივ, იოლად დასადგენ მონაცემებს შორის;
- საიმედო სტატისტიკური (ქემომეტრიკული) მოდელების აგება;
- მოდელების შემდგომი სრულყოფის უზრუნველყოფა უშუალოდ დიაგნოზირების პროცესში, ე.წ. online–რეჟიმში.

ნიმუშის დასახასიათებლად, უმრავლეს შემთხვევაში, გამოიყენება ახლო ინფრაწითელი (იწ) სპექტროსკოპია. აღსანიშნავია, რომ თანამედროვე ინფრაწითელი სპექტრომეტრები ხასიათდებიან უნარით, თავად უზრუნ-ველყონ ინფორმაციის გადაცემა და შენახვა კომპიუტერულ ქსელებში კარგად ოპტიმიზირებული ფორმატის ფაილებით. რაც შეეხება მონაცემთა ბაზების დაგროვებას, იგი წარმოადგენს განსაკუთრებით შრომატევად სამუშაოს, რადგან მათი გამართულობა, ერთი მხრივ, სწორად ჩატარებული ექსპერიმენტების, მეორე მხრივ კი, არატრივიალური ინფორმაციის შემცვე-ლობის კონტექსტში, კარდინალურად განაპირობებს საშუალედო თუ საბოლოო ქემომეტრიკული მოდელების საიმედოობას [1].

წინამდებარე ნაშრომი დაკავშირებულია პრობლემის უშუალოდ ქემო-მეტრიკულ ნაწილთან და ეძღვნება ხარისხის კონტროლის მოდელის აგების ახალი მეთოდის შემუშავებასა და ტესტირებას დამოუკიდებელი ცვლადების წრფივი და არაწრფივი კომბინაციების კომპლექსური გამოყენების გზით.

ჩვენი მიდგომა ეფუძნება ხელოვნურ ინტელექტზე დაფუძნებული მიდგომის, ვირტუალური (წარმოსახვითი) ნეირონული ქსელების გამოყე-ნებას. მის უპირატესობას წარმოადგენს ხელოვნური ინტელექტის ხარისხის კონტროლის მიზნით გამოყენების შესაძლებლობის შექმნა სპეციალური აპარატული ნაწილის (ჰარდვერის-**Hardwere**) გარეშე.

ნაშრომში გამოყენებული მონაცემების ბაზა და პროგრამული უზრუნველყოფა

კვლევების ჩასატარებლად ჩვენ ვიყენებდით მონაცემთა ბაზას, რომელიც მოიპოვება Eigenvector® Co., Ltd.-სერვერზე. გამოთვლები ჩატარებული იყო ს. დე იონგის მიერ შემუშავებული პროგრამული ბიბლიოთეკის საფუძველზე, რომელიც შექმნილია პროგრამულ სისტემა Matlab®-ში და რომელიც, ასევე, თავისუფლად მოიპოვება არაკომერციული ხასიათის სამეცნიერო გამოკვლევების განსახორციელებლად.

მიღებული შედეგების ვალიდაცია

სტატისტიკური მოდელებით მიღებული შედეგების ვალიდაცია ხდება შემდეგი პარამეტრების შეფასების მეშვეობით [2-4]:

$$R^2 = 1 - RSS / SYY$$

$$RSS = \sum_{i=1}^{n} (y_{i,fit} - y_{i,obs})^2$$

$$SYY = \sum_{i=1}^{n} (y_{i,obs} - y_{mean})^2$$

$$s = \sqrt{RSS/(n-a-1)}$$

$$F = \frac{R^2(n-a-1)}{a(1-R^2)}$$

$$r^2 = 1 - \sum_{i=1}^{n} (y_{i,pred} - y_{i,obs})^2 \Big/ SYY$$

მათგან, R წარმოადგენს მოდელის კორელაციის კოეფიციენტს, RSS – შეფასებული და ექსპერიმენტული პასუხების სიახლოვის მახასიათებელს, SYY კვადრატული გადახრაა, s შეფასების ცდომილებაა, F - ფიშერის რიცხვი, r – პროგნოზირების კორელაციის კოეფიციენტი. ჩვენი მოდელების ვალიდაციისათვის სწორედ ეს უკანასკნელი ავირჩიეთ, როგორც საყოველთაოდაა რეკომენდებული. აღსანიშნავია, რომ მოდელის პროგნოზირების უნარი მინიმალურად დამაკმაყოფილებელია მაშინ, როცა $r > 0,6$.

მიღებული შედეგების განხილვა

ნაშრომის პირველი ნაწილი ეძღვნება „ნარევის სპექტრი - ფიზიკური თვისება" სტატისტიკური დამოკიდებულებების ძიებას სადღეისოდ არსებული მეთოდოლოგიის მეშვეობით.

ჩვენ ვიყენებდით მთავარი კომპონენტების რეგრესიას [5-10]. მოდელი იგებოდა ლატენტური ცვლადების განსხვავებული რაოდენობებით. თავდაპირველად ლატენტური ცვლადების რაოდენობა იყო pc=5. მოდელი იგებოდა 113 ნიმუშისაგან შედგენილი მონაკრებსის საფუძველზე, რომლის ვარგისიანობა, შეფასებული კორელაციის კოეფიციენტით, იყო კარგი r=0.9320. აღსანიშნავია, რომ მოდელი ფასდებოდა სატესტო მონაცემების (20 განსაკუთრებით საიმედოდ ჩატარებული ექსპერიმენტი) მიხედვით, რაც დამაჯერებელს ხდის მის სტატისტიკურ საიმედოობას. ქვემოთ (ცხრილები 1, 2 და 3) მოყვანილია დუღილის ტემპერატურების, ცეტანური რიცხვების, სიმკვრივეების ექსპერიმენტული და გამოთვლილი მნიშვნელობები.

ჩვენი შემდეგი ექსპერიმენტის საგანს წარმოადგენდა დიზელის საწვავის ახლო იწ სპექტრისა და მისი ცეტანური რიცხვის სტატისტიკური მოდელის აგება. გამოთვლები ტარდებოდა იმავე პირობებში, ანუ 5 ლატენტური ცვლადით და

მონაცემთა ცენტრირებით. სატესტო მონაკრებსის გამოთვლილი ცეტანური რიცხვები ცუდად შეესაბამებოდა მათ ექსპერიმენტულ მნიშვნელობებს, რასაც ცხადყოფს კორელაციის კოეფიციენტის შედარებით დაბალი მნიშვნელობა r=0.8419 და ცხრილში (ცხრ. 1) მოყვანილი მონაცემები.

კვლევათა ამ ციკლის დასასრულს, ჩვენ ვახდენდით დეტონაციათა სტატისტიკური დამოკიდებულებების მოდელირებას დიზელის საწვავის იწ სპექტრებზე. ამჯერად შედეგები უკეთესი იყო და კორელაცია სატესტო მონაკრებსის დეტონაციების გამოთვლილ და ექსპერიმენტულ მნიშვნელობებს შორის იყო. r=0.9365 და ცხრილი 1 წარმოადგენს გამოთვლათა შედეგებს ამ მოდელის მიხედვით.

როგორც ვხედავთ, კლასიკური მიდგომით აგებული მოდელები, უკეთეს შემთხვევაში, მცირედ აღემატებიან საშუალო ვარგისიანობას. ჩვენი შემდგომი კვლევების მიზანს წარმოადგენდა იმის გარკვევა, შესაძლებელი იყო თუ არა მოდელების გაუმჯობესება ლატენტური ცვლადების რაოდენობის გაზრდით. ჩვენ თანდათანობით ვზრდიდით ლატენტური ცვლადების მნიშვნელობას და მიღებული მოდელების ვარგისიანობას კვლავ ვაფასებდით არა ერთის გამოტოვებით, ჯვარედინი ვალიდაციით, არამედ სატესტო მონაკრებსით, რადგან ჩვენს განკარგულებაში იყო სპეციალურად ამ მიზნით მომზადებული მონაცემთა ბაზა.

ღუღილის ტემპერატურების შემთხვევაში, ჩვენ მივაღწიეთ მოდელის მცირეოდენ გაუმჯობესებას, რაც გამოიხატა კორელაციის კოეფიციენტის ზრდით r=0.9492. რაც შეეხება ცეტანურ რიცხვებს, ჩვენ მივაღწიეთ მოდელის უფრო მნიშვნელოვან გაუმჯობესებას: r=0.8893.

ანალოგიურ პირობებში (მონაცემთა ცენტრირება, 15 ლატენტური ცვლადი, სატესტო მონაკრებსის გამოყენება) აგებულმა მოდელებმა სიმკვრივის შემთხვევაში, ისე როგორც ღუღილის ტემპერატურების დროს, კვლავ მიგვიყვანა მოდელის გაუმჯობესებამდე: r=0.9606.

ზემოაღნიშნული ყველა გამოთვლის შედეგები მოტანილია ცხრილში (ცხრ. 2).

ამრიგად, მთავარი კომპონენტების რეგრესიის გამოყენება, ძირითადად, საშუალებას იძლევა აიგოს სტატისტიკურად საიმედო მოდელები, რომელთაც, საშუალო ხარისხით, გააჩნიათ უცნობი ნიმუშების საძიებო ფიზიკური თვისებების წინასწარგანსაზღვრის უნარი. მიუხედავად ამისა, საჭიროა პასუხის გაცემა ისეთ კითხვაზე, როგორიცაა არაწრფივი სახის დამოკიდებულებების შესაძლო არსებობა ჩვენს მიერ საანალიზოდ აღებული დიზელის საწვავის ნიმუშების შემთხვევაში მათ ახლო იწ სპექტრსა და ზემოხსენებულ ფიზიკურ თვისებებს შორის.

უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ წრფივი მოდელების ხარისხის საგრძნობ გაუმჯობესებას ადგილი ჰქონდა მხოლოდ ლატენტური ცვლადების რაოდენობის მკვეთრი ზრდის პირობებში. ეს, ინჰერენტულად, კითხვის ნიშნის ქვეშ აყენებს მოდელის პრედიქტიულობას, რამეთუ მთავარი კომპონენტების რეგრესიის მეშვეობით აგებული მოდელები არ შეიძლება იყოს გამოყენებული მაშინ, როცა ახალი ნიმუშები სცილდება ე.წ. საკვლევი პოპულაციის ჰიპერსივრცეს.

ამრიგად, ჩვენ შევეცადეთ, გამოგვეყენებინა ხელოვნური ნეირონული ქსელები, როგორც ხსენებული პრობლემების აღმოფხვრის შესაძლო მიდგომა.

ჩვენ მიერ შემუშავებულია სწრაფი და საიმედო ალტერნატიული მიდგომა. მისი არსი მდგომარეობს არა ოპტიმალური ცვლადების, არამედ ოპტიმალური ინფორმაციის შერჩევაში. იგი ეფუძნება უკვე არსებულ მთავარ კომპონენტთა რეგრესიის (PCR) მეთოდს იმ განსხვავებით, რომ მიღებული ლატენტური ცვლადები გამოიყენება ხელოვნურ ინტელექტზე დაფუძნებულ მეთოდებში, როგორიცაა, მაგალითად, *BPNN* [12-14]. საბოლოო მოდელი მოიცემა ასეთი სახით: $B=f(X^{*}, Y)$, სადაც სასურველი ფუნქცია დინამიკურად აიგება ხელოვნური ნერვული ქსელების მიხედვით.

ჩვენი მეთოდის ეფექტურობა შესწავლილ იქნა დიზელის საწვავის რამდენიმე ასეული ნიმუშის იწ სპექტრისა და ექსპერიმენტულად განსაზღვრული საექპლოატაციო თვისებების (როგორიცაა, მაგ., ცეტანური რიცხვი) მონაცემთა საფუძველზე, ანუ, იმავე მონაკრებსებით, რომლებითაც წინა გამოკვლევები განხორციელდა.

ცხრილი 1. სატესტო მონაკრებსის ექსპერიმენტული და გამოთვლილი დუღილის საშუალო ტემპერატურები, ცეტანური რიცხვები და სიმკვრივეები

ნიმუშები	დუღილის საშუალო ტემპერატურები		ცეტანური რიცხვები		სიმკვრივეები	
	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი
1	286	271.4835	59.1000	57.2580	0.8361	0.8301
2	269	264.2324	47.7000	47.2899	0.8075	0.8180
3	246	262.0238	44.0000	44.9520	0.8064	0.8037
4	250	255.0732	46.9000	42.3317	0.8716	0.8701
5	266	263.6694	53.6000	53.2692	0.8234	0.8245
6	202	215.0434	42.8000	41.5137	0.8453	0.8467
7	274	271.4376	43.1000	45.5152	0.8108	0.8194
8	200	202.2380	48.1000	45.9675	0.8618	0.8616
9	236	243.2846	40.9000	44.2695	0.8542	0.8561
10	270	262.8693	50.1000	54.0770	0.8590	0.8535
11	278	264.6605	49.5000	50.3010	0.8558	0.8583
12	263	256.8897	48.0000	45.3388	0.8134	0.8258
13	207	214.5502	45.9000	47.5662	0.8574	0.8662
14	234	236.4863	47.8000	44.6878	0.8578	0.8517
15	272	252.4531	56.3000	54.8290	0.8509	0.8600
16	270	246.4678	49.1000	51.0748	0.8490	0.8565
17	266	256.3779	46.6000	48.6959	0.8501	0.8529
18	274	261.9447	43.4000	47.6380	0.8473	0.8445
19	270	265.8875	51.7000	49.8914	0.8459	0.8403
20	247	242.2548	46.9000	45.6105	0.8291	0.8142

ქვემოთ განხილული კვლევებისას, ჩვენ ვიყენებდით ხელოვნურ ნერვულ ქსელებს ერთი ფარული შრით, რომელთა სწავლება ეფუძნებოდა ლევერბერგ მარკვარტის ალგორითმს.

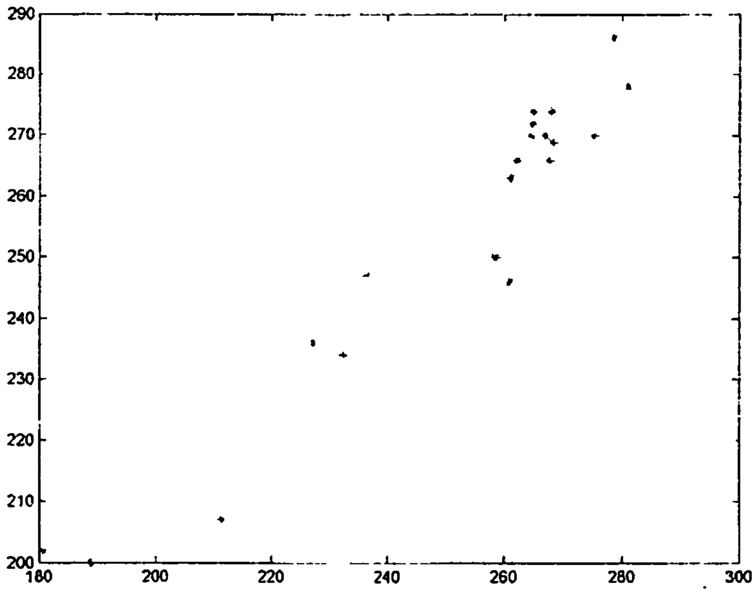
როგორც ეს დამახასიათებელია უკუგავრცელებითი ხელოვნური ნეირონულ ქსელებით მოდელირებისას, ჩვენ მოგვიწია მრავალი გამოთვლითი ექსპერიმენტი ჩატარება, რათა დაგვედგინა ქსელების ოპტიმალური არქიტექტურა და სწავლების პირობები. ჩვენ ყოველთვის ვიყენებდით როგორც სასწავლო, ისე ტესტურ დ ვალიდაციის მონაკრებსებს, რათა არ დაგვეშვა ქსელების წონების მორგებ კონკრეტულად სასწავლოდ აღებული მონაცემებისათვის (over-training).

დუღილის ტემპერატურების მოდელირებისას, ქსელის ოპტიმალური არქიტექტურა (ტოპოლოგია) შემდეგი სახისა იყო: 15 საწყისი ნეირონი, ფარული ნეირონი, რომელთაგან 3 წრფივი იყო, ხოლო 2 - სიგმოიდური, 1 - გამოსავალი,

სიგმოიდური ნეირონი.

გამოთვლათა შედეგებმა (სურ. 1) აჩვენა, რომ ამოცანას უფრო წრფივი ხასიათი აქვს, ვიდრე არაწრფივი, მიუხედავად ამისა, არაწრფივი ასახვის გამოყენება საგრძნობლად აუმჯობესებს მეთოდის ხარისხს. ჩვენ მიერ აგებული მოდელი ხასიათდებოდა საკმაოდ მაღალი ხარისხით: r=0,9624

ცეტანური რიცხვების მოდელირება, ისე როგორც წრფივი მეთოდების შემთხვევაში, ყველაზე რთული გამოდგა. ამ პრობლემის გადასაჭრელად მოგვიწია ფარული ფენის (შრის) ნეირონების რაოდენობის გაზრდა 8-მდე, რომელთაგან სამი სიგმოიდური იყო, ხოლო 5 – წრფივი.



სურათი 1. სატესტო მონაკრებსის ექსპერიმენტული (აბსცისა) და გამოთვლილი (ორდინატა) დუღილის ტემპერატურები (მეთოდი: ხელოვნური ნეირონული ქსელები, შეცდომათა უკუგავრცელების ალგორითმი).

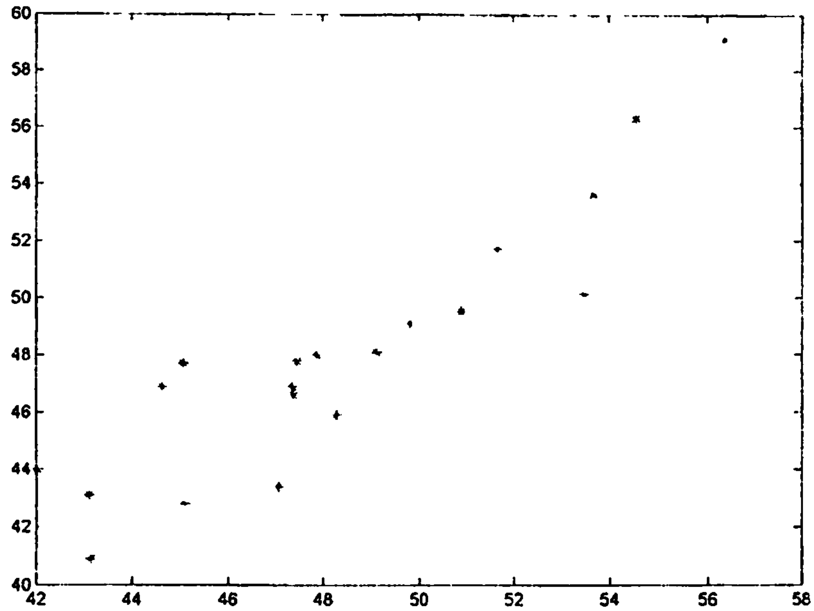
აქაც, არაწრფივი ასახვის მეთოდების გამოყენებამ მოგვიტანა საგრძნობლა უფრო საიმედო შედეგები (სურ. 2), ვიდრე გვქონდა მხოლოდ წრფივი მეთოდები გამოყენებისას. საბოლოო მოდელი გამოირჩევა შეუდარებლად უფრო მაღალ საიმედოობით, ვიდრე საწყისი: r=0.9070.

ამრიგად, ნეირონული ქსელების გამოყენებამ საშუალება მოგვცა, მიგველწი მოდელის საფუძვლიანი გაუმჯობესებისათვის, რაც ჩვენი, ახალი, მიდგომი ეფექტურობას ცხადყოფს.

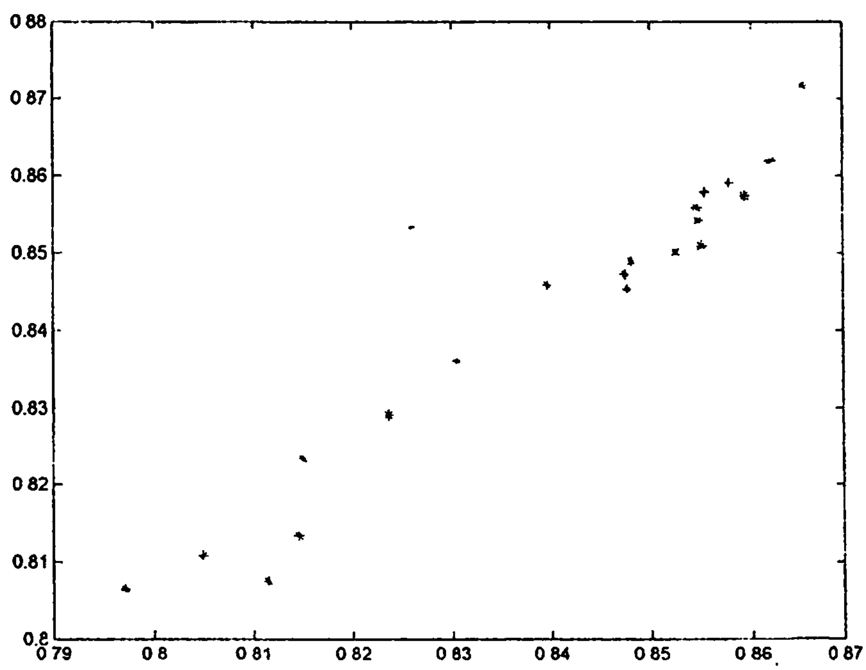
დიზელის საწვავის საკვლევი ნიმუშების სიმკვრივეების მოდელირება შედარები ადვილად მოხერხდა ქსელის იმავე ტოპოლოგიით, რომელიც გამოყენებულ იქნ დუღილის ტემპერატურების მოდელირებისას; კერძოდ, ჩვენ გვქონდა 15 შესავალ ნეირონი, 5 – ფარული, რომელთაგან 3 კვლავ იყო წრფივი, ხოლო 2 – სიგმოიდური დ 1 – გამოსავალი სიგმოიდური ნეირონი.

საბოლოო შედეგი საუცხოოა: r=0.9822 (სურ. 3).

უნდა აღინიშნოს, რომ სამივე შემთხვევაში, ქსელის როგორც „წრფივობის“ (ან წრფივი ფარული ნეირონების), ისე „არაწრფივობის“ ხარისხის ზრდას აღარ მოჰყვ მოდელის შემდგომი გაუმჯობესება, რაც საშუალებას გვაძლევს, შევაფასო პრობლემა როგორც საშუალო ხარისხით არაწრფივი.



სურათი 2. სატესტო მონაკრებსის ექსპერიმენტული (აბსცისა) და გამოთვლილი (ორდინატა) ცეტანური რიცხვები. მეთოდი: ხელოვნური ნეირონული ქსელები, შეცდომათა უკუგავრცელების ალგორითმი



სურათი 3. სატესტო მონაკრებსის ექსპერიმენტული (აბსცისა) და გამოთვლილი (ორდინატა) სიმკვრივეები. მეთოდი: ხელოვნური ნეირონული ქსელები, შეცდომათა უკუგავრცელების ალგორითმი

ცხრილი 2. სატესტო მონაკრების ექსპერიმენტული (აბსცისა) და გამოთვლილი (ორდინატა) დუღილის ტემპერატურები, ცეტანური რიცხვები და დეტონაციის მახასიათებლები (15 ლატენტური ცვლადი)

ნიმუ-შები	დუღილის საშუალო ტემპერატურები		ცეტანური რიცხვები		დეტონაც. მახასიათ.	
	ექსპერი-მენტული	გამოთ-ვლილი	ექსპერი-მენტული	გამოთ-ვლილი	ექსპერი-მენტული	გამოთ-ვლილი
1	286	290.0034	59.1000	56.5073	0.8361	0.8270
2	269	269.5098	47.7000	47.9491	0.8075	0.8214
3	246	253.1243	44.0000	43.0471	0.8064	0.8087
4	250	263.0715	46.9000	43.9099	0.8716	0.8724
5	266	273.0034	53.6000	54.9963	0.8234	0.8184
6	202	218.5582	42.8000	43.3853	0.8453	0.8487
7	274	276.1333	43.1000	44.4440	0.8108	0.8075
8	200	219.0354	48.1000	46.4418	0.8618	0.8641
9	236	246.3864	40.9000	43.1769	0.8542	0.8519
10	270	280.8814	50.1000	55.7111	0.8590	0.8581
11	278	284.1124	49.5000	52.0162	0.8558	0.8631
12	263	266.9567	48.0000	46.4490	0.8134	0.8182
13	207	211.1503	45.9000	47.6567	0.8574	0.8605
14	234	248.0310	47.8000	45.9488	0.8578	0.8573
15	272	258.2852	56.3000	54.9809	0.8509	0.8572
16	270	264.8957	49.1000	50.2620	0.8490	0.8546
17	266	256.0946	46.6000	48.0900	0.8501	0.8535
18	274	269.1603	43.4000	46.1215	0.8473	0.8481
19	270	280.6271	51.7000	52.7673	0.8459	0.8384
20	247	251.2730	46.9000	46.3411	0.8291	0.8218

ცხრილი 3. სატესტო მონაკრებსის ექსპერიმენტული და ნეირონული ქსელებით გამოთვლილი დუღილის ტემპერატურები, ცეტანური რიცხვები და სიმკვრივეები (15 ლატენტური ცვლადი)

ნიმუშები	ნიმუშების დუღილის საშუალო ტემპერატურები		ცეტანური რიცხვები		სიმკვრივეები	
	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი	ექსპერიმენტული	გამოთვლილი
1	286	278.6386	59.1000	57.7709	0.8361	0.8306
2	269	268.2766	47.7000	46.5806	0.8075	0.8115
3	246	261.0209	44.0000	43.7098	0.8064	0.7971
4	250	258.6804	46.9000	43.2152	0.8716	0.8654
5	266	267.6741	53.6000	55.3915	0.8234	0.8150
6	202	180.5760	42.8000	42.6807	0.8453	0.8477
7	274	264.9993	43.1000	42.5383	0.8108	0.8049
8	200	188.9290	48.1000	48.3883	0.8618	0.8618
9	236	227.4636	40.9000	43.6045	0.8542	0.8546
10	270	267.0243	50.1000	53.3037	0.8590	0.8578
11	278	281.0857	49.5000	51.1601	0.8558	0.8546
12	263	261.1651	48.0000	49.7137	0.8134	0.8145
13	207	211.4153	45.9000	49.2094	0.8574	0.8593
14	234	232.5443	47.8000	48.9488	0.8578	0.8554
15	272	264.7932	56.3000	55.2825	0.8509	0.8550
16	270	264.5696	49.1000	48.1354	0.8490	0.8481
17	266	262.3073	46.6000	46.6698	0.8501	0.8525
18	274	268.0869	43.4000	48.3225	0.8473	0.8475
19	270	275.3308	51.7000	50.3282	0.8459	0.8396
20	247	236.4805	46.9000	46.8014	0.8291	0.8236

ლიტერატურა:

1. M. Otto, *Chemometrics.* Wiley-VCH, Weinheim, p. 306, 1999.
2. M. Otto, *Chemometrics.* Wiley-VCH, Weinheim, p. 196, 1999.
3. D.L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C.Buydens, S. De Jong, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics* : Two-Volume Set, Elsevier, p.44,1998.
4. G. Lekishvili, *The Data,* In: Chemoinformatics, A Textbook, J. Gasteiger, Th. Engel, Eds, 2003.
5. M. Otto, *Chemometrics.* Wiley-VCH, Weinheim, p. 193, 1999.
6. L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, S. Wold. *Introduction to Multi- and Megavariate Data Analysis using Projection Methods (PCA & PLS),* Umetrics AB, Umea, 1999.
7. S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, Principal Component Analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst. 1987, 2, 37-52.
8. D.L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C.Buydens, S. De Jong, Handbook of

Chemometrics and Qualimetrics : Two-Volume Set, Elsevier, p.47,1998.
9. P. Geladi, B. R. Kowalski, Partial Least Squares Regression: A Tutorial, Anal. Chim. Acta, 1986, 185, 1-17.
10. W. G. Glen, J. Dunn III, D. R. Scott, Principal Component Analysis and Partial Least Squares Regression, Tetrah. Comp. Method., 1989, 2, 6, 349-376.
11. M. Otto, Chemometrics. Wiley-VCH, Weinheim, p. 198, 1999.
12. D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, R. J. Williams, Learning Representations by Back-Propagating Errors, Nature, 1986, 332, 533-536.
13. J. Zupan, J. Gasteiger, Neural Networks in Chemistry and Drug Design (2nd Edition), Wiley-VCH, Weinheim, pp130-138, 1999.
14. R. Reed, Pruning Algorithms–A Survey, IEE Trans. Neur. Netw.1993, 40, 5, 740-748.
15. S. Mohideen, V. Cherkassky. On Recursive Calculation of the Generalized Inverse of a Matrix, ACM Trans. Math: Soft, 1991, 17, 1, 130-147.

Modelling and Testing the Exploitation Quality and Some Physical Chemica Parameters of Diesel Fuel Based on the data of NIR Spectra

G. Lekishvili, G. Areshidze, N. Lekishvili, T. Leshkasheli
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

There have been investigated the models of NIR spectra and various properties in the context of the Diesel fuel as a model system. By using PCR (Principal Component Regression), the models of satisfactory and of high quality were built. The effect of the number of latent variables on the quality of the models was studied. We proposed a new approach to enable one to employ artificial neural networks without a preliminary use of variable selection techniques. The "NIR spectra – physical chemical property" models obtained with the help of the new method are of a higher quality being useful for diagnostics of the exploitation characteristics of Diesel fuel.

Моделирование и оценка эксплуатационных характеристик и физико-химических свойств дизельного горючего на основе ИК спектральных данных.

Г. Лекишвили, Г. Арешидзе, Н. Лекишвили, Т. Лешкашели
Тбилисский государственый университет им. Ив. Джавахишвили

Резюме

Исследованы модели зависимости разных эксплугационных характеристи и свойств на их ИК спектры в условиях дизельного горючего, как модельно системы. Модели, построенные с помощью РГК (Регрессия Главных Компонент) характеризовались удовлетворительным и высоким качеством. Изучено влияни количества латентных переменных на качество моделей. В работе нам предложен новый подход, позволяющий применять нейронные сети бе предварительного подбора лучших предикторов. Модели, построенные новы методом, обладают более высоким качеством и пригодны для оценк эксплуатационных характеристик дизельного горючего.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

Синтез и бактерицидные свойства серосодержащих органосилан(силоксан)диолов, тетролов и олиготетролов

Е. Маркарашвили, Н. Лекишвили, З. Ломтатидзе, Ш. Самакашвили
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Введение. Обоснование проблемы

Известно, что некоторые (азот-, фосфор-, серо- и металлсодержащие и др.) низкомолекулярные элементорганические соединения являются отличными медиаторами и достаточно эффективными внешними факторами регулировки различных биохимических процессов, в том числе и липогенеза в микро - организмах. Общеизвестные биологически активные вещества характери - зуются особенностями состава и строения. Однако, все еще актуальным является поиск новых, более эффективных и доступных синтетических препаратов, обладающих широким спектром биоцидных свойств [1,2].

Анализ полученных результатов в данном направлении показал, что повышенную биоактивность проявляют кремнийорганические соединения, содержащие, одновременно, различные гетероатомы или функциональные группы типа серы, аминов, амидов, аминоалкилсилановых, уретановых, тиоло-фосфатных, лактонных, лактамных и др. [3-9].

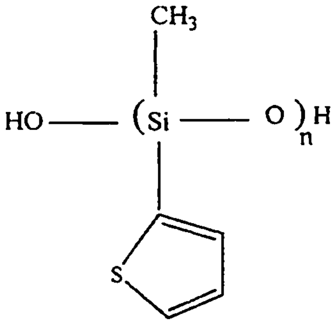
В литературе описаны кремнийорганические (азот, серо , мышьяк, и др. [10-12]) низкомолекулярные и полимерные соединения, проявляющие высокую бактерицидную активность, подавляющие рост и развитие различных актиномицетов. Выявлен ряд характерных структурных фрагментов, определяющих антимикробную активность выше упомянутых соединений. При изучении этих веществ основное внимание уделялось выяснению зависимости их биологически активных свойств от их структур, что имеет большое значение для совершенствования методов целе-направленного создания новых, более эффективных средств и расширения их функциональных возможностей [7,8].

Из вышеупомянутых элементорганических соединений, доступностью и повышенной биоактивностью (токсичностью) отличаются серосодержащие соединения, в частности, тиенилсилатраны [6,7], которые рекомендованы использовать в качестве эффективных биоцидов, обладающим тем преимуществом, что они, в пост-действии гидролизуются быстро и теряют токсичность.

Руководствуясь соображением о богатых соответствующих природных ресурсах (имеются все еще ощутимые запасы нефти и доступные для человечества запасы SiO_2), дальнейшее совершенствование методов синтеза новых кремнийорганических биологически активных соединений и разработка эффективных средств на их основе, не потеряла свою актуальность.

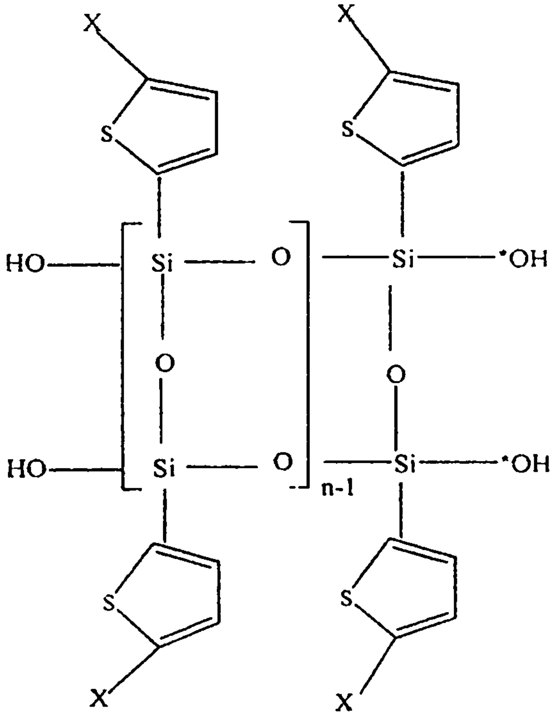
Обсуждение результатов

В последние годы нами были синтезированы различные элемент - органические соединения с фунгицидными свойствами. Эти соединения были использованы для защиты технических материалов (предотвращающий процесс деградации), также в сельском хозяйстве (против фитопатогенных микроорганизмов). В этом аспекте по технологичности производства и биологической активности, привлекают внимание тенилсодержащие органосиландиолы, органосилоксандиолы, а также хлортиенилсодержащие циклические тетролы и олиготетролы, изображаемые по следующим общим формулам:



n=1(I), 2(II), 3(III);

(Схема 1)



R=тиенил, n=2(IV), 3 (V); R=хлортиенил, n=2(VI), n=3 (VII)

(Схема 2)

Тиенилорганосиландиолы (TSD) были синтезированы по реакции гидролиза соответствующих дихлорсиланов, а олигорганосилоксандиолы (OSD), циклические тетролы (T) и олиготетролы (OT), по реакции гидролитической конденсации тиенилтрихлорсиланов и тиенилтриацетоксисиланов. Они представляют собой диспергирующие в воде, белые, порошкообразные вещества, растворяющие в этаноле, диэтиловом эфире и ацетоне (TSD), в диэтиловом эфире и ацетоне (T, OT, OSD).

Состав и строение синтезированных соединений было установлено по данным функционального и элементного анализов (таблица 1), инфракрасных (ИК) и ¹H-ЯМР спектров. В ИК спектрах органотиенилсилан- и силоксандиолов наблюдаются полосы поглощения в области 705 и 1220 cm^{-1}; полосы средней интенсивности в области 1500, 1520 и 1800 cm^{-1} и слабая полоса поглощения при 3035 cm^{-1}, подтверждающие наличие C-S-связей тиенильных групп. Интенсивные полосы поглощения в области 1000-1100 свидетельствует о наличии Si-O-Si-групп в олигоорганотиенилсилоксандиолах. В спектрах T и OT были найдены полосы поглощения в области 1085-1090 cm^{-1} (с двумя максимумами равной интенсивности), относящие к антисимметричным валентным колебаниям Si-O-Si-связей в восьмичленных органосилоксановых циклах. Были также обнаружены полосы поглощения в области 1190-1140 cm^{-1}, относящие к Si-O-Si-группам в лестничных огрно-силоксановых соединениях. В инфракрасных спектрах этих соединений были также найдены полосы поглощения в областях 705-750 cm^{-1}, 1220 cm^{-1}, 1510 cm^{-1}, 1800 cm^{-1}, относящие к C-S-связям в тиенильных группах. Полосы поглощения в области 3440-3510 cm^{-1}, относятся к гидроксильным группам циклических тетролов и олиготетролов.

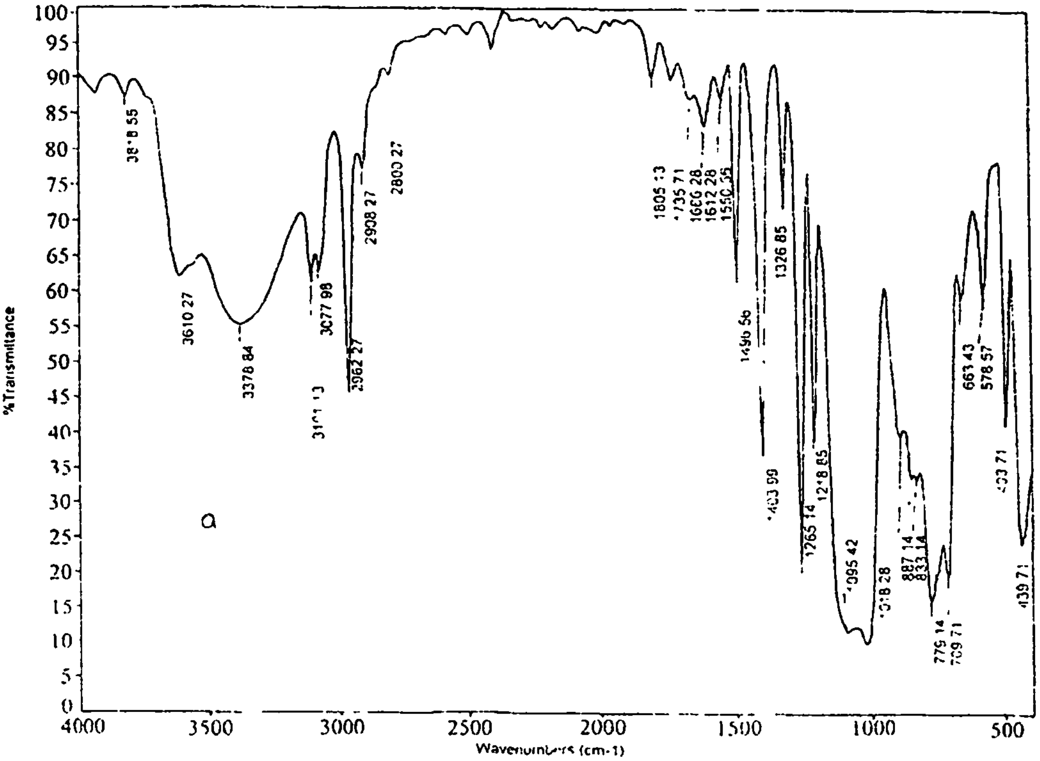


Рис. 1. ИК спектр тиенилсодержащего тетрола.

В ¹Н-ЯМР спектрах олигоорганотиенилсилоксандиолов найдены сигналы с х.с. δ 3.51, для протонов гидроксильных групп; а также сигналы с х.с. δ 6.83-8,10 (смесь цис - транс изомеров – 46%:54%), для протонов тиенилных групп. В ¹Н ЯМР спектрах Т и ОТ найдены сигналы с х.с. δ 3.06, для протонов гидроксильных групп, а также сигналы с х.с. δ8.25-9.03 (смесь цис-транс изомеров–70%:30%), для протонов тиенильных групп (Рис. 2).

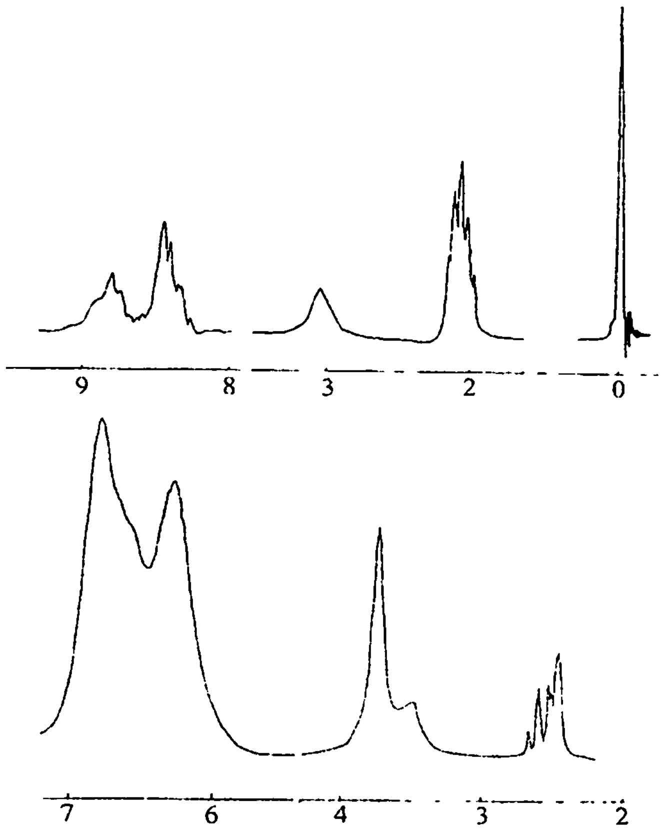


Рис. 2. ¹Н-ЯМР спектр тиенилсодержащего тетрола.

На основе данных рентгеноструктурного анализа (Рис. 3) определены некоторые геометрические параметры синтезированных соединений. Так например, для соединений TS и OSD, средняя длина связи Si-O равна 0,1608(9) нм [1,608(9)Å], а валентный угол Si-O-Si – 158,1(4)^0.

Исследовано термоокислительная стабильность полученных олиготетролов (ТГА, на воздухе; скорость нагрева 5^0/мин.). Установлено, что тиенилсодержащие полициклические олиготетролы практически стабильные до 723К. Их интенсивное термоокислительное разложение протекает в температурном интервале 773-873К. Для исследования бактерицидных свойств синтезированных соединений, в качестве тест-систем были подобраны: *Xanthomonas campestris* (возбуждает бактероиз in white-head sprout), *Xanthomonas campestris, Pectobacterium aroideae* (индуцирует рак виноградной лозы), *Actinomices Streptomyces SPP, а также Actinomices griseus Act lavendulae* (разлагают некоторые водорастворимые полимеры). Контрольным веществом использовался *Гексаметилдисилоксан,* не проявляющий бактерицидные свойства (таблица 2).

Таблица 1. Выход, физико-химические свойства, данные элементного и функционального анализов тиенилсодержащих силандиолов, силоксандиолов, тетролов олиготетролов.

№ соединения	Выход, %	Молекулярная масса* Найд./Выч.	$T_{пл}$, ^{0}C	OH, % Найд./Выч.	Элементный состав, % Найд./Вычисл. C	H	S	Si	Cl
I	35,7	152,0 / 160,0	79-80	21,50 / 21,25	37,80 / 37,50	5,30 / 5,01	19,60 / 20,02	17,80 / 17,51	---
II	42,5	307,5 / 302,0	116-118	11,70 / 11,20	40,10 / 39,73	4,11 / 4,63	21,40 / 21,19	18,12 / 18,50	---
III	61,4	446,0 / 438	121-122	8,16 / 7,76	41,50 / 41,09	3,30 / 3,19	21,61 / 21,91	19,73 / 19,17	---
IV	55,0	568,0 / 576,0	105-107	11,72 / 11,80	33,91 / 33,34	2,25 / 2,77	22,98 / 22,22	19,24 / 19,44	---
V	18,5	844,0 / 846,0	80-82	8,02 / 8,03	34,65 / 34,05	2,59 / 2,60	22,67 / 22,69	19,91 / 19,85	---
VI	48,0	739,0 / 714,0	118-120	6,07 / 6,09	26,91 / 26,89	1,59 / 1,68	17,99 / 17,92	15,71 / 15,68	19,85 / 19,82
VII	20,1	1047,0,0 / 1053,0	101-102	9,17 / 9,20	28,19 / 27,35	1,94 / 1,51	18,32 / 18,24	15,89 / 15,95	20.40 / 20,22

*) *Эбулиоскоп.*

Было установлено, что для теплокровных животных синтезированные вещества имеют малую летальную дозу. Так, например, для крыс, в случае всех синтезированных соединений, значение LD_{50} не превышает 1400 мг/л. Из таблиц 2 и 3 видно, что все синтезированные вещества проявляют достаточно высокую бактерицидную активность и подавляют рост и развитие различных (фитопатогенных) микроорганизмов. Исследования показали, что наиболее активным веществом оказалось I-($Si_1C_5H_8O_2S$) (таблица 2), которое эффективно подавляет рост *Bacterium umefaciens*, тогда как *Nocardiopsis SPP* наиболее устойчив к действию данного вещества. Следует заметить, что известный бактерицид «*Цинеб*», который в течение многих лет используется против некоторых фитопатогенных микроорганизмов, поражающих ряд важнейших сельскохозяйственных культур, например виноград (виноградную лозу), менее активен, чем вещество I .

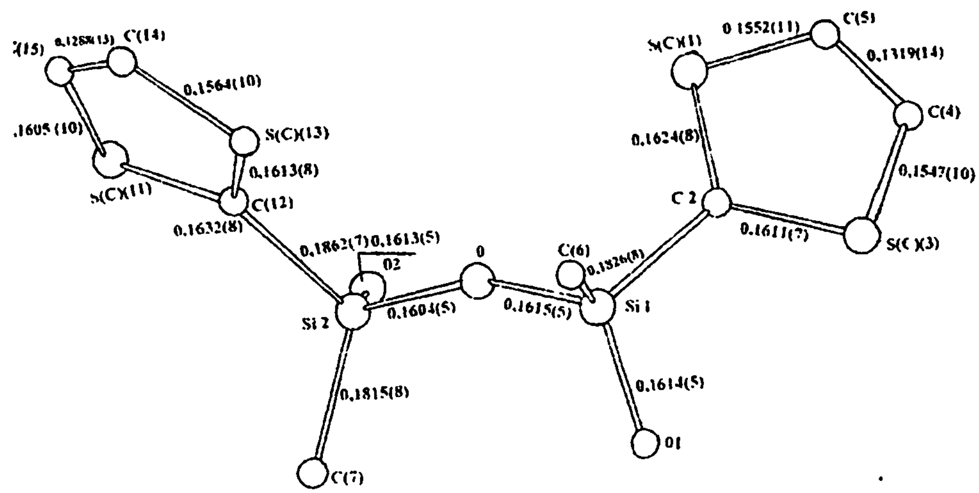


Рис. 3. Строение молекулы II Атом серы в каждом из тиенильных заместителей с вероятностью 1/2 занимает два положения.

Рис 3. Строение вещества II (схема 1). Атом серы в каждом из тиенильных заместителей с вероятностью 1/2 занимают два положения.

блица 2. Бактерицидные свойства синтезированных органосиландиолов и олигосилоксандиолов

Тест – объекты	Вещества*							
	$Si_1C_5H_8O_2S$ (I)		$Si_2C_{10}H_{14}O_3S_2$ (II)		$Si_3C_{15}H_{20}O_4S_3$ (III)		*Гексаметил-исилоксан*	
	Концентрация веществ							
	0,1 г/л	0,01г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л
	зона подавления роста микроорганизмов, мм							
acterium tumefaciens	5,0	3,0	2,0	0,5	2,0	2,0	0.0	0.0
Xanthomonas campestris	1,0	1,0	2,0	2,0	0,5	0	0.0	0.0
ectobacterium aroidiae	2,0	0	2,0	1,0	2,0	2,0	—	0.0
Streptomyus spp	3,0	1,5	4,0	0	3,0	0	0.0	0.0
Nocardiophsis spp	0	0	0,5	0	0,5	0	0.0	0.0

Схема 1.

Необходимо отметить, что строгая корреляционная зависимост труктура-свойства-активность» для синтезированных соединений, по отно ению к использованным тест-объектам, не обнаружена.

Таблица 3. Бактерицидные свойства синтезированных циклических тетролов и олиготетролов

Тест - объекты	Вещества**							
	$C_{16}H_{16}O_8S_4Si_4$ (IV)		$C_{32}H_{28}O_{14}S_8Si_8$ (V)		$C_{16}H_{12}O_8S_4Si_4Cl_4$ (VI)		$C_{32}H_{20}O_4S_3Si_8Cl_8$ (VII)	
	Концентрация веществ							
	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л	0,1 г/л	0,01 г/л
	зона подавления роста микроорганизмов, мм							
Xanthomonas campestris	3,0	0,0	2,0	0,5	2,0	0,0	1,5	0,0
Pectobacterim aroideae	4,0	2,0	3,5	1,5	2,0	0,0	1,5	0,0
Bacterium tumefaciens	3,0	0,0	2,0	3,0	3,0	0,0	2,0	0,0
Act. lavendulae	3,0	0,0	2,0	0,0	3,0	0,0	2,0	0,0
Act. qriseus	2,0	0,0	1,0	0,0	2,0	0,0	1,5	0,0
Streptomyus spp	2,0	0,0	1,0	0,0	2,0	0,0	1,5	0,0

**) Схема 2.

По предварительным данным, на основе синтезированных соединений будут разработаны новые биологически активные материалы, с регулируемым сроком действия, для использования как:

1. Защитные покрытия полифункционального назначения стойкие к биокоррозии, индуцированной микроорганизмами (пленочные материалы, пропиточные составы, пенополиуретановые материалы);
2. Материалы с антимикотическими свойствами - апретирующие и адгезионные составы, в виде водных дисперсии, для производства кожи, обуви и текстиля;
3. Биологически активные полимерные материалы для защиты сельскохозяйственных растений от болезней, вызванных несовершенными грибами и некоторыми другими микроорганизмами, а также человека при контакте с ними и др.

Заключения

1. Синтезированы и изучены биологически активные органосиландиолы, олигоорганосилоксандиолы, циклические тетролы и олиготетролы с тиенильными радикалами у атомов кремния;
2. Изучена бактерицидная активность синтезированных соединений по отношению фитопатогенных микроорганизмов. Установлен ряд их относительной биологической активности;
3. Установлено, что наибольшую бактерицидную активность проявляет метилтиенилсиландиол, эффективно подавляющий рост *Bacterium umefaciens*;
4. Показано, что по отношению к *Pectobacterium aroideae, Pectobacterium aroideae и Bacterium tumefaciens,* достаточно высокую активность проявляют тиенил- и хлортиенилсодержащие циклические тетролы и олиготетролы.

Литература:

1. Denyver S.P. Mechanisms of action of chemical biocides, their study and application [Technical series (Society for Applied Bacteriology)]. Blackwell Scientific Publications, 1991.
2. Hazziza-Laskar, J., et al., Biocidal Polymers Active by Contact. IV. Polyurethanes Based on Polysiloxanes with Pendant Primary Alcohols and Quaternary Ammonium Groups. Journal of Applied Polymer Science, 58 (1), 77-84 (1995).
3. Мегрелидзе Н.Д., Ногайдели А.И., Хананашвили Л.И., Вардосанидзе Ц.Н., Цомая Н.И., Лабарткава М.О. Синтез эпоксидных олигомеров с непредельными группами в цепи молекул. Сообщения АН Грузии, 110(2), 313-316-628 (1983).
4. Hazzizalaskar J., Helary G., Sauvet G. Biocidal polymers active by contact IV. Polyuretanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups. Journal of Applied Polymer Science, 58 (1), 77-64 (1995).
5. Janiashvili I. K., Khananashvili L.M., Akhobadze D.Sh., e.a. Synthesis and Properties of N-organosilylmethyllactames. Intern. J. Polym. Mater. 24, 141-143 (1994).
6. Лукевиц Э., Пудова О.А., Ю. Попелис, Н.Н. Ерчак. Элементорганические соедине - ния, содержащие тиенильные гетероциклы. Ж. Общ. Хим., 55(7),1521-1523 (1985).
7. Лукевиц Э., Пудова О.А., Стуркович Р.Я., Гусман А.П.. Взаимодействие аллил- и пропаргилхлоридов с гидросиланами. Ж. Общ. Хим. 51(1),115-119 (1981).
8. Ломтагидзе З.Ш., Лаперашвили К.А., Чачава Г.Н., Ахобадзе Д.Ш.. Антиактино - мицетные свойства некоторых кремнийорганических и мышьяксодержащих соединений. Труды Общества микробиологов Грузии. Тбилиси, 1992, с.93.
9. Гвердцители М.И., Лекишвили Н.Г., Самакашвили Ш.З, Асатиани Л.П. Разработка структурной модели для исследования биоактивных свойств элементорганических полимеров, содержащих несколько гетероатомов. Химический журнал Грузии, 5(1), 94-95 (2005).
10. Помагайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. Издательство «Химия», 1988, с. 332-334.
11. Tomasz Janosik, Brigitta Stensland, and Jan Bergman. Sulfur-Rich Heterocycles from 2-Metalated Benzo[b]thiophene and Benzo[b]furan: Synthesis and Structure. J. Org. Chem, 67(17), 6220-6223 (2002).
12. Khananashvili L., Markarashvili E., Kupatadze N., e.a. Synthesis and study of the bactericide properties of unsaturated silicon-organic compounds. Proceedings of the Academy of Sciences of Georgia. Chemical series, vol. 28, No 1-2, pp. 85-87 (2002) (Georg.).
13. Markarashvili E., Vardosanidze Ts., Lomtatidze Z., Samakashvili Sh., Mukbaniani O., Lekishvili N. SYNTHESIS AND BACTERICIDE PROPERTIES OF THYENIL-CONTAINING TETROLES AND OLYGOTEROLES. International Conference [Under the sponsorship of the Inter-national Science and Technology Center (ISTC)] "New Polymer Systems for Biotechnological and Biomedical Applications". Yerevan, 12-14 July, 2005, 110-111.

გოგირდშემცველი სილან(სილოქსან)დიოლების, ტეტროლების და ოლიგოტეტროლების სინთეზი და ბაქტერიოციდული თვისებები

ე. მარქარაშვილი, ნ. ლეკიშვილი, ზ. ლომთათიძე, შ. სამაკაშვილი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დასინთეზებულია გოგირდშემცველი სილან(სილოქსან)დიოლები, ტეტროლები და ოლიგოტეტროლები. შესწავლილია მათი აღნაგობა და ბაქტერიოციდული თვისებები. დადგენილია ბიოლოგიური აქტივობის რიგი.

Synthesis and bactericidal properties of sulfurconteining silan(siloxane)diols, tetrols and oligotetros

E. Markarashvili, N. Lekishvili, Z. Lomtatidze, Sh. Samakashvili
I. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

The sulfurcontaining siliconorganic compounds - organosilan(siloxane)diols, cyclic tetrols and oligotetrols with fungicide properties have been synthesized. These compounds were used for protection of technical materials (precluding the degradation process) also, in agriculture (against the different phito-pathogen microorganisms).

These compounds have been synthesized by reaction of hydrolysis of methylthienyl-dichlorinesilanes (diols) and by reaction of hydrolytic condensation [oligomethyl-thienylsiloxane diols (OSD), tetrols(T) and oligotetrols (OT)] of corresponding tri-chlorinesilanes and triacetoxysilanes. They are dispersing in water white powders, soluble in ethanol, acetone and diethylester (T, TSD), acetone and diethylester (T, OT). By using of the data of elemental, IR and ^{1}H-NMR spectral analysis, the composition and structure of the synthesized compounds were established.

For investigation of the bactericide properties, as testing systems, were used Xanthomonas campestris (induced of the bacterioz in white-head sprout), Pectobacterium aroideae ((induced of the cancer of vine), and Actinomices Streptomyces SPP, Actinomices griseus Act lavendulae (degraded some water-soluble polymers).

It was shown that all synthesized compounds characterized with the active bactericide properties. These compounds, relative to haematothermal animals have a little toxicity. The LD_{50} for rats, in case of the each synthesized compound, at their continuum introduction, gave 1400 mg/l.

It was established that the synthesized compounds also can be used against phyto-pathogen microorganisms - agricultural and some water-soluble polymers pests.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Proceedings of I. Javakhishvili Tbilisi State University
Труды Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили
360, 2005

ქიმიის სწავლების მეთოდიკა

კოვალენტური ბმა

მ. გვერდწითელი, ე. ცაგურია, მარეხ გვერდწითელი
ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

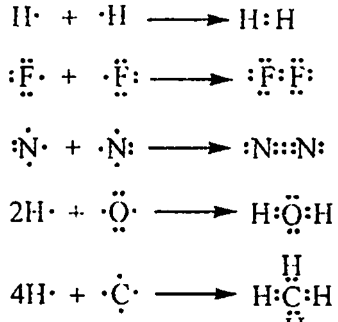
“ქიმია იწყება იქ, სადაც მთავრდება იზოლირებული ატომი და იწყება მოლეკულა”

კ. ოვჩინიკოვი

ქიმიური ბმის ცნება გულისხმობს იმ ძალებს, რომელთა გავლენითაც ატომები უკავშირდებიან ერთმანეთს და წარმოქმნიან მოლეკულას. არსებობს ქიმიური ბმის სამი ძირითადი ტიპი: კოვალენტური, იონური და მეტალური. მათ შორის უმნიშვნელოვანესია კოვალენტური ბმა.

კოვალენტური ბმის ბუნებაზე თვისებრივი ელექტრონული წარმოდგენები შემუშავებულ იქნა 1913-1920 წლებში ჯილბერტ ლუისის მიერ, რომელმაც ქიმიური ბმის წარმოქმნის პირობად ელექტრონების გაწყვილება მიიჩნია. ლუისის წარმოდგენების მიხედვით, კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას სავალენტო ელექტრონები საზიარო ხდება ორივე ატომისათვის – ამ შეხედულებას ემყარება კოვალენტური ბმის “კლასიკური” განმარტება: “საზიარო ელექტრონული წყვილის (წყვილების) საშუალებით დამყარებულ ქიმიურ კავშირს კოვალენტური ბმა ეწოდება”.

კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას ელემენტთა ატომები მიისწრაფვიან შეიქმნან ინერტული აირების ანალოგიური რვაელექტრონიანი სტაბილური კონფიგურაცია – ოქტეტი (წყალბადის შემთხვევაში, ორელექტრონიანი – დუბლეტი). ქვემოთ მოყვანილია კოვალენტური ბმის წარმოქმნის სქემა – ოქტეტური თეორიის თვალთახედვით – პირველი და მეორე პერიოდის ელემენტებისათვის:



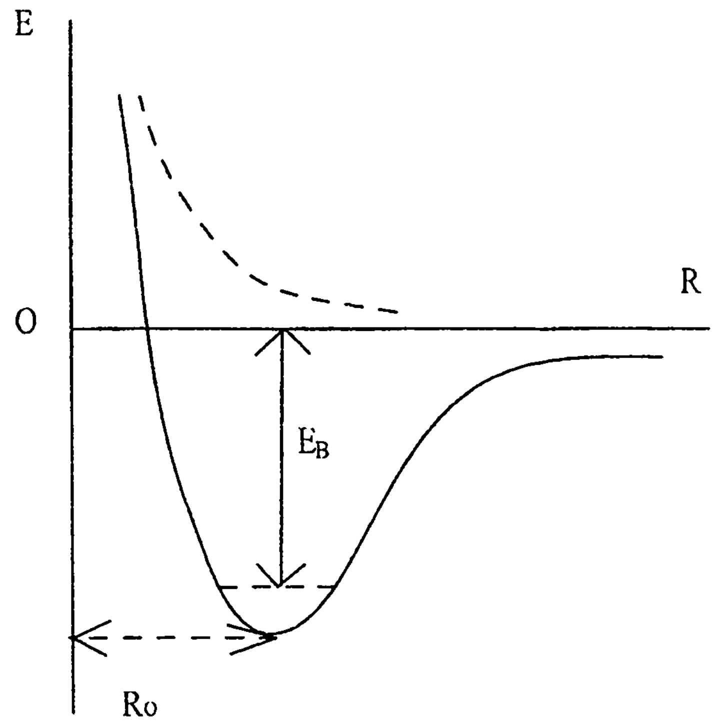
კოვალენტური ბმა წარმოიქმნება ერთნაირი ან მცირედ განსხვავებული ელექტროუარყოფითობების მქონე ელემენტების ატომებს შორის.

კოვალენტური ბმის ბუნების ფიზიკური არსის ინტერპრეტაცია შესაძლებელი გახდა კვანტური მექანიკის წარმოდგენებზე დაყრდნობით –

რაც გულისხმობს მოცემული მოლეკულის შესაბამისი შრედინგერის განტოლების ($H\Psi=E\Psi$) ამოხსნას (აქ: H – ჰამილტონიანია, E — სისტემის სრული ენერგია, Ψ – ტალღური ფუნქცია).

პირველ მოლეკულას, რომელიც კვანტურ-მექანიკურად იქნა დახასიათებული (ე.ი. "ამოხსნილი" იქნა შესაბამისი შრედინგერის განტოლება), წარმოადგენს წყალბადი. გამოთვლები ჩატარებულ იქნა 1927 წელს ვ. ჰაიტლერისა და ფ. ლონდონის მიერ, რითაც, ფაქტობრივად, შეიქმნა კოვალენტური ბმის კვანტური თეორიის საფუძვლები და, ამგვარად, საფუძველი ჩაეყარა კვანტურ ქიმიას.

ჰაიტლერ-ლონდონის მიდგომის ფარგლებში, წყალბადის მოლეკულის გამოთვლის შედეგები მოცემულია ნახ. 1-ზე. ქვედა (უწყვეტი) მრუდი შეესაბამება ატომთა შორის მიზიდვას – ბმის წარმოქმნას, ზედა (წყვეტილი) მრუდი – ატომთა განზიდვას.



ნახ.1. წყალბადის მოლეკულის ენერგიის დამოკიდებულება ატომთაშორის მანძილზე

ჰაიტლერმა და ლონდონმა გამოთვალეს კოვალენტური ბმის რაოდენობრივი მახასიათებლები – სიგრძე და ენერგია, თუმცა მათ შედეგებს მიახლოებითი ხასიათი ჰქონდა და მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდა ექსპერიმენტულად განსაზღვრულისაგან (იხ. ცხრილი 1). წყალბადის მოლეკულა შემდგომში არაერთგზის იქნა გამოთვლილი, ამასთანავე გამოთვლითი მეთოდების სიზუსტის თანდათანობით გაზრდით, შესაძლებელი გახდა ექსპერიმენტულ მონაცემებთან აბსოლუტურად თანხვედრილი შედეგების მიღება. ცხრილ 1-ში მოყვანილია გამოთვლების შედეგები.

ცხრილი 1. წყალბადის მოლეკულის ზოგიერთი "გამოთვლის" შედეგები

ავტორები	ტალღურ ფუნქციაში შემავალ წევრთა რიცხვი	E_B, (ევ)	R_O, (ნმ)
ჰაიტლერი და ლონდონი	2	3.14	0.0869
ვეინბაუმი	4	4.02	0.0749
ჯეიმსი და კულიჯი	13	4.72	0.0740
კოლოსი და რუტაანი	50	4.7467	0.0741
კოლოსი და ვოლნიევიჩი	100	4.748545	0.0741
ექსპერიმენტული		4.748545	0.0741

თანამედროვე კვანტურ-ქიმიური შეხედულებით, კოვალენტური ბმის წარმოქმნა არაა დაკავშირებული მიკროსამყაროს სპეციფიკურ "მიმოცვლით" ძალებთან (როგორც ეს ადრე არასწორად მიაჩნდათ). ერთადერთი ძალები, რომლებიც მოქმედებენ კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას, არის ელექტროსტატიკური მიზიდვისა და განზიდვის ძალები. ასევე, სინამდვილეს არ შეესაბამება შეხედულება, რომ ბმის წარმოქმნის მიზეზია სპინების გაწყვილება. თეორიულად დამტკიცდა, რომ ბმის წარმოქმნისას ელექტრონების სპინები საერთოდ არ მონაწილეობენ, ხოლო მათი შეუღლება წარმოადგენს მხოლოდ და მხოლოდ ბმის წარმოქმნის მაჩვენებელს – "ინდიკატორს" – ჰაიტლერისა და ლონდონის მარტივ მოდელში.

კოვალენტური ბმის წარმოქმნის რეალური მიზეზია ელექტრონთა პოტენციური ენერგიის შემცირება, რაც განპირობებულია ელექტრონების ყოფნის ალბათობის (ე.წ. "ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივის") გაზრდით ატომგულთა შორის სივრცეში*.

მოკლედ განვიხილოთ კოვალენტური ბმის ძირითადი მახასიათებლები: ენერგია, სიგრძე, პოლარობა, პოლარიზებადობა, ნაჯერობა და მიმართულება.

კოვალენტური ბმის წარმოქმნა დაკავშირებულია ენერგიის გამოყოფასთან და ამ ენერგიას კოვალენტური ბმის ენერგია (ენთალპია) ეწოდება. სქემატურად:

$$A\cdot + \cdot B \longrightarrow A:B - \Delta H$$

ცხადია, რაც უფრო მტკიცეა კოვალენტური ბმა, მით მეტი ენერგია გამოიყოფა მისი წარმოქმნისას. მე-2 ცხრილის მეორე სვეტში მოყვანილია შედარებით გავრცელებული ქიმიური ბმების ენერგიები.

კოვალენტურ ბმას ახასიათებს გარკვეული სიგრძე, რომელიც წარმოადგენს ბმის წარმომქმნელი ელემენტების ატომგულთა ცენტრებს შორის მანძილს. მე-2 ცხრილის მესამე სვეტში მოყვანილია ზოგიერთი კოვალენტური ბმის სიგრძე.

როდესაც კოვალენტური ბმით ერთდება სხვადასხვა ელექტროუარყოფითობის მქონე ელემენტები, დადებითი და უარყოფითი მუხტების სიმძიმის ცენტრები არ ემთხვევა ერთმანეთს და წარმოქმნილი ბმა იძენს

---

* არსებობს კოვალენტური ბმის ბუნებაზე ალტერნატიული თანამედროვე მოსაზრება, რომელიც ემყარება ორბიტალების გადაფარვის ტოპოლოგიურ სპეციფიკას.

პოლარობას. ბმის პოლარობის რაოდენობრივი მახასიათებელია მისი დიპოლური მომენტი:

$$\mu = q\cdot r,$$

სადაც q მუხტია, ხოლო r – მანძილი მუხტების სიმძიმის ცენტრებს შორის.
ქიმიური ბმების დიპოლური მომენტი, ტრადიციულად, იზომება დებაებში: 1D $=10^{16}$ ელ.სტ.ერთ. (ერთეულების საერთაშორისო SI სისტემაში 1D $=3.336\cdot10^{-30}$ კ.მ.).

დიპოლური მომენტი ვექტორული სიდიდეა და მიმართულია დადებითი მუხტის სიმძიმის ცენტრიდან უარყოფითი მუხტის სიმძიმის ცენტრისაკენ. მე-2 ცხრილის მეოთხე სვეტში მოცემულია ზოგიერთი ბმის დიპოლური მომენტი.

ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რადგან დიპოლური მომენტი ვექტორული სიდიდეა, მთელი მოლეკულის დიპოლური მომენტი დამოკიდებულია როგორც ცალკეული ბმების დიპოლურ მომენტზე, ისევე მთლიანი მოლეკულის გეომეტრიაზე.

კოვალენტური ბმების მნიშვნელოვანი მახასიათებელია მათი პოლარიზებადობა, რომელიც წარმოადგენს ქიმიური კავშირის პოლარობის შეცვლის უნარს გარეშე ზემოქმედების შედეგად. ასეთი გარეშე ზემოქმედება შეიძლება მოახდინოს ელექტრომაგნიტურმა ველმა, რეაქციის პროცესში მიახლოებულმა ნაწილაკმა და ა.შ. ზოგიერთი კოვალენტური ბმის პოლარიზებადობა მოტანილია მე-2 ცხრილის ბოლო სვეტში.

რაც შეეხება კოვალენტური ბმის სივრცითი ორიენტაციის საკითხს, მისი ინტერპრეტაცია შეიძლება როგორც "სუფთა" ატომური ორბიტალების მიმართულების საფუძველზე, ისევე ჰიბრიდიზაციის კონცეფციის გამოყენებით.

პირველი მიდგომის საილუსტრაციოდ განვიხილოთ VI ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტების ჰიდრიდები: H_2O, H_2S, H_2Se და H_2Te. ამ ნაერთებში ცენტრალური ატომები (O, S, Se, Te) ბმებს წარმოქმნიან ორბიტალების საშუალებით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ ურთიერთმართობულნი არიან ($\angle= 90°$). ამის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ $\angle$ X დაახლოებით 90°-ის ტოლი უნდა იყოს. ამასთანავე ისიც გასათვალისწინებელია, რომ ჟანგბადი ბმებს წარმოქმნის 2p ორბიტალებით, გოგირდი – 3p ორბიტალებით, სელენი – 4p ორბიტალებით და ტელური – 5p ორბიტალებით. ამგვარად, მანძილი წყალბადის ორ ბმულ ატომს შორის ამ ნაერთებში იზრდება ჟანგბადიდან ტელურისაკენ (წყალბადატომები სივრცითად სულ უფრო შორდებიან ერთმანეთს). ამ ეფექტმა უეჭველი ასახვა უნდა პოვოს $\angle$ X -ის სიდიდეზე – იგი H_2O-დან H_2Te-მდე თანდათანობით უნდა შემცირდეს. ეს მართლაც ასეა: $\angle$HOH = 104.5°, $\angle$ SH= 92°, $\angle$ Se = 91°, $\angle$HTe =90°, რაც ზემოთ მოყვანილი მიდგომის ეფექტურობაზე მიუთითებს.

ჰიბრიდიზაციის კონცეფცია ჩამოყალიბებულია 1931 წელს პოლინგის, სლეტერისა და მათგან დამოუკიდებლად – მალიკენისა და ჰუნდის მიერ მეთანის გეომეტრიის ასახსნელად. მათ დაუშვეს, რომ ოთხვალენტოვან მდგომარეობაში ნახშირბადი კოვალენტურ ბმებს წარმოქმნის არა "სუფთა" 2s და 2p ორბიტალებით, არამედ მათი ერთგვარი "ჰიბრიდით".

აღნიშნული ტიპის ჰიბრიდიზაციას ტეტრაგონალური, ანუ sp^3 ჰიბრიდიზაცია ეწოდება (რადგან მასში მონაწილეობს ორი s- და სამი p- ორბიტალი). კუთხე sp^3 ორბიტალებს (აქედან გამომდინარე – მათ მიერ წარმოქმნილ ქიმიურ ბმებს) შორის 109°28′-ის ტოლია.

ანალოგიურად განიხილება ტრიგონალური – sp^2 და დიაგონალური (წრფივი) – sp ჰიბრიდიზაციები: sp^2 ჰიბრიდული ორბიტალები კოპლანარულებია (ერთ სიბრტყეში მდებარეობს) და კუთხე მათ შორის 120°-ის ტოლია sp ორბიტალები ერთ წრფეზეა განლაგებული და კუთხე მათ შორის 180°-ის ტოლია.

ცხრილი 2. ზოგიერთი კოვალენტური ბმის ენერგია, სიგრძე, პოლარობა და პოლარიზებადობა

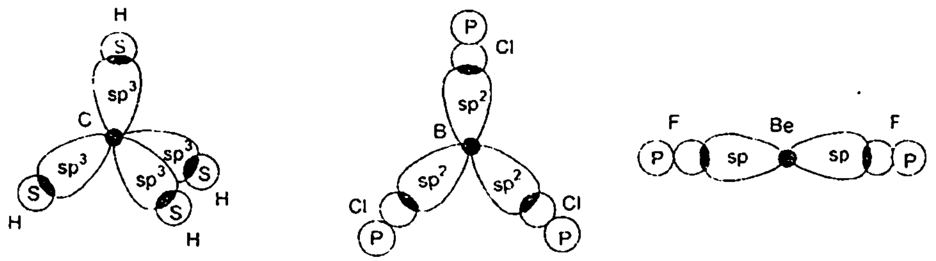
ბმის ტიპი	ენერგია, კჯ/მოლი	სიგრძე, ნმ	პოლარობა, დებაი	პოლარიზებადობა, სმ^3
C – C	350	0.154	0	1.3
C = C	620	0.133	0	4.2
C ≡ C	810	0.120	0	6.2
C – N	290	0.147	0.45	1.6
C = N	615	0.127	1.4	3.8
C ≡ N	880	0.115	3.1	4.8
C – O	340	0.143	0.7	1.5
C = O	710	0.121	2.4	3.3
C – F	485	0.140	1.39	1.4
C – Cl	330	0.176	1.47	6.5
C – Br	280	0.191	1.42	9.4
C – I	240	0.212	1.25	14.6
H – C	415	0.109	0.4	1.7
H – O	465	0.096	1.51	1.7
H – N	390	0.101	1.31	1.8

პოლინგმა შეიმუშავა ჰიბრიდიზაციის "მომგებიანობის" კრიტერიუმი, რომელიც ეფუძნება მოსაზრებას, რომ კოვალენტური ბმის სიმტკიცე ატომური ორბიტალების გადაფარვის ხარისხის პროპორციულია. გამოთვლებით დადგინდა, რომ ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნილი ბმები უფრო მტკიცეა, ვიდრე "სუფთა" ორბიტალებით წარმოქმნილი. მე-3 ცხრილში მოცემულია ორბიტალების ტიპი და მათი მონაწილეობით წარმოქმნილი ბმების ფარდობითი სიმტკიცე.

ნახ. 2-ზე მოყვანილია CH_4 -ის, Cl_3 -ისა და BeF_2 -ის ორბიტალური სქემები, როგორც sp^3, sp^2 და sp ჰიბრიდულ მდგომარეობაში მყოფი ატომების მიერ წარმოქმნილი კოვალენტური ბმების სივრცითი ორიენტაციის ილუსტრაცია.

ცხრილი 3. ორბიტალების ტიპი და მათი მონაწილეობით წარმოქმნილი ბმების ფარდობითი სიმტკიცე

ორბიტალის ტიპი	s	p	sp	sp^2	sp^3
ბმის ფარდობითი სიმტკიცე	1.000	1.432	1.932	1.991	2.000



ნახ. 2. CH_4-ის, BCl_3-ისა და BeF_2-ის ორბიტალური სქემები

დაბოლოს, განვიხილოთ კოვალენტური ბმის სპეციფიკური ტიპი – დონორულ-აქცეპტორული (კოორდინაციული) ბმა.

დონორულ-აქცეპტორული ბმის ცნება ქიმიაში შემოტანილია 1893 წელს ალფრედ ვერნერის მიერ. ალფრედ ვერნერი იყო კომპლექსურ (კოორდინაციულ) ნაერთთა აღნაგობის პირველი თეორიული მოძღვრების ავტორი. ამიტომ მან დონორულ-აქცეპტორული ბმისათვის, რომელიც კოორდინაციულ ნაერთებში გვხვდება, შემოიტანა ტერმინი "კოორდინაციული ბმა" (იგი დღემდე ხმარებაშია როგორც დონორულ-აქცეპტორული ბმის სინონიმი).

განმარტების მიხედვით, "ქიმიურ ბმას, რომელიც ერთ-ერთი ატომის გაუზიარებელი ელექტრონების წყვილის ხარჯზეა დამყარებული, დონორულ-აქცეპტორული ბმა ეწოდება."

დონორულ-აქცეპტორული ბმა კოვალენტური ბმის ისეთი კერძო შემთხვევაა, როდესაც ორ ატომს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნისათვის საჭირო ელექტრონულ წყვილს ერთი ატომი – დონორი გაიღებს.

ამგვარად, თუ ჩვეულებრივი კოვალენტური ბმა შეიძლება განვიხილოთ როგორც "ელექტრონი – ელექტრონი" ურთიერთქმედების შედეგი, დონორულ-აქცეპტორული ბმა მიიღება "თავისუფალი ელექტრონების წყვილი – ვაკანტური ორბიტალი" ურთიერთქმედების შედეგად. სქემატურად ეს შემდეგნაირად შეიძლება აღინიშნოს:

კოვალენტური ბმის შემთხვევაში:

$$A\cdot \;+\; \cdot B \longrightarrow A:B$$

დონორულ-აქცეპტორული ბმის შემთხვევაში:

$$A: + \bigcirc B \longrightarrow A \ominus B$$

ამგვარად, **A** ელექტრონული წყვილის დონორია, **B** – ელექტრონული წყვილის აქცეპტორია.

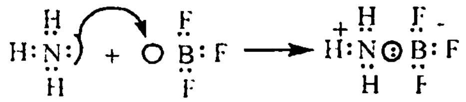
დონორულ-აქცეპტორული ბმის წარმოქმნის კლასიკური მაგალითია

$$NH_3 + HX \longrightarrow NH_4X$$

ამონიუმის ჰიდროქსიდში და ამონიუმის მარილებში: სადაც X = **OH**, ან მჟავას ნაშთია.

ამ პროცესის მექანიზმი შემდეგნაირად შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ: პროტონს – წყალბადის კათიონს არ გააჩნია ელექტრონული შრე. ამგვარად, პროტონი ქიმიური ბუნებით უნიკალურია – იგი "შიშველი" ატომგულია. აზოტს კი აქვს თავისუფალი ელექტრონული წყვილი, რომლის ხარჯზეც ხდება პროტონის ამიაკთან მიერთება და მიიღება ამონიუმის იონი, რომელშიც ოთხივე ბმა აბსოლუტურად ეკვივალენტურია. ხოლო პროტონის დადებითი მუხტი მთელ ამონიუმზეა გადანაწილებული:

დონორულ-აქცეპტორული ბმა წარმოიქმნება ამიაკისა და ბორის ტრიფტორიდის ურთიერთქმედების შედეგად, შემდეგი სქემის მიხედვით:



ჩვენს მიერ ზემოთ მოყვანილი წარმოდგენები კოვალენტური ბმის ბუნებაზე და თვისებებზე, ცხადია, მაქსიმალურად გამარტივებულად -- უმაღლესი მათემატიკის აპარატის გამოყენების გარეშეა მოყვანილი. ისიც აღსანიშნავია, რომ ქიმიური ბმების ბუნების არსის კვლევას დღესაც არ დაუკარგავს აქტუალობა და შემდგომი ინტენსიური შესწავლის ობიექტს წარმოადგენს.

ლიტერატურა:

1. მ. გვერდწითელი, ჯ. კერესელიძე, დ. ტუღუში. ქიმიური ბმები. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1999.
2. მ. გვერდწითელი, ო. დევდარიანი. მოლეკულათა აღნაგობა და ქიმიური ბმები. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1988.
3. მ. გვერდწითელი, ო. დევდარიანი. მოლეკულათა აღნაგობა და მათი გარდაქმნების კანონზომიერება. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1991.
4. გ. ჩახტაური, გ. გამზიანი, მ. გვერდწითელი. ვექტორული აღრიცხვის ელემენტები და მისი გამოყენება ქიმიაში. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1998.
5. მ. გვერდწითელი. ორგანული ქიმიის თეორიული საფუძვლები. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1989.
6. მ. გვერდწითელი, შ. სიდამონიძე. ნივთიერების აღნაგობა. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1987.

Covalence bonding

M. Gverdtsiteli, E. Tsaguria, Mar. Gverdtsiteli
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

Qualitative and modern quantum-chemical views about covalence bonding are discussed. The fundamental characteristics of the main covalence bonding are represented. The mechanism of coordination bonding formation is demonstrated.

Ковалентная связь

М. Гвердцители, Е. Цагурия, М. Гвердцители

Тбилисский государственый университет им. Ив. Джавахишвили

Резюме

Рассмотрены качественные и современные квантово-химические представления о ковалентной связи. Приведены фундаментальные характеристики важнейших ковалентных связей. Показан механизм образования донорно-акцепторной связи.

გამომცემლობის რედაქტორები: [illegible]არიანი,
შ. [illegible]რიანი

კორექტორები: ნ. მაჭავარიანი,
დ. გოგიბერაშვილი
მ. ლაშქარაძე

ხელმოწერილია დასაბეჭდად 19.10.05

საბეჭდი ქაღალდი 60X84

პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 14,0

სააღრ.-საგამომც. თაბახი 7,4

შეკვეთა № 53 ტირაჟი 6050

ფასი სახელშეკრულებო

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
0128, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზ., 14

დაიბეჭდა გამომცემლობა „უნივერსალში"

თბილისი, 0128, ი. ჭავჭავაძის გამზ 1, ☎: 2 29 09 60, 8(99) 17 22 30
E-mail: universal@internet.ge