

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
შრომები

**362**

**ქ ი მ ი ა**

**Proceedings  
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University**

**362**

**CHEMISTRY**

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები

**362**

*ედვინება ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
90-ე წლისთავს*

**ქიზია**



**თბილისის  
უნივერსიტეტის  
გამომცემლობა**

**სარედაქციო კოლეგია:**

**ნ. ლეკიშვილი (რედაქტორი),**  
**მ. გვერდნითელი (რედაქტორის მოადგილე),**  
**რ. გახოკიძე, ს. დავთიანი (სომხეთი), გ. ზაიკოვი (რუსეთი),**  
**ა. ფაინლეიბი (უკრაინა), ზ. ფაჩულია, შ. სამსონია, გ. სკრიბა (გერმანია),**  
**რ. ქაცარავა, ც.ც. ჩო (აშშ), ა. ხიმენესი (ესპანეთი),**  
**ბ. ჭანკვეტაძე, თ. ლობჯანიძე (მდივანი)**

**სამეთვალყურეო საბჭო:**

**ვ. ცხოვრებაშვილი (თავმჯდომარე),**  
**რ. გოცირიძე, რ. კუბლაშვილი, ო. მუკბანიანი,**  
**ლ. ნადარეიშვილი, შ. სიდამონიძე, გ. სუპატაშვილი,**  
**მ. რუხაძე, თ. ციციშვილი (მდივანი)**

**Editorial Bord:**

**N. Lekishvili (Editor),**  
**M. Gverdtsiteli (Associate Editor),**  
**C.C. Cho (USA), R. Gakhokidze, B. Chankvetadze,**  
**S. Davtyan (Armenia), A. Jimenez (Spain), A. Fainleib (Ukraine),**  
**R. Katsarava, Z. Pachulia, Sh. Samsoniya, G.K. Scriba (Germany),**  
**G. Zaikov (Russia), T. Lobzhanidze (Secretary)**

**Advisory Board:**

**V. Tskhovrebashvili (Chairman),**  
**R. Gotsiridze, R. Kublashvili, O. Mukbaniani, L. Nadareishvili,**  
**Sh. Sidamonidze, G. Supatashvili, M. Rukhadze,**  
**T. Tsitskishvili (Secretary)**

## შინაარსი

### ზოგადი და თეორიული ძივია

<b>გ. ლეკიშვილი</b> ავტოკორელაციის ვექტორების განზოგადება: ზოგადი კონცეფცია და გამოყენება .....	12
<b>ნ. ვასილიევა-ვაშაყმაძე, გ. ლეკიშვილი, რ. გახაკიძე, ჰ. თოიძე</b> Ni <sup>2+</sup> იონების გავლენით მიმდინარე დნმ-ის წერტილოვანი მუტაციის მექანიზმის მოდელირება .....	16
<b>ნ. ბარბაქაძე, ნ. ლეკიშვილი, თ. ლობჯანიძე, რ. ვარდიაშვილი, დ. ზურაბიშვილი, ზ. ფაჩულია</b> ადამანტანშემცველი ახალი ნიტროანილიდური ლიგანდები d-მეტალების კოორდინაციული ნაერთებისათვის: სინთეზი და კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა .....	17
<b>ნ. ლეკიშვილი, ნ. ბარბაქაძე, გ. ცინცაძე</b> ზოგიერთი d-მეტალის ბიოლოგიურად აქტიური კოორდინაციული ნაერთები ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის ბაზაზე .....	27
<b>ქ. ჩერქეზიშვილი, რ. კუბლაშვილი, ქ. გიორგაძე</b> ზოგიერთი ფაქტორის გავლენა ეთილდიპროპილსილანით 3,4-დიმეთილჰექსინ-1-დიოლ-3,4-ის ჰიდროსილირებაზე .....	34

### ანალიზური ძივია, გარემოს ძივია და ფიზიკური ძივია

<b>გ. მახარაძე, ც. გოლიაძე, ა. ხაიაური, რ. კაკავა</b> მყარი სპილენძ-ჰუმატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების გაანგარიშება .....	38
<b>კ. ამირხანაშვილი, ნ. ნადირაძე, რ. ვარდიაშვილი, ნ. სიდამონიძე, შ. გაგუა</b> რაცემატული ამინომჟავების აქროლადი ნაერთების მიღება და მათი დაყოფის კვლევა კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდით .....	41
<b>ს. აპოიანი, რ. არუთინიანი, ჯ. გრიგორიანი, ნ. ბელიერიანი</b> ეთანოლის გავლენა ლეციტინით სტაბილიზირებულ შებრუნებული ტიპის ემულსიაში აკრილის მჟავას პოლიმერიზაციის კინეტიკასა და მექანიზმზე .....	45

### ორგანული ძივია

<b>ი. ჩიკვაიძე, ნ. ბარბაქაძე, ე. მუმლაძე, ნ. მეგრელიშვილი, მ. ლაბარტყავა, შ. სამსონია</b> 2- და 5-ფენილინდოლების ზოგიერთი ახალი წარმოებულის სინთეზი .....	46
<b>კ. გულიევი, ა. გულიევი</b> ციკლოპროპანის შემცველი ახალი ოპტიკურად გამჭვირვალე პოლიმერები .....	56

### ძივითი ეკოლოგია

<b>ნ. ლაბარტყავა, გ. სუპატაშვილი, ნ. ლორია</b> დარიშხანის სულფიდური მადნების მოპოვება-გადამუშავების გავლენა ზედაპირულ წყლებში მის განაწილებაზე .....	59
---	----

### გამოყენებითი ძივია

<b>ო. ლეკაშვილი, ნ. ლეკიშვილი, ზ. ფაჩულია, მ. ლაბარტყავა, დ. ზურაბიშვილი</b> ბიოაქტიური აზომეთინების და ჰიდრაზიდის მოდიფიკაცია ადამანტანური სტრუქტურით .....	60
---	----

**მეცნიერება წარმოებას**

**რ. გოცირიძე, ნ. ლეკიშვილი, ხ. ბარბაქაძე**

უნივერსალური, თერმოდინამიკური და ქიმიური მდგრადი მიკროფილტრაციული ფორორგანული მემბრანების დამზადება და გამოყენება სხვადასხვა თხევადი სისტემების ფილტრაციისათვის .....70

**ქიმიური განათლება**

**ზ. მაჩაიძე, ქ. გორგაძე**

მეთოდური რეკომენდაციები d- და f-ელემენტების ქიმიის საბაკალავრო კურსის სწავლებისათვის.....76

**ე. გიგინეიშვილი, თ. ლობჯანიძე**

ქიმიური ბმის სპეციფიკა მეტალოცენებში .....79

**მოკლე შეტყობინებები**

**მ. გვერდნიძე, გ. ჩაჩავა**

II ჯგუფის s-ელემენტების კარბონატების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა .....84

**მ. გვერდნიძე, გ. ჩაჩავა, ი. ლაფერაშვილი**

კორელაციის „სტრუქტურა-თვისებები“ ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა VI ჯგუფის p-ელემენტების ჰიდრიდებისათვის .....85

**პერსონალია**

**ნ. ლეკიშვილი, ნ. ბოლქვაძე**

კვალი ნათელი .....86

## CONTENTS

### GENERAL AND THEORETICAL CHEMISTRY

#### G. Lekishvili

On the Generalization of the Autocorrelation Vectors: Concepts and Application ..... 9

#### N. Vasilieva-Vashakmadze, G. Lekishvili, R. Gakhokidze and P. Toidze

Modeling of the mechanism of the point mutations of DNA under the influence of Ni<sup>2+</sup> ions..... 13

#### Kh. Barbakadze, N. Lekishvili, T. Lobzhanidze, R. Vardiashvili, D. Zurabishvili,

#### M. Labartkava and Z. Pachulia

New Adamantane-containing Nitroanilid ligands for Complex-Compounds of d-metals: Synthesis and Quantum-chemical Investigations ..... 26

#### N. Lekishvili, Kh. Barbakadze, G. Tsintsadze

Biologically active coordination compounds based on some d-metals and hidrazids of adamantane-1-karbonacids ..... 31

#### K. Cherkeshishvili, R. Kublashvili and K. Giorgadze

The effect of some factors on hydrosilylation of 3,4-Dimethylhexin-1-Diol-3,4 by Ethyldipropylsilane ..... 32

### ANALYTIC CHEMISTRY, CHEMISTRY OF ENVIRONMENT AND PHYSICAL CHEMISTRY

#### G. Makharadze, Ts. Goliadze, A. Khaiauri and R. Kakava

Calculation of Conditional Stability Constant Values of Solid Copper-Humic Complexes ..... 35

#### K. Amirkhanashvili, N. Nadiradze, R. Vardiashvili, N. Sidamonidze, Sh.Gagua

The Method of Esterification of Some Amino Acids for Separation by Capillary Gas-Chromatography ..... 39

#### S.A. Apoyan, R.S. Harutyunyan, J.D. Grigoryan and N.M. Beylerian

The Ethanol Influence on Acrylic Acid Polymerization Kinetics and Mechanism in Inverse Emulsions Stabilized by Lecithin ..... 42

### ORGANIC CHEMISTRY

#### N. Barbakadze, E. Mumladze, N. Megrelishvili, M. Labartkava,

#### I. Chikvaidze and Sh. Samsoniya

Synthesis Some of Derivatives of 2- and 5-Phenylindoles ..... 52

#### K.G. Guliyev and A.M. Guliyev

New Optical Transparent Cyclopropane Containing Polymers ..... 53

### CHEMICAL ECOLOGY

#### N. Labartkava, G. Supatashvili and N. Loria

Impact of Extraction and Processing of Sulpide Ores of Arsenic on the Distribution of the Element in Surfase Waters ..... 57

### APPLIED CHEMISTRY

#### O. Lekashvili, N. Lekishvili, Z. Pachulia, M. Labartkava, D. Zurabishvili

Modification Bioactive Compounds – Azomethins and Hydrazides with Adamantane Structure..... 69

## SCIENCE FOR INDUSTRY

**R. Gotsiridze, N. Lekishvili and Kh. Barbakadze**

The Production of Universal, Thermal- and Chemically Stable Microfiltration Fluorineorganic Membranes and their Application for Filtration of Different Liquid Systems..... 75

## CHEMICAL EDUCATION

**Z. Machaidze and K. Giorgadze**

Methodical Recommendations for Teaching of Bachelor Courses d- and f-Elements Chemistry..... 78

**E. Gigineishvili and T. Lobzhanidze**

Specefic Character of Chemical Bonding in Metallocenes..... 82

## SHORT COMMUNICATIONS

**M. Gverdtsiteli and G. Chachava**

Algebraic-Chemical Investigation of Carbonates of Group II s-elements ..... 83

**M. Gverdtsiteli, G. Chachava and I. Laperashvili**

Algebraic-Chemical Investigation of Correlations “Structure-Properties” for Hydrides of Group VI p-Elements ..... 85

## PERSONALY

**N. Lekishvili and N. Bolkvadze**

The Light Vestige (Georgian)..... 86



## ON A GENERALIZATION OF THE AUTOCORRELATION VECTORS: CONCEPTS AND APPLICATION

G. LEKISHVILI

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

A new molecular descriptor, conceptually extending the autocorrelation vector, has been introduced. It was shown that the formalism of the classical descriptor could be understood as a particular case of applying a functional kernel in the feature space. The generalization is acquired by considering non-diagonal entries of the kernel matrix. The vector composed with the leading eigenvalues of the matrices corresponding to different inter-atomic distance thresholds has been suggested as a new molecular descriptor. The new approach has been tested with the help of the benchmark steroid dataset. The research revealed high modeling power of the new descriptor (R-Squared=0.9236, Press R-Squared=0.8526, RMSEP=0.4334). The troublesome 31<sup>st</sup> steroid containing a fluorine atom was handled as follows: fitted, 31 steroids: -5.6939, predicted, last 10 steroids: -5.6088, experimental: -5.797.

### Introduction

#### Elements of the Kernel Theory

If we consider atoms of a given molecule as some vector ‘variables’,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{z}$ , the atomic properties can be treated as functions to be applied to such variables. Therefore, the functions characterizing molecules via their atoms,  $\Phi$ ,  $\Psi$ , can be presented as follows (Equation 3):

$$\Phi = |\phi_1 \quad \phi_2 \quad \dots \quad \phi_m \dots\rangle, \quad \Psi = |\psi_1 \quad \psi_2 \quad \dots \quad \psi_m \dots\rangle \quad (3)$$

$\phi_i$  and  $\psi_i$  are the atomic properties. Now, we construct the kernel [3] (Equation 4):

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_i(\mathbf{x})\psi_i(\mathbf{z}) \quad (4)$$

Under certain conditions, this (Equation 5) holds true:

$$\int_X K(\mathbf{x}, \mathbf{z})\psi(\mathbf{z})d\mathbf{z} = \lambda\phi(\mathbf{x}) \quad (5)$$

Here  $\lambda$  is the eigenvalue. Namely the leading eigenvalue is what we use to characterize the autocorrelation between the atomic pairs separated by the given distance.

### Results and discussion

#### Kernel Matrix of Atomic Properties

In order to make the kernel approach practically applicable, we made several simplifications. Firstly, one has to remember that the number of atoms and their pairs in a molecule is finite, as well as the number of the atomic properties one uses practically, i.e., we consider degenerated kernels. Therefore, the dimensionality of the kernel matrix,  $\mathbf{H}$ , is  $m \times m$ , where  $m$  is the number of the atomic properties used in a model. Next, we shall assign a kernel matrix to a particular equivalence class as it is our task to characterize the equivalence classes, rather than several particular atomic pairs. Again, we assume that  $\Phi \equiv \Psi$ . Finally, we shall assign the contribution weight to the atom pairs as a factor that defines their membership degree to a particular equivalence class. We shall employ the radial membership functions. The kernel matrix,  $\mathbf{H}$ , is given as follows (Equation 6):

$$h_{ij}(r) = \frac{1}{nm} \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n p_i(k)p_j(l) \exp[-B(r - d_{kl})^2], \quad r=r_{\min} \dots r_{\max} \quad (6)$$

Here,  $p_i(k)$  means the  $i^{\text{th}}$  atomic property calculated for the  $k^{\text{th}}$  atom,  $d_{kl}$  is the Euclidean distance between  $k$  and  $l$ ,  $B$  is the smoothing factor,  $n$  is the number of atoms and  $m$ , again, is the number of atomic properties. Our design also considers the zero-distance atomic pairs, i.e., the situations where  $k=l$  and  $d_{kl}=0$ . Clearly, the diagonal entries of the matrix,  $h_{ii}$ , correspond to the classical RDF codes, see above. Another advantage of this

formalism to generate descriptors is that one can include numerical estimates (evaluations) of chirality (of environment) of atoms.

As one can see, the matrix is square and symmetric (because for each matrix element,  $h_{ij}$  and  $h_{ji}$ , any atomic pair is counted twice, first as  $p_i(k)*p_j(l)$ , next as  $p_i(l)*p_j(k)$ ). However, the matrix's being positive semi-definite generally depends on which atomic properties are selected. To solve this ambiguity, one can either use only the first (leading, dominant) eigenvalue, as we do in this study, or recalculate some atomic properties (e.g., partial charges, electrotopological state indices) as suggested by Todeschini:  $p:=p+7$ .

Once the matrices are computed, one for each equivalence class (i.e., distance threshold), one calculates their leading eigenvalues and uses them as molecular descriptors for QSPR/QSAR studies [4,5].

To estimate practical aspects of the newly introduced molecular descriptor, KAP (Kernel of Atomic Properties), we applied it to the benchmark steroid dataset. The results of the numerical experiments are given below.

### Modeling the Binding Affinity of the Steroids

The dataset containing 31 steroids has gained the reputation of the benchmark to test newly introduced molecular descriptors. We also used the dataset to verify the modeling power of the KAP descriptor. The dataset was obtained from the TORVS web site. The 3D structures were generated with CORINA. Our descriptor was implemented on the basis of JOELib1. We used NCSS2000 to build our models.

To achieve good modeling quality, we varied the parameters of the KAP descriptor. The numerical values of the descriptor appeared sensitive to such variations; however, the models produced were of high or satisfactory quality. The best result was achieved with the following settings:  $r_{\min}=0.2\text{\AA}$ ,  $r_{\max}=10.2\text{\AA}$ ,  $B=25$ . As one can see, the dimensionality of the resultant vector (=51) was too high to be used with 31 patterns. Therefore, we selected the best model with 4 predictors, by means of the options of NCSS2000, 'all possible regression' and 'multiple variable selections' (Equation 7):

$$BA = -6.043048 + 1.060547\lambda_{7,8} - 0.7248234\lambda_{8,2} - 0.770077\lambda_{9,4} + 0.8163146 * \lambda_{10,2} \quad (7)$$

$$R^2 = 0.9236, PRESS = 5.180202, R^2_{PRESS} = 0.8526, F = 78.6167, RMSE = 0.3213165$$

Here, BA stays for the Binding Affinity, and the subscripts of  $\lambda$  mean the values of  $r$  in Equation 6. The statistical parameters of the model reveal a high modeling power of the KAP descriptor. More details about the model are given in Table 1.

**Table 1. The numerical values of the selected descriptors, the calculated (fitted) and experimental values of the binding affinity, and the residuals**

№	$\lambda_{7,8}$	$\lambda_{8,2}$	$\lambda_{9,4}$	$\lambda_{10,2}$	$BA_{\text{exp}}$	$BA_{\text{calc}}$	residuals
1	2.033941	1.618408	2.132301	0.365236	-6.279	-6.40291	-0.12391
2	1.123795	0.786131	0.309735	0.541473	-5	-5.21752	-0.21752
3	1.028422	0.865205	0.255807	0.644928	-5	-5.25001	-0.25001
4	0.747028	0.951695	0.906073	1.949746	-5.763	-5.04674	0.71626
5*	1.376522	0.458434	1.014741	6.28E-04	-5.613	-5.69638	-0.08338
6	1.364039	2.352488	2.018053	0.606151	-7.881	-7.36081	0.520195
7	1.242921	2.755114	1.894489	0.590434	-7.881	-7.69877	0.182234
8	1.484285	2.60748	1.553352	0.585534	-6.892	-7.07708	-0.18508
9	0.883077	0.833434	0.359321	0.622386	-5	-5.47924	-0.47924
10	1.462492	2.52757	2.159848	0.634805	-7.653	-7.4691	0.183904
11	1.323304	2.917221	2.036904	0.591489	-7.881	-7.83982	0.041176
12	1.128026	1.264949	0.509921	0.280425	-5.919	-5.92735	-0.00835
13	1.680472	1.026654	0.29759	0.56805	-5	-4.77043	0.229569
14	1.730074	1.150127	0.851082	0.415682	-5	-5.35793	-0.35793
15	1.751125	0.988671	0.478774	0.477314	-5	-4.88156	0.118436
16*	1.610479	0.878858	5.79E-04	6.63E-21	-5.225	-4.97252	0.252479
17	1.765321	1.649227	0.89003	1.219741	-5.225	-5.05594	0.16906
18	1.419943	1.626238	0.759197	1.20671	-5	-5.31545	-0.31545
19	1.233449	1.891675	1.576237	0.362569	-7.38	-7.0239	0.356098
20	1.120194	2.343536	1.475443	0.342166	-7.74	-7.41057	0.329431
21	0.743371	0.953438	0.865362	0.224146	-6.724	-6.42916	0.294837
22	1.402503	3.001432	1.870631	0.687189	-7.512	-7.6107	-0.0987

ზოგადი და თეორიული ქიმია  
General and Theoretical Chemistry

№	$\lambda_{7,8}$	$\lambda_{8,2}$	$\lambda_{9,4}$	$\lambda_{10,2}$	$BA_{exp}$	$BA_{calc}$	residuals
23	1.564346	3.14343	2.50548	0.824058	-7.553	-7.91914	-0.36614
24	1.275852	1.822203	1.296711	0.303628	-6.779	-6.76143	0.017567
25	1.367576	2.341961	2.018582	0.596869	-7.2	-7.35741	-0.15741
26	0.779947	0.996162	0.904791	0.231972	-6.144	-6.44532	-0.30132
27	1.169961	2.453403	2.168211	1.722315	-6.247	-6.84427	-0.59727
28	1.239518	1.975862	1.887742	0.737846	-7.12	-7.01202	0.107977
29	1.288815	1.973719	1.643149	0.378151	-6.817	-7.06346	-0.24646
30	1.45019	2.655739	2.112268	0.654664	-7.688	-7.52219	0.165808
31	2.946095	2.450075	1.944202	0.609748	-5.797	-5.69389	0.103113

These compounds are enantiomers and thus must have identical values of KAP. The differences observed here are due to well-known inexactitudes in empirical calculations of the Cartesian coordinates.

To continue the routine validation process, we extracted the last ten steroids to make a test set. Such a split has an advantage: the distribution of the steroids via their activities is completely different for the first 21 and the last 10 steroids. There prevail the steroids of low activity for the former, whereas the latter contains only highly or intermediately active compounds. Therefore, only the descriptors capable to extract most versatile information can pass the test.

Again, we selected the best quadruple of the descriptors and built a model. It so happened that the same predictors appeared winners as in the case of the complete dataset. This coincidence, however, was not observed generally. The best predictors differed at other settings of  $B$ ,  $r_{min}$ ,  $r_{max}$ . Below is given the model for the reduced training set containing only the first 21 steroids (Equation 8):

$$BA = -6.129588 + 1.226335 \lambda_{7,8} - 0.7029608 \lambda_{8,2} - 0.9190384 \lambda_{9,4} + 0.6838331 \lambda_{10,2} \quad (8)$$

$$R^2 = 0.9430, PRESS = 4.066113, R^2_{PRESS} = 0.8529, F = 66.1173, RMSE = 0.3139572$$

Finally, we applied the aforementioned equation (Equation 8) to the test set of the last 10 steroids. The results justified the expectation produced by the previous experiments: the value of the root mean square error of prediction, RMSEP=0.4334, appeared among the best results of applications of this dataset. A further examination of Table 2 witnesses for this.

**Table 2. The test set steroid predictions with KAP vs. other approaches**

№	COMFA	CoMFA (FFD)	similarity matrix analysis	COMPASS	MS- WHIM	SOMFA	KAP	Exp.
22	-8.084	-7.883	-7.453	-7.062	-7.300	-7.279	-7.769	-7.512
23	-7.666	-7.430	-7.022	-7.729	-8.332	-7.034	-8.160	-7.553
24	-6.538	-6.642	-6.939	-6.462	-6.821	-6.925	-6.830	-6.779
25	-7.804	-7.705	-7.146	-7.466	-7.445	-7.232	-7.546	-7.2
26	-6.396	-6.495	-5.908	-5.994	-6.121	-5.744	-6.546	-6.144
27	-7.346	-6.962	-7.046	-6.383	-6.901	-6.800	<u>-7.234</u>	<u>-6.247</u>
28	-7.010	-6.848	-6.569	-6.625	-6.532	-6.603	-7.229	-7.12
29	-6.864	-6.816	-6.850	-7.403	-6.838	-6.692	-7.188	-6.817
30	-7.970	-7.767	-7.539	-7.741	-7.860	-7.345	-7.712	-7.688
31	-8.005	-7.793	-7.457	-7.779	-7.491	-7.283	-5.609	-5.797
RMS	0.837	0.716	0.640	0.705	0.662	0.584	0.433	
EP	(0.486)a	(0.356)a	(0.385)a	(0.339)a	(0.411)a	(0.367)a	(0.317)b	

\* The data for the models built with COMFA, COMFA(FFD), Similarity Matrix Analysis, MS-WHIM, SOMFA are taken from ref xyz. a) Excludes steroid 31. b) Excludes steroid 27.

As one can see from Table 2, the troublesome 31<sup>st</sup> steroid containing a fluorine atom was predicted rather well; however, it was steroid #27 that appeared to be predicted difficultly during our studies. It should also be mentioned that other approaches often fail to predict this steroid well. Exceptions are e.g., MEDV-13 and GRIND. Therefore, our results have not justified the assumption that steroid #31 was a well-known outlier due

to the presence of a fluorine atom. Probably, outliers characterize particular molecular descriptors rather than datasets themselves.

### References:

1. Gasteiger, J., Engel, Th. (Eds.) Chemoinformatics. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
2. Christiani, N., Shawe-Taylor, J. Support Vector Machines. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
3. Consonni, V., Todeschini, R., Pavan, M. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002, 42, 682.
4. Robinson, D.D., Winn, P. J., Richards, W. G. J. Med. Chem. 1999, 42, 573.
5. Moreau, G. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997, 37, 929.

## ავტოკორელაციის ვექტორების განზოგადება: ზოგადი კონცეფცია და გამოყენება

### ბ. ლეკიშვილი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ავტოკორელაციის ვექტორების კონცეპტუალური განზოგადების ბაზაზე შემოთავაზებულია ახალი მოლეკულური დესკრიპტორი. ნაჩვენებია, რომ ავტოკორელაციის ტიპის კლასიკური დესკრიპტორები უნდა განიხილებოდეს, როგორც შემოთავაზებულის კერძო შემთხვევა. გამოკვლევამ 31 სტეროიდის საცდელი (ე.წ. benchmark) მონაცემების ბაზაზე აჩვენა სიახლის ეფექტურობა: R-Squared=0.9236, Press R-Squared=0.8526, RMSEP=0.4334. ფთორშემცველი სტეროიდის (ცნობილია, როგორც the 31<sup>st</sup> troublesome steroid) ბიოლოგიური აქტიურობა პირველად იქნა მაღალი სიზუსტით შეფასებული.

## MODELING OF THE MECHANISM OF THE POINT MUTATIONS OF DNA UNDER THE INFLUENCE OF $\text{Ni}^{2+}$ IONS

N. VASILIEVA-VASHAKMADZE, G. LEKISHVILI, R. GAKHOKIDZE AND P. TOIDZE

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

The work deals with the problem of modeling of a possible mechanism of point mutations of DNA under the influence of  $\text{Ni}^{2+}$  ions. Two feasible schemes of interaction of  $\text{Ni}^{2+}$  with nucleosides are considered. The first scheme presents the formation of the planar complex of  $\text{Ni}^{2+}$ -G-C, and the second shows the incorporation of  $\text{Ni}^{2+}$  between the two neighboring complementing pairs. We used the MOPAC package to compare the force constants and energies of intramolecular hydrogen bonds in the complexes and corresponding values in a free G-C pair. The comparison enabled us to make a conclusion implying that the formation of the  $\text{Ni}^{2+}$ -G-C complex is accompanied by the weakening of a hydrogen bond, nearest the joining point of  $\text{Ni}^{2+}$ .

The incorporation of  $\text{Ni}^{2+}$  between the two neighboring complementing pairs of G-C causes the weakening of all the three pairs of hydrogen bonds, but to a lesser extent. It has been demonstrated that in the first case the probability of point mutations, the replacement of G-C by A-T increases, and the probability of divisions, the fallout of triplets of type GGX or XGG increases in another case.

Metals commonly get into a human or animal body as soluble compounds – salts, which, when dissociated, yield cations, the metal ions in the body. The results of numerous experiments have enabled us to fix a regular dependence between the high concentration of some metals (Ni, Zn, Co...) in the animal body and the tendency of cells for invasive growth – malignant transformation [1, 2]. A number of experiments have demonstrated that the aforementioned metals may result in carcinogenic activity [3, 4]. A notorious example of the metal influence on the DNA structure is the transformation of guanine G→G, resulting in a possible replacement of G-C pair by A-T pair.

As it is known, there are data evidencing the special role  $\text{Ni}^{2+}$  plays in the process of malignation of cells. The transformation of nucleosides under the influence of nickel is a process that takes place at an electronic level. Therefore, in order to study the mechanism of this process, the peculiarities of the electronic structure of nickel and its complexes are to be taken into account.

The total content of nickel in the earth's crust is ~0,003%. It is a permanent constituent element of an animal body (~10<sup>-2</sup>%). However, biochemical nickel regions of a plant contain much more nickel. Besides, they often have a deformed shape evidencing the disturbance of their genetic apparatus.

Ni in microscopic concentrations, as a microelement is included in liver, skin and endocrine glands; it is the activator of arginase in the body; it is a constituent element of insulin and it has an effect on the oxidation processes [5,6]. In nature, nickel is spread as minerals - pentlandin ( $\text{FeNi}_9\text{S}_8$ ), nickeline (NiAs), garnierite ( $\text{NiMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and others. Many of the nickel compounds are complex ones, e.g. hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{X}_2$  among them, where X is a monobasic anion. There are nickel compounds known as dimmers, having a square-planar structure, e.g.  $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

Nickel is characterized by a square-planar form of coordination (with the coordination number of 4), as well as octahedral form (with the coordination number of 6). A relatively better-studied specimen of square complexes of nickel is the salicyl-al'diminat complex.. Nickel is attributed to the group of transition metals ( $Z=28$ ) and has an open 3d shell. Its fundamental state is ...3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>. Bivalent ion (sulphion)  $\text{Ni}^{2+}$  has an electronic configuration of ... 3d<sup>8</sup>, which depending on the symmetry of the ligand field may result in different configurations of nickel complexes – octahedral spatial structures or almost planar squares [7].

Many metallic complexes of purine nucleotides were studied by the method of X-ray structure analysis. For instance, a compound of a hydrated nickel with nucleotides is known, with five water molecules and purine nucleotide, bonded in the state N(7), forming an octahedral coordination sphere of the metal [1]. However, the formation of nickel complexes with a square-planar coordination is also possible, like natural compounds of a tetra-coordinated nickel.

It is known that the formation of complexes has an effect on the configuration of systems of the constituent components and their chemical properties - when the power levels of the higher occupied orbits of the metal are cut in between the levels of valence states of ligands, they may participate in the rearrangement of these states, which in its turn may change the properties of ligands.

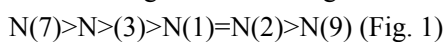
When studying the metallocomplexes in water solutions, it is reasonable to apply the theory of ligand substitution [8, 10]; it considers the electronic structure of all atoms included in the complex, viewed as a unitary quantum-mechanical system.

The transient period metals, with Ni among them, being hydratable in water solutions, capture the polarized water molecules. Besides, as it is known, the radius of a hydration shell and the coordination number characterizing the local electrostatic field, eventually are the result of the properties of a central cation, the complex-former.

As the coordination number of such compounds exceeds the valency (the number of coordination bonds is more than the number of the valence electrons), the electron density at the bonds is less than one. This results in the lability of bonds which becomes apparent in that the coordination bonds spontaneously break up and are re-formed, creating favourable conditions for the process of the ligand replacement.

Besides, a significant role is attributed to stereo-specific interactions when the radius of a hydration shell and the coordination number of a cation ensure the steric conformity between the active center of the molecule and the coordination sphere of a cation.

It is known that the energy of the higher occupied orbital defines the electron-donating properties of the molecules. Guanine has the highest heterocyclic base filled with the highest energetic level:  $E = -0,307\beta$  [8], and relatively more electronegative atoms of guanine are N(7) [ $q_\pi = -0,571e$ ] and O(10) [ $q_\pi = -0,46e$ ]. Atoms of guanine nitrogen may be arranged in the following order according to the value of the electronic charge  $\pi$  [8,9]:



As it is known, the reaction of interaction of the ligand with the electron-seeking reagent is possible, if the energy of the highest occupied level of ligand is higher than or equal to the energy of the lowest free level of the reagent. Therefore, it is the guanine of purines and the cytosine of pyrimidines that are considered most inclined to the electrophilic reactions. The ability of the metals to interact with guanine is reduced in the range of  $Cu > Ni > Zn > Mn > Mg$ . It has been proved experimentally that bonding of metals often takes place along the imidazole ring of histidine N(7) and N(9) or pyrimidine ring in nucleotides N(3) and N(1). Bonding in nucleosides takes place via N(7) and O(10) of guanine and N(1), N(7) of adenine (Fig. 1).

The works indicate [2, 3] that the possibility of incorporating the metal between two neighbouring guanines in one chain or joining the metal between N(1) purine and N(3) pyrimidine is possible.

Analyzing different schemes of interaction of nickel with nucleosides, we dwelt on the two most typical cases. These are the interaction of nickel with a complementing pair G-C and a respective formation of 4- and 6-coordinated complex with  $Ni^{2+}$ .

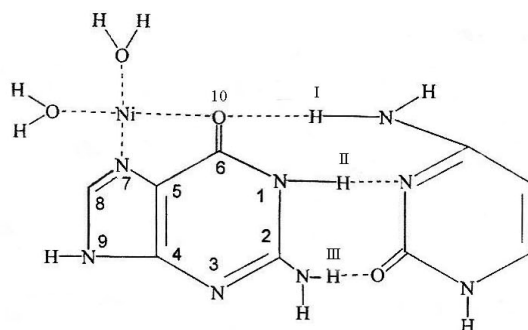


Figure 1

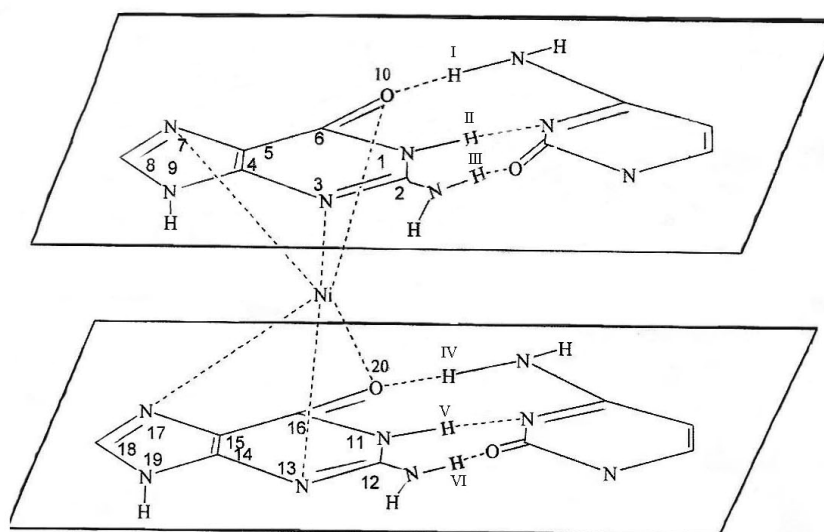


Figure 2

We consider that a 4-coordinated hydrocomplex of nickel, which is in fact a planar system, when interacting with purine, which also has a planar structure, must stabilize as a planar system

Incorporation of nickel between two neighboring purines, located along a polynucleotide chain, must result in the formation of an octahedral complex with a spatial configuration, as presented in Fig. 2. When designing the schemes of a complex-formation, mean and interatomic distances and angles were taken of the data gained through the results of the X-ray analysis of similar complexes, as well as of the relevant tables. The scheme of incorporation of  $Ni^{2+}$  between two neighboring pairs of G-C was designed by considering the data on the configuration of 6-coordinated complexes of  $Ni^{2+}$  and based on the data on the most electronegative ligands O(10), N(7), N(3) and N(17), O(20), N(13) (Fig 1, Fig. 2).

The present work deals with the influence of the formation of complex Ni-G-C on the stability of the hydrogen bonds in complementing pair G-C. As the calculation has shown, in the process of complex formation according to scheme 1 (Fig. 1), the binding energy  $E[O(10)-H] \approx 0,06$  ev, i.e.  $\approx 1,38$  kcal/mole corresponds to van der Waals interaction which is less than the energy of the hydrogen bonds, whose value  $\approx 3-8$  kcal/mole.

This evidences the weakening of the hydrogen bonds allocated near the jointing point with metal. Besides, the values of force constants for three hydrogen bonds  $P_{kp}$ ,  $\pi$ -electronic charges for  $Q_{\pi}$  atoms and binding energy  $E_{kn}$  were found (numbering is referred to in Fig. 1).

For the sake of convenience, we introduced the numbering of hydrogen bonds in Fig. 1 with Roman numerals (I, II, III).

$P_I=0.024$	$Q_{\pi}[O(10)]=-0.310$	$E_I=0,060$ ev
$P_{II}=0.057$	$Q_{\pi}[O(1)]=-0.200$	$E_{II}=0,087$ ev
$P_{III}=0.068$	$Q_{\pi}[O(2)]=-0.200$	$E_{III}=0,090$ ev,

where:  $P_i$  – is the force constants and  $E_i$  is the binding energy.

Thus, at forming a planar 4-coordinated nickel complex with G-C pair, the hydrogen bond O(10)...H-N is destabilized (Fig. 1) while other two H-bonds are quite strong.

The destabilization of H-bonds O(10)...H-N in the forming complex Ni...G-C increases the probability of the cytosine easily splitting off guanine at the subsequent replication.

Thus, it may be supposed that such kind of complex-formation at the subsequent replication reduces the ability of normal formation of a complementing G-C pair, whose stabilization needs the formation of three hydrogen bonds.

As through this process, the ability of forming two hydrogen bonds is preserved, the transformed guanine  $G^*$  may join thymine at replication.

Thus,  $G^*$  acquires the similarity to adenine, capable of forming two hydrogen bonds with thymine. At the subsequent replication, adenine must join thymine, i.e. a point mutation takes place which is the replacement of a pair G-C by A-T secured during the subsequent replications.

Thus, as the analysis shows, joining of a hydrated 4-coordinated  $Ni^{2+}$  to guanine in the complementing pair G-C causes the transformation  $G \rightarrow G^*$ , whose result is the possibility of replacing the pair G-C by A-T.

Unlike a 4-coordinated  $Ni^{2+}$ , the 6-coordinated  $Ni^{2+}$ , when incorporated between two neighboring complementing pairs (G-C ...Ni...G-C) causes changes of a somewhat different nature.

Similarly to the method used by us to carry out the preliminary analysis to design a planar tetra-coordinated complex  $Ni^{2+}$  with a complementing G-C pair, a corresponding scheme was drawn up for the complex formed by 6-coordinated  $Ni^{2+}$  incorporated between two neighboring pairs of G-C, and the calculus by using the program MOPAK was used.

For the sake of convenience, instead of numbering the atoms as in Fig. 1, for hydrogen bonds we used numbering by Roman numerals.

The values of force constants  $P_{kn}$  and binding energies between guanine and cytosine in both complementing pairs of complex  $G...Ni^{2+}...G$  (Fig. 2) calculated by us are referred to below:

$P(I)=P(IV)=0.039$	$E(I)= -0.12$ ev = $E(IV)$
$P(II)=P(VI)=0.042$	$E(II)= -0.12$ ev = $E(V)$
$P(III)=P(VI)=0.042$	$E(III)= -0.13$ ev = $E(VI)$

The comparison of the force constants of the hydrogen bonds evidences a simultaneous destabilization of all the three pairs of H-bonds between guanine and cytosine in both complementing pairs of the bases. However, such destabilization is observed to a lesser extent than in case of formation of a planar complex.

This evidences the reduction of the ability of forming complementing pairs during the replication at the points, where triplets of type G-G-H or H-G-G were located.

We may conclude that the incorporation of  $Ni^{2+}$  between the neighboring complementing pairs ( $G...Ni^{2+}...G-C$ ) may cause deletions, the fallout of triplets of type G-G-H or H-G-G in DNA.

On the basis of the accomplished analysis, the following conclusions may be made:

1. The formation of complex Ni-G-C causes the transformation of guanine G→G\*, during which the destabilization of the hydrogen bond in the complementing pair G\*-C, being the nearest to the jointing point of Ni takes place. As a result, in the phase of replication, guanine loses the ability to form three complete hydrogen bonds to form a normal complementing pair with cytosine. At the same time, the formation of the G-T pair is also possible. At the subsequent replication, thymine joins adenine, i.e. in place of G-C pair, there may appear A-T pair. This means point mutation.

2. In another case, the incorporation of Ni<sup>2+</sup> between the complementing pairs causes the destabilization of all the three hydrogen bonds in both neighboring pairs. At a subsequent replication this may cause divisions (fallout) into triplets of a type G-G-H or H-G-G.

#### References:

1. Metal Ions in Biological Systems. Collection edited by Zigel H. Moscow, MYR, 1982
2. Andronikashvili E., Esipova I. The Role of Metal Ions in the Initiation and Development of Malignant Transformations, Tbilisi, the Academy of Sciences of Georgian SSR, 1982
3. Schmidt F., Coordination-chemical Bases of Metal-organic Catalysis. Irkutsk, Irkutsk State University, 1981
4. Berasper I., The Electronic Structure and Properties of Coordination Compounds. Leningrad, Khimia, 1976
5. Balhausen K., Introduction to the Ligand Field Theory, Moscow, Myr, 1989
6. Lengford K., Grey G., Ligand Replacement Processes. Moscow, Myr, 1969
7. Neyland O., Organic Chemistry. Moscow, Visshaya Shkola, 1990
8. Metal Ions in Biological Systems. Collection edited by Zigel H. Moscow, MYR, 1982
9. Kochetkov N. The Organic Chemistry of Nucleic Acids, Moscow, Khimia, 1970
10. Vasilyeva-Vashakmadze N. Destabilization of Intermolecular Hydrogen Bonds in the Metal-nucleotide Complex. Reports of the Academy of Sciences of Georgian SSR. 1986, v. 122, p. 629.

### Ni<sup>2+</sup> იონების გავლენით მიმდინარე დნმ-ის ნერტილოვანი მუტაციის მექანიზმის მოდელირება

ნ. ვასილიყვა-ვაშაყვაძე, ბ. ლაქიშვილი, რ. ბახოკიძე, ჯ. თოიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

წინამდებარე ნაშრომი ეძღვნება Ni<sup>2+</sup> იონების გავლენით მიმდინარე დნმ-ის ნერტილოვანი მუტაციის შესაძლო მექანიზმების მოდელირებას. განხილულია Ni<sup>2+</sup> იონის ნუკლეინის მუყავებთან ურთიერთქმედების ორი შესაძლებელი სქემა. პირველი მათგანი წარმოადგენს Ni<sup>2+</sup>-G-C პლანარული კომპლექსის ფორმირებას, ხოლო მეორე – ორ მეზობელ კომპლემენტარულ წყვილს შორის Ni<sup>2+</sup> იონის ინკორპორაციას. ძალური კონსტანტებისა და კომპლექსებში ინტრამოლეკულური წყალბადური ბმების ენერგიების, ასევე, თავისუფალ G-C სისტემაში შესაბამისი მნიშვნელობების გამოსათვლელად ჩვენ მიერ გამოყენებულ იქნა MOPAC პაკეტი. ჩატარებულმა გამოთვლებმა მოგვცა შესაძლებლობა, დაგვესკვნა, რომ Ni<sup>2+</sup>-G-C კომპლექსის ფორმირება მიმდინარეობს Ni<sup>2+</sup> იონის მიმართ უახლოესი წყალბადური ბმის შესუსტებით. Ni<sup>2+</sup> იონის ინკორპორაციას თან ახლავს წყალბადური ბმების სამივე წყვილის შესუსტება, თუმცა უფრო მცირედ. ნაჩვენებია, რომ პირველ შემთხვევაში იზრდება ნერტილოვანი მუტაციების, G-C წყვილის A-T წყვილით ჩანაცვლების ალბათობა, ხოლო მეორე შემთხვევაში კი იზრდება დაყოფისა და GGX ან XGG გამოყოფის ალბათობა.



**ადამანტანოქსიანილი ახალი ნიტროანილიდური ლიგანდები  
d-მეტალის კოორდინაციული ნაერთებისათვის:  
სინთეზი და კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა**

**ხ. გარბაქაძე, ნ. ლეკიშვილი, თ. ლოქანიძე, რ. ვარდიშვილი,  
დ. ზურაბიშვილი, ზ. ფაჩულია**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

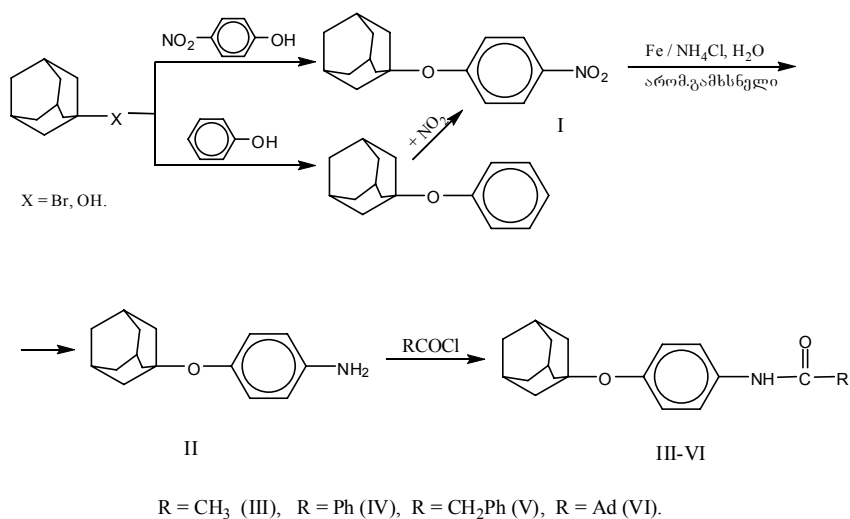
ჩატარებულია ანტიკელმინთური პრეპარატების: ფენაცეტინის, ტრინოინის, დიამფენეტიდის, რაფოქსანიდის მოდიფიკაცია O,N-ატომების ადამანტილირებით და ადამანტოილირებით, კერძოდ, ფენოლების ადამანტილირებით 1-ადამანტანოლით და 1-ბრომდამანტანით, ადამანტოქსიბენზოლის ნიტრირება და აღდგენა სხვადასხვა სისტემით, ალკილ(არილ)ოქსიანილინების აცილირება კარბონმჟავათა ქლორანჰიდრიდებით ფუძე აგენტების თანაობისას და მათი ნიტრირება. მოდელური სისტემის გამოყენებით ჩატარებულია 4-(პ-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-ადამანტოილანილიდის კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა. დადგენილია ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების კადმიუმის იოდატებთან და ბრომატებთან ურთიერთქმედებით ახალი კათიონურ-ანიონური კოორდინაციული ნაერთების მიღების შესაძლებლობა.

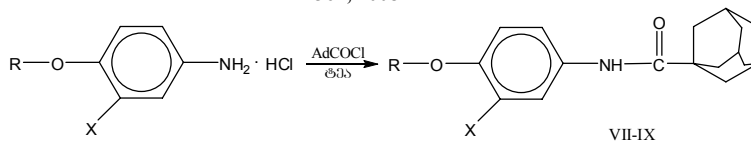
ლიტერატურიდან [1, 2] ცნობილია, რომ ზოგიერთი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის O, N-ატომების ადამანტილირებით და ადამანტოილირებით მიიღება ძნელად ჰიდროლიზებადი, მაღალი მემბრანოტროპული და იმუნოტროპული თვისებების მქონე ნივთიერებები, პროლონგირებული ფიზიოლოგიური მოქმედებით და სპეციფიკური აქტიურობის გაძლიერებული ეფექტით.

ანტიკელმინთური პრეპარატები: ფენაცეტინი, ტრინოინი (უნგრეთი), დიამფენეტიდი (ინგლისი), რაფოქსანიდი (აშშ) ვერ აკმაყოფილებენ თანამედროვე მოთხოვნებს, ხასიათებიან მაღალი თერაპიული დოზით, დაბალი თერაპიული ინდექსით, შენთვის დაბალი ხარისხით და სხვადასხვა გვერდითი რეაქციით [3,4].

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, პერსპექტიულად მივიჩნით აღნიშნული პრეპარატების ტიპური სტრუქტურების მოდიფიკაცია ადამანტანის დაჯგუფებით [5]. გარდა ამისა, მიღებული ნიტროანილიდები საინტერესოა, როგორც ახალი ნიტროანილიდური ლიგანდები d-მეტალის კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად.

ამ მიზნით ჩატარებულ იქნა ფენოლების ადამანტილირება 1-ადამანტანოლით და 1-ბრომდამანტანით [6], ადამანტოქსიბენზოლის ნიტრირება და აღდგენა სხვადასხვა სისტემით, აგრეთვე ალკილ(არილ)ოქსიანილინების აცილირება კარბონმჟავათა ქლორანჰიდრიდებით ფუძე აგენტების თანაობისას:



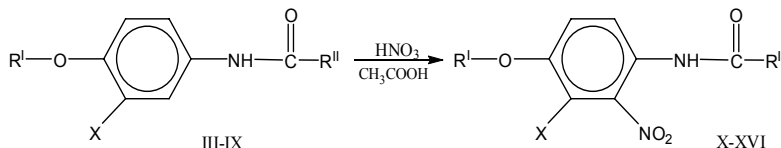


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = H (VII-VIII), R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl (IX)

**სქემა 1. ზოგიერთი ადამანტანშემცველი ანილიდის სინთეზი**

აღსანიშნავია, რომ მიიღება მაღალი სისუფთავის შესაბამისი ალკილ(არილ)ოქსიანილიდები 79-87% გამოსავლიანობით.

ჩავატარეთ ალკილ(არილ)ოქსიანილიდების ნიტრირება 56-58% HNO<sub>3</sub>-ით CH<sub>3</sub>COOH-ის არეში 5-10<sup>0</sup>C-ზე:



სადაც, R<sup>I</sup>=Ad, R<sup>II</sup>= CH<sub>3</sub>, X=H (X); R<sup>I</sup>=Ad, R<sup>II</sup>= Ph, X=H (XI); R<sup>I</sup>=Ad, R<sup>II</sup>= CH<sub>2</sub>-Ph, X=H (XII);  
 R<sup>I</sup>=Ad, R<sup>II</sup>= Ad, X=H (XIII); R<sup>I</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>II</sup>=Ad, X=H (XIV); R<sup>I</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>II</sup>=Ad, X=H (XV);  
 R<sup>I</sup>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>II</sup>= Ad, X=Cl (XVI)

**სქემა 2. ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების სინთეზი**

დასინთეზებული ნაერთების შედგენილობა-აღნაგობა დადგენილ იქნა ინფრანითელი და ბმრ სპექტრების მონაცემთა საფუძველზე. ინფრანითელი სპექტრები გადავიღეთ სპექტროფოტომეტრზე FTIR - “THERMO NICOLET”, ხოლო ბმრ სპექტრები – სპექტრომეტრებზე “BRUKER” AM-360 (300 მჰც) და UNITY-400 uppkemws 2 (400 მჰც); ლობის ტემპერატურა განსაზღვრულ იქნა ხელსაწყოზე BOETIUS ვიზუალური მონეობილობით PHMK-05. რეაქციის მსვლელობა, ნაერთთა სისუფთავის კონტროლი და ინდივიდუალობა, ასევე R<sub>f</sub>-ის მნიშვნელობები განესაზღვრეთ ქრომატოგრაფიული ფირფიტების (Silufol UV-254, Silufol, Alufol) გამოყენებით. მას-სპექტრები გადავიღეთ ხელსაწყოზე Ribermag 10-10B; თერმოგრაფიკული და დიფერენციულ-თერმიული ანალიზის მეთოდით (დერივატოგრაფი “Paulic, Paulic & Erdei”) შევისწავლეთ დასინთეზებულ კოორდინაციულ ნაერთთა თერმოლიზი, ხოლო ელემენტების შემცველობა განესაზღვრეთ კომპლექსონომეტრული, მერკურიმეტრული და დიუმას მეთოდებით.

**ცხრილი 1. დასინთეზებული ნაერთების (III-XVI) ზოგიერთი თვისება და სპექტრული (იწ და ბმრ) მონაცემები**

	ლ. ტ., °C	R <sub>f</sub> ჰექსან: ეთერი, 1:1	იწ სპექტრები, ν, სმ <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H ბმრ (DMSO-D <sub>6</sub> )	<sup>13</sup> C ბმრ (DMSO-D <sub>6</sub> )
III	165-168	0,5	3330(N-H), 3100, 3030 (C-H არომ.), 2908, 2845 (CH Ad), 1650 (C=O), 1210 (C-O-C)	δ 9.82 (s, 1 H), 7.44 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 6.86 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 2.11 (s, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 1.75 (m, 6 H), 1.55 (m, 6 H)	δ 167.8, 148.7, 135.0, 124.5, 119.5, 76.5, 42.2, 35.5, 30.1, 23.8
IV	160	0,41	3390(N-H),3050(C-H არომ.), 2908, 2845 (C-H Ad),1650 (C=O)	δ 10.18 (s, 1 H), 7.94 (d, J 7.0 Hz, 2 H), 7.67 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 7.58 (t, J 7.1 Hz, 1 H), 7.52 (dd, J 7.0 Hz, 2 H), 6.94 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 2.13 (s, 3 H), 1.79 (m, 6 H), 1.57 (m, 6 H)	δ 165.2, 149.3, 135.0, 134.8, 131.3, 128.2, 127.5, 124.5, 120.9, 76.7, 42.2, 35.5, 30.1
V	181-182	0,53	3290 (N-H), 3030 (C-H არომ.), 2908, 2845 (C-H Ad),1650 (C=O)	δ 10.07 (s, 1 H), 7.48 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 7.24 (m, 1 H), 6.87 (d, J 8.8 Hz, 2 H), 3.60 (s, 2 H), 2.10 (s, 3 H), 1.75 (m, 6 H), 1.55 (m, 6 H)	δ 168.6, 148.9, 136.0, 134.9, 128.9, 128.2, 126.4, 124.6, 119.5, 76.6, 43.2, 42.2, 35.5, 30.1
VI	240-	0,77	3420 (NH), 2950, 2930, 2850 (Ad), 1670 (C=O),	δ 9.01 (s, 1 H), 7.52 (d, J 8.9 Hz, 2 H), 6.85 (d, J 8.8 Hz, 2 H),	δ 175.5, 148.8, 135.0, 124.3,

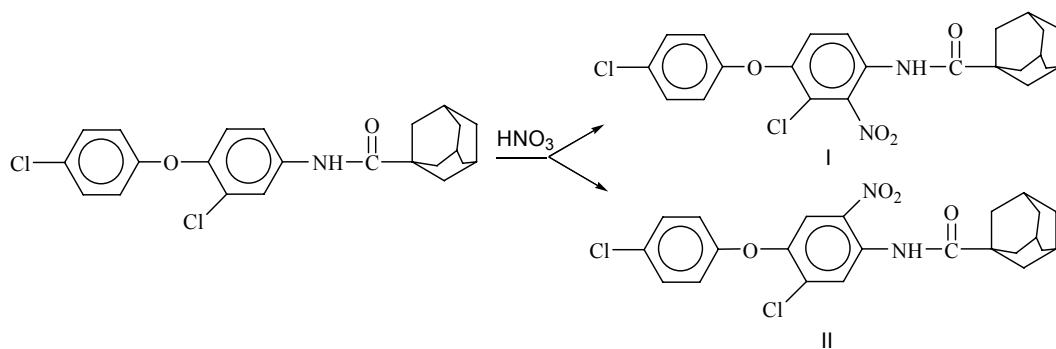
ზოგადი და თეორიული ქიმია  
General and Theoretical Chemistry

	ლლ. ტ., °C	R <sub>f</sub> ჰექსან: ეთერი, 1:1	IR სპექტრები, ν, სმ <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H ბმრ (DMSO-D <sub>6</sub> )	<sup>13</sup> C ბმრ (DMSO-D <sub>6</sub> )
	241		1210, 1050 (C-O-C)	2.12 (s, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 1.89 (m, 6 H), 1.76 (m, 6 H), 1.70 (m, 6 H), 1.56 (m, 6 H)	120.7, 76.5, 42.2, 40.7, 38.3, 35.9, 35.5, 30.1, 27.6
VII	178-179	0,6	3290 (NH), 3050 (C-H არომ.), 1640 (C=O), 1230,1035 (C-O-C)	δ 8.95 (s, 1 H), 7.52 (d, J 9.1 Hz, 2 H), 6.84 (d, J 9.1 Hz, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 1.89 (m, 6 H), 1.70 (s, 6 H)	δ 175.4, 155.0, 132.3, 121.8, 113.4, 55.0, 40.6, 38.3, 36.0, 27.6
VIII	206-207	0,4	3290 (NH), 3050 (C-H არომ.), 2930, 2908, 2834 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Ad), 1640 (C=O), 1230,1035(C-O-C)		
IX	176-177	0,45	3290 (N-H), 3030 (C-H არომ.), 2908, 2845 (C-H Ad),1650 (C=O), 1530 (Cl),1250 (C-O-C)	δ 1.704 (6 H), 1.9 (6 H), 2.02 (3 H); 6.90-6.92 (dd, J 8.94 Hz, 1.5 Hz, 2H); 7.143-7.161 (d, J 8.87 Hz, J 2.45 Hz 1H); 7.381-7.399 (dd, J 8.94 Hz, J 1.5 Hz, 2H); 7.654-7.677 (dd, J 8.87 Hz, J 2.45 Hz, 1H); 8.025-8.030 (d, J 2.45 Hz, 1H); 9.33 (s, 1H)	
X	119-122	0,42	3090 (C-H არომ.), 2916, 2854 (CH, Ad), 1650 (C=O),1350 (N-O), 1250 (C-O-C)		
XI	151-153	0,8	3447 (N-H); 3090 (C-H არომ.), 2915, 2854 (CH, Ad), 1681(C=O), 1342 (N-O), 1265, 1234 (C-O-C)		
XII	127-130	0,65	3317 (N-H); 3108, 3070 (C-H არომ.), 2908, 2854 (CH, Ad), 1697 (C=O),1334 (N-O), 1272, 1234 (C-O-C)		
XIII	172-174	0,86	3448, 3371 (N-H), 3090 (C-H არომ.), 2928, 2850 (CH, Ad), 1689 (C=O), 1342 (N-O), 1265, 1242 (C-O-C)	δ 9.75 (s, 1 H), 7.75 (d, J 8.8 Hz, 1 H), 7.51 (d, J 2.6 Hz, 1 H), 7.34 (dd, J 8.8, 2.6 Hz, 1 H), 2.15 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.76 (m, 24 H)	δ 211.1, 175.8, 130.4, 128.0, 125.8, 120.0, 78.6, 41.9, 40.6, 38.4, 38.1, 35.9, 35.9, 35.3, 30.1, 27.4, 27.3
XIV	134-135	0,65	3278 (N-H), 3090 (C-H არომ.), 2908, 2846 (CH, Ad),1650 (C=O), 1581, 1350 (N-O), 1288, 1249 (C-O-C)	δ 9.62 (s, 1 H), 7.65 (d, J 9.0 Hz, 1 H), 7.49 (d, J 3.0 Hz, 1 H), 7.30 (dd, J 9.0, 3.0 Hz, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 1.88 (m, 6 H), 1.70 (m, 6 H)	δ 175.6, 155.7, 142.8, 127.3, 125.0, 120.3, 108.8, 55.9, 40.5, 38.2, 35.9, 27.5
XV	133-135	0,73	3379 (N-H); 3090 (C-H არომ.); 2930, 2908, 2854 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Ad); 1650 (C=O); 1581, 1350 (N-O); 1280,1056 (C-O-C)	δ 9.61 (s, 1 H), 7.65 (d, J 9.0 Hz, 1 H), 7.46 (d, J 2.9 Hz, 1 H), 7.29 (dd, J 9.0, 2.9 Hz, 1 H), 4.10 (d, J 6.9 Hz, 2 H), 2.02 (s, 3 H), 1.88 (m, 6 H), 1.70 (m, 6 H), 1.34 (t, J 6.9 Hz, 3 H)	δ 175.6, 155.0, 142.7, 127.2, 124.9, 120.7, 109.3, 64.0, 40.5, 38.2, 35.9, 27.5, 14.3
XVI	168-170	0,91	3290 (N-H), 3030 (C-H არომ.), 2908, 2845 (C-H Ad),1650 (C=O), 1530 (Cl), 1342 (N-O), 1250 (C-O-C)		

საინტერესო იყო დასინთეზებული ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების, როგორც ახალი ტიპის ლიგანდების კვანტურ-ქიმიური დახასიათება (ენერგეტიკული და გეომეტრიული მახასიათებლების დადგენა, ატომებზე ეფექტური მუხტების განსაზღვრა). თეორიულად დასადგენი იყო, აგრეთვე, თუ როგორი იქნებოდა ნიტრირების რეაქციის სავარაუდო მიმართულება და რა როლს ითამაშებდა ნიტროფგუფის მდებარეობა ნიტროანილიდების ბიოაქტიურობასა და d-მეტალებთან კომპლექსნარმოქმნის უნარში.

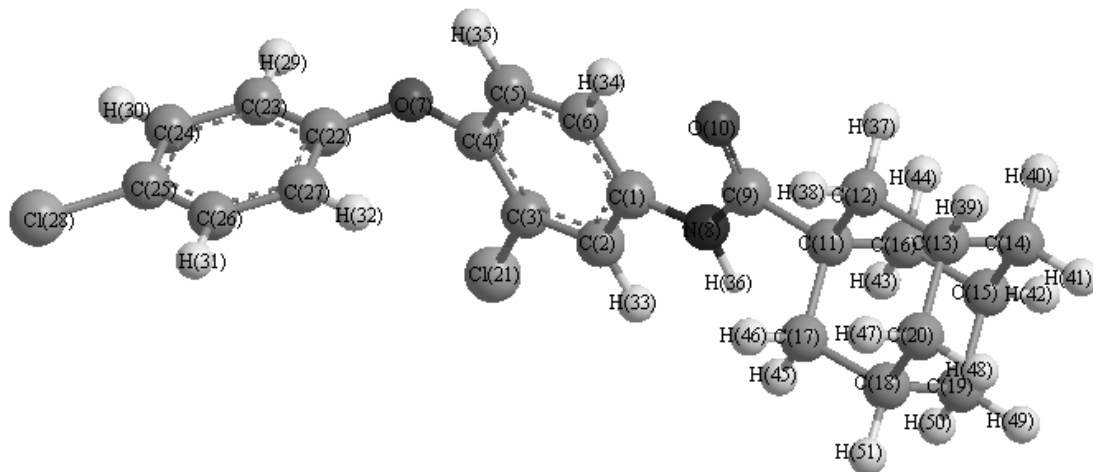
კვანტურ-ქიმიური გათვლები შევასრულეთ CS MOPAC-ის (Chem 3D Ultra-version 8.03) საშუალებით AM1 (Austin Model 1) მეთოდით (ცხრ. 1 და 2) [7, 8].

მოდელურ რეაქციად შევარჩიეთ 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)-ანილიდის ნიტრირების რეაქცია:



**სქემა 3. 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის ნიტრირების მოდელური რეაქციის სქემა**

ოპტიმიზირებული 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის 3D მოდელი მოცემულია ნახ. 1.



**ნახაზი 1. 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის 3D მოდელი**

ნახევრად ემპირიული მეთოდით AM1 გავიანგარიშეთ საწყისი ნაერთის მოლეკულაში (ნახ. 1) ეფექტური მუხტები, ატომთაჰორისი მანძილები და სავალენტო კუთხეები (ცხრ. 2-4), რეაგენტის, შესაძლო პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოები ( $\Delta H_{წარმ.}$ ) და რეაქციის სითბური ეფექტი ( $\Delta H_{რეაქ.}$ ).

4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის მოლეკულაში სავალენტო კუთხეები C-C-C ბენზოლის ბირთვებში 118-120°-ის ფარგლებშია (ცხრ. 3), რაც

ნახშირბადის ატომის  $sp^2$ -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობას შეესაბამება. კუთხეები C(2)-C(1)-N(8), C(6)-C(1)-N(8), C(9)-N(8)-H(38), C(3)-C(4)-O(7) და C(5)-C(4)-O(7) აგრეთვე შეესაბამება ზემოაღნიშნული ჰიბრიდიზაციის ტიპს C და N ატომებისათვის.

ცხრილი 2. ატომური მანძილები 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის მოლეკულაში

ატომები	ბმის სიგრძე, Å	ატომები	ბმის სიგრძე, Å	ატომები	ბმის სიგრძე, Å
C(1)-N(8)	1.401	C(12)-C(13)	1.525	C(18)-C(20)	1.548
C(2)-C(3)	1.388	C(12)-H(37)	1.118	C(18)-H(47)	1.121
C(2)-H(35)	1.103	C(12)-H(38)	1.118	C(19)-H(48)	1.118
C(3)-C(4)	1.404	C(13)-C(14)	1.525	C(19)-H(49)	1.118
C(3)-Cl(21)	1.713	C(13)-C(20)	1.527	C(20)-H(50)	1.118
C(4)-C(5)	1.406	C(13)-H(39)	1.120	C(20)-H(51)	1.119
C(4)-O(7)	1.392	C(14)-C(15)	1.526	C(22)-C(23)	1.400
C(5)-C(6)	1.371	C(14)-H(40)	1.118	C(22)-C(27)	1.405
C(5)-H(33)	1.103	C(14)-H(41)	1.118	C(23)-C(24)	1.389
C(6)-H(34)	1.102	C(15)-C(16)	1.517	C(23)-H(29)	1.102
O(7)-C(22)	1.394	C(15)-C(19)	1.527	C(24)-C(25)	1.397
N(8)-C(9)	1.390	C(15)-H(42)	1.121	C(24)-H(30)	1.101
N(8)-H(36)	1.004	C(16)-H(43)	1.119	C(25)-C(26)	1.399
C(9)-O(10)	1.246	C(16)-H(44)	1.119	C(25)-Cl(28)	1.708
C(9)-C(11)	1.537	C(17)-C(18)	1.528	C(26)-C(27)	1.390
C(11)-C(12)	1.537	C(17)-H(45)	1.118	C(26)-H(31)	1.102
C(11)-C(16)	1.533	C(17)-H(46)	1.118	C(27)-H(32)	1.102
C(11)-C(17)	1.536	C(18)-C(19)	1.505		

ეფექტური მუხტების ანალიზისას (ცხრ. 4) ჩანს, რომ ელექტრონების ყველაზე დიდი დეფიციტით ხასიათდება ნახშირბადის C(9) ატომი, რაც შეიძლება აიხსნას მისი კავშირით ძლიერ ელექტროუარყოფით N(8) და O(10) ატომებთან. ელექტრონების დიდი დეფიციტით ხასიათდება ასევე ნახშირბადის C(1) და C(4) ბენზოლის (ა) ბირთვში ელექტროუარყოფით N(8), O(7), Cl(21) ატომებთან მათი კავშირის გამო. ბენზოლის (ა) ბირთვში C(2) ნახშირბადის ატომთან ეფექტური მუხტის სიდიდეა  $-0.23315$ , ხოლო C(6) ნახშირბადის ატომთან  $-0.20288$ . ნიტრიუმის რეაქციის პროცესში აზოტის ატომი (ნახ. 1) შეტევას განახორციელებს ორთო მდებარეობის C(2) ნახშირბადის ატომთან.

საწყისი 4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის წარმოქმნის სითბო  $\Delta H_{\text{წარმ.}} = -220.16$  კჯ/მოლი. რეაქციის სავარაუდო პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოთა გამოთვლამ გვიჩვენა, რომ ნიტრიუმის აღნიშნული რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება 4-(3-ქლორფენოქსი)-2-ნიტრო-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდი (I – სქემა 3), რომლის

$\Delta H_{\text{წარმ.}} = -175.60$  კჯ/მოლი (II ნაერთისწარმოქმნის სითბო  $\Delta H_{\text{წარმ.}} = -166.90$  კჯ/მოლი – სქემა 3). მიღებული შედეგები სრულ შესაბამისობაშია  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრულ მონაცემებთან.

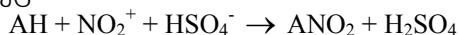
**ცხრილი 3. ვალენტური კუთხეები**  
**4-(3-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის მოლეკულაში**

ატომები	კუთხე, გრადუსი	ატომები	კუთხე, გრადუსი	ატომები	კუთხე, გრადუსი
C(2)-C(1)-C(6)	117.845 118.065	C(11)-C(12)-H(38)	111.048 109.805	C(17)-C(18)-C(19)	109.526 109.167
C(2)-C(1)-N(8)	124.090 120.857	C(13)-C(12)-H(37)	109.129 106.973	C(17)-C(18)-C(20)	109.294 108.909
C(6)-C(1)-N(8)	119.335 119.808	C(13)-C(12)-H(38)	109.473 109.534	C(17)-C(18)-H(47)	110.080 110.076
C(1)-C(2)-C(3)	121.085 118.015	H(37)-C(12)-H(38)	109.479 109.364	C(19)-C(18)-C(20)	110.186 110.095
C(1)-C(2)-H(3)	120.898 117.316	C(12)-C(13)-C(14)	109.018 110.163	C(20)-C(18)-H(47)	109.109 110.385
C(3)-C(2)-H(3)	122.348 120.321	C(12)-C(13)-C(20)	110.159 110.213	C(15)-C(19)-C(18)	106.935 109.483
C(2)-C(3)-C(4)	122.541 118.887	C(14)-C(13)-H(39)	110.284 109.997	C(15)-C(19)-H(48)	110.156 110.054
C(2)-C(3)-Cl(21)	118.571 120.347	C(20)-C(13)-H(39)	106.990 109.439	C(15)-C(19)-H(49)	110.319 106.912
C(4)-C(3)-Cl(21)	121.458 118.192	C(13)-C(14)-C(15)	109.355 109.997	C(18)-C(19)-H(48)	120.202 120.814
C(3)-C(4)-C(5)	118.192 113.937	C(13)-C(14)-H(40)	109.439 109.355	C(18)-C(19)-H(49)	118.981 121.179
C(3)-C(4)-O(7)	113.937 130.901	C(13)-C(14)-H(41)	109.812 108.758	H(48)-C(19)-H(49)	119.111 119.710
C(5)-C(4)-O(7)	111.117 117.982	C(15)-C(14)-H(40)	109.462 109.571	C(13)-C(20)-C(18)	119.524 119.518
C(4)-C(5)-C(6)	123.046 115.177	C(15)-C(14)-H(41)	110.187 110.225	C(13)-C(20)-H(50)	120.958 119.813
C(4)-C(5)-H(33)	121.777 109.913	H(40)-C(14)-H(41)	109.761 109.973	C(13)-C(20)-H(51)	120.269 119.918
C(6)-C(5)-H(33)	110.202 109.677	C(14)-C(15)-C(16)	107.092 109.932	C(18)-C(20)-H(50)	120.515 120.592
C(1)-C(6)-C(5)	109.477 108.980	C(14)-C(15)-C(19)	110.965 109.955	H(50)-C(20)-H(51)	118.888 119.979
C(1)-C(6)-H(34)	108.648 109.886	C(14)-C(15)-H(42)	109.193 109.765	O(7)-C(22)-C(23)	119.274 120.741
C(5)-C(6)-H(34)	109.950	C(14)-C(15)-C(16)	106.980	O(7)-C(22)-C(27)	
C(5)-C(6)-H(34)		C(14)-C(15)-C(19)		C(23)-C(22)-C(27)	
C(4)-O(7)-C(22)		C(14)-C(15)-H(42)		C(22)-C(23)-C(24)	
C(4)-O(7)-C(22)		C(16)-C(15)-C(19)		C(22)-C(23)-H(29)	
C(1)-N(8)-C(9)		C(16)-C(15)-H(42)		C(24)-C(23)-H(29)	
C(1)-N(8)-H(36)		C(19)-C(15)-H(42)		C(23)-C(24)-C(25)	
C(9)-N(8)-H(36)		C(11)-C(16)-C(15)		C(23)-C(24)-H(30)	

ზოგადი და თეორიული ქიმია  
General and Theoretical Chemistry

ატომები	კუთხე, გრადუსი	ატომები	კუთხე, გრადუსი	ატომები	კუთხე, გრადუსი
N(8)-C(9)-O(10)		C(11)-C(16)-H(43)		C(25)-C(24)-H(30)	
N(8)-C(9)-C(11)		C(11)-C(16)-H(44)		C(24)-C(25)-C(26)	
O(10)-C(9)-C(11)		C(15)-C(16)-H(43)		C(24)-C(25)-Cl(28)	
C(9)-C(11)-C(12)		C(15)-C(16)-H(44)		C(26)-C(25)-Cl(28)	
C(9)-C(11)-C(16)		H(43)-C(16)-H(44)		C(25)-C(26)-C(27)	
C(9)-C(11)-C(17)		C(11)-C(17)-C(18)		C(25)-C(26)-H(31)	
C(12)-C(11)-C(16)		C(11)-C(17)-H(45)		C(27)-C(26)-H(31)	
C(12)-C(11)-C(17)		C(11)-C(17)-H(46)		C(22)-C(27)-C(26)	
C(16)-C(11)-C(17)		C(18)-C(17)-H(45)		C(22)-C(27)-H(32)	
C(11)-C(12)-C(13)		C(18)-C(17)-H(46)		C(26)-C(27)-H(32)	
C(11)-C(12)-H(37)		H(45)-C(17)-H(46)			

ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გამოვთვალეთ აგრეთვე AH-ის, მისი ნიტრონაერთების და შუალედური პროდუქტების (AH-ის კომპლექსი მანიტრირებელ ნარევთან) წარმოქმნის ენთალპიები. AH-ის ნიტრირების პროცესი განხილულია შემდეგი რეაქციით:

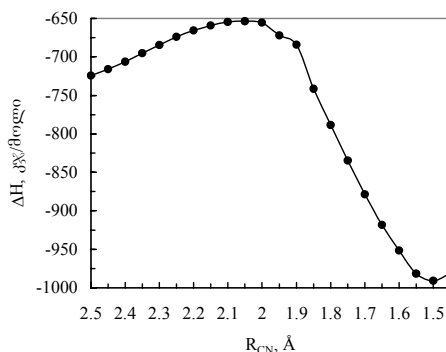


საწყისი მანძილი AH-ის ნახშირბადის ატომებსა და ნიტრონიუმის იონის აზოტის ატომს შორის ( $R_{CN}$ ) აღებული იყო 2.50 Å.  $NO_2^+$ -ის მიახლოება AH-ის მოლეკულასთან ხორციელდებოდა 0.05 Å-იანი ბიჯით. რაც შეეხება ჰიდროსულფატ-ანიონს, მანძილი მისი ჟანგბადის ატომსა და AH-ის მოლეკულის ჩასანაცვლებელ წყალბადის ატომებს შორის მცირდებოდა  $R_{CN}$ -ის ცვლილების სინქრონულად.

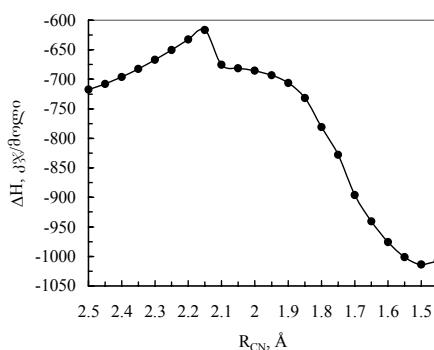
**ცხრილი 4. ეფექტური მუხტები**  
**4-(პ-ქლორფენოქსი)-3-ქლორ-N-(1-ადამანტოილ)ანილიდის მოლეკულაში**

ატომი	მუხტი	ატომი	მუხტი	ატომი	მუხტი	ატომი	მუხტი
C(1)	0.10404	C(9)	0.38497	C(16)	-0.22828	C(23)	-0.18751
C(2)	<b>-0.23315</b>	C(11)	-0.08632	C(17)	-0.23910	C(24)	-0.16605
C(3)	-0.04126	C(12)	-0.23775	C(18)	-0.16030	C(25)	-0.08462
C(4)	0.03545	C(13)	-0.16102	C(19)	-0.24526	C(26)	-0.16718
C(5)	-0.16977	C(14)	-0.24443	C(20)	-0.24527	C(27)	-0.19257
C(6)	<b>-0.20288</b>	C(15)	-0.16405	C(22)	0.05010		

სისტემის ენთალპიის ცვლილების დამოკიდებულება შემტევი ნაწილაკის –  $NO_2^+$ -ის მანძილზე გვიჩვენებს, რომ ორივე შემთხვევაში თვისობრივი სურათი ერთი და იგივეა. ეს დამოკიდებულებები მოცემულია ნახ. 2 და 3.



**ნახაზი 2. ენთალპიის (ΔH) დამოკიდებულება რეაქციის (R<sub>CN</sub>) კოორდინატზე 6-ნიტროანილიდისათვის**



**ნახაზი 3. ენთალპიის (ΔH) დამოკიდებულება რეაქციის (R<sub>CN</sub>) კოორდინატზე 2-ნიტროანილიდისათვის**

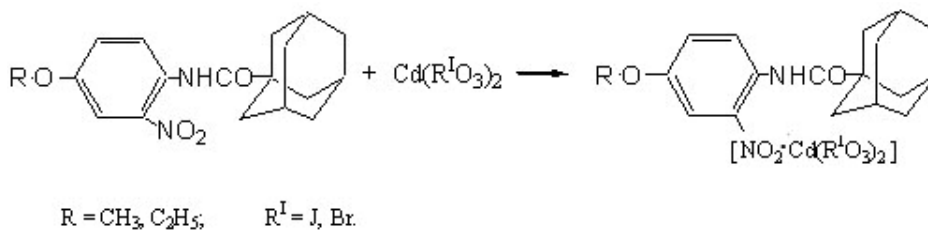
სისტემის ენთალპია დასაწყისში იზრდება  $R_{CN} = 2.05$  (2.15) Å მნიშვნელობამდე, რის შემდეგაც ის მონოტონურად მცირდება. აქტივაციის ენერგია 6-ნიტრონარმისათვის შეადგენს  $\Delta\Delta H^\ddagger = 71.0$  კჯ-ს ( $R_{CN} = 2.05$  Å), ხოლო 2-ნიტრონარმისათვის  $\Delta\Delta H^\ddagger = 100.8$  კჯ-ს ( $R_{CN} = 2.15$  Å). ორივე შემთხვევაში ნიტრირების პროცესი ეგზოთერმულია ( $\Delta\Delta H = -266.4$  კჯ და  $\Delta\Delta H = -296.2$  კჯ შესაბამისად). აქტივაციის ენერგიისა და წარმოქმნის ენთალპიის ნაკლები მნიშვნელობები 2-ნიტრონარმის წარმოქმნის შემთხვევაში მიუთითებს ამ მიმართულებით რეაქციის განხორციელების უმეტეს ალბათობაზე, რაც შეესაბამება <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრულ მონაცემებს.

წინასწარი გამოკვლევებით დავადგინეთ, რომ მიღებული ნიტროანილიდები შეიძლება გამოვიყენოთ, როგორც ახალი რეაქციისუნარიანი ლიგანდები d<sup>10</sup>-მეტალების შემცველი ბიოაქტიური კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად.

საინტერესო იყო ადამანტანის ნაწარმების ბაზაზე d<sup>10</sup>-მეტალების შემცველი პოლი-ფუნქციური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის შესაძლებლობის დადგენა [10].

d<sup>10</sup>-მეტალების (Cd) კომპლექსნაერთების დასინთეზება შევეცადეთ ჩვენს მიერ დასინთეზებული ნიტროანილიდების კადმიუმის იოდატებთან და ბრომატებთან ურთიერთქმედებით სპირტნალსნარში. ქვემოთ მოცემულია რეაქციის სავარაუდო სქემა [10]:





**სქემა 4. ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების d<sup>10</sup>-მეტალების (Cd) კომპლექსნაერთების სინთეზის ზოგადი სქემა**

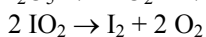
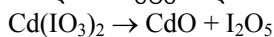
საკვლევი ნაერთების შედგენილობა-აღნაგობის დასადგენად ჩატარებულ იქნა ინსპექტროსკოპიული გამოკვლევა, რის შედეგადაც დადგინდა, რომ მათი ინსპექტრები (ცხრ. 1) საწყისი პროდუქტების მსგავსია. იოდატ-იონის ν<sub>3</sub>(E) მახასიათებელი ზოლი მყარ მდგომარეობაში შეიმჩნევა 745-750 სმ<sup>-1</sup> უბანში [11, 12]; არომატული ბირთვის შესაბამისი შთანთქმის ზოლი, ν<sub>3</sub>(E), გაყოფილია ორ კომპონენტად, მაქსიმუმებით 750 სმ<sup>-1</sup> და 730 სმ<sup>-1</sup>, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ IO<sub>3</sub><sup>-</sup> დაკავშირებულია კადმიუმთან. მიღებული კომპლექსნაერთების ინფრანითელ სპექტრებში ნიტროჯგუფის დამახასიათებელი სიხშირე, 1342 სმ<sup>-1</sup>, იხლიჩება ორ შტანთქმის ზოლად 1504 სმ<sup>-1</sup> და 1311 სმ<sup>-1</sup>, რაც მიუთითებს ნიტროჯგუფის არაორგანულ (მეტალშემცველ) ფრაგმენტთან კომბინაციაზე.

თერმული ანალიზის მეთოდით დადგინდა იქნა თერმოლიზის ტემპერატურული ინტერვალები და აგრეთვე დასინთეზებული ნაერთების მდგრადობა.

მიღებული კომპლექსნაერთები 165-400°C-ის ინტერვალში კარგავს თავისი მასის 58.4%-ს, კერძოდ ამ ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება მოლეკულის ორგანული ნაწილის დესტრუქცია (თეორიული - 58.1%).

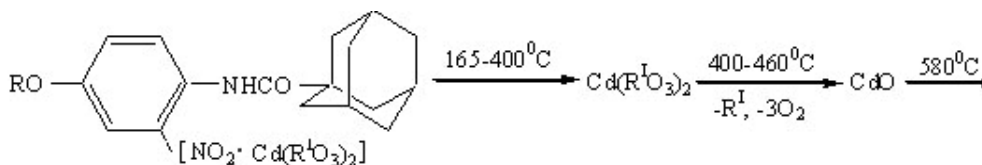
რთულად მიმდინარეობს არაორგანული ფრაგმენტის თერმოლიზი, მაგალითად, 400-460°C ტემპერატურულ ინტერვალში კადმიუმის კომპლექსის მასის დანაკარგი შეადგენს 16.6%-ს, რაც შეესაბამება I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ის მოცილებას (თეორიული - 16.4%).

ორგანული ფრაგმენტის მოხლეჩის შემდეგ დარჩენილი კადმიუმის იოდატის(V) თერმოლიზი შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ შემდეგ რეაქციათა ერთობლიობით:



580°C-ზე ენდოფექტი შეესაბამება კადმიუმის ოქსიდის წარმოქმნას. მასის დანაკარგი შეადგენს 9.5% (თეორიული - 10.0%).

თვა შედეგები საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ საკვლევი ნივთიერების თერმოლიზი მიმდინარეობს შემდეგი სქემის შესაბამისად [13]:



**სქემა 5. ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების d<sup>10</sup>-მეტალების (Cd) კომპლექსნაერთების თერმოლიზის სქემა**

ზემოთ მოტანილი სპექტრული, დიფერენციულ-თერმული და თერმულგრავიმეტრული ანალიზის შედეგების მიხედვით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიღებული ნივთიერების სტრუქტურა რეაქციის ზოგად სქემაზე მოცემულის იდენტურია [10].

დასასრულ, აღვნიშნავთ, რომ ვინაიდან კადმიუმის ნაერთები ხასიათდება საკმაოდ მაღალი ფიზიოლოგიური აქტიურობით, უნდა ვივარაუდოთ, რომ ჩვენ მიერ დასინთეზებულ კომპლექსებში ორგანულ-არაორგანული ფრაგმენტების და ნიტროანილიდური დაჯგუფების თანამყოფობა კიდევ უფრო გაზრდის მათ ფარმაცოლოგიურ ზემოქმედებას.

### ლიტერატურა:

1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов – Волгоград. Волгоградская медицинская академия. 2001, с. -320.
2. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных соединений. Хим.- Фарм. Журн. 1987, т. 21, №8, сс. 931-940.
3. Цизин Ю.С., Бронштейн А.М. Успехи в области создания новых антгельминтиков. Хим.- Фарм. Журн. 1986, №10, сс. 1171-1190.
4. Lednicer D., Heyd W., Emmert E. Hypobeta lipoproteinemic Agents. 2. Compounds Related to 4-(1-adamantyloxy)aniline. J. Med. Chem. 1979, 22, №1, pp. 69-77.
5. ბარბაქაძე ხ., ტიპაშვილი შ., ნანუაშვილი ლ., ასათიანი ლ., ზურაბიშვილი დ.,  
O-ადამანტილ- და N-ადამანტიოლანილიდების სინთეზი და ბიოლოგიური აქტიურობა.  
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები, 361,  
თბილისი, 2006, გვ. 35-39.
6. Lednicer D. Portage, Mich. Polycycloanilines, Pat. US. 4 200 588, 1980. Int Cl. CO7C 93/14.
7. Michael J. S. Dewar, \* Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy, and James J. P. Stewart. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, pp. 3902-3909.
8. Allinger N.L. Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, pp. 8127-8134.
9. Lobzhanidze T., Gigauri R., Synthesis and Some Properties of Tetrabromocadmates (II) of Iodmethyltrialkyl(aryl)arsenates. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. 2003, vol. 168, №2, pp. 265-268.
10. ლობჯანიძე თ., ოთხნაწევრული არსონიუმის შემცველი კადმიუმის შერეულ-  
ლიგანდიანი აციდოკომპლექსები. ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო  
უნივერსიტეტის შრომები. 2005, ტ. 360, გვ. 61-65.
11. Накамото К., ИК Спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Перевод с англ. Мир, 1991.
12. Peyronel G., Malavasi W., Pignedoli A. Cooper (I) silver (I) and mercury (II) halide complexes of the 3,5-diamino-1,2,4-ditharolium halides (thioeret hidrohalides). "Spectrochim. Acta", 1982, v. 38, №10, pp. 1069-1072.

### NEW ADAMANTANE-CONTAINING NITROANILID LIGANDS FOR COMPLEX-COMPOUNDS OF d-METALS: SYNTHESIS AND QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION

**KH. BARBAKADZE, N. LEKISHVILI, T. LOBZHANIDZE, R. VARDIASHVILI,  
D. ZURABISHVILI, Z. PACHULIA**

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### Summary

There were carried out the modification of anthelmintic preparation - Fenacetine, Trinoine, Diamphenetide, Raphoxanide by adamantilation and adamantoylation of O,N-atoms, particularly, the adamantylation of phenols with 1-adamantanol and 1-brom-adamantane, nitration and reduction of adamantoxybenzene with various systems, acylation of alkyl(aryl)oxyanilines with carbonic acids' chlorine anhydrides in the presence of basic agents. By using of model systems quantum-chemical investigation of adamantane-containing nitroanilides have been carried out. By interaction of synthesized adamantane-containing nitroanilides with cadmium iodates (bromates) it was established the possibility of the obtaining of new kationic-anionic complex compounds of some of d-metals.

**ზოგიერთი d-მეტალის ბიოლოგიურად აქტიური კოორდინაციული ნაერთები  
ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის ბაზაზე**

**ნ. ლევიშვილი, ხ. ბარბაქაძე, გ. ცინცაძე**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

დასინთეზებულია ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდის ბაზაზე d-მეტალთა ხსნადი მარილების ახალი კოორდინაციული ნაერთები. შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების (ტემპერატურა, საწყის კომპონენტთა მოლური თანაფარდობა, კომპლექს-ნარმოქმნელის ტიპი) გავლენა ნარმოქმნილი ნაერთების აღნაგობასა და გამოსავლიანობაზე, აგრეთვე მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება. მიღებული ნაერთების აგებულება დადგენილია ინ სპექტროსკოპიული და თერმოგრაფიმეტრიული მეთოდების საშუალებით. ნაჩვენებია, რომ ორგანული ლიგანდის მოლეკულა მეტალების ცენტრალურ ატომებთან კოორდინირებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადატომისა და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომის მეშვეობით ციკლურ-ბიდენტანტურად.

თანამედროვე გამოკვლევებით დადგენილ იქნა, რომ ადამანტანის რიგის აზოტ-შემცველი ნარმოებულები გამოირჩევიან უნიკალური ფარმაკოლოგიური აქტიურობით, მათ შორის იჩენენ ცოფის ვირუსის, ადამიანის იმუნოდეფიციტური ვირუსის დამთრგუნველ მოქმედებას [1, 2]. აღსანიშნავია, რომ ადამანტანების მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობა გამოწვეულია მათი მემბრანოტროპულობით და იმუნოტროპული მოქმედებით, ხშირ შემთხვევაში ადამანტილის ჯგუფის შეყვანა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა მოლეკულაში იწვევს პრეპარატის ტოქსიკურობის შემცირებას და ფარმაკოლოგიური მოქმედების გაძლიერებას. აღნიშნულის გამო, ადამანტან-კარბონმჟავის გამოყენებით მოდიფიცირებული იქნა: ანტიბიოტიკები, გლიკოზიდები, სტეროიდები და სხვა [3-7].

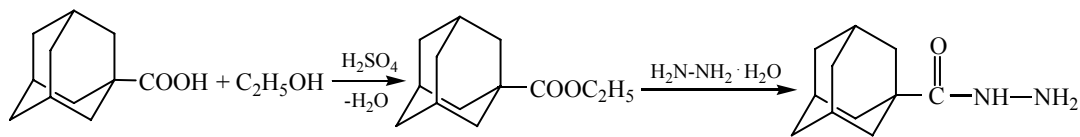
ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ შერეულილიგანდიანი კომპლექსნაერთები ხასიათდებიან მაღალი სპეციფიკური ბიოლოგიური აქტიურობით. უკანასკნელი წლების მანძილზე საქართველოში ინტენსიურად ვითარდება კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების და ჰიდრაზონების ბაზაზე მიღებული კოორდინაციული ნაერთების გამოკვლევა [8, 9].

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, პერსპექტიულად მივიჩნიეთ ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდის, როგორც ორგანული ლიგანდის და ზოგიერთი d-მეტალის მარილების ბაზაზე ახალი კოორდინაციული ნაერთების მიზნობრივი სინთეზი როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით, ელექტრონოდონორული და ფარმაკოფორული ადამანტანის რადიკალის გავლენის შესწავლა ნაერთების რეაქციის-უნარიანობასა და სპეციფიკურ ბიოლოგიურ აქტიურობაზე.

ჩვენს ამოცანას წარმოადგენდა ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის ბაზაზე ზოგიერთი d-მეტალის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის მეთოდების დამუშავება, სხვადასხვა ფაქტორების (ტემპერატურა, საწყის კომპონენტთა მოლური თანაფარდობა, კომპლექსნარმოქმნელის ტიპი) გავლენის შესწავლა ნარმოქმნილი ნაერთების აღნაგობასა და გამოსავლიანობაზე დასინთეზებული ნაერთების აგებულების დადგენა ინ სპექტროსკოპიული და თერმოგრაფიმეტრიული მეთოდების საშუალებით, ბიოაქტიური თვისებების კვლევა.

კობალტის(II), ნიკელის(II), სპილენძის(II) და კადმიუმის(II) ზოგიერთი მარილის კოორდინაციულ ნაერთთა სინთეზი ორგანულ ლიგანდთან განვხორციელეთ ორ ეტაპად:

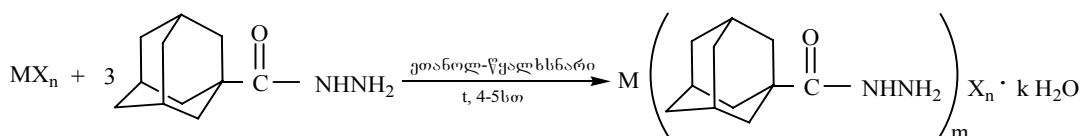
1. ორგანული ლიგანდის სინთეზი: ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდი მიღებული იქნა ადამანტან-1-კარბონმჟავის ეთერიფიკაციით კონც. გოგირდმჟავის თანაობისას და მიღებული ადამანტან-1-კარბონმჟავის ეთილის ეთერის ჰიდრაზინოლიზით დიეთილენ-გლიკოლის არეში:



სქემა 1

2. ორგანულ ლიგანდთან d-მეტალთა მარილების ურთიერთქმედება:

ა) ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდისა (L) და d-მეტალების მარილების ( $MX_n$ ) ურთიერთქმედებას ვატარებდით ეთანოლ-წყალხსნარში წყლიან აბაზანაზე 5-6სთ დუღილის პირობებში (მოლური თანაფარდობით  $MX_n : L - 1:1$  და  $1:3$ ), გამჭვირვალე ხსნარს ვაყოვნებდით კრისტალიზატორში, 2-3დღის შემდეგ გამოყოფილ კრისტალებს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით და ვაშრობდით ვაკუუმ-ექსიკატორში  $CaCl_2$ -ზე:

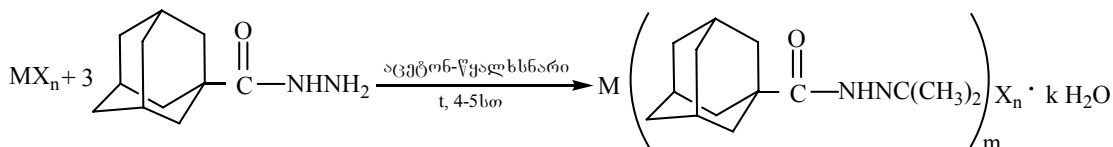


$M = Cu, Cd, Co, Ni; X = Cl, SO_4, NO_3, CH_3COO; n = 1, 2; m = 2, 3; k = 0, 1, 2.$

სქემა 2

იმავე რეაქციის სუსტ ტუტე არეში ( $pH \approx 9$ ) ჩატარებისას მიიღება დეპროტონირებული ორგანული ლიგანდის შემცველი კომპლექსი  $M(L-2H) \cdot 3H_2O$ .

ბ) ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდისა (L) და d-მეტალების მარილების ( $MX_n$ ) ურთიერთქმედებას ვატარებდით აცეტონ-წყალხსნარში წყლიან აბაზანაზე 5-6სთ დუღილის პირობებში (მოლური თანაფარდობით  $MX_n : L - 1:3$ ), გამჭვირვალე ხსნარს ვაყოვნებდით კრისტალიზატორში, 2-3 დღის შემდეგ გამოყოფილ კრისტალებს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით და ვაშრობდით ვაკუუმ-ექსიკატორში  $CaCl_2$ -ზე:



$M = Co, Ni; X = Cl, SO_4, NO_3; n = 1, 2; m = 2, 3; k = 0, 1, 2.$

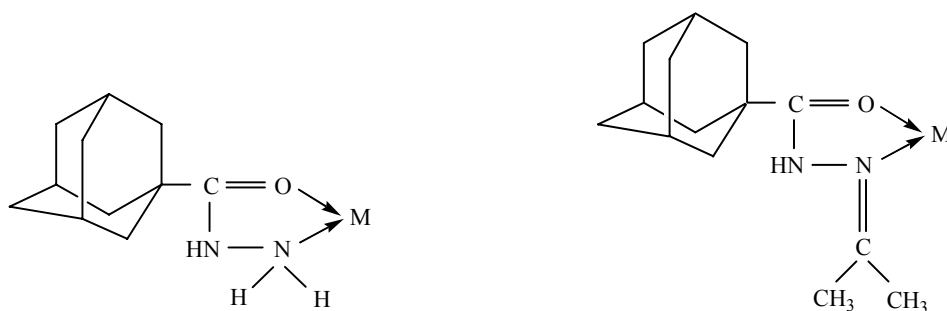
სქემა 3

მიღებული ნაერთები წარმოადგენს სხვადასხვა ფერის წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს, კომპლექსნარმომქმნელი მეტალის ბუნებიდან გამომდინარე, რომლებიც ღლვებიან ან იშლებიან განსაზღვრულ ტემპერატურაზე.

დასინთეზებული ნაერთების აგებულება დავადგინეთ  $IR$  სპექტროსკოპიული და თერმოგრაფიკული ანალიზის მეთოდებით.

ინფრანითელი ( $IR$ ) სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე FTIR – “THERMO NICOLET” ( $400-4000cm^{-1}$ ), Ge-ის ფირფიტებსა და ვაზელინის ზეთში [10]. თერმოგრაფიკული კვლევა ჩატარებულ იქნა უნგრული ფირმა MOM-ის წარმოების F. Paulik, I. Paulik & L.Erdey-ის სისტემის Q 1500D ტიპის დერივატოგრაფზე, გაცხელების სიჩქარე  $10^{\circ}/წთ$ . ღლობის ტემპერატურა განსაზღვრულია ხელსაწყოზე Boetius, ვიზუალური მონეობილობით PHMK 05 და ბლოკზე.

დასინთეზებული კომპლექსების და ადამანტან-1-კარბონმჟავის ჰიდრაზიდის შთანთქმის  $IR$  სპექტრების ანალიზმა აჩვენა, რომ ორგანული ლიგანდის მოლეკულა, მეტალების ცენტრალური ატომებთან კოორდინირებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადატომისა და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომის მეშვეობით ციკლურ-ბიდენტანტურად:



სქემა 4

მართლაც, კომპლექსნაერთთა სპექტრებში კარბონილის ჯგუფის სავალენტო რხევის  $\nu(\text{C}=\text{O})$  შესაბამისი შთანთქმის ზოლის შემცირება [ $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 30-40 \text{ სმ}^{-1}$ ] თავისუფალ ლიგანდთან შედარებით მიუთითებს, რომ ორგანული ლიგანდი მეტალის ატომთან კოორდინირებულია კარბონილის ჟანგბადატომის მეშვეობით  $\text{M} \leftarrow \text{C}=\text{O}$ . მეორეს მხრივ,  $-\text{NH}_2$  ჯგუფის შესაბამისი შთანთქმის ზოლები არაკოორდინირებულ ლიგანდთან შედარებით გადანეულია გრძელტალღიან უბანში [ $\Delta\nu(\text{NH}_2) \approx 120-200 \text{ სმ}^{-1}$ ], რაც დამახასიათებელია  $\text{NH}_2 \rightarrow \text{M}$  ბმის ვალენტური რხევებისათვის.

ცხრილი 1. დასინთეზებული ზოგიერთი კოორდინაციული ნაერთის თვისებები და IR სპექტრების მონაცემები

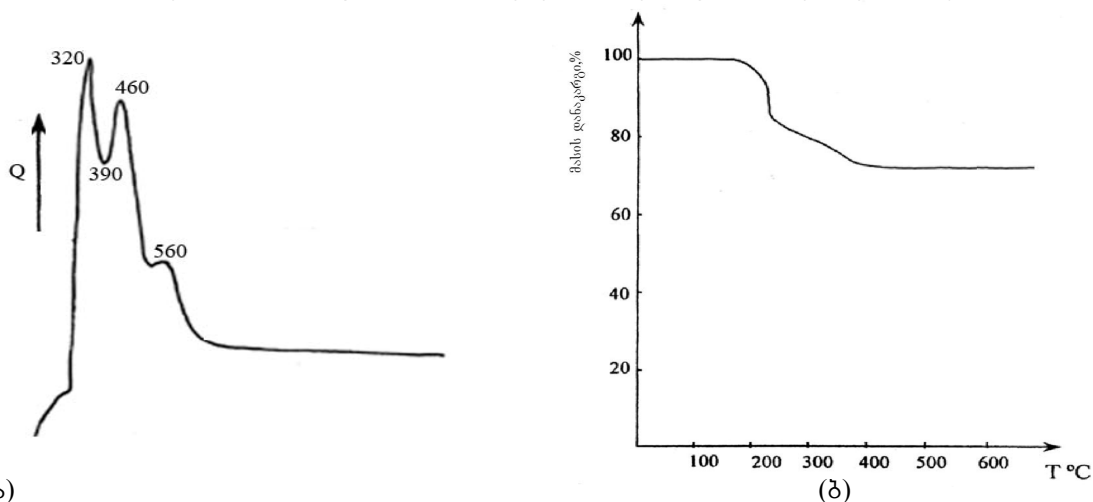
ნაერთი	ფერი	ლ. ტ., $^{12}\text{C}$	IR სპექტრები, $\nu$ , $\text{სმ}^{-1}$	გამოსავლანობა, %
$\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ცისფერი	>330	3594.8, 3540.8, 3479( $\text{NH}_2$ ); 3332.6, 3278.6( $\text{NH}$ ); 2908.2, 2854.2( $\text{CH}$ , Ad); 1643.1( $\text{C}=\text{O}$ ); 1535.1( $\text{CONH}$ ); 1349.9, 1041. 4, 825.4( $\text{NO}_3$ ); 1373 (C-N)	93.4
$\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ცისფერი	>230*	3401.9( $\text{NH}_2$ ); 3239.9( $\text{NH}$ ); 2908.2, 2854.2( $\text{CH}$ , Ad); 1643.1( $\text{C}=\text{O}$ ); 1535.1( $\text{CONH}$ ); 1373.1(C-N); 1079.9, 1187.9, 671.1( $\text{SO}_4$ )	64.6
$\text{CdL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	თეთრი	>230	3587.1, 3509.9, 3417.4( $\text{NH}_2$ ); 3340.2, 3293.9( $\text{NH}$ ); 2923.7, 2854.2 (CH, Ad); 1635.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1504.2 (CONH); 1373.1(C-N); 1103.1(Cl)	84.4
$\text{CdL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	თეთრი	>360	3533.1, 3479.1( $\text{NH}_2$ ); 3278.5( $\text{NH}$ ); 2908.2, 2854.2 (CH, Ad); 1643.1( $\text{C}=\text{O}$ ); 1520 (CONH); 1373(C-N); 1411.7, 1450.2, 748.2, 663.4 (COO); 1334.5( $\text{CH}_3$ ); 918.0(C-C)	93.0

\*) იმლება

ნაერთების  $ML_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  იონ სპექტრებში  $\sim 1380-1538\text{cm}^{-1}$  უბანში შეიმჩნევა  $\nu_e(NO_3^-)$  ჯგუფისათვის დამახასიათებელი ინტენსიური, ორ კომპონენტად გახლეჩილი შთანთქმის ზოლი, რაც საშუალებას გვაძლევს, ვივარაუდოთ, რომ  $NO_3^-$  ჯგუფი უშუალოდ არის დაკავშირებული მეტალების ატომებთან და შესაბამის კომპლექსებს აქვთ ოქტაედრული აღნაგობა.

ნაერთების  $ML_mSO_4 \cdot H_2O$  ( $m=2,3$ ) იონ სპექტრებში  $\sim 1080-1110\text{cm}^{-1}$  უბანში შეიმჩნევა  $\nu_e(SO_4^{2-})$  ჯგუფისათვის დამახასიათებელი ინტენსიური, სინგლეტური შთანთქმის ზოლი. მეტალის ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი კომპლექსებში  $ML_mSO_4 \cdot H_2O$  ( $M=Co, Ni, Zn$ ) არის 6. შესაბამისად  $SO_4^{2-}$  ჯგუფები ამ კომპლექსებში შიგასფერულ ჯგუფებს წარმოადგენენ.  $CdL_2SO_4 \cdot H_2O$ -ში  $SO_4^{2-}$ -ის შესაბამისი შთანთქმის ზოლი ძლიერად არის გახლეჩილი რამდენიმე კომპონენტად, რაც საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ჯგუფები ამ კომპლექსებში პირდაპირ უკავშირდებიან კადმიუმის ცენტრალურ ატომს.

შევისწავლეთ მიღებული კომპლექსნაერთების თერმული მდგრადობა. მათი დესტრუქციის საწყისი პროცესი მიმდინარეობს  $220-320^\circ\text{C}$ -ზე, ხოლო ინტენსიური დაშლა  $- 400-460^\circ\text{C}$ -ზე (ნახაზი), რაც დამახასიათებელია ასეთი ტიპის ნაერთისათვის [11].



ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის და კადმიუმის კომპლექსნაერთის დთა (ნახაზი ა) და თგა (ნახაზი ბ) მრუდები

დასინთეზებული ადამანტანის შემცველი ახალი კოორდინაციული ნაერთები, მათი მაღალი რეაქციისუნარიანობისა და ძლიერი ფარმაკოფორული ჯგუფების შემცველობის გამო წარმოადგენენ საინტერესო და პერსპექტიულ ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს.

**ლიტერატურა:**

1. Г.И. Даниленко, Е.А. Шабловская, Л.А. Антонова, С.В. Гужова. Синтез и защитное действие производных фениладамантана в отношении вируса бешенства. Хим.-фарм. журн., 1998, вып. 2, т. 32.
2. Г.И. Даниленко, С.П. Рыбалко, Ю.Н. Макамов, В.Ф. баклан, С.В. Гужова. Гидразиди адамантан-1-норборан-2-карбоновой кислоты как ингибиторы вируса иммунодефицита человека. Хим.-фарм. журн., 2000, т. 34, №1, с. 24-25.
3. N.G. Arcimanovich, T.S. Galushina, T.A. Fadeeva, Adamantanes – medicines of the XXI century. International Journal on Immunorehabilitation, 2000, vol. 2, №1, pp. 55-60.
4. И.С. Морозов, В.И. Петров, С.А. Сергеева. Фармакология адамантанов. – Волгоград, Волгоградская медицинская академия. 2001, 320 с.
5. В.Ю. Ковтун, В.М. Плахотник. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных соединений. Хим.-фарм. журн., 1987, №8, с. 931-940.

6. С.Д. Исаев, А.Г. Юрченко, С.С. Исаева. Физиологически активные вещества. Соединения ряда адамантана, как потенциальные вирусные ингибиторы. 1983, вып.15, с. 3-15.
7. K. Sitarek. Embryoethal and teratogenic effects of carbendazim in rats. *Teratogenesis, Carcinogenesis and Mytagenesis*, 2001, vol 21, №5, pp.335-340.
8. ე. თოფურია, მ. ცინცაძე, ი. შარია, გ. ცინცაძე, ნ. ბეზია. საქ. მეც. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 2001, ტ. 273, №4, გვ. 209-212.
9. მ. ცინცაძე, ე. თოფურია, გ. ცინცაძე, ნ. გელოვანი, ლ. სხირტლაძე, ს. ლეჟავა, მ. ბერეჟიანი. საქ. მეც. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 2001, ტ. 27, №3-4, გვ. 206-208.
10. K. Nakamoto. *Infrared and combination scattering spectra of inorganic and coordination compounds*. MIR, 1991.
11. R. Machkhoshvili, N. Surmanidze, V. Macharashvili, N. Didmanidze. *Coordination Compounds of Metal Sulphates with Thiopenecarbonic Acid Hydrazide*. *Georgia Chemical Journal*, 2003, ტ. 3, №2, გვ. 101-104.

**BIOLOGICALLY ACTIVE COORDINATION COMPOUNDS BASED ON SOME  
d-METALS AND HYDRAZIDES OF ADAMANTANE-1-CARBON ACIDS**

**N. LEKISHVILI, KH. BARBAKADZE, G. TSINTSADZE**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

**Summary**

New coordination compounds based on of hydrazide of adamantane-1-carbonic acids and dissoluble salts of d-metals have been synthesized and studied. The influence of various factors (temperature, molar correlation of initial components, type of complex-formation) on the yield and structure has been established. Some physical-chemical properties were studied. By using IR spectroscopcal and Thermogravimetric analysis methods the composition and structure of the synthesized compounds have been established. It was shown that the organic ligand coordinates to the central metal atom through oxygen atom of the carbonyl-group and the asomethine nitrogen atoms by cyclic-bidentante.

**THE EFFECT OF SOME FACTORS ON HYDROSILYLATION OF  
 3,4-DIMETHYLHEXIN-1-DIOL-3,4 BY ETHYLDIPROPYLSILANE**

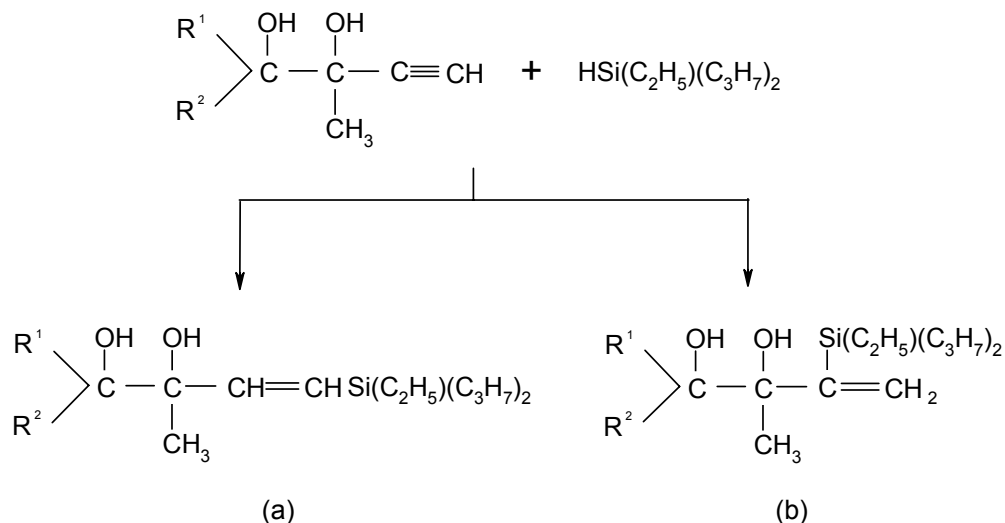
**K. CHERKESISHVILI, R. KUBLASHVILI, K. GIORGADZE**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

The effect of various factors (temperature, reaction time, solvent, a ratio of reacting components, an amount of the catalyst) on hydrosilylation of 3,4-dimethylhexin-1-diol-3,4 by a ethyl dipropyl silane, at the presence of the Speier's catalyst, is studied. It is shown that in a temperature interval of 20-40 °C, only the addition compound according to Farmer's rule is formed; and at higher temperatures (60-100 °C) products both by Farmer's rule and by Markovnikov's rule are formed. As a result of increase in temperature and reaction time, and also with increase in amounts of glycol and the catalyst, the yield of reaction products increases.

Hydrosilylation of alkynes containing functional groups, these groups are kept in structure of formed olefine molecules. Earlier we have shown that the interaction of triethylsilane with acetylene  $\alpha$ -glycols containing terminal triple bond, at the presence of the Speier's catalyst, in the conditions accepted by us as standard (the reaction medium without solvent; at temperature of boiling of reacting components; a molar ratio acetylene  $\alpha$ -glycol / silane = 1:1; the reaction catalyst - 0,1M solution of  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  in isopropyl alcohol, in amount of  $10^{-3}$  gram-molecule on each gram-molecule of acetylenic  $\alpha$ -glycol; reaction time 4 hours), basically proceeds with the addition of hydrosilane to the triple bond of glycol. As a result isomeric products are formed which yield on the average makes 20-40 % (from theoretical) for products of hydrosilylation by Farmer's rule (a), and 8-10% for products of hydrosilylation by Markovnikov's rule (b) [1].

In this article the effect of various factors (temperature, reaction time, solvent, a ratio of reacting components, an amount of the catalyst) on hydrosilylation of 3,4-dimethylhexin-1-diol-3,4 by a ethyl dipropyl silane, at the presence of the Speier's catalyst is investigated. The obtained experimental data (see Table 1) show that in an interval of temperatures of 20-40 °C the addition compound (a) according to Farmer's rule is formed only; and at higher temperatures (60-100 °C) products both by Farmer's rule (a) and by Markovnikov's rule (b) are formed.



At the presence of the Speier's catalyst, the maximal yield of products of hydrosilylation is achieved in conditions of heating at temperatures of 95-100 °C within 4-5 hours. In an interval of temperatures of 60-100 °C both are simultaneously formed, products by Farmer's rule and by Markovnikov's rule; according to our hypothesis, this fact specifies that these two ways of binding are mutually independent.



**Table 1. Reaction of ethyl dipropyl silane with 3,4-dimethylhexin-1-diol-3,4**

Ratio: glycol / silane(gram-mole)	Amount of catalyst(gram-mole per gram-mole of glycol)	Solvent	Temperature, °C	Reaction time (h)	Yield of products of hydrosilylation (% from theoretical)	
					a	b
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	20	0.5	>5	-
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	20	4	5-8	-
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	20	24	11	-
1:2	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	20	4	12	-
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	40	4	10	-
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	60	4	12	Trace amount
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	60	6	14	>2
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	80	4	16	3
1:1	10 <sup>-3</sup>	Without solvent	100	4	20	6
1:1	10 <sup>-6</sup>	Without solvent	100	4	8	3
1:1	10 <sup>-3</sup>	Diethyl ether	34.5	4	10	-
1:1	10 <sup>-3</sup>	Tetrahydrofuran	65	4	14	Trace amount
1:1	10 <sup>-3</sup>	Benzene	69	4	14	Trace amount
1:1	10 <sup>-3</sup>	n-Hexane	80	4	15	2

The replacement of solvent does not change the qualitative composition of reaction products. As well as it was necessary to expect, by use as a solvent of a diethyl ether (b.p. 34.5 °C) is formed only an adduct by Farmer's rule, and in more high-boiling solvents (benzene, n-hexane, tetrahydrofuran) the adducts of both types are formed.

The change of molar ratio of reacting components and of catalyst's amount essentially influences a yield of reaction products. The certain importance has as well the order of mixing of reacting components: the best yields were received when to a mix of glycol and catalyst the ethyl dipropyl silane was slowly added. However, it is necessary to note that the molar ratio of adducts formed by Farmer's rule and by Markovnikov's rule makes 3:1, and this ratio remains to constants in an interval of reaction temperatures of 60-100 °C.

### Experimental

With the purpose of study the effect of various factors (temperature, reaction time, solvent, a ratio of reacting components, an amount of the catalyst) on hydrosilylation of 3,4-dimethyl-hexin-1-diol-3,4 by a ethyl dipropyl silane, at the presence of the Speier's catalyst, the reaction mix consisting of 1.38 g of 3,4-dimethylhexin-1-diol-3,4, 1.16 g of ethyl dipropyl silane, and 0,1 ml (10<sup>-5</sup> gram molecule) of the Speier's catalyst (0.1M solution of platini hydrochloric acid in isopropyl alcohol) was prepared. Hydrosilylation was

carried out in view of the above-stated factors. In medium of the solvent the reaction was carried out at boiling temperature of a reaction mixture. After finishing of the reaction, reaction mixture was neutralized by a solution of soda and extracted by diethyl ether. The ether extracts were dried over potash. The analysis of reaction mixtures was performed by means of gas-chromatography on the chromatograph CHROM 5 (Flame-ionization detector; analytical column with a length of 1200 cm, and an internal diameter of 0.6 cm; carrier - fire brick; stationary phase - dodecyl phthalate; carrier gas – nitrogen, 30-32 ml/min; temperature of column 150 °C; temperature of dosimeter 190 °C). Calculation of composition of mixes of hydrosilylation products was carried out by a method of the peaks areas, with the help of calibration curves constructed for both of hydrosilylation products. The hydrosilylation products necessary for construction of calibration curves have been preliminary synthesized by hydrosilylation of the indicated above glycol [1].

## References

1. Cherkeshishvili K.I., Kublashvili R.I., Gverdtsiteli I. M. Hydrosilylation of Acetylene  $\alpha$ -glycols at the Presence of the Speier's Catalyst. Journal Obshechi Ximii, 1971, 41, p 2051.

### ზოგიერთი ფაქტორის გავლენა ეთილდიპროპილსილანით 3,4-დიმეთილჰექსინ-1-დიოლ-3,4-ის ჰიდროსილილირებაზე

ქ. ჩერქეშიშვილი, რ. კუბლაშვილი, ძ. გომრბაქა

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორის (ტემპერატურა, რეაქციის ხანგრძლივობა, გამხსნელი, მორეაგირე კომპონენტთა თანაფარდობა, კატალიზატორის რაოდენობა) გავლენა ეთილდიპროპილსილანით 3,4-დიმეთილ-ჰექსინ-1-დიოლ-3,4-ის ჰიდროსილილირებაზე, სპეიერის კატალიზატორის თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურულ ინტერვალში 20-40°C, რეაქციის შედეგად მიიღება მხოლოდ ადუქტი ფარმერის წესის მიხედვით; ხოლო უფრო მაღალი ტემპერატურის პირობებში (60-100 °C) მიიღება პროდუქტები, როგორც ფარმერის წესის, ისე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. რეაქციის ტემპერატურისა და ხანგრძლივობის გაზრდის, აგრეთვე გლიკოლისა და კატალიზატორის რაოდენობის გაზრდის შედეგად, იზრდება რეაქციის პროდუქტების გამოსავლიანობა.

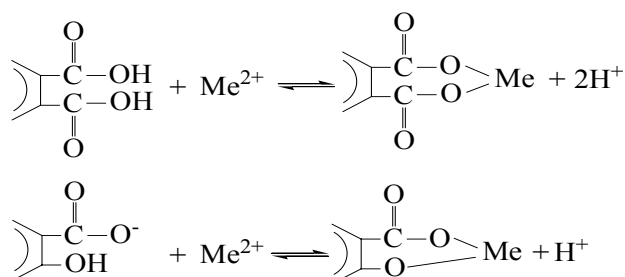
## CALCULATION OF CONDITIONAL STABILITY CONSTANT VALUES OF SOLID COPPER-HUMIC COMPLEXES

G. MAKHARADZE, TS. GOLIADZE, A. KHAIAURI, R. KAKAVA

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Copper (II) sorption on humic acids has been studied. The effect of pH on the quantity of sorbed metal has been established. On the basis of sorption data, stability constants of solid copper-humate complexes are calculated for two pH areas. It is shown that: at pH 1÷3  $\beta_n\chi_n = 1 \cdot 10^{-2}$  and at pH 3÷5  $\beta_n\chi_n = 10$ .

A system humic acids – metal ions is one of the most complicated among equilibrium systems of natural waters. For its full characteristics the data on their sorption and complexing ability are needed. The centers of complexing in humic acids are the fragments of salicylic and phthalic acids [1-4]:



Practically, there are no data on conditional stability constants of solid humates. The aim of the present study was to obtain the data on stability of solid complex compounds of copper with humic acids. For solution of this purpose there were used the data on sorption of copper on humic acids.

### Experimental

Humic acids were extracted from the bottom sediments of the Paravani Lake. The hinge of precipitation with the mass of 200 g was placed into glass with capacity of 1 l, then 250 ml 0.1 N NaOH was added. After diurnal sedimentation, the suspension was centrifuged at 3000 rpm for 5 min. The centrifugate was discharged into pure glass and acidified by means of hydrochloric acid solution (1:1) till pH 2. After sedimentation, the solution with HA precipitate was allowed to stand on water bath for 2 h, then overnight at room temperature. Precipitate of humic acids was dissolved in 0.1 N NaOH and it was precipitated again by acidation, centrifuged and centrifugate was poured off. The procedure of humic acids re-precipitation was repeated three times. Further purification was performed by 5-6 times treatment in polyethylene rotary flasks with solution HF+HCl (10 ml 48% HF in 1 l of 0.1 N HCl) and double treatment with solution of 0.1 N HCl. Humic acids were freeze-dried and finally traces of Cl<sup>-</sup> were removed. Humic acid was dried till constant weight in vacuum exiccator over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at room temperature.

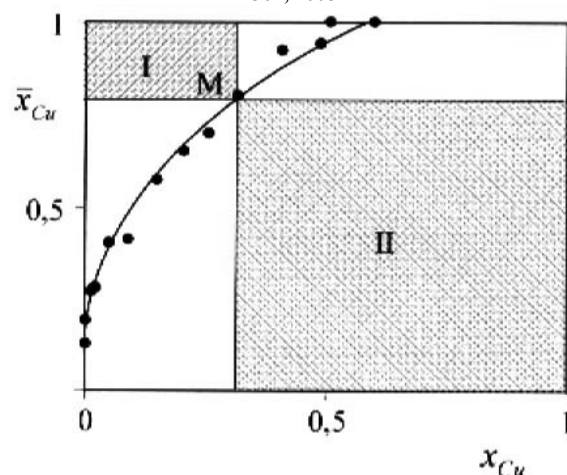
For the experiment we used humic acids with particles size  $d < 0,2$  mm. Standard metal solutions were added, stirred in mechanical mixer for an hour (ionic strength  $\mu = 0$ ). Water precipitation was left for 24 h, centrifuged and equilibrium metal concentrations were determined in the solution using atomic absorption spectroscopic method (Perkin-Elmer-603).

### Results and Discussion

Sorption of copper on humic acids starts instantly and reaches maximum in 30 min. Sorption becomes visible with pH 2. The peak of sorption is reached at pH 7÷8 but in this range of pH it is difficult to determine which share comes on sorption and which - on hydrolysis. Proceeding from the above mentioned, in our view it is advisable to study sorption till pH 5. In these conditions the ionization of carboxylic groups is almost completed and complexation joins to the process. Metal with the best complex-forming property is sorbed in great amount.

The parameters of sorption isotherms are:  $K_F = 6.03$ ;  $1/n = 0.41$ ;  $q_m(\text{av.}) = 26.90$ ;  $K_L(\text{av.}) = 0.29$ .

Sorption capacity of humic acids in relation to copper is high and makes 36 mg/g (0.56 mmol/g) at pH 5. The isotherm of exchange has H-like form (Fig.1). It shows extremely high tendency of copper ion to the exchanger and indicates the selectivity of certain complex forming functional groups on sorbent surface [5].



**Figure 1. Isotherm of copper sorption (II) on humic acids**

$x_{Cu}$  – Copper concentration (II) in the solution (in molar shares)

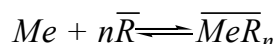
$\bar{x}_{Cu}$  – Copper concentration (II) in solid phase (in molar shares)

Acid-base properties of humic acids and possibility of their participation in equilibrium processes (complexation, sorption) is mainly conditioned by the presence of carboxylic and phenolic hydroxyl groups in various states in molecules and their ability to ionization. By potentiometric titration of humic acids it was shown that  $pK_{COOH} = 4.2$  and  $pK_{phen.OH} = 10.54$  and  $C_R^S = 3.77$  [6].

Experimental dependences of distribution coefficient logarithm  $K_d$  on pH are illustrated in Fig.2. It is evident that expected regularity really exists but at pH 3 the deviation of experimental dots from straight line is observed, which is a sign of reconstruction of surface complexes apparently connected with the change of  $n$  number.

Humic acids with hard metals are capable to form both soluble and solid complexes. The most significant differences in conditions of complexation in solution and on the surface is that in the latter case ligands are fixed and their total concentration on the surface of the given sorbent  $C_R^S$  (mole/g or mole/cm<sup>2</sup>) is constant value not depending on dilution of sorbent with solution [7-10]. If the disposition of ligands on the surface allows simultaneous coordination of several ( $n$ ) graft ligands with one metal ion, then such group of ligands is considered as one  $n$ -dentate ligand (adsorption center). Total concentration of such centers on the surface equals to  $C_R^S/n$  [11-15].

In correspondence with the model of polydentate binding [15], the equilibrium of complex formation is recorded in the following way:



$$\beta_n = \frac{[\overline{MeR}_n]}{[Me][\bar{R}]^n}, \quad (1)$$

where  $\beta_n$  – is the concentrated stability constant of fixed complexes;

$[Me]$  – is the equilibrium concentration of metal ions in solution (mole/l);

$[\bar{R}]$  and  $[\overline{MeR}_n]$  correspondingly, are concentrations of graft ligand and graft complex expressed in the same units (mole/l) at homogenic approximation or (mole/g) at heterogenic approximation;

$n$  – is the number of graft ligands with one metal ion (dentateness of fixed complexes). The line above the symbol of the particle means that the particle is bounded with the carrier (sorbent).

Despite numerous studies [11-17], the problem of calculation of complexes stability in the phase of sorbent has not been solved yet. Multiplicity of models indicates shows the discursiveness of views on the mechanism of formation of fixed complex compounds.

For the description of complex forming processes in the system humic acids (solid phase) – metal ion we used the model of static polydentate centers (SPC) [15,16], which includes calculation of total number of groups from  $n$  ligands capable of coordination with metal ions.

This approach was successfully used for the determination of the composition and stability of fixed complexes formed from aqueous solution of metals on silica surface with grafted carboxylic groups [16,17].

According to SPC model [17] the bond between coefficient of distribution  $K_d$  and stability constant  $\beta_n$  is expressed by the following equation:

$$\lg K_d = \lg(\beta_n \chi_n) + \lg\left(\frac{C_R^S}{n}\right) - n \lg F, \quad (2)$$

where  $F$  is the function from acidation of media ( $a_{H^+}$ ) and ionization coefficient of complex forming functional groups ( $K_{COOH}$ )

$$F = \frac{1}{\gamma} + \frac{a_{H^+}}{K_{COOH}},$$

$\gamma$  – is the coefficient of activity for  $n$  charging ion,

$\chi_n$  – for each arbitrary ligand is the number of groups from  $n$  ligands including the given ligand capable to form the complex of  $MeR_n$  composition.

At small filling of the surface according to the equation (2)  $n$  is determined from tangent of inclination of line in coordinates  $\lg K_d - pH$ . On the ordinate axis the line cuts the section equal to  $\lg(\beta_n \chi_n) + \lg \frac{C_R^S}{n}$ . Thus, it is possible to find not the constant  $\beta_n$  itself but only product  $\beta_n \chi_n$ . In the frames of this model the value of sorption at constant  $C_R^S$  will depend on steric accessibility of functional groups whose measure is  $\chi_n$ . The latter must be considered as fitting parameter which, nevertheless, has real physical sense.

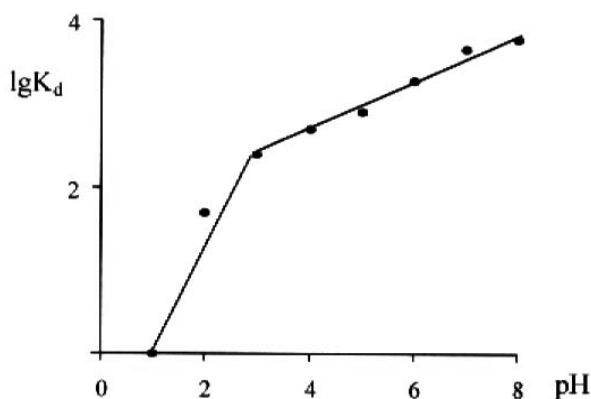


Figure 2. Dependence of the coefficient of distribution on pH

From the data of the experiment of sorption using the equation (2) conditional stability constant of solid complex Cu-HA was calculated. From the diagram (Fig.2) it is seen that in the range of pH 1÷3 of inclination line  $\text{tg}\alpha=n=1$  and  $\beta_n \chi_n = 1 \cdot 10^{-2}$ . In the range pH 3÷5 stability constant of solid copper humates increases in three orders:  $\text{tg}\alpha=n=0,5$  and  $\beta_n \chi_n = 10$ .

#### References:

1. Cheam V. Can. J. Soil Science. 1973, issue 53, pp. 377-382.
2. Schnitzer M., Hansen E.H. Soil Science, 1970, 109, pp. 333-340.
3. Manning P.G., Ramamourthy S. J. Inorg Nucl. Chem. 1973, 35, pp. 1577-1581.
4. Gamble D.S., Schnitzer M., Hoffman I. Can. J. Chemistry. 1970, 48, pp. 3197-3204.
5. Spozito G. – Termodinamika pochvenni rastvorov. L. 1984. (Rus.).
6. Ts. Goliadze, G. Makharadze, G. Supatashvili, A. Khaiauri. Bull. of the Georg. Acad. of Sci. 2002, 166, №2, pp. 276-279.
7. Herring R. – Chelatoobrazushie ionoobmenniki. M, 1971, p. 279 (Rus.).
8. Saldadze K.M, Kopilova-Valova V.D. – Kompleksoobrazushie ioniti. M, 1980, p 336 (Rus.).

9. Lisichkin G.V., Kudriavtsev G.V., Nesterenko P.N. J.Anal.Chem. 1983, v. 38, № 9, p. 1684 (Russian).
10. Marinsky J. A., Anspach W. M. Ibid., 1975, v. 79, №5, p. 439.
11. Kudryavtsev G. V., Milchenko D.V., Yagov V.V., Lopatkin A.A. J. Colloid.and Interf. Sci. 1990, v. 140, №1, p. 114
12. Skopenko V.V., Holin U.V., Zaitsev V.N., Mernii S.A., Koniaev D.S. J. Phys. Chem. 1993, v. 67, № 4, pp. 728-733 (Rus.).
13. Fillipov A. P. Theoretical and Experim. Chem. 1983, vol 19, №4, pp. 460-463 (Rus.).
14. Lishko T. N., Grushenko L.V., Kholin U.V., Zaitsev V. N., Bugaevskii A. A., Donskaia N. D. J. Phys.Chem. 1991, v. 65, № 11 pp. 2996-3005 (Rus.).
15. Kudriavtsev G.V. J. Fhys.Chem. 1987, v. 61, N 9, p 468-474 (Rus.).
16. Kudriavtsev G.V. J. Fhys.Chem. 1986, v. 60, pp. 2359-2361 (Rus.).
17. Kudriavtsev G.V. J. Fhys.chem. 1987, v. 61, N 9, p 468-474 (Rus.).
18. Kudriavtsev G.V. J. Fhys.chem. 1986, v. 60, pp. 2359-2361 (Rus.).
19. Kudriavtsev G.V., Milchenko d.V., Lisichkin G.V. J. Fhys.chem. 1986, v. 60, pp. 2361-2363 (Rus.).

**მყარი სპილენძ-ჰუმატური კომპლექსების მდგრადობის  
მუდმივების გაანგარიშება**

**გ. მახარაძე, ც. გოლიაძე, ა. ხაიაური, რ. კაკაძე**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია  $\text{Cu}^{2+}$ -ის სორბცია ჰუმინის მჟავებზე. დადგენილია pH-ის გავლენა სორბირებულ ლითონის რაოდენობაზე. სორბციის მონაცემების საფუძველზე გათვლილია სპილენძის მყარი ჰუმატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები pH-ის ორი უბნისათვის. ნაჩვენებია, რომ  $\text{pH } 1 \div 3$   $\beta_n \chi_n = 1 \cdot 10^{-2}$ , ხოლო  $\text{pH} = 3 \div 5$ ,  $\beta_n \chi_n = 10$ .

## THE METHOD OF ESTERIFICATION OF SOME AMINO ACIDS FOR SEPARATION BY CAPILLARY GAS-CHROMATOGRAPHY

K. AMIRKHANASHVILI, N. NADIRADZE, R. VARDIASHVILI,  
N. SIDAMONIDZE, SH. GAGUA

P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

By the use of capillary gas-chromatography method, the separation of some amino acid methylester mixtures has been studied. The technique for amino acid trans-formation into volatile compounds has been developed with the purpose of their further division. Methyl-esters of amino acids have been obtained as well as their acetylated forms, and their analysis has been conducted by capillary chromatographic method. Stainless steel capillary column 40m in length and 0.25mm I.D. coated with OV-1 stationary phase and CO<sub>2</sub> as carrier gas have been used. The obtained sequence of eluted amino acid compounds, within the working temperature interval of 165-175<sup>0</sup>C, was as follows: valine, alanine, leucine, iso-leucine, asparaginic acid, glutamic acid, and tryptophan.

### Introduction

Chromatography has become one of the most indispensable methods for the separation of volatile and non-volatile biochemical compounds. Amino acids belong to non-volatile components and for their separation it is necessary to protect functional groups by oxidation, acetylation or alkylation.

The study of separation and determination of amino acid derivatives by the method of gas-adsorption chromatography covers comparatively few works, in spite of the process rapidity, its automatization accessibility and possibility to separate components with similar properties. This is caused by low volatility of these compounds. There are more scientific works regarding the use of high effective liquid chromatography [3]. To increase the density of amino acid vapors, they are transformed into ethylic esthers [1.2]. But these methods do not give opportunity for the analysis of all amino acids and they are applicable only in the case if partial analysis of amino acids meets the requirements of a specific problem.

### Results and Discussion

In the present work concerning the study of separation, for some amino acids the following method has been used: methanol saturated with sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was added to amino acid or amino acid mixture and the obtained mixture was boiled within 68-70<sup>0</sup> C for 5 hours. The process of neutralization was conducted by 2N KOH, with its further transformation into a base, which was filtered and distilled on a water bath within 40-50<sup>0</sup>C. The obtained sample mixtures were analyzed by capillary gas-chromatography. The results were compared with Beyer's methods [2]. According to the given methods, the received amino acids are characterized by better vaporization.

A gas-chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) was used, column temperature was changing within 100-200<sup>0</sup>C, carbon dioxide was used as a mobile phase, flow rate 10-12 ml/sec. Methyl esters of amino acids were examined on stainless steel capillary column 40 m in length and 0.25 mm I.D., coated with stationary phase OV-1.

To estimate the separation of the studied amino acid mixtures the following chromatographic characteristics have been calculated: the retention time of separate compounds (t<sub>R</sub>), the asymmetry factor at peak base (k<sub>as</sub>), the number of theoretical plates (n), and the height equivalent to a theoretical plate (H) [4]. It is obvious that according to given data in tables 1-3, methyl esters of amino acids are eluted better from the column at 165-175<sup>0</sup>C in the following sequence: valine, alanine, leucine, iso-leucine, asparaginic-acid, glutamic-acid, tryptophan.

**Table 1. Retention times (t<sub>R</sub>) of methyl esters of amino acids obtained through capillary column with OV-1, carrier gas CO<sub>2</sub>, at the flow rate 10 ml/min.**

ESTERS OF AMINO ACIDS	Column Temperatures <sup>0</sup> C				
	135	145	155	165	175
alanine	0.55	0.55	0.45	0.35	0.35
valine	1.15	1.10	1.05	1.00	1.00
leucine	2.55	2.50	2.35	1.55	1.55
iso-leucine	2.70	2.70	2.45	1.45	1.35
asparaginic acid	6.50	6.30	5.35	3.30	3.10
glutamic acid	12.30	11.20	7.10	4.20	4.10
tryptophan	–	–	10.30	8.20	6.15

**Table 2. Asymmetry factors ( $k_{as}$ ) for components of test mixtures on stationary phase OV-1 (Column 40mx 0.25 mm, carrier gas CO<sub>2</sub>)**

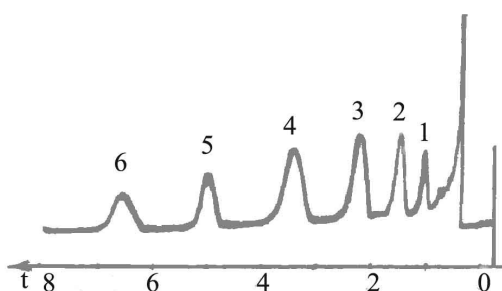
ESTERS OF AMINO ACIDS	Asymmetry factors at peak base ( $k_{as}$ )				
	135	145	155	165	175
alanine	0.55	0.55	0.86	0.92	1.00
valine	0.54	0.57	0.75	0.90	0.95
leucine	0.87	0.88	0.90	0.91	0.91
iso-leucine	0.89	0.89	0.91	0.91	0.93
asparaginic acid	0.45	0.55	0.70	0.75	0.80
glutamic acid	0.45	0.45	0.75	0.75	0.81
tryptophan	-----	-----	0.65	0.67	0.75

**Table 3. Number of theoretical plates (n) and height equivalent to a theoretical plate (H) for the separate compounds on stationary phase OV-1 (column 40m x 0.25 mm. carrier gas CO<sub>2</sub>)**

Esters of Amino Acids	Column Temperatures °C									
	135		145		155		165		175	
	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)
alanine	3600	1.70	3600	1.70	6400	1.65	6500	1.61	6500	1.61
valine	2220	1.78	2220	1.78	3136	1.63	3136	1.63	3625	1.52
leucine	2766	1.68	3115	1.64	3453	1.52	3553	1.62	4333	1.29
iso-leucine	3330	1.51	3330	1.51	4000	1.40	4150	1.39	3683	1.20
asparaginic acid	2646	1.72	2479	1.76	3900	1.61	3900	1.61	3955	1.41
glutamic acid	2560	1.84	2560	1.84	2988	1.71	2991	1.63	3600	1.59
tryptophan	—	—	—	—	1124	3.57	1138	3.42	2875	2.39

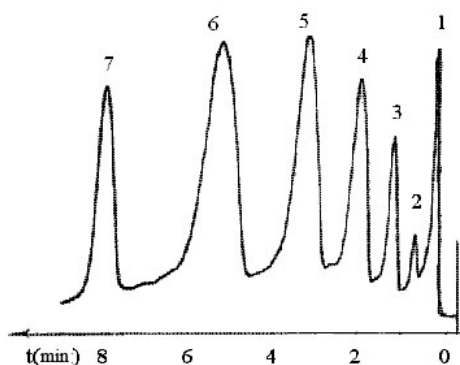
The acetylation of some amino acid esters has been studied [2]. The separation of the obtained amino acid mixtures was shown on the chromatogram [Fig. 1.2]. The acetylation of components turned to be better than the result of the etherification.

The usage of CO<sub>2</sub> as the carrier gas, due to its high density, decreases the analysis time, improves the asymmetry of chromatographic zone and increases the column efficiency. [5]:



**Figure 1. Separation of amino acid mixture at column temperatures 135°C (a) and 165°C (b) Peaks: 1. valine, 2. alanine, 3. leucine, 4. iso-leucine, 5. asparaginic-acid.**





**Figure 2. Separation of amino acid mixture by etherification at column temperatures 165<sup>0</sup>C: a) and 175<sup>0</sup>C b). Peaks: 1. Valine, 2. Alanine, 3. Leucine, 4. Iso-leucine, 5. Asparaginic-acid, 6. Glutamic-acid, 7. Tryptophan.**

The proposed method of esterification of some optically inactive amino acid mixtures for capillary chromatographic separation gives satisfactory results and the usage of CO<sub>2</sub> as the carrier gas improves the elution and separation of the studied amino acid component mixtures.

#### References:

1. G. Berchfeld, E. Storrs. *Gazovaia chromatographia v biochimii*. Moscow, MIR, 1964, p. 619. (Rus.).
2. E. N. Sunazova, V. I. Trubnikov, K.I. Sakodinski. *Gazovaia Chromatographia Aminokislot.*, M. Nauka, 1976, p.(80 Rus)
4. A. N. Korol, *Nepodvizhnie fazi v gazojhidkostnoi chromatographii*. Moscow, MIR, 1987, p 260 (Rus.).
5. K.D. Amirkhanashvili, N. I. Dalbashvili, N. A. Nadiradze. *Izuchenie Adsorbcionnix Svoistv Capilarnoi Kolonki s Nepodvijnoi fazoi SE-30 pry Ispolzovanii Raznixh Gaz-nocitelei*. GEN №1, 2002, p.102 (Rus.).

### რაცემატული ამინომჟავების აქროლადი ნაერთების მიღება და მათი დაყოფის კვლევა კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდით

კ. ამირხანაშვილი, ნ ნადირაძე, რ. ვარდიანაშვილი, ნ. სიღამონია, შ. გაგუა

პეტრე მელიქიშვილის სახელობის  
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით ჩატარებულია ზოგიერთი რაცემატული ამინომჟავების მეთილ-ეთერების ქრომატოგრაფიული კვლევა. შემუშავებულია ამინომჟავების აქროლად ნაერთებში გადაყვანის მეთოდიკა. მიღებულია ამინომჟავების მეტალ-ეთერები და მათი აცეტილირებული ფორმები. კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია მიღებული ნარევების ანალიზი. კვლევები ტარდებოდა OV-1 უძრავი ფაზით დაფარული უჟანგავი ფოლადის სვეტზე (0.25მმx40მ.), აირ-მატარებლად გამოვიყენეთ CO<sub>2</sub> დადგენილია ამინომჟავების ეთერების ელუირების მიმდევრობა: ალანინი, ვალინი, იზო-ლეიციანი, ლეიციანი, ასპარგინის მჟავა, გლუტამინეს მჟავა, ტრიფტოფანი. ოპტიმალურ სამუშაო ტემპერატურად დადგენილია 165-175 °C.

## THE ETHANOL INFLUENCE ON ACRYLIC ACID POLYMERIZATION KINETICS AND MECHANISM IN INVERSE EMULSIONS STABILIZED BY LECITHIN

S.A. APOYAN, R.S. HARUTYNNYAN, J.D. GRIGORYAN  
AND N.M. BEYLERIAN

Yerevan State University

The functions which describe the dependence of polymerization rate ( $R_{pol}$ ) of acrylic acid (AAc) initiated with potassium persulfate (PP) in inverse emulsions stabilized by lecithin (Le) in the presence of ethanol (Et) on  $[Et]_0$  and  $[Le]_0$  are bell shape curves.  $R_{pol} \sim [PP]_0^n [AAc]^m$ . With the increase of  $[Et]_0$   $n$  increases from 0.5 to 1.  $m=1$  when  $0 < [AAc] \leq 1M$ . With the increase of  $[AAc]_0$  more than 1M  $m$  decreases striving 0. Both phenomena are explained. It is established that the polymerization initiation rate ( $R_{in}$ ) does not depend on both  $[Et]_0$  and  $[Le]_0$ . They have considerable influence on colloid-chemical properties of the emulsion assisting the  $R_{pol}$  increase. It is concluded that the coexistence of Et +Le displays simultaneously positive and negative effects which condition the appearance of maximums on curves  $R_{pol} = f([Et]_0)$  and  $R_{pol} = f([Le]_0)$  functions.

### Introduction

The influence of some aliphatic alcohols on kinetics of styrene and chloroprene polymerization kinetics has been studied [1-3]. In particular it has been established that alcohols are chain transfer agents, so they are being used to regulate the mean molecular masses (MMM) of the obtained polymers. Besides, is shown that they influence the colloid-chemical properties of polymerization systems. So, by this means they act on the overall polymerization kinetics.

In [4] it is shown that in the case of AAe polymerization initiated with PP in inverse emulsions (IE) stabilized by Le in a more extent insoluble polyAAe is obtained.

Taking into consideration the presented data [1-4], it is assumed to use alcohols to obtain watersoluble polyAAe in IEs.

The aim of the present research-work is to study ethanol's influence on AAc's  $R_{pol}$  initiated with PP in IEs stabilized by Le, as well as on the obtained polyAAe MMM.

It is worthy to note that Et is not toxic and is available.

### Experimental

$R_{pol}$  is determined by using dilatometry. The volume ratio water/oil(toluene) = 1:2 = const. Water was bidistilled.

PP is recrystallized fivefolds from water solution. The purity was 99,8% (iodometric determination). Le was 10% ethanol solution ("standard" grade). The prepared Le initial solution was kept in oxygen-free medium in the refrigerator. MMM is determined using viscositnetric method [5]. The following formula is used:  $[\eta]=6,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$  at 243k and for 0,2% HCl solution of AAe.

The surface and interface tensions are determined by Rebinder's method [6] (determination of the maximal pressure in bubbles).

The stability of the emulsion has been determined at room temperature measuring the moving on of the separation boundary between two phases[7].

### Results and discussion

The curves depicted on fig.1 present the AAc  $R_{pol}$  and polyAAc MMM's dependences on  $[Et]_0$  in the absence and in presence of Le. In Le absence with the increase in  $[Et]_0$   $R_{pol}$  decreases. But in presence of Le (1% in toluene)  $R_{pol}$  has maximum value at  $[Et]_0 = 1M$ .

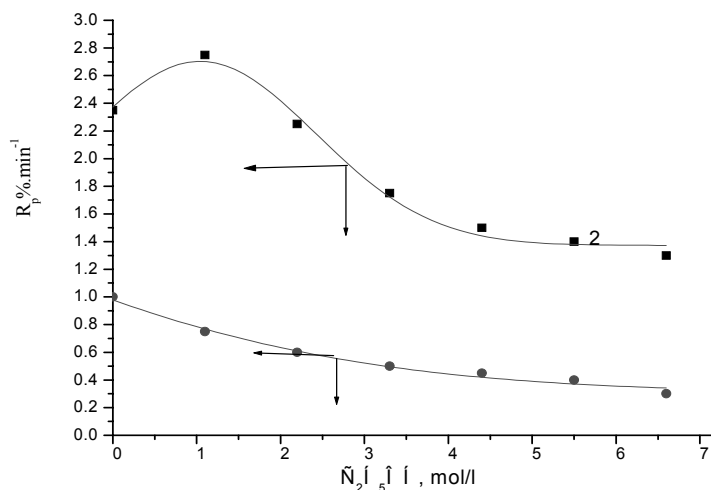


Figure 1. Dependence of AAc polymerization rate ( $R_{pol}$  in  $\% \cdot \text{min}^{-1}$ ) and polyAAc MMM on  $[\text{Et}]_0$  (M) in absence (1) and in presence (2,3) of L.  $[\text{L}]_0=1\%$  (2) and  $0.5\%$  (2,3).  $[\text{AAc}]_0=1\text{M}$ ,  $[\text{PP}]_0=2 \cdot 10^{-3}$ .

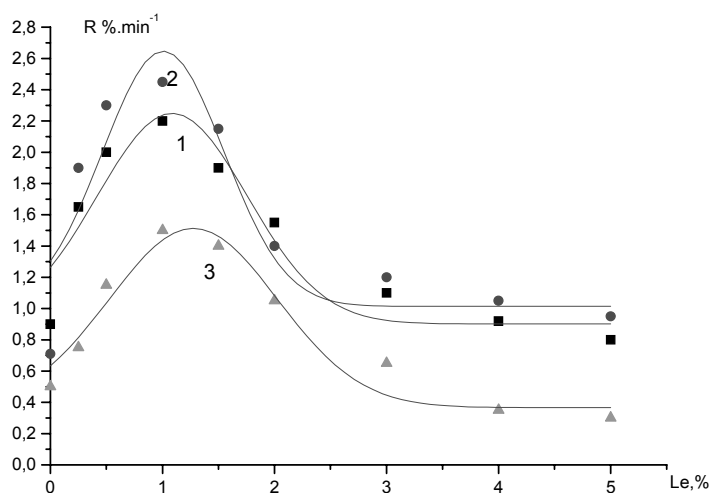


Figure 2. Dependence of  $R_{pol}$  on  $[\text{Le}]_0$  in presence of different amounts of Et.  $[\text{Et}]_0 : 0(1); 1,1 \text{ M} (2)$  and  $6,6(3)$  at  $[\text{AAc}]_0 = 1\text{M}$ ,  $[\text{PP}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$

The same regularities are established for  $\text{MMM} = f([\text{Et}]_0)$ . At  $[\text{Le}]_0 \leq 0,5\%$  and in the presence of Et the obtained polyAAc is water soluble. MMM decreases with  $[\text{Et}]_0$  increase. But by increasing  $[\text{Le}]_0$  the obtained polyAAc solubility decreases.

The observed maximum corresponds to  $[\text{Le}]_0 = 1\%$ . It depends to a lesser extent on  $[\text{Et}]_0$ . Further kinetic studies are carried out for this condition.

The study of  $R_{pol}$  dependence on  $[\text{PP}]_0$  shows that  $R_{pol} \sim [\text{PP}]_0^n$ , where  $n = f([\text{Et}]_0)$  (see Table 1).

Table 1.  $R_{pol}$ 's dependence on  $[\text{PP}]_0$  at  $[\text{Le}]_0 = 1\%$  and  $318\text{K}$   $[\text{AAc}]_0 = 1\text{M}$ .

$[\text{Et}]_0$	0	1.1	6.6	$R_{pol}$ $\% \cdot \text{min}^{-1}$
$10^3 [\text{PP}]_0 \text{M}$				
0.5	1.0	1.03	0.42	
1	1.35	1.58	0.8	
1.5	1.65	2.43	1.32	
2.0	2.20	2.65	1.52	
n	0.5	0.73	1.0	

These data show that in the presence of Le with the increase in  $[Et]_o$  the mechanism of chain termination is changed. In the absence of Et the chain termination occurs by quadratic mechanism, while at  $[Et]_o = 6,6M$  it becomes linear.

The following step is the study of  $R_{pol}$  dependence on  $[AAc]_o$  in the presence of different amounts of Et. The obtained data are summarized in Table 2.

**Table 2.**  $[Le]_o=1\%$ ,  $[PP]_o=2 \cdot 10^{-3}M$ ,  $V_w/V_{tol}=1:1$ ,  $T=318K$

$[Et]_o$ \ $[AAc]M$	0	1.1	6.6	$R_{pol}$ $\% \cdot \text{min}^{-1}$
0.5	1.3	1.5	0.5	
0.75	1.8	2.0	1.0	
1.0	2.2	2.65	1.52	
1.5	2.3	2.82	1.9	
2.0	2.5	2.95	1.95	

From the data presented in table 2 it follows that  $R_{pol} \sim [AAc]^m$ . It is easy to show that when  $[AAc]_o \leq 1M$   $m=1$ . But when  $[AAc]_o > 1M$   $m$  tends to 0.

To explain this regularity, at first the  $R_{in}$  dependence on  $[Et]_o$  and  $[Le]_o$  has been studied. The inhibitory method has been used to determine  $R_{in}$ . The inhibitor was TEMPO.

obtained kinetic data unambiguously show that  $R_{in}$  does not depend on  $[AAc]_o$ ,  $[Et]$  and  $[Le]_o$ . These results are in full accordance with the data obtained earlier [8-10]. So, the primary radicals are formed in the water phase as a result of persulfate dianion monomolecular decomposition.

Therefore, Et and Le may influence the chain propagation, termination and transfer reactions. But the following circumstance must be considered too.

As it was mentioned, the polymerization is carried out in IE. Principally the influence of Et and Le on the emulsion colloid-chemical properties may not be excluded. The data given in table 3 confirm the expressed assumption.

**Table 3\***

$[C_2H_5OH] M$	$T_{ss} \text{ min}$	$\sigma \text{ dyne/cm}$		$[AAc] \%$	
		$[Le]_o=0\%$	$[Le]_o=1\%$	In water	In toluene
0	6	34.4	11.5	70	30
1.1	8	22.9	9.5	66	34
6.6	14	5.7	5.0	50	50

\*  $[AAc]_o=1M$ ,  $V_{H_2O}: V_{C_6H_5CH_3}=1:1$ ,  $T=303K$   
 $t_{ss}$  – is the emulsion semidecay time,  $\sigma$  – the surface tension.

It is obvious that Et increases the emulsion stability. On the other hand, they both diminish the surface tension which results in the decrease of micelles size, which in its turn must result in the enhancement of micelles (the polymerization loci) number upon which  $R_{pol}$  depends. This is the positive influence of the Et + Le mixture on  $R_{pol}$ .

But, at the same time, that mixture also displays a negative influence on  $R_{pol}$ , as well as on MMM. It is due to the fact that they both efficiently transfer the chain, in the case of Le- with degradation. This may be the reason why at a high concentration of Et, when Le solubility in the water phase may be increased, the chains are terminated by linear mechanism.

What which concerns the peculiar dependency of  $R_{pol}$  on  $[AAc]_o$ , one can say the following.

The main polymerization loci is the water phase. It is well known that all carbonic acids, AAc too, form dimers:  $2AAc \leftrightarrow \text{dimer}$ . It is obvious that the dimer is less polar than the monomeric acid. So, it is more probable that the dimer molecules cross from the water phase into the 'oil.'

If  $[AAc]_0$  is the AAC's initial concentration, then a part of AAC molecules will be dimerized resulting in the decrease of AAC's real concentration ( $[AAc]_{real}$ ) (see table 3). As it was mentioned before, both forms of AAC are in equilibrium. So;  $[AAc]_{real} = [AAc]_0 - [dimer]$ . Monomeric molecules of AAC take part in the propagation reaction, whose concentration in the reaction zone (in the water phase) is equal to  $[AAc]_{real} < [AAc]_0$ . It is easy to note that increasing  $[AAc]_0$   $[AAc]_{real}$  may be increased only to a very little extent. Probably for this reason increasing  $[AAc]_0$  the reaction order with respect to acrylic acid tends to zero.

#### References:

1. Storage Gu. F., Yurjenko A.U., Coll.J., 1963, 25, 77.
2. Harutunian R.S., Beylerian N.M., Trans. of Yerevan State University, 1982, 2, 79.
3. Harutyunyan R.S., Dissertation (for PhD degree), Yerevan, 1984.
4. Apoyan S.H., Grigorian J.D., Harutyunyan R.S., Beylerian N.M., Physical Chemistry of Polymers, Coll. of Scientific Papers, 'Tver State University (in Russian), 2004, 10, 79
5. Rafikov S. R., Pavlova S.A., Tverdekhelebova I.I., Methods to Determine Molecular Weights and Polydispersity of Highmolecular Compounds, Moscow, Ed.of URSS Academy of Sciences, 1963, 301.
6. Ayzazian V.B., Textbook for Practical Works in Chemistry of Surface Phenomenon and Adsorption, Moscow, Ed. of High School, 1973, 19.
7. Poustovalov N.N., Poushkarev V.V., Berezok V.G, Coll. J., 1974, 36, 1, 171
8. Chaltikian H.H., Khachatrian A.Gu., Beylerian N.M., Kinetika I kataliz, 1971, 12, 4, 1049.
9. Beylerian N.M., Khachatrian A.Gu., Chaltikyan H.H., Armenian Chem., J., 1970, 23, 7, 575.
10. Beylerian N.M., Acta Polymerica, 1982, 33, 5, 339.

### ეთანოლის გავლენა ლეციტინით სტაბილიზირებულ შეპრუნებულ ტიპის ემულსიაში აკრილის მჟავას პოლიმერიზაციის კინეტიკასა და მექანიზმზე

ს. აპოიანი, რ. არუტუნიანი, ჯ. გრიგორიანი, ნ. ბაილარიანი

ერევნის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ფუნქცია, რომელიც აღწერს კალიუმის პერსულფატით ინიცირებული აკრილის მჟავას პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულებას  $[Et]_0$  და  $[Le]_0$  სიდიდეებზე ლეციტინით სტაბილიზირებულ შეპრუნებულ ტიპის ემულსიაში ეთანოლის თანაობისას, წარმოადგენს ზარის ფორმის მრუდს  $R_{პოლ} \sim [PP]_0^n [AAc]^m$ . ნაჩვენებია  $[Et]_0$ -ის გაზრდისას  $n$  იზრდება 0.5-დან 1-მდე.  $m=1$ , როცა  $0 < [AAc] \leq 1M$ . როცა  $[AAc]_0$ -ის კონცენტრაცია აჭარბებს  $1M$ ,  $m$  მცირდება 0-მდე. დადგენილია, რომ პოლიმერიზაციის ინიცირების სიჩქარე ( $R_{ინიც.}$ ) არ არის დამოკიდებული არც  $[Et]_0$ -ზე, არც  $[Le]_0$ -ზე. მათ მნიშვნელოვანი გავლენა აქვთ ემულსიის კოლოიდურ-ქიმიურ თვისებებზე, რაც იწვევს  $R_{პოლ}$  გაზრდას. აგრეთვე დადგენილ იქნა, რომ  $Et + Le$  თანაარსებობა ვლინდება დადებითი და უარყოფითი ეფექტების ერთდროულ მოქმედებაში, რაც განაპირობებს მაქსიმუმების არსებობას  $R_{პოლ} = f([Et]_0)$  და  $R_{პოლ} = f([Le]_0)$  ფუნქციების მრუდებზე.

**2- და 5-ფენილინდოლების ზოგიერთი ახალი წარმოებულის  
 სინთეზი**

**ი. ჩიკვაიაძე, ნ. ბარბაქაძე, ე. მუშლაძე,  
 ნ. მებრელიშვილი, მ. ლაბარტაძე, შ. სამსონია**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
 თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ჩატარებულია 2- და 5-ფენილინდოლების წარმოებულების გვერდითი ჯაჭვების ქიმიური გარდაქმნები. კერძოდ, შესწავლილია 2-რთულ-ეთერული ჯგუფის ზოგიერთი გარდაქმნა და 3-ალდეჰიდური ჯგუფის კონდენსაციის რეაქციები სხვადასხვა ტიპის ნაერთებთან. დადგენილია რეაქციების ოპტიმალური პირობები. მიღებულია 2- და 5-ფენილინდოლების ახალი წარმოებულები, მათ შორის სამი აზოტის ატომის შემცველი ტრიციკლური სისტემა.

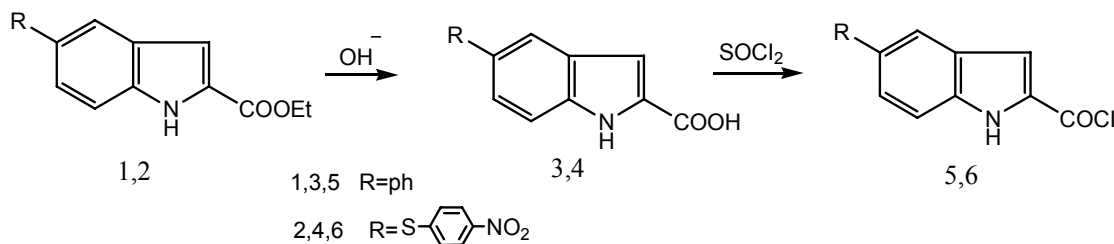
მნიშვნელოვანი ბუნებრივი ინდოლური ნაერთების ახალი ფუნქციური და სტრუქტურული ანალოგების სინთეზის მიზნით მთელ მსოფლიოში მიმდინარე ინტენსიური გამოკვლევების შედეგად დაგროვდა ბევრი საინტერესო მეცნიერული მონაცემი და აღმოჩენილ იქნა მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერება. ამ მხრივ დიდ ყურადღებას იმსახურებს არილინდოლის წარმოებულები. ცნობილია მათი ანტიბაქტერიული, ანტიმიკრობული, ანთების საწინააღმდეგო აქტიურობა, ასევე ანტიდუპრესანტული, ტრანკვილიზატორული, ცენტრალური ნერვული სისტემის ბლოკატორული და სხვა სახის ზემოქმედება [1-5].

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, მიგვაჩნია, რომ უალრესად საინტერესოა ინდოლის რიგის მნიშვნელოვანი ნაერთების იზომერებისა და ფუნქციური ანალოგების, კერძოდ, 2- და 5-ფენილინდოლების ახალი წარმოებულების სინთეზი და გამოკვლევა.

ჩვენ განვახორციელეთ 2- და 5-ფენილინდოლების წარმოებულების გვერდითი ჯაჭვების ქიმიური გარდაქმნები, კერძოდ, შევისწავლეთ 2-რთულ-ეთერული ჯგუფის ზოგიერთი გარდაქმნა და 3-ალდეჰიდური ჯგუფის კონდენსაციის რეაქციები სხვადასხვა ტიპის ნაერთებთან.

5-ფენილინდოლ და 5-(პ-ნიტროფენილთიო)ინდოლ 2-კარბონმჟავების (3,4) წარმოებულების მიღების მიზნით, ჩვენ მიერ, შემუშავებულია აღნიშნული ნაერთების ქლორანჰიდრიდების სინთეზის პრეპარატული მეთოდი, კერძოდ, აპრობირებულ იქნა მიზნობრივი პროდუქტის სინთეზის არაერთი გზა, ისეთი აგენტებით, როგორებიცაა  $POCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $SOCl_2$  [6-9].

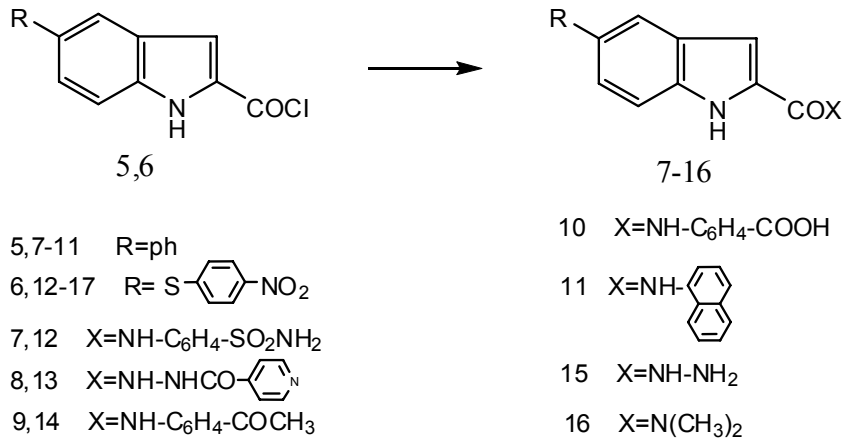
ექსპერიმენტულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ (5,6) ნაერთების მისაღებად გაცილებით მოსახერხებელია ცნობილი [10] მეთოდი, რომელშიც მაქლორირებელი აგენტია თიონილ-ქლორიდი. რეაქციებს ვატარებდით დიოქსანში  $45^{\circ}C$ -ზე. თითქმის რაოდენობრივი გამოსავლიანობით მიიღება ქიმიურად სუფთა პროდუქტები (სქემა 1):



**სქემა 1**

$POCl_3$ -სა და  $PCl_5$ -ის გამოყენების შემთხვევაში სარეაქციო მასის მნიშვნელოვანი შეფისვის გამო მიზნობრივი ქლორანჰიდრიდების (5,6) გამოყოფა რთულდებოდა.

5-ფენილინდოლ-2-კარბონმჟავას და 5-(პ-ნიტროფენილთიო)ინდოლ-2-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდების (5,6) საფუძველზე, ჩვენ მიერ, მიღებულია ჰიდრაზიდები და ამიდები სქემა 2-ის მიხედვით:



სქემა 2

ქლორანჰიდრიდებით ამინების აცილირებას ვატარებდით აბსოლუტურ დიოქსანში ოთახის ტემპერატურაზე ტრიეთილამინის თანაობისას. ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტების (7-16) გამოსავლიანობამ შეადგინა 50-95%.

მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერება არის ალმოჩენილი ინდოლ-3-ილ-ალდეჰიდის გარდაქმნის პროდუქტებს შორის. ცნობილია, რომ არომატული ჰიდრაზონებისა და თიოსემიკარბაზონების რიგში ალმოჩენილია მაღალი ტუბერკულოსტატიკური აქტიურობის მქონე ნაერთები [11]. ფართო ფარმაკოლოგიური სპექტრი გააჩნია ასევე ინდოლური ალდეჰიდების ოქსიმებს [12]. გარდა ამისა, ინდოლური ჰიდრაზონები და ოქსიმები ფართოდ გამოიყენება ფაქიზ ორგანულ სინთეზებში, როგორც საინტერესო ინტერმედიატები.

მოლეკულაში პოლარული კარბონილის ჯგუფის არსებობის გამო, ალდეჰიდები მეტად რეაქციისუნარიანი ნაერთებია, რომელთა ძირითადი თვისებაა მოძრავი წყალბადატომის შემცველ ნაერთებთან ნუკლეოფილური მიერთება-მოხლეჩის რეაქციები. ჩვენ შევისწავლეთ 2- და 5-ფენილინდოლების 3-ფორმილნარმოებულების კონდენსაციის რეაქციები ჰიდროქსილამინთან, ფენილჰიდრაზინთან, თიოსემიკარბაზიდთან, იზონიკოტინის მჟავას ჰიდრაზიდთან და ჰიდრაზინ-ჰიდრატთან.

ცნობილია [9], რომ 3-ფორმილინდოლის კონდენსაციის რეაქციები აღნიშნულ ნაერთებთან მიმდინარეობს pH 4-5 ან ნეიტრალურ არეში ოთახის ტემპერატურაზე. ამასთან, რეაქციის სიჩქარე, როგორც წესი, დამოკიდებულია ნუკლეოფილის სიძლიერეზე. საინტერესოდ გვესახებოდა დაგვედგინა ამ რეაქციების მსვლელობაზე საკვლევი ალდეჰიდების (17,24-26) ჩამნაცვლებელი ჯგუფების გავლენის ხასიათი.

3-ფორმილ-2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლის (17) კონდენსაციის რეაქციები ზემოთ დასახელებულ ნუკლეოფილებთან არ მიმდინარეობს 3-ფორმილ-ინდოლისათვის აღწერილ პირობებში. როგორც მოსალოდნელი იყო, α-ეთოქსი-კარბონილის ჯგუფის ელექტრონული და სივრცითი გავლენის შედეგად, ეს რეაქციები მხოლოდ მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. გამონაკლისია ამ ნაერთის ჰიდრაზინთან და ფენილჰიდრაზინთან ურთიერთქმედება, რომელიც მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე.

ალდეჰიდის (17) კონდენსაცია ჰიდროქსილამინთან მიმდინარეობს 80°C-ზე. ეს რეაქცია არ საჭიროებს მჟავის დამატებას და მიმდინარეობს ნეიტრალურ არეში, რაც ჰიდროქსილამინის ძლიერი ნუკლეოფილურობით აიხსნება. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ნარევიდან მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფას ვანარმოებდით ქრომატოგრაფიული სვეტის მეშვეობით. ოქსიმის (18) გამოსავლიანობამ შეადგინა 60%.

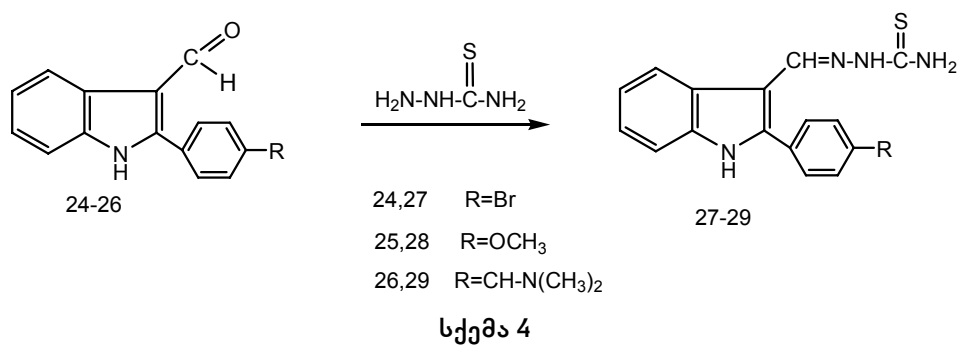
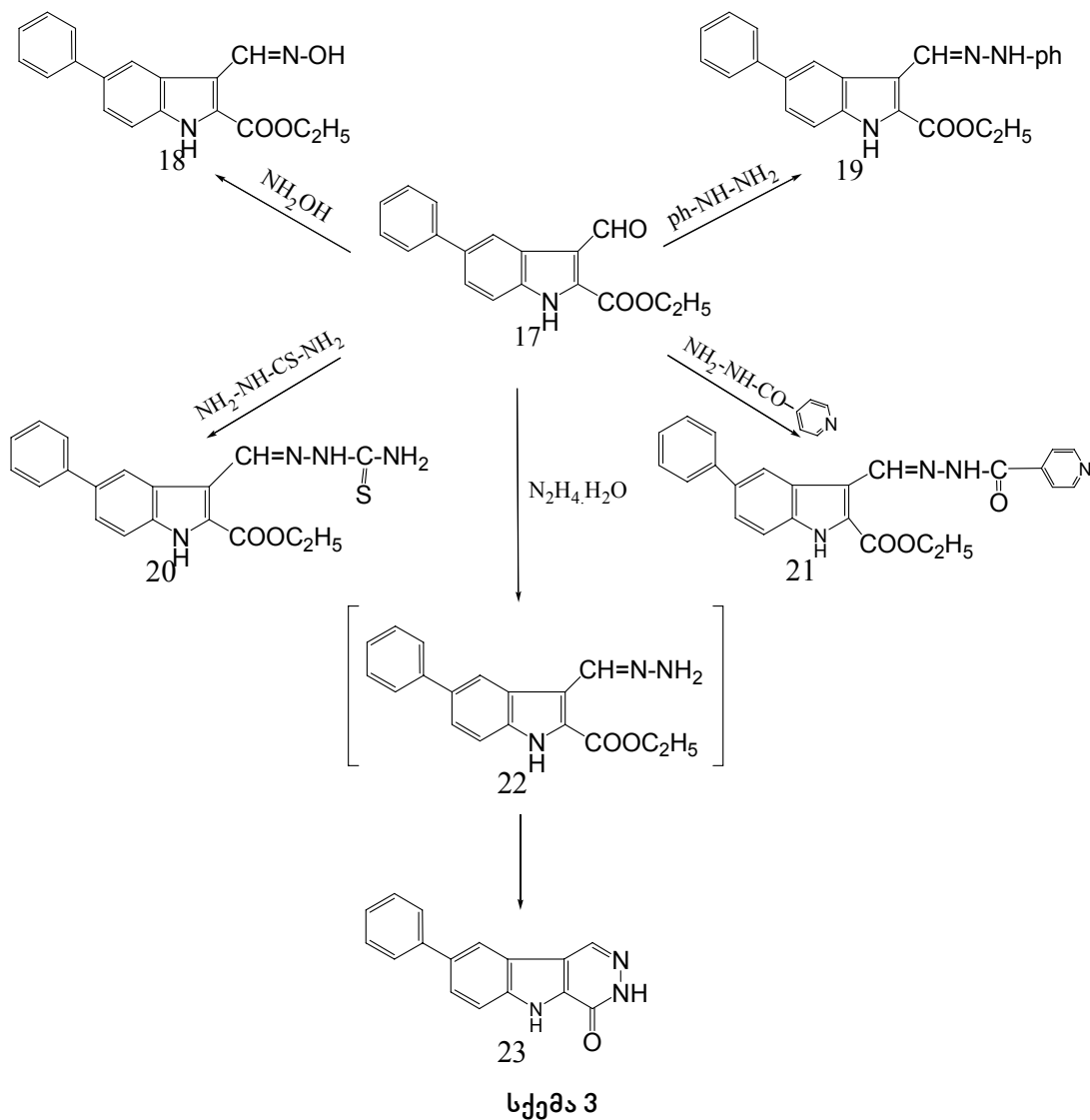
3-ფორმილ-2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლის (17) კონდენსაცია ფენილჰიდრაზინთან მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე pH 4-5 პირობებში. შესაბამისი ჰიდრაზონი (19) თითქმის რაოდენობრივი გამოსავლიანობით მიიღება. ალდეჰიდის (17) კონდენსაცია თიოსემიკარბაზიდთან და იზონიკოტინისმჟავას ჰიდრაზიდთან მიმდინარეობს სპირტსნარში დუღებით სუსტ მჟავა არეში. კონდენსაციის პროდუქტები – 2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის თიოსემიკარბაზონი (20) და 2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის იზონიკოტინო-ილჰიდრაზიდი (21) წარმოიქმნება, შესაბამისად, 80 და 85% გამოსავლიანობით.

ცხადია, რომ ამ რეაქციების მსვლელობაზე მე-17 ნაერთის შემთხვევაში 5-ფენილის ბირთვის გავლენა უმნიშვნელოა, რაც საგრძნობი ხდება (24-26) არილის ბირთვის სარეაქციო ცენტრის მიმართ α-მდგომარეობაში არსებობისას.

კერძოდ, 2-(პ-ბრომფენილ)-3-ფორმილინდოლი (24), 2-(პ-მეთოქსიფენილ)-3-ფორმილინდოლი (25) და 2-(პ-დიმეთილამინომეთინიმიწოფენილ)-3-ფორმილინდოლი (26) ადვილად შედის კონდენსაციის რეაქციაში ისეთ ძლიერ ნუკლეოფილურ აგენტთან, როგორიცაა თიოსემიკარბა-

ზიდი და მალალი გამოსავლიანობით იძლევა შესაბამის თიოსემიკარბაზონებს (27-29) (სქემა 4). რეაქციებს ვატარებდით სპირტსნარში დუღილის პირობებში, რაც, ჩვენი აზრით, მოლეკულაში  $\alpha$ -არილის ბირთვის არსებობით აიხსნება.

აღსანიშნავია 3-ფორმილ-2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლის (17) ჰიდრა-ზინჰიდრატ-თან ურთიერთქმედება. ამ რეაგენტების ნარევის ყინულოვან ძმარმჟა-ვაში დუღებისას პირველ საფეხურზე წარმოქმნილი ჰიდრაზონი (22) განიცდის ციკლიზაციას 3,4-დიჰიდრო-4-ოქსოპირიდაზინო-[4,5-ბ]-5-ფენილ-1-ინდოლის (23) წარმოქმნით. ცხადია, რომ აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს ეთოქსიკარბონილის ჯგუფზე ჰიდრაზონული  $\text{NH}_2$  ჯგუფის შიგამოლეკულური ნუკლეოფილური შეტევის შედეგად.





## ექსპერიმენტული ნაწილი

ნაერთთა სისუფთავის კონტროლს, ასევე  $R_f$ -ის მნიშვნელობების განსაზღვრას ვანარმოებდით სილიკაგელის ფირფიტებზე “Silufol w-254”.

ინფრანითელი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე “FTIR” – ფურიე გარდაქმნის ინფრანითელი სპექტრომეტრი. “THERMO NICOLET”, AVATAR 370, დიაპაზონი: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ; გაზომვის სიზუსტე: 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .

ულტრაიისფერი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე “UV-VIS” – ულტრაიისფერი ხილული სპექტრომეტრი “VARIAN”, CARRY 100”, დიაპაზონი: 900-190 ნმ.

$^1\text{H}$  ზმრ სპექტრები გადაღებულია “რუკერ DRX-500” და “Varian Mercury-300VX” სპექტროფოტომეტრებზე.

**2-ჰიდროქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლი (3).** (0,8გ, 3 მმოლი) 2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლის(1), 200 მლ 10% NaOH-ისა და იზოპროპილის სპირტის სუსპენზიას ადუღებენ 3 საათის განმავლობაში. ხსნარს აცივებენ, ფილტრავენ და შეამუყავენ 2N HCl-ით (pH 1). ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ.

**2-ჰიდროქსიკარბონილ-5(პ-ნიტროფენილთიო)ინდოლი (4).** იღებენ III ნაერთის ანალოგიურად (0,34გ, 1 მმოლი) ეთერისაგან(2).

**2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილინდოლ-2-კარბონჟავას ქლორანჰიდრიდი (5).** 0.237გ (5 მმოლი) მჟავას (3) ხსნარს 50 მლ მშრალ დიოქსანში, მუდმივი მორევის პირობებში,  $0^\circ\text{C}$ -ზე წვეთობით უმატებენ 10 მლ  $\text{SOCl}_2$ -ის ხსნარს 10 მლ აბს. დიოქსანში. ურევენ  $45^\circ\text{C}$ -ზე 3სთ განმავლობაში. გამხსნელს აორთქლებენ შემცირებული წნევის ქვეშ. მშრალ ნაშთს ხსნიან 30 მლ მშრალ ბენზოლში და ისევ აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე. ამ პროცესს იმეორებენ ორჯერ. ისევ ხსნიან აბს. ბენზოლში და აორთქლებენ 15 მლ-მდე. გამოლექავენ მშრალი ჰექსანით. ნალექს ფილტრავენ და აშრობენ ვაკუუმ-ექსიკატორში.

**5(პ-ნიტროფენილთიო)ინდოლ-2-კარბონჟავას ქლორანჰიდრიდი(6).** იღებენ მე-5 ნაერთის ანალოგიურად 2,5გ (8 მმოლი) 5-(პ-ნიტროფენილთიო)ინდოლ-2-კარბონჟავასა (4) და 25 მლ  $\text{SOCl}_2$ -საგან.

**ჰიდრაზიდებისა და ამიდების (7-16) სინთეზის ზოგადი მეთოდისა.** (1.5 მმოლი) მჟავას ქლორანჰიდრიდის ხსნარს 50 მლ მშრალ დიოქსანში უმატებენ 50 მლ ტრიეთილამინს და მუდმივი მორევის პირობებში (2 მმოლი) ამინო ნაერთს. აყოვნებენ ოთახის ტემპერატურაზე 2 სთ-ის განმავლობაში. ანზავენ 100 მლ წყლით, ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ.

**2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის ოქსიმი (18).** (0.147გ, 5 მმოლი) ალდეჰიდს (17) 20 მლ დიმეთილფორმამიდში უმატებენ (0.069გ, 1 მმოლი) ჰიდროქსილმინს.  $80^\circ\text{C}$ -ზე 5 სთ-ის დუღილის შემდეგ ხსნარს აცივებენ. ხსნიან 100 მლ წყალში, ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით, აშრობენ, ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, ელუენტი: ბენზოლი-ჰექსანი (10:1).

**2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის ფენილჰიდრაზონი (19).** (0.147გ, 5 მმოლი) ალდეჰიდის (17) ხსნარს 15 მლ დიმეთილფორმამიდში უმატებენ 0,6 მლ ძმარმჟავას და (0.216გ, 2 მმოლი) ფენილჰიდრაზინს. ხსნარს ურევენ 1 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. ხსნიან 100 მლ წყალში. გამოყოფილ კრისტალებს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ.

**2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის თიოსემიკარბაზონი (20).** (0.08გ, 3 მმოლი) ალდეჰიდს (17) გაცხელებით ხსნიან 20 მლ ეთანოლში, უმატებენ (0.08გ, 6 მმოლი) თიოსემიკარბაზიდს და ადუღებენ 4 სთ-ის განმავლობაში. ხსნარის გაცივების შემდეგ გამოყოფილ ყვითელ კრისტალებს ფილტრავენ, რეცხავენ ეთანოლით და აშრობენ.

**2-ეთოქსიკარბონილ-5-ფენილ-3-ფორმილინდოლის იზონიკოტინოილჰიდრაზი-დი (21).** იღებენ (20) ნაერთის ანალოგიურად (0.1გ, 3 მმოლი) ალდეჰიდისა (17) და (0.09გ, 7 მმოლი) იზონიკოტინოილჰიდრაზიდისაგან.

**3,4-დიჰიდრო-4-ოქსოპირიდაზინო-[4,5-ბ-5-ფენილ-1H-ინდოლი (23).** (0.147გ, 5 მმოლი) ალდეჰიდის (17) სუსპენზიას 20 მლ ძმარმჟავაში უმატებენ (0.05გ, 1 მმოლი) ჰიდრაზინჰიდრატს და ნარევს ურევენ ოთახის ტემპერატურაზე 30 წუთის განმავლობაში. ნარმოქმნილ ყვითელ სუსპენზიას ადუღებენ 1,5 სთ, ფილტრავენ, რეცხავენ ძმარმჟავით, წყლით და აშრობენ. აკრისტალებენ დიმეთილფორმამიდში.

**2(პ-ბრომფენილ)-3-ფორმილინდოლის თიოსემიკარბაზონი (27).** იღებენ მე-20 ნაერთისათვის აღწერილი მეთოდის შესაბამისად (0.3გ, 1 მმოლი) ალდეჰიდისა (24) და (0.18გ, 2 მმოლი) თიოსემიკარბაზიდისაგან.

**2(პ-მეთოქსიფენილ)-3-ფორმილინდოლის თიოსემიკარბაზონი (28).** იღებენ მე-20 ნაერთის მსგავსად (0.25გ, 1 მმოლი) ალდეჰიდისაგან(25).

**2(პ-დიმეთილამინომეთილიმინოფენილ)-3-ფორმილინდოლის თიოსემიკარბა-ზონი (29).** იღებენ მე-20 ნაერთის ანალოგიურად (0.2გ, 1 მმოლი) ალდეჰიდისა (26) და (0.4გ, 4 მმოლი) თიოსემიკარბაზიდისაგან.

ცხრილი 1. დასინთეზებულ ნაერთთა ზოგიერთი მახასიათებელი\*

#	გამოსავ. %, R <sub>f</sub> , T <sub>ღლ</sub> , °C	ბრუტო ფორმულა	ინ სპექტრი, ν, სმ <sup>-1</sup>	უი სპექტრი, λ <sub>max</sub> , ნმ, (I <sub>გე</sub> )
3	80, 0,23 <sup>ა</sup> 245-246	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	3380,3330(NH); 1715,1675(CO)	206(4,4);261(4,6);300 (4,1)
4	67, 0,18 <sup>ბ</sup> >260	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	3330(NH); 1530,1380 (NO <sub>2</sub> ); 1670(CO)	203(4,43);239(4,56); 298(4,14); 341(4,15).
7	60, 0,23 <sup>ა</sup> >280	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	3320(NH <sub>ინდ</sub> ),1590(CO), 3360(NH <sub>ამიდ</sub> )	262(3,19); 272(4,26); 318(4,0).
8	55, 0,42 <sup>ა</sup> >190	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3260(NH <sub>ინდ</sub> ),3360(NH <sub>ამიდ</sub> ), 1700(CO)	261(3,18);270(4,34); 317(3,9)
9	50, 0,34 <sup>ა</sup> >200	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3340(NH <sub>ინდ</sub> ),1700(CO), 3280(NH <sub>ამიდ</sub> )	266(4,22); 305(3,86)
10	85, 0,51 <sup>ა</sup> >240	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3340(NH <sub>ინდ</sub> ), 1590(CO), 3360(NH <sub>ამიდ</sub> ),	256(4,12);303(3,46); 315(3,7)
11	70, 0,37 <sup>ა</sup> >255	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	3270(NH <sub>ინდ</sub> ), 3180(NH <sub>ამიდ</sub> ), 1690(CO),	260(3,18);265(4,12); 308(2,7)
12	68, 0,8 <sup>ბ</sup> >250	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	3380(NH <sub>ინდ</sub> ), 1335(NO <sub>2</sub> ), 3200-3300(NH <sub>ამიდ</sub> ),1 660(CO)	203(4,41);210(4,43); 230(4,40);267(4,29); 319(4,47)
13	46, 0,6 <sup>ბ</sup> 158-159	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	1520,1335(NO <sub>2</sub> ), 3450(NH <sub>ინდ</sub> ), 3230(NH <sub>ამიდ</sub> ),1665(CO)	210(4,54);242(4,56); 303(4,28); 338(4,22).
14	95, 0,73 <sup>ბ</sup> 243-244	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	1530,1330(NO <sub>2</sub> ), 3380(NH <sub>ინდ</sub> ), 3290(NH <sub>ამიდ</sub> ),1655(CO)	209(4,44);224(4,38); 277(3,94); 327(4,33).
15	89, 0,57 <sup>გ</sup> 234-235	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	1520,1340(NO <sub>2</sub> ), 3340(NH <sub>ინდ</sub> ), 3280(NH <sub>ამიდ</sub> ),1630(CO)	203(4,43);231(4,43); 250(4,38); 321(4,24).
16	93, 0,4 <sup>დ</sup> 216-218	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	1520,1340(NO <sub>2</sub> ), 3250(NH <sub>ინდ</sub> ), 1625(CO)	205(2,93);236(3,38); 316(3,04); 340(2,97).
18	88, 0,53 <sup>ა</sup> >220	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3320(NH),1670(C=N),3150-3200 (OH)	272(4,41);322 (4,3); 350 <sup>ბ</sup> (3,79)
19	90, 0,8 <sup>ბ</sup> 144-145	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3320(NH),1670(C=N), 1600 (CO)	267 (3,87); 298 (3,84); 401 (3,44)
20	88, 0,41 <sup>ა</sup> 224-225	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3430 (NH ინდ),3320(=N-NH), 1220 (C=S), 1690 (C=N)	262 (4,3); 281 (4,39); 340 (4,21);373 (4,0)
21	86, 0,47 <sup>ა</sup> 269-270	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3310(NH),1680(CO),1640 (CO)	213(4,36); 337 (4,09); 364 (4,04)
23	92, 0,29 <sup>ა</sup> >275	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3310(NH),1680(CO),1640 (CO)	213(4,36); 337 (4,09);364 (4,04)
27	81, 0,71 <sup>ბ</sup> 225-227	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> SBr	3410(NH ინდ), 3250 (NH ჰიდრ), 3130(NH <sub>2</sub> ), 1610(C=N), 1285(C=S)	213(4,59);241(4,37); 245(4,37);250(4,29); 256(4,23)
28	93, 0,68 <sup>ბ</sup> 224-226	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> SO	3410(NH <sub>ინდ</sub> ), 3250(NH ჰიდრ), 3140(NH <sub>2</sub> ),1620(C=N),1285(C=S)	212(4,37);234(4,23); 245(4,16); 270(4,60)
29	80, 0,76 <sup>ბ</sup> 140-141	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S	3420(NH <sub>ინდ</sub> ), 3245(NH ჰიდრ), 3150(NH <sub>2</sub> ),1610(C=N), 1275(C=S)	214(3,40);238(3,09); 241(3,07);248(3,07); 253(3,09);261(3,09), 303(3,42); 357(3,35)

\*ა-ბენზოლი-ეთერი, 2:1; ბ-ბენზოლი-აცეტონი, 1:2; გ-ჰექსანი-ეთერი 1:2; დ-დმფ-წყალი 1:1; ე-ქლოროფორმი; ვ-ეთერი; ზ-იზოპროპანოლი-ამიაკი 50:1.

ცხრილი 2. დასინთეზებულ ნაერთთა <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრების მონაცემები  
დიმეთილსულფოქსიდში

ნაერთის	δ, მლნ.წ.	სსუკ, J ჰც
7	7,39(ს,3H); 7,76(დ,4H); 7,62(დდ,6H); 7,63(დ,7H); 7,48(დ,2'H); 7,40(ტ,3'H); 7,27(დ,4'H); 6,57(დ,2''H); 6,72(დ,3''H); 7,37(ს,NH <sub>2</sub> S); 11,62(ს,NH <sub>ind</sub> ); 11,93(ს,NH <sub>ამიდ</sub> ).	J <sub>4,6</sub> =J <sub>6,4</sub> =1,6; J <sub>6,7</sub> =J <sub>7,6</sub> = 7,5; J <sub>2'3'</sub> =J <sub>3'2'</sub> =J <sub>3'4'</sub> =7,5; J <sub>3''2''</sub> =7,7.
9	7,24(ს,3H); 7,8(დ,4H); 7,56(დდ,6H); 7,5(დ,7H); 7,58(დ,2'H); 7,39(ტ,3'H); 7,28(დ,4'H); 6,57(დ,2''H); 6,72(დ,3''H); 2,6(ს,COCH <sub>3</sub> ); 11,2(ს,NH <sub>ნბდ</sub> ); 11,4(ს,NH <sub>ამიდ</sub> ).	J <sub>4,6</sub> =J <sub>6,4</sub> =1,6; J <sub>6,7</sub> =J <sub>7,6</sub> = 7,5; J <sub>2'3'</sub> =J <sub>3'2'</sub> =J <sub>3'4'</sub> =7,5; J <sub>3''2''</sub> =7,7.
10	7.22(ს,3H); 7.8(დ,4H); 7.6(დდ,6H); 7.52(დ,7H); 7.66(დ,2'H); 7,4(ტ,3'H); 7,28(დ,4'H); 7,06(დ,2''H); 7,44(დ,3''H); 7,52(დ,4''H); 7,84(დ,5''H); 11,4(ს,NH <sub>ind</sub> ); 11,6(ს,NH <sub>ამიდ</sub> ).	J <sub>4,6</sub> =J <sub>6,4</sub> =1,6; J <sub>6,7</sub> =J <sub>7,6</sub> = 7,5; J <sub>2'3'</sub> =J <sub>3'2'</sub> =J <sub>3'4'</sub> =7,5; J <sub>2''3''</sub> =7,7; J <sub>5''4''</sub> =7,2.
13	12.09(ს,1H); 8.04(დ,3H); 7.36(დ,4H); 7.39(დდ,6H); 7.63(დ,7H); 7.21(დ,აH); 8.09(დ,ბH); 7.84(დ,ა'H); 8.80 (დ,ბ'H); 10.82(ს,NH- NH);	J <sub>4,6</sub> =1.47; J <sub>6,7</sub> =8,04; J <sub>AB</sub> = 8.77; J <sub>A'B'</sub> =5.48; J <sub>NH</sub> =1.46.
14	12.27(ს,1H); 7.2(დ,3H); 7.38(დ,4H); 7.41(დდ,6H); 7.20(დ,7H); 7.18(დ,აH); 8.12(დ,ბH); 7.94(დ,ა'H); 8.14 (დ,ბ'H); 10.71(ს,NH- NH); 2.57(ს,COCH <sub>3</sub> )	J <sub>1,3</sub> =1.7; J <sub>4,6</sub> =4.39; J <sub>6,7</sub> =8. 77; J <sub>AB</sub> =7.95; J <sub>A'B'</sub> =6.58.
16	11.94(ს,1H); 6,97(დ,3H); 7,96(დ,4H); 7,35(დდ,6H); 7,61(დ,7H); 7,17(დ,აH); 8,09(დ,ბH); 3,20(ს, CH <sub>3</sub> N)	J <sub>6,7</sub> =8,04; J <sub>AB</sub> =8.41.
18	12,14(ს,1H); 8,42(დ, 4H); 7,65(დდ, 6H); 7,57 (დ,7H); 7,63(დ, აH); 7,47(ტ, ბH); 7,34(ტ, cH); 4,40 (კ, CH <sub>2</sub> -Et); 1,38(ტ, CH <sub>3</sub> -Et); 8,89(ს, N=CH); 11,22 (ს, OH).	J <sub>0</sub> = 7,7; J <sub>6,7</sub> = 8,9; J <sub>4,6</sub> = 1,26; J <sub>Et</sub> = 7,25.
19	12,89(ს,1H); 7,58 (ს,4H); 7,69(დ,6H); 7,59 (დ,7H); 7,74(დ,აH); 7,37(ტ,ბH); 7,26(ტ,сH); 4,41(კ,CH <sub>2</sub> -Et); 1,42(ტ,CH <sub>3</sub> -Et); 8,83(ს,N=CH); 10,64(ს, N-NH); 7,53(ArH)..	J <sub>0</sub> = 7,8; J <sub>Et</sub> = 7,25.
20	12.28(ს,1H); 7.44(დ,4H); 7.66 (დდ,6H); 7.59(დ, 7H); 7.72(დ,აH); 7.45(ტ,ბH); 7.33(ტ,сH); 4.42(კ, CH <sub>2</sub> -Et); 1.42(ტ,CH <sub>3</sub> -Et); 8.97(ს,N=CH); 1164 (ს, N-NH),	J <sub>0</sub> = 7,5; J <sub>6,7</sub> = 8,8; J <sub>4,6</sub> =1,6; J <sub>Et</sub> = 7,3.
21	12,29(ს,1H); 8,88(ს,4H); 7,60(დ,6H); 7,68(დ,7H); 7,69(დ,აH); 7,50(ტ,ბH); 7,30(ტ,сH); 4,43(კ,CH <sub>2</sub> -Et); 1,42(ტ,CH <sub>3</sub> -Et); 9,34(ს,N=CH); 1218(ს,N-NH), 8,80(დ, ა <sup>1</sup> ); 7,89(დ, ბ <sup>1</sup> ).	J <sub>0</sub> = 8,51; J <sub>Et</sub> = 6,94.
23	12.83(ს,1H); 8.51(ს,4H); 7.83(დ,6H); 7.69(დ,7H); 7.76(დ,აH); 7.49(ტ,ბH); 7.36(ტ,сH); 8.83(ს, N=CH); 12.78(ს,N-NH).	J <sub>0</sub> = 7,75; J <sub>6,7</sub> = 8,51.
27	11.93(ს,1H); 8.33(დ,4H); 7.16-7.25(მ,5H,6H); 7.44(დ,7H); 7.77(დ,8H); 7.58(დ,9H); 8.46(ს,CH=N); 11.11(ს,NH-N); 8.03(ს,NH <sub>2</sub> ).	J <sub>0</sub> = 8,41
28	11.78(ს,1H); 8.30(დ,4H); 7.16-7.26(მ,5H,6H); 7.43(დ,7H); 7.58(დ,8H); 7.14(დ,9H); 8.48(ს,CH=N); 11.08 (ს,NH-N); 8.00(ს,NH <sub>2</sub> ).	J <sub>ab</sub> =8,6; J <sub>0</sub> =8,40; J <sub>OCH<sub>3</sub></sub> =1,47.

ლიტერატურა

1. Чикваидзе И. Ш., Мумладзе Э. А., Самсония Ш. А., Суворов Н. Н. Хим.-фарм. журн. – 1994, №10, с. 47-50.
2. პატენტი 2 727 047 (CI COID 209/04 (გვრ). Chem. Abstr., 1978, vol. 88, №15, ref. 105132q.
3. Drugs of the Future. 1985, vol. 10, 2, p.1029.
4. Von angerer E., Prakajac J., Strohmeier J. J. Med. Chem., 1927, vol. 27, №11, p. 1439.

5. პატენტი 2 253 909 (CI C 08 L 23/28) (გვრ). – Scheidl F., Sommer W. Chem. Abstr., 1977, vol. 86, 16, ref. 107479.
6. Kermack W. O., Perkin W. H., Robinson R. J. Chem. Soc. 1921, 119, pp. 1602-1642.
7. Шведов В. И., Курило Г. Н., Гринев А. Н. Хим.-фарм. журн. 1969, vol. 3 №7, с.10-15.
8. Кост А. Н., Горбунова С.М., Будылин В. А., - ХГС. 1971. № 11. с. 1522-1526.
9. Жунгиету Г. И., Будылин В. А., Кост А. Н. Препаративная химия индола. Кишинев: Штийнца, 1975, с. 264.
10. Kinori M.- Nippon Kagaku Zasshi, 1959, vol. 80, p. 404 (C. A., vol. 55, p. 5457).
11. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. М. «Наука», 1974.
12. Абеле Э., Абеле Р., Джнिति О., Лукевид Э. ХГС, 2003, №1, с. 5-37.

## **SYNTHESIS OF SOME OF DERIVATIVES OF 2- AND 5-PHENYLINDOLES**

**I. CHIKVAIDZE, N. BARBAKADZE, E. MUMLADZE,  
N. MEGRELISHVILI, M. LABARTKAVA, SH. SAMSONIYA**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

### Summary

Chemical transformations of the derivatives of 2- and 5-phenylindoles were carried out, some transformations of 2-ester group and condensation reactions of 3-aldehyde group with some compounds were studied. Optimum conditions of the reactions were established. New derivatives of 2- and 5-phenylindoles were obtained, among them – tricycle system containing three nitrogen atoms.

## NEW OPTICAL TRANSPARENT CYCLOPROPANE CONTAINING POLYMERS

K.G. GULIYEV, A.M. GULIYEV

Institute of Polymer Materials  
of Azerbaijan National Academy of Sciences

On the basis of MCPSt optically transparent new homo- and copolymers have been prepared. Homo- and copolymerization were carried out in the solution of benzene in the presence of AIBN. Optical and physical-mechanical properties of the synthesized polymers have been studied. It has been established that the prepared polymers possess high optical transparentness and their refraction index is 1.5890-1.5900. Homo- as well as co- polymers combine the qualities of polystyrene and polymethylmethacrylate and possess higher mechanical properties in comparison with polystyrene and poly methyl- methacrylate. Light-transmission in the visible part of spectrum for these polymers is 90-98% and little depends on the thickness of sample to 8 mm. Moreover, high transparency of the proposed polymers is conserved within the range of temperatures 50°C-100°C. The prepared data allow us to conclude that an introduction of polystyrene substituted cyclopropyl styrene fragments into aromatic nuclei in macromolecules leads to the improvement of optical and some physical-mechanical properties and allow their recommendation for use in various branches of technique.

It is established that the fluorine-alkanes are the active modifiers of polyphenylene oxide, which conditions the reduction of the coefficient of polymer friction, the reduction of tribodestruction and the increase of wear-resistance of the material.

### Introduction

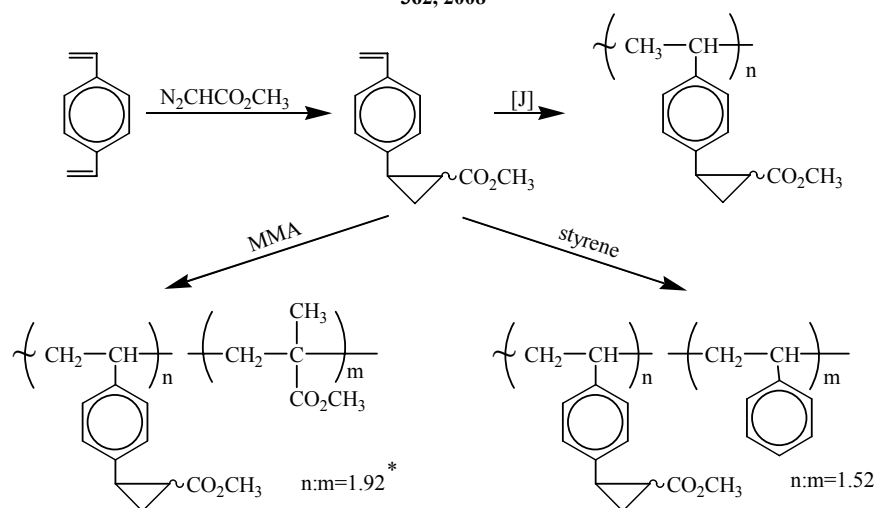
Not so many optically transparent materials are used in practice now. Inorganic glass, mono- and polycrystals and polymers [1-5] can be referred to these materials. From these materials the most widely used is the inorganic glass, which is characterized by excellent optical parameters. However, the inorganic glass has a higher density, it hardly yields to colouring and reprocessing and is not shockproof either. Only polymer materials possess these properties. Therefore, in recent years organic polymer materials have been widely used as optically transparent materials in optics, decoration works and in the production of various electric apparatuses. This has been stipulated by the fact that unlike inorganic glass such materials are characterized by little mass, the absence of cutting fragments in their destruction and the possibility of making optical details from them by means of using a comparatively cheap method. The most popular optically transparent polymers are poly-methyl(meth)acrylates, homopolymers and copolymers of styrene and polycarbonates (e.g. poly-diethyleneglycol-bis-allylcarbonate). These polymers are bases of optically transparent polymers, since they possess sufficient light transmission ability. The coefficient of light transmission for these polymers is 85-95%. However, low heat-stability and physical-mechanical properties still limit their wide use.

PMMA has excellent transparency and higher strength indices. However, the coefficient of its water absorption is higher and the surface of the material easily subjects to scratching. PSt yields PMMA on transparent and double ray refraction easily arises in volume of body, which leads to the mixing and distortion of the observed object. However, it possesses excellent strength indices and low coefficient of water absorption. Consequently, the necessity of creation of material combining the properties of PSt as well as PMMA arises.

### General results

This paper is devoted to the synthesis and study of properties, including optical cyclopropane containing polymers. The objects of investigations were homopolymers of meth- oxycarbonylsubstituted cyclopropyl styrene, copolymers of MCPSt with MMA and styrene.

We have carried out the synthesis of monomer of MCPSt by the interaction reaction of methyl diazoacetate with p-divinylbenzene in the presence of catalytic quantity of anhydrous CuSO<sub>4</sub>. Homopolymers of MCPSt and its copolymers with methylmetacrylates and styrene were prepared in the presence of radical initiator of DAA.



\* for initial mixture 1:1

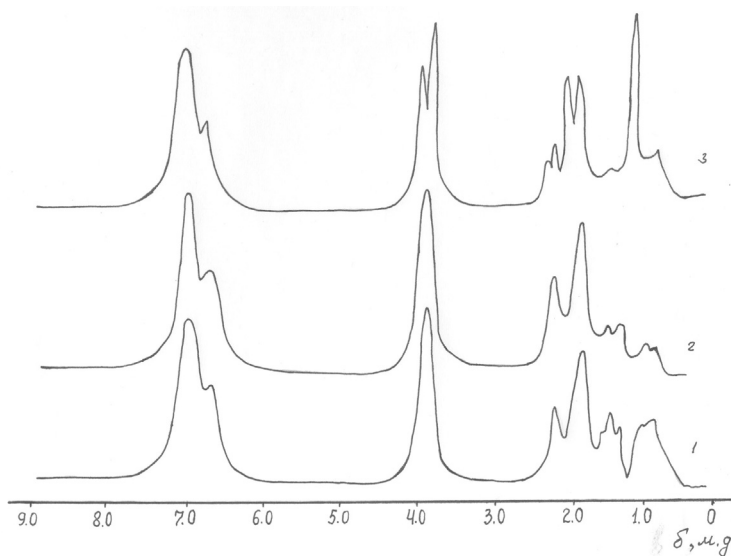
After their purification and drying the prepared polymers were white powders. In the process of identification of their structure it was established that polymerization in the investigated conditions proceeds due to opening of the double bond  $C=C$ . Cyclopropane ring in these conditions does not participate in the process of polymerization with opening of ring about that an availability of characteristic absorption bands in the IR-spectra of prepared polymers witnesses.

Consequently, tricarbon cycle remained non-affected during polymerization and participates in macromolecules of prepared polymers. This is also seen from the analysis of the data of  $^{13}C$  NMR spectrum (Fig.).

The prepared data are presented in Table 1.

It is seen from Table 1 that monomer of MCPSt is more active in the copolymerization reactions, both with styrene and MMA. The observed comparatively large activity of MCPSt has been stipulated by higher level of conjugated monomer MCPSt.

It should be noted that some peculiarities of the structure of prepared homo- and copolymers have been connected with the fact that these polymers can combine the values of both polystyrene and polymethylmethacrylate possessing higher mechanical properties in comparison with poly-styrene, and a larger flow in comparison with polymethylmethacrylate. Being aware of these characteristics of polymers we have studied the optical properties of synthesized homo- and copolymers (Table 2) and also their physical-mechanical and heat-physical properties (Table 3).



**Figure.**  $^{13}C$  NMR spectra of polymethoxycarbonylcyclopropylstyrene (1), copolymer of methoxycarbonylcyclopropylstyrene with styrene (2) and copolymer of methoxy carbonyl- cyclo-propylstyrene with methylmethacrylate (3), taken in solution of tetrachloride carbon at  $90^{\circ}C$  (concentration of solutions – 10%)

**Table 1. Copolymerization of MCPSt with MMA and styrene  
(Initiator-DAA, solvent-benzene, temperature 70°C)**

Composition of initial mixture of monomers, mol %			Conversion	Composition of copolymers, mol %			r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
MCP St [M <sub>1</sub> ]	MMA [M <sub>2</sub> ]	Styrene [M <sub>2</sub> ]		MCP St [M <sub>1</sub> ]	MMA [M <sub>2</sub> ]	Styrene [M <sub>1</sub> ]		
80	20	–	6,0	85,61	14,39		1,35	0,30
70	30	–	8,0	78,63	21,37			
50	50	–	10	64,29	35,71			
30	70	–	5,0	48,19	51,81			
20	80	–	7,0	37,89	62,11			
80	–	20	8,0	84,35		15,65	1,24	0,42
70	–	30	10	76,75		23,55		
50	–	50	12	61,24		38,76		
30	–	70	6,0	43,52		56,48		
20	–	80	8,0	32,89		67,11		

The results are presented in Table 2.

As it is seen from the data of Table 2, the transparency (light transmission in the visible part of spectrum) of poly-MCPSt is 90-98% and little depends on thickness of sample to 6-8mm; in large thickness occurs partial deterioration of optical properties, which is characteristic of all the known transparent polymers.

As follows from Table 3, cyclopropyl substituted polymers possess more high physical-mechanical properties in comparison with polystyrene itself. Their density, impact viscosities are considerably higher than in glass. During impacts and shocks a sample of this plasmas does not give dangerous fragments. An easiness and shock resistance of polymer glass determines its use in apparatuses of optical application. These qualities make it a good material for contact lenses. Theobtained results showed that, along with high physical-mechanical characteristics, polymers on the base of MCPSt possess good optical properties (Table 3). In particular, while investigating its optical properties, it was found that poly-MCPSt keeps transparent up to 100°C with its endurance for 2 hours.

**Table 2. Optical characteristics of synthesized polymers on the base of methoxycarbonyl substituted cyclopropylstyrene**

Code of polym.	Composition of polymer, mol %			n <sub>D</sub>	Light proceeding, %	Density, g/cm <sup>3</sup>
	C <sub>T</sub>	MMA	M			
PSt	100	–	–	1,5900	95	1,07
PMMA	–	100	–	1,4917	92-93	1,19
Poly-MCPSt	–	–	100	1,5920	95-96	1,20
Poly-MCPSt-Styrene	80	–	20	1,5870	95-96	1,07
Poly-MCPSt-MMA	–	80	20	1,5790	94-95	1,05
Glass	–	–	–	1,5100	91	2,45

In table 3 the data on physical-mechanical properties of the obtained polymers are presented.

**Table 3. Physical-mechanical characteristics of prepared polymer**

Parameters	MCPSt-St*	MC PSt-MMA*	Poly-MC PSt	Poly-styrene	Poly-MMA
Weak heat-stability, C°	130	123	138	103	115
Brinell hardness, kg/mm <sup>2</sup>	21,8	20,0	22,5	14	13
Specific impact viscosity, kg.cm/cm <sup>2</sup>	19,0	19,8	21,0	18	12
Tensile strength, MPa	50,0	50,7	52,0	39,0	60,0
Relative elongation, %	1,9	3,5	3,8	1,7	2,1
Adhesion to metal, Mpa	4,80	5,85	8,85	–	–
Water absorption for 24 h.%	0,08	0,12	0,06	0,1	0,3

*\*In composition of copolymer 20 mol.%*

The investigation of physical-mechanical properties of poly-MCPSt within the range of temperatures from 80°C to -25°C showed that at these temperatures it keeps higher tensile strength and practically does not decrease elasticity in the field of low temperatures.

Polymer on the base of MCPSt in relation of moisture on its indices does not yield polystyrene itself or copolymer of styrene with methylmethacrylate. The qualitative optical goods from poly-MCPSt can be used both pressing and extrusion or casting under pressure.

## Experimental

*n*-(2-methoxycarbonyl)cyclopropylstyrene. The Solution of 0.1 mol methyl diazoacetate in benzene was dropwise added to the solution of 0.3 mol of *n*-divinylbenzene in benzene containing 0.1 g anhydrous CuSO<sub>4</sub>. At the end of the reaction the solvent and excess of divinylbenzene was distilled in vacuum and isolated *n*-(2-methoxycarbonyl)cyclopropylstyrene – 18.38 g (91%). B.p.= 108-110/1 mm.  $n_D^{20}=1.5800$ ;  $d_4^{20}=1.1236$ ;  $MR_{D_{calc.}}/mR_{D_{found}}=58.411/59.75$ .

The polymerization was carried out in ampoules in solution of benzene in the presence of DAA. The polymer was transplanted into methanol and dried in vacuum.

The characteristic viscosity of polymer was determined in Ostwald viscosimeter in solution of benzene at 20°C ( $[\eta]=1.06-1.1$  dl/g). The IR-spectra of polymer were registered on spectrometer UR-20. The PMR spectra were recorded on spectrometer BS-487B produced by the firm “Tesla” (80MHz) in the solution of deuterated chloroform.

## References:

1. Doladugina V.S. etc. Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost, 1971, N 6, p.36-39.
2. Filigkina V.N. Khimicheskaya promyshlennost za rubezhom, 1985, N 11, p.11-27.
3. Torbin I.D., Daminov Yu.F.. Plastmassy, 1977, N 3, p.61-63.
4. Rupyshev V.G., Ivanko T.P., Kozlova G.I. etc. Plastmassy, 1983, N 3, p.58-59.
5. Tsarev P.K., Baranov V.G., Lipatov Yu.S. Vysokomolek. soyed., 1970, B.12, p.115-117.
6. Yanovskaya L.A., Dombrovskiy V.A., Khusid A.Kh. Cyclopropanes with Functional Groups. Izd-vo “Nauka”, Moscow, 1980, p.223.

## ციკლოპროპანის შემცველი ახალი ოპტიკურად გამჭვირვალე პოლიმერები

### კ. გულიავე, ა. გულიავე

აზერბაიჯანის მეცნიერებათა აკადემიის  
პოლიმერული მასალების ინსტიტუტი

### რეზიუმე

მეთილციკლოპროპანის ბაზაზე მიღებული ახალი ოპტიკურად გამჭვირვალე თანაპოლიმერები. შესწავლილია დასინთეზებული პოლიმერების ოპტიკური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. დადგენილია, რომ მიღებულ პოლიმერებს აქვთ მაღალი ოპტიკური გამჭვირვალობა და მათი გარდატეხის მაჩვენებელი არის 1.5890-1.5900. ჰომო და თანაპოლიმერებში შერწყმულია პოლისტიროლის და პოლიმეთილმეთაკრილატის თვისებები და აქვთ უკეთესი მექანიკური თვისებები პოლისტიროლთან და პოლიმეთილმეთაკრილატთან შედარებით. სინათლის გატარება სპექტრის ხილულ უბანში აღნიშნული პოლიმერებისთვის შეადგენს 90-98%-ს და მცირედ არის დამოკიდებული ნიმუშის სისქეზე. გარდა ამისა, მოცემული პოლიმერების გამჭვირვალობა შენარჩუნებულია 50°C-100°C ტემპერატურულ უბანში. მიღებული მონაცემები გვაძლევს საშუალებას დავასკვნათ, რომ მაკრომოლეკულების არომატულ ბირთვში პოლისტირენით ჩანაცვლებული ციკლოპროპილსტირენის ფრაგმენტების შეტანა ხელს უწყობს პოლიმერების ოპტიკური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების გაუმჯობესებას და იძლევა ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში მათი გამოყენების საშუალებას.

დადგენილია, რომ ფთორირებული ალკანები წარმოადგენს პოლიფენილ-ოქსიდის აქტიურ მოდიფიკატორს, რომელიც იწვევს პოლიმერების ხახუნის კოეფიციენტის და ტრიბოდესტრუქციის შემცირებას და მასალების ცვეთისადმი მდგრადობის გაზრდას.



## IMPACT OF EXTRACTION AND PROCESSING OF SULPHIDE ORES OF ARSENIC ON THE DISTRIBUTION OF THE ELEMENT IN SURFACE WATERS

N. LABARTKAVA, G. SUPATASHVILI, N. LORIA

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

For the purpose of studying the distribution of anthropogenic arsenic in the environment in the gorge of the river Lukhuni (Racha, Georgia) during the periods of 1982-1985 and 1999-2000, atmospheric precipitation, surface waters, drift (floating matter) and bottom deposits and also arsenic-containing run-off waters (in total 400 specimens) were examined on the content of the element and its compounds. Arsenic content in samples was determined photometrically, using silver diethyldithiocarbamate (AgDDTC)

### Introduction

The establishment of regularities of arsenic distribution in the environment is an urgent issue of ecochemistry, due to the toxicity and carcinogenicity of compounds of this element. The problem is especially important in the regions of extraction and processing of sulphide ores of arsenic, in particular, in the upland regions of Georgia (Racha, Lower Svaneti). During the period of 1930-1990, annually nearly 2-2.5 tons of arsenic ores (realgar, auripigment, arsenic pyrite) were extracted, enriched, processed and arsenic-containing preparations were produced.

For the purpose of studying the distribution of anthropogenic arsenic in the environment in the gorge of the river Lukhuni (Racha, Georgia) during the periods of 1982-1985 and 1999-2000, atmospheric precipitation, surface waters, drift (floating matter) and bottom deposits and also arsenic-containing run-off waters (in total 400 specimens) were examined on the content of the element and its compounds.

The typical mountainous river Lukhuni, the right tributary of the river Rioni, springs out from the southern slopes of the Great Caucasus at the altitude of 2650 m. The river length is 38 km, mean water discharge makes 11.7 m<sup>3</sup>. The water of the river Lukhuni belongs to the slightly mineralized (65-245; on average 153 mg/l) waters of carbonate class of calcium group.

### Experimental

The samples for analyses were taken at the river source (point 1), below the arsenic mines (2), above and below the ore-burning shop (3-4), up to the village of Uravi (where the Racha Mining Industrial Complex was functioning), below it and at the river estuary (5, 6, 7). The samples of water from the river Rioni were taken over the point of confluence with the river Lukhuni and below it (8-9).

Arsenic content in the samples was determined photometrically, using silver diethyldithiocarbamate (AgDDTC) [1, 2]. The 10 ml analysed sample containing 1-40 mcg of arsenic was dissolved in suitable conditions. The solution, which may contain undissolved particles should be warmed with concentrated hydrochloric acid. To the prepared solution in the generating flask 5 ml KI solution, 2 ml of SnCl<sub>2</sub> solution, 10 ml 1:1 HCl and 3 g of zinc were added. Then the apparatus was closed with the tube of which the second end is immersed in the absorbing solution, containing 5 ml of 0.25 % AgDDTC solution in chloroform with 1 % ethanolamine.

After 30 min, the distillation apparatus was removed and the absorbance was measured at 525 nm using the proper cell length for obtaining the absorbance in the optimum range. The results were read from the calibration curve obtained from standard solutions of elements, or were calculated from the molar absorptive values providing that the conditions of hydride evolution and absorption measurement were the same.

### General results

The conducted experiments showed that the main sources of the river Lukhuni pollution with arsenic were acidic (pH 2.45-4.20) waters, flowing out from the mine, ore deposit, burning wastes and the Chemical Industrial Complex. Average content of arsenic in these samples was 1.0, 8.0, 168 and 47 mg/l, correspondingly. Oxidative processes seem to be the main reason for arsenic transition into motile state. Due to this, direct correlation of water-dissolved arsenic with sulphate concentration and feedback relationship with pH (correlation coefficients +0.76 and -0.66 correspondingly) seem to be logical.

The impact of anthropogenic factors on the content of dissolved arsenic is especially clearly seen in the water samples taken below the village of Uravi. Its maximum was marked in the second half of the day, which corresponds with the operation rhythm of the Industrial Complex and discharge of run-off waters. The tendency to the decrease of dissolved and suspended arsenic in the lower bed of the river (Table 1) might be a result of dilution of the river water with waters of other tributaries poor in arsenic compounds.

The gases exhausted from the burning plant were the strongest source of emission of anthropogenic arsenic in the gorge. Due to this, the arsenic content in soils adjacent to the territory of the burning plant amounts to hundreds of mg per kg (the background makes 1-20 mg/kg [3]). As a result of the same factor, arsenic concentration was increased 10 times and more in atmospheric precipitations fallen on the village of Uravi and the waters of the Tsana glacier (Lower Svaneti, the background <1mkg/l).

The obtained results show that the ecochemical situation in the gorge of the river Lukhuni was rather complicated during the period of functioning of extraction and processing plants of arsenic sulphide ores. According to the data released by the Ministry of Health and Social Affairs of Georgia, the situation has reflected on the health condition of the local population.

In the suspended drift and bottom deposits arsenic is presented in oxidized, sulphide and silicate forms. As a result of sedimentary fractionation, the share of sulphide form in the bottom deposits is 3 times higher as compared with the drift and makes 61% on average.

**Table 1. Arsenic content in waters and suspended drift of the rivers Lukhuni and Rion**

Point	Water, mkg/l			Floating matter, mg/l		
	min.	max.	average	min.	max.	average
1982-1985						
1	0.2	0.3	0.3	2.0	14.5	8.0
2	2.0	2.3	2.2	-	-	-
3	3.0	22.5	15.4	94	100	97
4	11.3	40.0	14.8	50	360	173
5	3.8	90.0	28.2	50	188	133
6	4.3	83.0	24.8	40	390	200
7	6.5	46.9	16.3	56	620	282
8	0.3	1.6	0.7	14	26	16
9	0.8	8.0	4.4	31	80	50
1999-2002						
2	0.2	0.3	0.3	-	-	-
3	0.5	5.0	2.4	14.8	23.8	18.7
4	1.0	28.0	7.6	12.3	37.8	21.0
6	1.0	8.6	4.6	10.7	27.9	18.1
7	0.5	2.0	1.0	8.8	14.4	10.6
8	0.5	2.0	1.5	10.8	19.8	13.6

**Table 2. Arsenic content in waters of the rivers Lukhuni and Rioni during the period of 1982-2002**

Point	Water, mkg/l			Floating matter, mg/kg		Bottom sediment, mg/kg	
	1982-1985	1999	2002	1982-1985	2002	1982-1985	2002
1	2.7	1.0	0.3	8.2	7.0	15	13.6
3	11.3	4.0	2.3	8.2	18.6	79	14.0
4	14.3	13.0	7.6	127	27.3	45	13.0
6	25.7	5.0	4.6	88	18.1	71	17.0
7	1.5	-	1.0	14.8	10.6	12	-
8	3.0	-	1.5	40.2	13.6	24	-

Using the data obtained by us and also the hydrological data, the amounts of dissolved and suspended arsenic transported annually by the river Lukhuni were calculated. During the period of 1982-1985 these values approached 33 and 39 tons and during the period of 2001-2003 this amount decreased by 42 and 46%, correspondingly.

Despite the positive ecochemical changes, arsenic content in the waters of the river Lukhuni is higher as compared with other regions of Georgia (background 1-3 mkg/l [3]). Still high concentration of arsenic in soils adjacent to the territory of ore burning plant may be responsible for this [3]. Nearly 70 000 tons of slag, formed as a result of burning of sulphide ore, which contains 13-52 g/kg of comparatively motile oxidized

form of arsenic, remains a serious source of environmental pollution. The content of other standardized compounds (biogenic and organic ones, heavy metals) in the waters of the river Lukhuni is much below the admissible norm.

**References:**

1. E. Sendel. Colorimetric determination of Metal Traces. Moscow, 1964, 902 p (Russian).
2. G. S. Fomin. Water Control of Chemical, Bacterial and Radiation Safety according to International Standards. Moscow, 2000, 421 p (Russian).
3. G. D. Supatashvili. Hydrochemistry of Georgia. Tbilisi, 2003, 399 p (Russian).
4. A. Hulanicki and S. Glab. Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony by the Silver Diethylthiocarbamate Method. Chemia Analityczna, 15, 1970, pp 1089-1096.

**დარიშხანის სულფიდური მადნების მოპოვება-გადამუშავების გავლენა  
ზედაპირულ წყლებში მის განაწილებაზე**

**ნ. ლაბარტყავა, ბ. სუპატაშვილი, ნ. ლორია**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

დარიშხანის ნაერთების ტოქსიკურობისა და კანცეროგენული თვისებების გამო, გარემოში მათი განაწილების კანონზომიერების დადგენა ეკოქიმიის აქტუალური საკითხია. პრობლემა განსაკუთრებით მწვავედ იდგა დარიშხანის სულფიდური მადნების მოპოვება-გადამუშავების რაიონებში. გასული საუკუნის ბოლოს საქართველოში შექმნილი მდგომარეობის გამო დარიშხანის მადნების მოპოვება-გადამუშავების მასშტაბები ჯერ შემცირდა, შემდეგ კი საერთოდ შეწყდა. შექმნილი ვითარება იძლეოდა უნიკალურ შესაძლებლობებს რაოდენობრივად შეგვეფასებინა გარემოში მიმდინარე თვითგანმედიის პროცესების ტემპები და მასშტაბები. ამ მიზნით ლუხუნის ხეობაში ჩატარდა ეკოქიმიური გამოკვლევა, რომლის შედეგები ნაწილობრივ ასახულია მოცემულ სტატიაში.

**ბიოაქტიური აზომეთინების და ჰიდრაზიდის მოდიფიკაცია  
 ადამანტანური სტრუქტურით**

**ო. ლაქაშვილი, ნ. ლაქიშვილი,  
 ზ. ფაჩულია, მ. ლაბარტყავა, დ. ზურაბიშვილი**

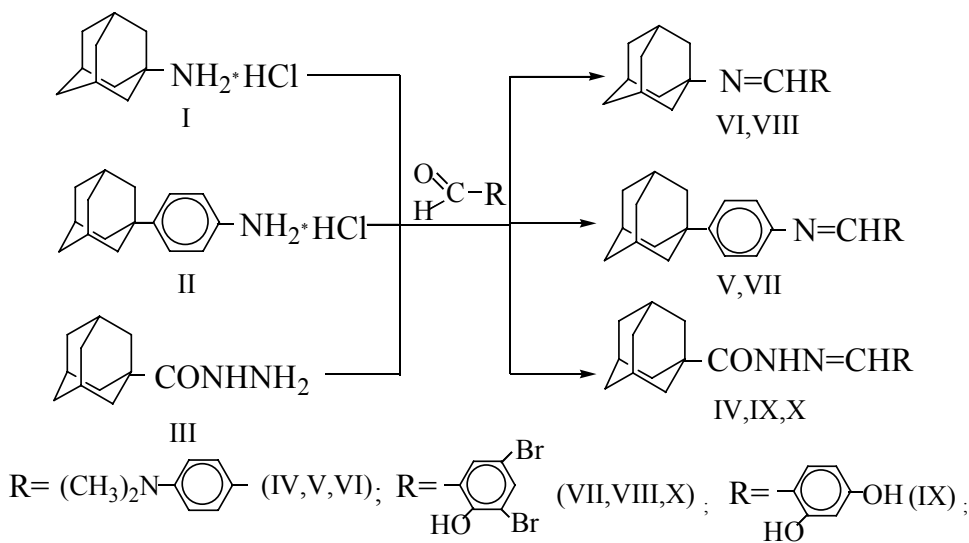
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
 თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ჩატარებულია, ცოფის და ადამიანის იმუნოდეფიციტური ვირუსის სანინალმდეგო ბიოაქტიურობის მქონე ნაერთების აზომეთინების და ჰიდრაზიდის მოდიფიკაცია ადამანტანური სტრუქტურით. კერძოდ, შესწავლილ იქნა 1-ამინოადამანტანის, 4-(1-ადამანტილ)ანილინის და ადამანტიოლჰიდრაზიდის კონდენსაცია არომატული ტიპის ალდეჰიდებთან, ასევე ადამანტიოლჰიდრაზიდის აცილირება შესაბამისი მუჟავების ქლორანჰიდრიდებით სხვადასხვა პირობებში, ადამანტანის რიგის N,N'- დიაცილჰიდრაზიდების წარმოქმნით ფუძე აგენტების თანაობისას. ბიოსკრინინგით გამოვლენილია ნაერთები გაძლიერებული სელექტიური მოქმედებით გენტამიცინთან შედარებით. კვანტურ-ქიმიური მეთოდით განსაზღვრულია მიღებული ნაერთთა მოლეკულის ელექტრონული სტრუქტურა და რეაქციისუნარიანობა.

ლიტერატურიდან ცნობილია [1,2], რომ ადამანტანის ნანარმები ვირუსული და მიკრობული ინფექციების აღმკვრელების რეპროდუქციაზე ახდენენ გავლენას. ამ მხრივ საინტერესოა აზომეთინები, რომლებიც ხასიათდებიან ფართო სპექტრის ფარმაკოლოგიური აქტიურობით, მათ შორის ცოფის, ჰერპესის და ადამიანის იმუნოდეფიციტური ვირუსის მიმართ [3,4]. აღსანიშნავია, რომ ცნობილი პრეპარატები მთლიანად ვერ აკმაყოფილებენ თანამედროვე მოთხოვნებს, ისინი ხასიათდებიან გვერდითი რეაქციებით, მათ შორის ემბრიოტოქსიკური, მუტაგენური და სხვა უარყოფითი თვისებებით.

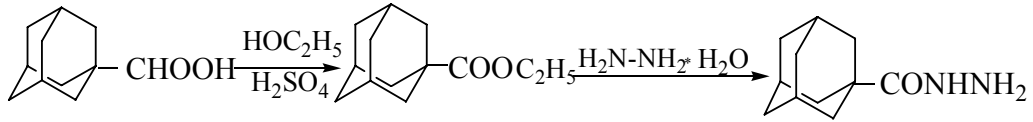
ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, დაბალტოქსიკური და მაღალეფექტური ფარმაკოლოგიური საშუალებების ძიების მიზნით, ასევე d-მეტალების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად პერსპექტიულად მივიჩნიეთ მათი ტიპური სტრუქტურების – ადამანტანის შემცველი აზომეთინების და N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების სინთეზი, ბიოაქტიურობა, სტრუქტურული ანალიზი და რეაქციისუნარიანობის შესწავლა კვანტურ-ქიმიური მეთოდით.

ამ მიზნით ჩატარებულ იქნა 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდის (I), 4-(1-ადამანტილ)-ანილინის ჰიდროქლორიდის (II) და ადამანტიოლჰიდრაზიდის (III) ურთიერთქმედების რეაქცია არომატული რიგის ალდეჰიდებთან:



სქემა 1

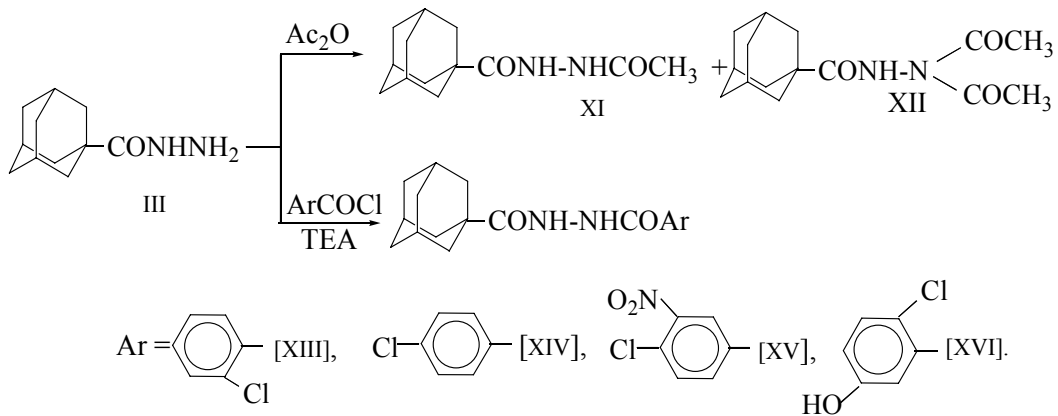
აზომეთინები (V, VI, VII, VIII) დავასინთეზებთ შესაბამისი ამინის ჰიდრო-ქლორიდის, ალდეჰიდის და ნატრიუმის აცეტატის დუღებით ტოლუოლში. ხოლო, თავისუფალი ამინების შემთხვევაში ჰიდრაზიდოჰიდრაზონები (IV, IX, X) ანალოგიურად – ეთილის სპირტში ყინულოვანი ძმარმჟავის არეში, მაღალი გამოსავლიანობით (ცხრილი 4); სანყისი 1-ამინოადამანტანის(I), და 4-(1-ადამანტილ)ანილინის ჰიდროქლორიდი (II) – შესაბამისი აცეტამიდონანარმების მჟავაჰიდროლიზით. ხოლო, ადამანტოილჰიდრაზიდი (III) მივიღებთ ადამანტან-1-კარბონმჟავის ეთერიფიკაციით კონცენტრირებული გოგირდმჟავის თანაობისას მიღებული ეთერის ჰიდრაზინოლიზით დიეთილენგლიკოლის არეში, რომელიც ლიტერატურაში ცნობილ მეთოდთან შედარებით უფრო წარმატებული აღმოჩნდა:



სქემა 2

ჩავატარებთ ადამანტოილჰიდრაზიდის (III) აცილირება ანჰიდრიდებითა და ქლორანჰიდრიდებით, მშრალ ბენზოლსა და მშრალ დიეთილის ეთერში (ტრი-ეთილამინის გამოყენებით) შესაბამისი N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების წარმოქმნით. მჟავათა ქლორანჰიდრიდები მიღებულ იქნა შესაბამისი მჟავისა და PCl<sub>5</sub> დუღებით CCl<sub>4</sub>-ის არეში.

აცილირების შემთხვევაში, რეაქციის პირობების მიხედვით, ადგილი აქვს მონო- და დიაცილებული პროდუქტების წარმოქმნას, რომელთა დაყოფა მოხდა XI და XII ნაერთების შემთხვევაში (ცხრილი 5).



სქემა 3

თეორიულად დადგენილი იყო, თუ რა როლს ითამაშებდა აცილის ჯგუფის არსებობა N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების ბიოაქტიურობასა და d-მეტალებთან კომპლექსწარმოქმნის უნარში.

წყალბადატომების რეაქციისუნარიანობა მაცელირებელი აგენტის მიმართ განვსაზღვრეთ კვანტურ-ქიმიური მეთოდით [7]. კვანტურ-ქიმიური გათვლები შევასრულეთ CS MOPAC-ის (Chem 3 ultra-version 8.03) საშუალებით, AM1 (Austin Model 1) მეთოდით. თითოეულ გათვლას წინ უსწრებდა ნაერთის გეომეტრიული სტრუქტურის ოპტიმიზაცია – ენერჯის მინიმიზაცია, როგორც MM2, ისე AM1 მეთოდებით [7]. გლობალური მინიმუმის მიღწევისათვის ოპტიმიზირებული მოლეკულის გეომეტრიას ვარღვევდით უმნიშვნელოდ და ხელახლა ვანხორციელებდით მინიმიზაციას. მინიმალური ენერჯის იგივე სიდიდის მიღების შემთხვევაში ოპტიმიზებულ სტრუქტურას ვთვლიდით შემდგომი გათვლებისათვის საჭიროდ.

მოდელურ რეაქციად შევარჩიეთ ადამანტოილჰიდრაზიდის(III) აცილირების რეაქცია პარაქლორბენზოისმჟავის ქლორანჰიდრიდით, მოლეური თანაფარდობით (სქემა 4).

ნახევრად-ემპირიული AM1 მეთოდით გავიანგარიშეთ სანყისი ნაერთის მოლეკულაში ატომთაშორისი მანძილები (ცხრილი 1), ეფექტური მუხტები (ცხრილი 2), და სავალენტო კუთხეები (ცხრილი 3). რეაგენტის, შესაძლო პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოები ( $\Delta H_{წარმ.}$ ) და რეაქციის სითბური ეფექტი ( $\Delta H_{რეაქ.}$ ).

ცხრილი 1. ატომური მანძილები N,N'-4(1-ადამანტოილ,4-)ბენზილიდენ-ჰიდრაზიდის მოლეკულაში

ატომები	ბმის სიგრძე, Å	ატომები	ბმის სიგრძე, Å
C(1)-C(2)	1.531	C(9)-H(36)	1.123
C(1)-C(6)	1.541	C(10)-H(37)	1.120
C(1)-C(7)	1.532	C(10)-H(38)	1.120
C(1)-C(11)	1.525	C(11)-O(12)	1.245
C(2)-C(3)	1.527	C(11)-N(13)	1.416
C(2)-H(24)	1.119	N(13)-N(14)	1.342
C(2)-H(25)	1.121	N(13)-H(39)	1.010
C(3)-C(4)	1.524	N(14)-C(15)	1.407
C(3)-C(8)	1.525	N(14)-H(40)	1.006
C(3)-H(26)	1.123	C(15)-C(16)	1.485
C(4)-C(5)	1.525	C(15)-O(23)	1.244
C(4)-H(27)	1.120	C(16)-C(17)	1.397
C(4)-H(28)	1.120	C(16)-C(21)	1.401
C(5)-C(10)	1.525	C(17)-C(18)	1.394
C(5)-H(29)	1.123	C(17)-H(41)	1.102
C(6)-H(30)	1.120	C(18)-C(19)	1.399
C(6)-H(31)	1.120	C(18)-H(42)	1.101
C(7)-C(9)	1.526	C(19)-C(20)	1.399
C(7)-H(32)	1.120	C(19)-Cl(22)	1.698
C(7)-H(33)	1.118	C(20)-H(43)	1.101
C(8)-H(34)	1.120	C(21)-H(44)	1.102
C(8)-H(35)	1.120		

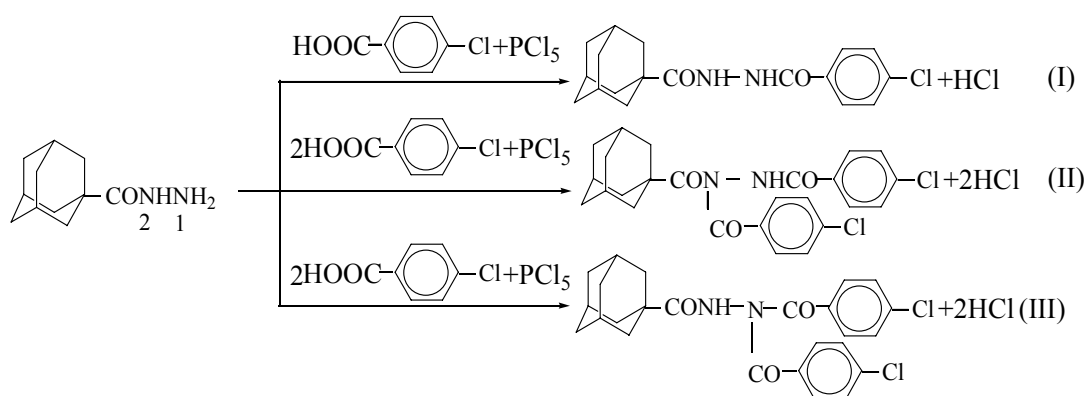
ცხრილი 2. ეფექტური მუხტები N,N'-4(1-ადამანტოილ,4-)ბენზილიდენ-ჰიდრაზიდის მოლეკულაში

ატომი	მუხტი	ატომი	მუხტი
C(1)	-0.054066	H(24)	0.087386
C(2)	-0.148388	H(25)	0.086053
C(3)	-0.098849	H(26)	0.096319
C(4)	-0.151508	H(27)	0.083117
C(5)	-0.102800	H(28)	0.085012
C(6)	-0.139692	H(29)	0.095660
C(7)	-0.138015	H(30)	0.096343
C(8)	-0.152297	H(31)	0.100387
C(9)	-0.102054	H(32)	0.095390
C(10)	-0.150812	H(33)	0.078391
C(11)	0.273802	H(34)	0.084532
O(12)	-0.340073	H(35)	0.086421
N(13)	-0.257243	H(36)	0.094217
N(14)	-0.276524	H(37)	0.084515
C(15)	0.323973	H(38)	0.084454
C(16)	-0.123725	H(39)	0.237666
C(17)	-0.092839	H(40)	0.247749
C(18)	-0.126868	H(41)	0.144439
C(19)	-0.041173	H(42)	0.156860
C(20)	-0.131518	H(43)	0.155311
C(21)	-0.071606	H(44)	0.157062
Cl(22)	-0.001455		
O(23)	-0.333553		

ცხრილი 3. ვალენტური კუთხეები N,N'-4(1-ადამანტოილ,4)-ბენზილიდენ-  
ჰიდრაზიდის მოლეკულაში

ატომები	კუთხე, გრადუსი	ატომები	კუთხე, გრადუსი
C(1)-C(2)-C(3)	109.732	C(1)-C(2)-H(24)	111.198
C(2)-C(3)-C(4)	109.750	C(1)-C(2)-H(25)	109.488
C(3)-C(4)-C(5)	109.264	C(2)-C(3)-H(26)	108.953
C(2)-C(1)-C(6)	108.274	C(3)-C(4)-H(27)	109.918
C(2)-C(1)-C(7)	110.007	C(3)-C(4)-H(28)	109.822
C(2)-C(3)-C(8)	109.500	C(4)-C(5)-H(29)	109.581
C(1)-C(7)-C(9)	109.720	C(1)-C(6)-H(30)	109.237
C(4)-C(5)-C(10)	109.590	C(1)-C(6)-H(31)	109.209
C(2)-C(1)-C(11)	111.686	C(1)-C(7)-H(32)	109.389
C(1)-C(11)-O(12)	121.752	C(1)-C(7)-H(33)	111.234
C(1)-C(11)-N(13)	123.162	C(3)-C(8)-H(34)	109.892
C(11)-N(13)-N(14)	126.418	C(3)-C(8)-H(35)	109.720
N(13)-N(14)-C(15)	126.208	C(7)-C(9)-H(36)	108.984
N(14)-C(15)-C(16)	120.063	C(5)-C(10)-H(37)	109.919
C(15)-C(16)-C(17)	121.954	C(5)-C(10)-H(38)	109.878
C(16)-C(17)-C(18)	120.115	C(11)-N(13)-H(39)	113.932
C(17)-C(18)-C(19)	119.609	N(13)-N(14)-H(40)	114.214
C(18)-C(19)-C(20)	120.559	C(16)-C(17)-H(41)	120.646
C(15)-C(16)-C(21)	117.987	C(17)-C(18)-H(42)	119.933
C(18)-C(19)- Cl(22)	119.724	C(19)-C(20)-H(43)	120.424
N(14)-C(15)-O(23)	116.842	C(16)-C(21)-H(44)	119.640

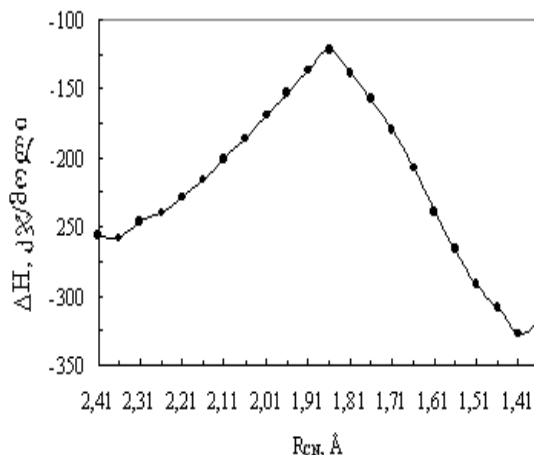
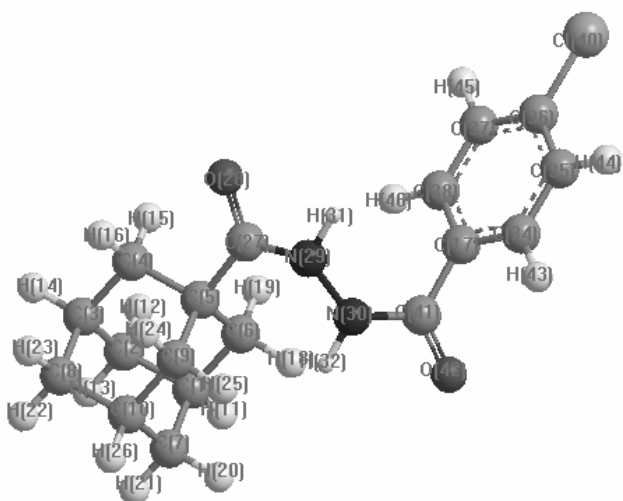
AdCONHNH<sub>2</sub>-ის აცილირების სავარაუდო მექანიზმის თეორიული შესწავლის მიზნით, ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გამოვთვალეთ AdCONHNH<sub>2</sub>-ის, მისი აცილირებული ნაერთების და შუალედური პროდუქტების (AdCONHNH<sub>2</sub>-ის კომპლექსი მააცილირებელ ნაერთთან) წარმოქმნის ენთალპიები. AdCONHNH<sub>2</sub>-ის აცილირების პროცესი წარმოვადგინეთ შემდეგი სქემის მიხედვით:



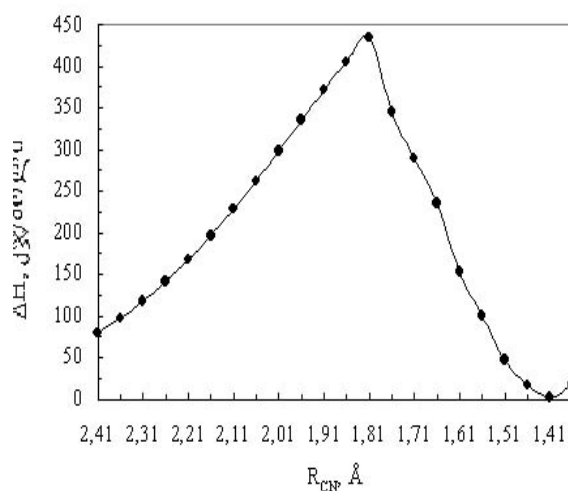
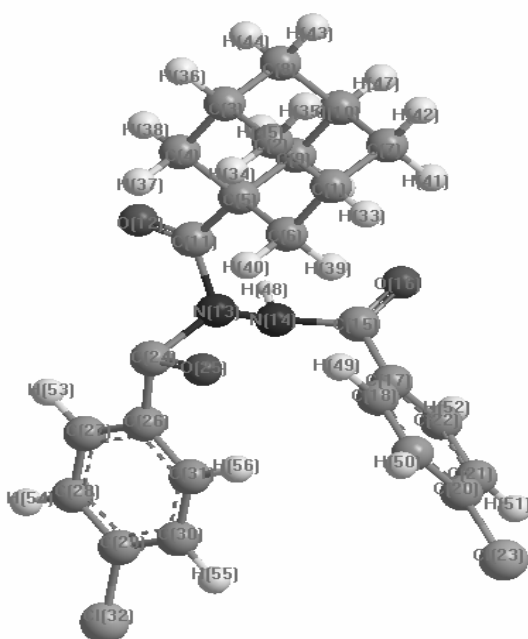
სქემა 4

საწყისი მანძილი პირველ, მეორე და მესამე რეაქციაში AdCONHNH<sub>2</sub>-ის მოლეკულის პირველი აზოტის ატომსა და მააცილირებელი ნაერთის ნახშირბადის ატომს შორის (R<sub>CN</sub>) აღებული იყო 2.41 Å, ხოლო მეორე რეაქციაში აზოტის მეორე ატომსა და მააცილირებელი ნაერთის მეორე მოლეკულის ნახშირბადის ატომს შორის – 2.45 Å. Cl-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-ის მიახლოება AdCONHNH<sub>2</sub>-ის მოლეკულასთან ხორციელდებოდა 0.05 Å ბიჯით. რაც შეეხება ქლორის ატომს, მანძილი მასა და AdCONHNH<sub>2</sub>-ის მოლეკულის ჩასანაცვლებელ წყალბადის ატომს შორის მცირდებოდა R<sub>CN</sub>-ის ცვლილების სინქრონულად.

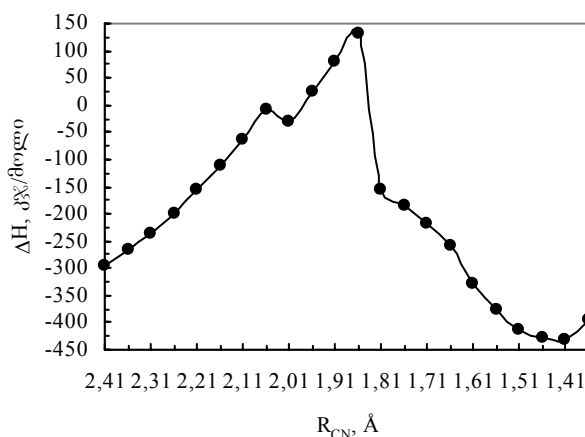
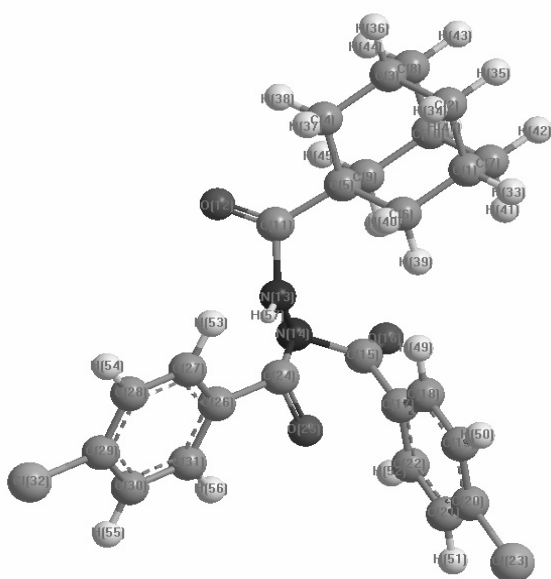
სისტემის ენთალპიის ცვლილების დამოკიდებულება შემტევი ნაერთის მანძილზე გვიჩვენებს, რომ სამივე შემთხვევაში თვისობრივი სურათი ერთი და იგივეა. ეს დამოკიდებულება მოცემულია პირველ, მე-2 და მე-3 ნახაზზე.



ნახაზი 1. ენთალპიის ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება რეაქციის ( $R_{CN}$ ) კოორდინატაზე რეაგენტების ეკვიმოლური თანაფარდობისას.



ნახაზი 2. ენთალპიის ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება რეაქციის ( $R_{CN}$ ) კოორდინატაზე რეაგენტების მოლური თანაფარდობისას 1:2.



ნახაზი 3. ენთალპიის ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება რეაქციის ( $R_{CN}$ ) კოორდინატაზე რეაგენტების მოლური თანაფარდობისას 1:2.



სისტემის ენთალპია დასაწყისში იზრდება  $R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$  მნიშვნელობის მიღწევამდე, რის შემდეგაც ის მონოტონურად მცირდება. აქტივაციის ენერგია პირველი რეაქციისათვის შეადგენს  $\Delta\Delta H^\ddagger = 136.3 \text{ კჯ/მოლ-ს}$  ( $R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$ ), მეორე რეაქციისათვის  $\Delta\Delta H^\ddagger = 355.4 \text{ კჯ-ს}$  ( $R_{CN} = 1.81 \text{ \AA}$ ), ხოლო მესამე რეაქციისათვის  $\Delta\Delta H^\ddagger = 428.3 \text{ კჯ-ს}$  ( $R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$ ). სამივე შემთხვევაში აცილირების პროცესი ეგზოთერმულია ( $\Delta\Delta H = -69.9 \text{ კჯ}$ ,  $\Delta\Delta H = -78.2 \text{ კჯ/მოლ-ს}$ ,  $\Delta\Delta H = -135.7 \text{ კჯ}$  შესაბამისად). აქტივაციის ენერგიის მაღალი და წარმოქმნის სიბრტყის (ენთალპიის) დადებითი მნიშვნელობა რეაქციის კოორდინატის მთელ ინტერვალში მეორე და მესამე რეაქციისათვის მიუთითებს მათი განხორციელების მცირე ალბათობაზე.

ჩატარებულია დასინთეზებული აზომეთინებისა და N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების ბმრ სპექტრული ანალიზი [8]. როგორც  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრების შესწავლამ გვიჩვენა, ყველაზე სუსტ ველში რეზონანსულ სიგნალს იძლევა უჯერი ნახშირწყალბადური ფრაგმენტის შესაბამისი პროტონი, ხოლო ძლიერ ველში – ადამანტანის მეთილენური პროტონები. რაც შეეხება ამიდურ წყალბადს, მისი შესაბამისი პროტონის ქიმიური ნანაცვლება ( $\text{CDCl}_3$ -ში)  $\delta 8,04 \text{ ვ.მ.ნ-ის}$  ტოლია, დეიტერო-დიმეთილსულფოქსიდი კი (ნაერთები IV და V), შესაბამისად,  $\delta 11,54 \text{ ვ.მ.ნ}$  და  $\delta 11,57 \text{ ვ.მ.ნ}$ . კიდევ უფრო სუსტ ველში ნანაცვლებს ფენოლური ჰიდროქსილი ( $\text{CD}_3)_2\text{SO}$  – ხსნარში, ძლიერი წყალბადური ბმის წარმოქმნის გამო ( $\delta 12,8 \text{ ვ.მ.ნ}$ ).

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -ჯგუფის პროტონების რეზონანსული სიგნალები ვლინდება შედარებით ძლიერ ველში ( $\delta 3,0 \text{ ვ.მ.ნ}$ ).

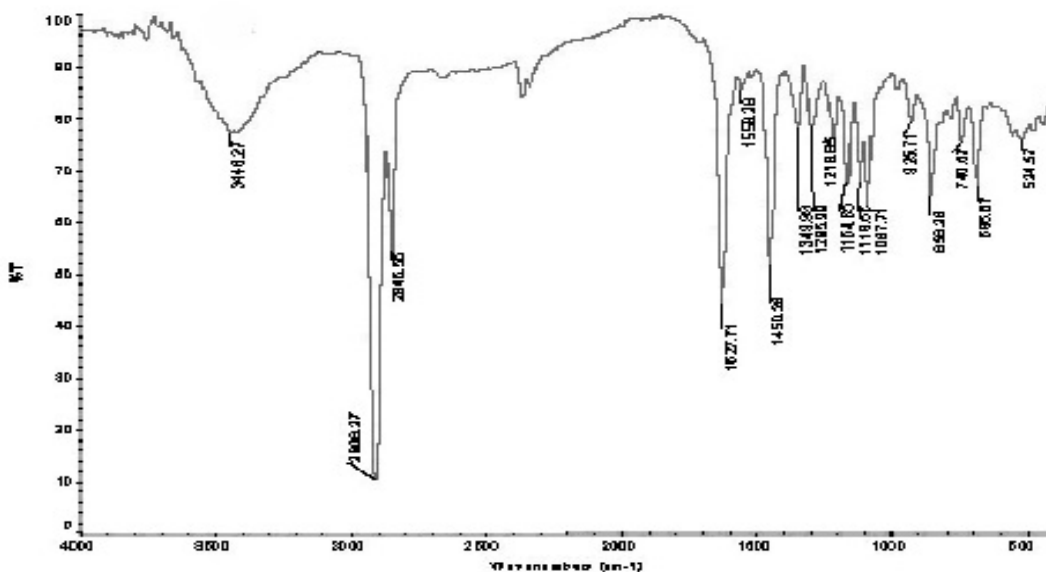
არომატული პროტონები (IV-IX) ნაერთებში შეესაბამება  $\text{A}_2\text{M}_2$  ტიპის სპექტრებს; AM ტიპის სპექტრს „იძლევა“ (VII, VIII, IX) ნაერთების არომატული ნაწილი, რაც შეეხება X ნაერთს, მისი არომატული ნაწილის პმრ სპექტრი AMX ტიპს მიეკუთვნება.

გამხსნელის შეცვლა გავლენას არ ახდენს სპექტრის არომატული ნაწილის ქიმიური ნანაცვლების მნიშვნელობაზე.

ჩატარებულია (VIII, IX, X) დასინთეზებული ნაერთების  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრული ანალიზიც [9]. სპექტრში მკაფიოდ არის გამოყოფილი 4 უბანი:

- 1)  $sp^3$  ჰიბრიდიზირებული ნახშირბადის ატომების დიაპაზონი (ადამანტანის, ჯგუფები)  $\delta 0-40 \text{ ვ.მ.ნ.}$ ;
- 2) ელექტროუარყოფით ელემენტთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფების ქიმიური ნანაცვლება ( $\delta 40-50 \text{ ვ.მ.ნ}$ ).
- 3) არომატული ბირთვის შემადგენლობაში შემავალი ნახშირბადის  $sp^2$  ჰიბრიდული ატომების უბანი.
- 4) ყველაზე დეზეკრანირებული ნახშირბადის ატომი, კარბონილის ჯგუფის შემადგენლობაში.

რაც შეეხება N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების ბმრ სპექტრულ გამოკვლევას (ცხრილი 5), მათი ამიდური პროტონების შესაბამისი რეზონანსული სიგნალი ვლინდება  $\delta 8,8-11,6 \text{ ვმნ-მდე}$  (გამხსნელი  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ), რაც ადვილად გამოარჩევს მათ დანარჩენი პროტონებისაგან. ადამანტანის პროტონები ველის ყველაზე ძლიერ ნაწილშია განთავსებული და მათი ცვლილების დიაპაზონი  $\delta 1,68-2,14 \text{ ვ.მ.ნ-ს}$  შეადგენს.



ნახაზი 4. N-[4-(1-ადამანტილ)ფენილ]-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმიინის მოლეკულის ინ სპექტრი.

	ლ.ტ. °C	R <sub>f</sub> 1:12 (მეთ/ ქლორ ოვო რმი)	IR სპექტრები, ν, სმ <sup>-1</sup>	უი სპექტრი Abs, Wav(nm)	<sup>1</sup> H პმრ( დმსო -D <sub>6</sub> )	<sup>13</sup> C - ( დმსო -D <sub>6</sub> )
--	------------	---	-----------------------------------	----------------------------	--	--

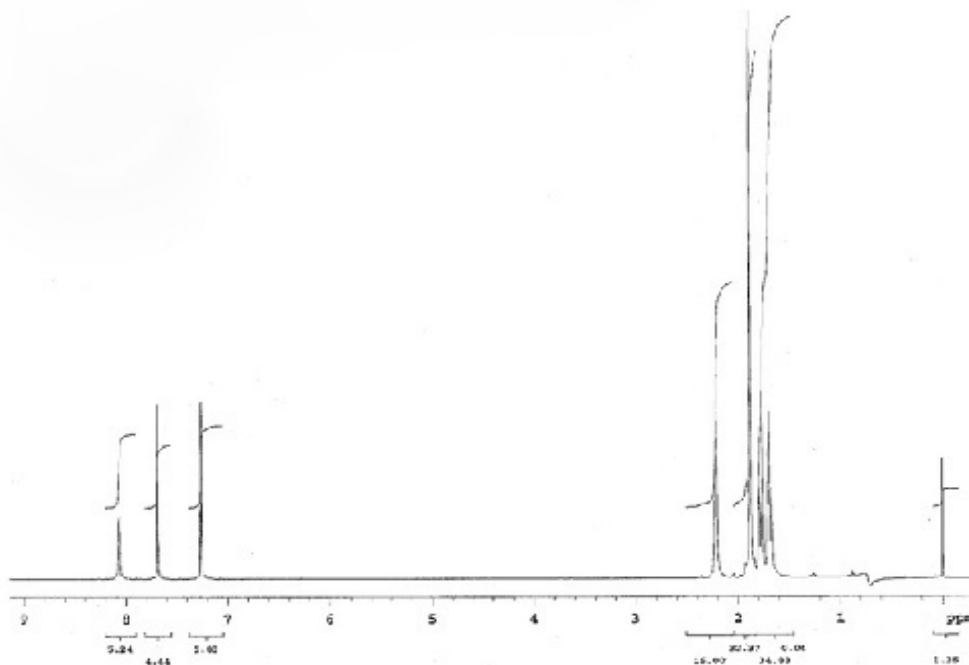
**ცხრილი 4. აზოეთინების (IV-X) ზოგიერთი თვისება და სპექტრული (IR, უი და <sup>1</sup>H პმრ) მონაცემები**

IV	212-214	0,78	3425(N-H), 3247,3047(C-H არომ), 2854 (C-H Ad),1650 (C=O),1604 (C=N), 1519,1357(C-N)		δ=8.04(s,1H),8.52(s,1H),7.61(d,J=8.8,2H),- 6.66(d,J=8.8,2H), 3.01(s,6H),1.75(s,6H), 1.96(s,6H), 2.07((s,3H),	
V	213-215	0,83	3425 (N-H),3031(C-H არომ), 2900 (C-H Ad), 1650 (C=O), 1589 (C=N),1527,1365 (C-N)	243(1.32), 34 (3.24),361 (3,29)	δ=8.34(s,1H),7.73(d,J=8.8,2H),6.71(d,J=8.8, 2H),6. 3.04(s, 6H), 1.78, 1.92, 2.1- (m,Ad,H),7.18(d,J=8.8,2H),7.34(d,J=8.8,2	
VI	152-153	0,40	3448 (N-H), 3093(C-H არომ), 2908, 2846 (C-H Ad),1604 (C=N), 1527,1481 (C-N)	242(0.86),33 (3.01),394 (0.42)	δ=8.18(s,1H),7.73(d,J=8.8,1H),6.68(d,J=8.8, 2H), 7.73(d,J=8.8,1H), 3.09(s,6H), 1.71, 1.79, 2.13(m, H -Ad)	
VII	193-194	0,84	3425(N-H), 3031(C-H არომ), 2908,2846 (C-HAd),1612(C=N), 1589(C=N),1558,1450 (C-N)	242(1.38), 275 (0.83),319 (1.06), 334 (1.15),358(1.)	δ=8.54(s,1H),7.73(d,J=2.4,1H), 7.47(d,J= 2.4,1H),1.78,1.92,2.12(m,C-HAd),7.25- (d,J=8.8,2H),7.34(d,J=8.8,2H), 7.43s,1H)	
VIII	173-174	0,90	3247(O-H), 3093(C-H არომ), 2908, 2846 (C-H Ad), 1627 (N=C),1558 (C-N),686(C-Br).	207(0.56),242 (1.44),289(0.5),33 6(0.22),432 (0.41)	δ=8.07(s,1H),7.26(d,J=2.4,1H),7.69- (d,J=2.4,1H),1.73,1.88, 2.22(m,H-Ad), 8.06(s,1H)	δ=164.43,117.32,138.48,1 10.43,158.07,29.13 35.86, 42.57
IX	303	0,45	3278 (N-H), 3045 (C-H არომ), 2908,2854 (C-H Ad), 1627(C=N).		δ= 11.54(s, 1H), 8.44(s, 1H), 7.22(d, J=2.4,1H),7.78(d,J=2.4,1H), 3.01(s,6H), 1.75, 1.96, 2.07(m, H -Ad ),12.81(s,6H)	δ=172.6,148.22,110.41,13 1.25,107.38,159.33,102.5 5,160.31,35.94,38.21,39.4 3
X	212-213	0,76	3278(N-H), 3070, 3045(C-H არომ) 2908, 2854-(C-HAd),1658(C=O),- 1604 (C=N)1527,1350(C-N),694, 555(C-Br).	242(1.31),285(1.6 2),296(1.43),339( 0.62)	δ= 11.54(s, 1H), 8.44(s, 1H), 7.22(d, J=2.4,1H),7.78(d,J=2.4,1H),3.01(s,6H), 1.75, 1.96, 2.07(m, H -Ad ),12.81(s,6H)	δ=173.3,145.88,120.86,13 1.82,110.96,135.14 110.09,135.14,110.09,153 .5, 35.85,38.00,39.43

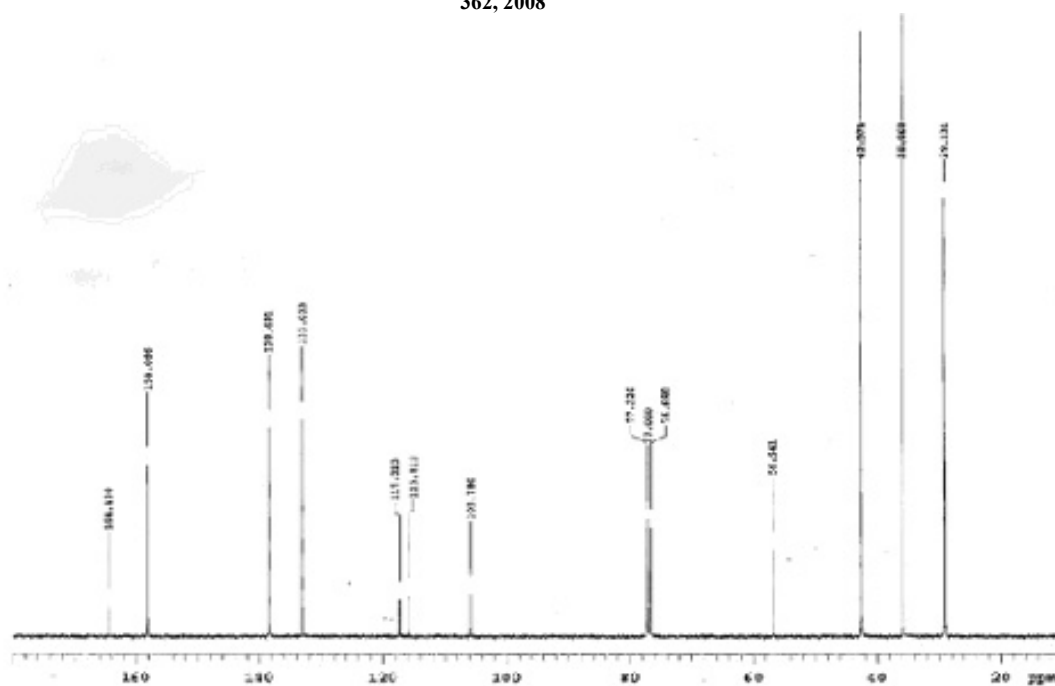
ცხრილი 5. ჰიდრაზიდების (XI-XVI) ზოგიერთი თვისება და სპექტრული  
(<sup>13</sup>C და <sup>1</sup>H ბმრ) მონაცემები

ნახაზი 5. N-[4-(1-ადამანტილ)ფენილ-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმიინის მოლეკულის

	ლლ. ტ., C	R <sub>f</sub> , მეთანოლი/ ქლორო- ფორმი, 1:12	ინ სპექტრების მონაცემები, v, სმ <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H ბმრ სპექტრების მონაცემები (DMSO -D <sub>6</sub> )
XI	161- 162	0.90	3240(N-H),3108(C-H <sub>არ.</sub> ), 2931, 2854(C-H <sub>ალ.</sub> ), 1697, 1650, 1457 (CONH),1373 (C-N).	δ=9.6(s,1H),8.98(s,1H),2.04 (s,3H),1.84(s,9H),1.70(s,6H).
XII	200	0.75		δ=11.4(s,1H),2.10,1.66(m,21H)
XIII	228- 230	0.4	3425(N-H),2923,2854 (C-H Ad), 1623(C=O), 1589, 1457 (CONH), 1218(CN).	δ=9.9(s,1H),9.5(s,1H),7.46(m,4H),1.9 9(s,3H),1.87(m,6H),1.69(m,6H).
XIV	209- 210	0,64	3448,3386(N-H), 3178 (CH <sub>არ.</sub> ) 2931, 2854(C-H <sub>ალ.</sub> ), 1681,1643 (C=O), 1373(CN).	δ=10.08(s,1H),9.2(s,1H), 7.9 (d,J=8.8Hz,2H),7.4(d,J=8.8Hz,2H),- 2.05(s,3H),1.9(s,6H),1.66(s,6H).
XV	110- 112	0,35	3448,3394 (N-H), 3093, 3030 (C- H <sub>არ.</sub> ), 1681, 1643 (C=O), 1357(C- N).	δ=10.54(s,1H),9.36(s,1H)8.2 (d, J= 8.8,2.4Hz,1H),8.56(d,J=8.8 H z,1H), 7.66(d,J=2.4Hz,1H), 2.06 (s,3H) 1.93- (s,6H), 1.74 (s,6H).
XVI	140	0.52	3355,3278(N-H), 2854, 2723 (C- H <sub>ალ.</sub> ), 1689(C=O), 1589, 1457(CO- NH), 1373 (C-N).	δ=9.9(s,1H),9.4(s,1H)9.6(s,1H), 7.64(d,J=2.4Hz,1H),7.53(dd,J=8.8,24 Hz,1H),7.4(d,J=8.8Hz,H,2.06(s,3H), 1.96(s,6H), 1.68 (s,6H).



ნახაზი 5. N-[4-(1-ადამანტილ)ფენილ-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმიინის მოლეკულის  
პმრ სპექტრი.



ნახაზი 6. N-[4-(1-ადამანტილ)ფენილ]-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინის  
მოლეკულის  $^{13}\text{C}$  სპექტრი.

#### ლიტერატურა

1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. Волгоград. Волгоградская медицинская академия. 2001, 320 с.
2. Sztaricskai F., Pelyvas I., Dinya Z., Szilagyi L. Synthese und virushemmende in-vitro- Wirkung neuerer 1- substituierter Adamantanderivate// Pharmazie 1975, 30, H. 9, p. 571-581.
3. Даниленко Г.И., Шабловская Е.А., Антонова Л.А., Гужова С.В. и др. Синтез и защитное действие производных фениладамантана в отношении вируса бешенства // Хим.- фарм. журн., 1998, # 2, с. 28-30.
4. Даниленко Г.И., Рыбалко С.Л., Максимов Ю.Н., Баклан В.Ф. Гужова С.В. Гидразиды адамантан-1-норборнан-2-карбоновой кислоты как ингибиторы вируса иммуно дефицита человека. Хим.-фарм. журн. 2000, #1, с. 24-25.
5. Арцимович Н.Г., Галушина Т.С., Фадеева Т.А. Адамантаны - лекарства XXI века. Int. J. Immunorehabilitation. 2000, v. 2, #1, p.54-60.
6. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных соединений. Хим.-фарм. журн. 1987, №8, с. 931-940.
7. Michael J. S. Dewar,\* Eve G. Zebisch, eamonn F. Healy, James J. P. Stewart. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, pp.3902-3909.
8. Pretsch E., Seibl J., Simon W. Strukturaufklärung organischer Verbindungen-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.J., 1986.
9. Breitmeier E., Voelter W.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, N.J. 1996.

**MODIFICATION BIOACTIVE COMPOUNDS-AZOMETHINS  
AND HYDRAZIDS WITH ADAMANTAN STRUCTURE**

**O. LEKASHVILI, N. LEKISHVILI, Z. PACHULIA,  
M. LABARTKAVA, D. ZURABISHVILI**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

To obtain new ligands for coordinative compounds of d-metals the condensation of hidrazide of adamantan-1-carbonacide, 1-aminoadamantane and 4-(1-adamantil)aniline with aromatic aldehydes have been carried out.

The acylation of biologically active adamantane-1-hydrozide of carbon acid by acetanhydrides and chloroanhydrides of the corresponding aromatic acids has been carried out in different conditions, with formation of diacylhydrazides in the presence of bases. The electronic structure of the molecules of the obtained compounds and their reaction ability are estimated by quantum-chemical semi-empirical method AM1. The data of IR, UV,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  PMR- spectra are presented.

**უნივერსალური, თერმულად და ქიმიურად მდგრადი მიკროფილტრაციული  
ფთორობანული მემბრანების დამზადება და გამოყენება სხვადასხვა თხევადი  
სისტემების ფილტრაციისათვის**

**რ. გოცირიძე<sup>1</sup>, ნ. ლაკიშვილი<sup>2</sup>, ხ. ბარბაქაძე<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> შოთა რუსთაველის სახელობის ბათუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
საინჟინრო და ტექნოლოგიური ფაკულტეტი, მემბრანების ტექნოლოგიის  
სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი

<sup>2</sup> ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შექმნილია სხვადასხვა ფორიანობის მქონე (0,1-0,4 მკმ) უნივერსალური, თერმულად და ქიმიურად მდგრადი მიკროფილტრაციული მემბრანები სამრეწველო პოლიმერის ფთორობლასტი-4-ის ბაზაზე, დადგენილ იქნა, რომ მიღებული მემბრანები შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული სხვადასხვა თხევადი სისტემების – სასმელი წყლის, ეროვნული ღვინოების, სამკურნალო მცენარეთა ექსტრაქტების, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების და სამედიცინო პრეპარატების გასაწმენდად.

**შესავალი**

თანამედროვე ტექნოლოგიებს შორის მემბრანულ ტექნოლოგიას ერთ-ერთი წამყვანი ადგილი უჭირავს, რაც აისახება ტექნოლოგიური პროცესებისა და აპარატურის სიმარტივით, ეკონომიურობით, ნივთიერებათა დაყოფის სელექტიურობით და მაღალი ხარისხით [1].

მსოფლიო ბაზარზე მემბრანულ დანადგარებზე მოთხოვნათა 60-70% მოდის მიკროფილტრაციულ დანადგარებზე, მათი ფართო სპექტრით გამოყენების თვალსაზრისით. კერძოდ, კვების მრეწველობაში – ალკოჰოლიანი და უალკოჰოლო სასმელების, მინერალური და სასმელი წყლების, წვენების და სხვა თხევადი პროდუქტების ფილტრაციისათვის; ფარმაციაში – თხევადი წამლებისა და ფიზიოლოგიური ხსნარების ფილტრაციისათვის; ქიმიურ მრეწველობაში – სუსპენზიების, ემულსიების, გამხსნელების და ზოგადად, თხევადი ხსნარების ფილტრაციისათვის და სხვა.

მიკროფილტრაციული მემბრანული ტექნოლოგიის ფართო მასშტაბით გამოყენების შეზღუდვა განპირობებულია ფილტრაციის შემდეგ მემბრანის ზედაპირზე გამოყოფილი ნალექის მოშორების აუცილებლობით, რის გამოც, ხშირად მათი მოხმარება ხდება ერთჯერადად. ეს კი ართულებს, აძვირებს და ზღუდავს აღნიშნული ტექნოლოგიის ფართოდ გამოყენებას.

**ძირითადი შედეგები და მათი განსჯა**

ჩვენს მიზანს შეადგენდა მრავალჯერადად გამოყენებადი, თერმულად და ქიმიურად მდგრადი მიკროფილტრაციული მემბრანების შექმნა. ამ მიზნით შევარჩიეთ სამრეწველო პოლიმერი – ფთორობლასტი-4 (F-4) [2], რომლის ქიმიური მდგრადობა გაცილებით აღემატება სხვა ტიპის პლასტმასების, ლითონების, მინის, ემალების და სხვა სინთეზური მასალების მდგრადობას. მასზე არ მოქმედებს დამჟანგავები, ტუტეები, მჟავები და გამხსნელები (მასზე მოქმედებს მხოლოდ გამდნარი ტუტე მეთალები და მათი ზოგიერთი კომპლექსური ნაერთები ამიაკთან და სხვ.).

განსაკუთრებით აღსანიშნავია მიღებული მემბრანის აბსოლუტური მდგრადობა მიკრო-ორგანიზმებისადმი. აგრეთვე, მის ზედაპირზე მიკროორგანიზმების სრული სტერილიზაცია (გამრავლების შეწყვეტა), რაც მემბრანების უალრესად მნიშვნელოვან მახასიათებლად ითვლება.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, ფთორობლასტის – F-4-ის ბაზაზე დავამზადეთ მიკროფილტრაციული მემბრანები სხვადასხვა ფორიანობით. მრავალჯერადი ექსპერიმენტების ბაზაზე დავადგინეთ მიღებული მემბრანის ეფექტურად გამოყენების სფეროები. შევიმუშავეთ აგრეთვე მემბრანის რეგენერაციის პირობები მისი სხვადასხვა პროცესებში გამოყენების შემდეგ:

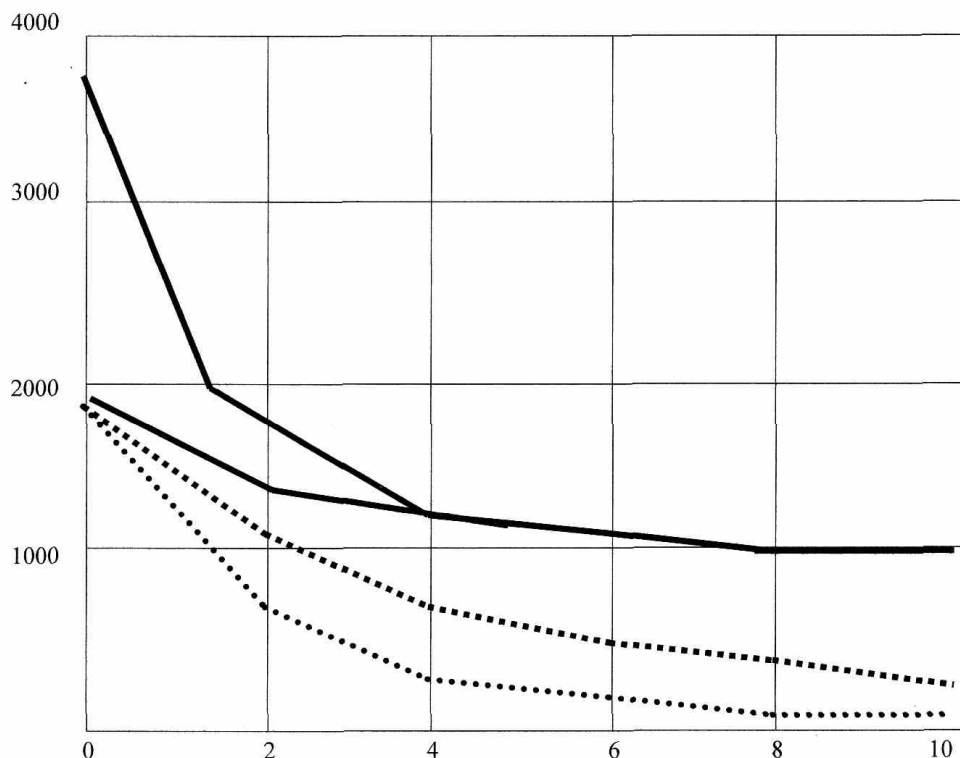
1. თეთრი და წითელი ღვინოების მაღალი ხარისხის ფილტრაციისათვის.
2. დაბინძურებული სასმელი წყლის გასასუფთავებლად.
3. ჩაის ექსტრაქტის გასასუფთავებლად.
4. სხვადასხვა სამკურნალო მცენარეთა ექსტრაქტების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების და სამედიცინო პრეპარატების გასასუფთავებლად.

**ცნობილია, რომ ღვინის ფილტრაციის დროს ერთ-ერთ ძირითად მაჩვენებელს წარმოადგენს მისი ხარისხის განსაზღვრა [3-5].** ამ მიზნით ჩვენ მიერ განსაზღვრული იქნა გაფილტრული ღვინოების (საკვლევ ობიექტად შევარჩიეთ დასავლეთ საქართველოში ყველაზე მეტად გავრცელებული ყურძნის ჯიშებისგან დამზადებული ღვინოები „ცოლიკაური“ და „იზაბელა“. განვსაზღვრეთ მათი ორგანოლექტიკური და მიკრობიოლოგიური მდგრაობა. როგორც ექსპერიმენტულად დადასტურდა, გაუფილტრავ ღვინოებთან შედარებით არსებითად გაუმჯობესდა გაფილტრული ღვინოების გემო და სიკამკამე. ასევე გაუმჯობესდა შერჩეული ღვინოების მიკრობიოლოგიური მაჩვენებლები (ცხრ. 1). როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, გაფილტრული ღვინის მდგრაობა (სტაბილიზაცია) მიკროორგანიზმებისადმი მაღალია. მაშასადამე, ჩვენ მიერ დამზადებული მიკროფილტრები არა მარტო შერჩეული ღვინოების სიკამკამის გაუმჯობესების საშუალებას იძლევა, არამედ უზრუნველყოფს მათი სტაბილიზაციის გაზრდასაც.

**ღვინის ფილტრაციის დროს მეორე მნიშვნელოვან მაჩვენებელს წარმოადგენს გაფილტვრის სიჩქარე ანუ წარმადობა [3, 4.** ჩვენ მიერ სპეციალურად შერჩეულ იქნა ზემოთ აღნიშნული ახლად დაყენებული ღვინოები („ცოლიკაური“ და ღვინოები იყო 1 თვის და „იზაბელა“ – 3 თვის) იმ მიზნით, რომ მომხდარიყო მემბრანების სწრაფად გაბინდვა (ღვინოში არსებული შენონილი ნივთიერებების მემბრანის ზედაპირზე გამოლექვა) და შეგვესწავლა მემბრანის რეგენერაცია მათი მრავალჯერადი გამოყენების მიზნით. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ რაც უფრო ასაკოვანია ღვინო, მით უფრო მაღალია მემბრანის წარმადობა და მცირეა ფილტრაციის სიჩქარის შემცირება [3].

დასაწყისში მემბრანაზე გავატარეთ დისტილირებული წყლის ჭავლი, რათა დაგვედგინა გარკვეული წნევის პირობებში მემბრანის დეფორმაციის შესაძლებლობა. როგორც ნახ. 2-დან ჩანს, დასაწყისში მემბრანის წარმადობა 8 საათში 3,6-ჯერ შემცირდა, ხოლო შემდეგ მუდმივი გახდა. მეორე დღეს, დასაწყისში წარმადობა 1,85-ჯერ შემცირდა, ე.ი. წყლის ჭავლით გამოწვეული მემბრანების შეუქცევადი დეფორმაცია თითქმის ორჯერ ამცირებს ამ უკანასკნელის წარმადობას. აღსანიშნავია, რომ ამ მაჩვენებლის სტაბილურობა მიიღწეოდა დისტილირებული წყლის 1000 ლ/სთ (1მ<sup>2</sup> მემბრანაზე) სიჩქარით გატარების პირობებში. ღვინის ფილტრაციის დროს წარმადობის მკვეთრი დაცემა, როგორც ჩანს, განპირობებულია ღვინის სიმღვრივის ზრდით.

წარმადობა ლ/სთ-ში კვ.მ

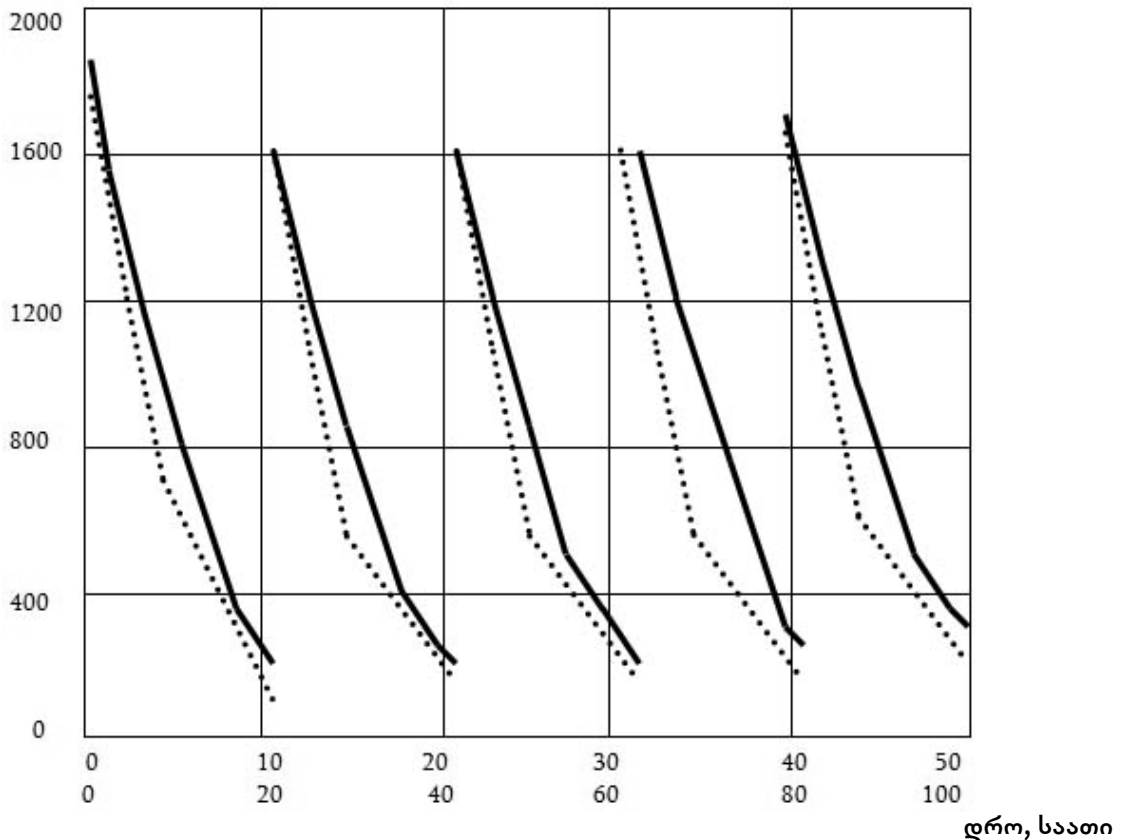


დრო, საათი

- ნახაზი 1. მიკროფილტრაციული მემბრანის წარმადობის დამოკიდებულება დროზე:
- მემბრანის წარმადობის ცვლილება დისტილირებული წყლის ფილტრაციისას
  - - - - მემბრანის წარმადობის ცვლილება ღვინო „იზაბელას“ ფილტრაციისას
  - მემბრანის წარმადობის ცვლილება ღვინო „ცოლიკაურის“ ფილტრაციისას

ექსპერიმენტული მონაცემების შედეგად დავადგინეთ სარეგენერაციო ხსნარი და მისი ოპტი-  
 მალური კონცენტრაცია, რომლის საშუალებითაც ვახდენდით მემბრანების წარმადობის სრულ  
 აღდგენას. როგორც ნახ. 2-დან ჩანს, მემბრანების აღდგენას „ცოლიკაურის“ შემთხვევაში, მემ-  
 ბრანა რეგენერაციას საჭიროებდა ყოველი 10 საათის ფილტრაციის შემდეგ, ხოლო „იზაბელას“  
 ფილტრაციის დროს – 20 საათის შემდეგ. ექსპერიმენტით დავადგინეთ, რომ მემბრანების მრავ-  
 ვალჯერადი რეგენერაციის შემდეგ ფილტრაციის მაჩვენებლები ფაქტიურად არ იცვლება (ნახ. 2).  
 აღსანიშნავია, რომ 0,1 მკმ და 0,2 მკმ საშუალო ფორიანობის მიკროფილტრებით თეთრი და წითე-  
 ლი ღვინოების განმენდისას წარმადობა შესაბამისად შეადგენდა 100 ლ/სთ. ექსპლოატაციის შემ-  
 დეგ მემბრანის წარმადობის სრული აღდგენა მიიღწეოდა ჰიპოქლორიდის 20% წყალხსნარით მი-  
 სი დამუშავებით. ფილტრაციის შემდგომ, ჰიპოქლორიდის სრულად გამოდევნას აპარატიდან ვახ-  
 დენდით გამდინარე სუფთა წყლით 40 წთ-ის განმავლობაში.

წარმადობა ლ/სთ-ში კვ.მ



ნახაზი 2. მიკროფილტრაციული მემბრანის აღდგენა მრავალჯერადად  
 ღვინის ფილტრაციის შემდეგ ნატრიუმის ჰიპოქლორიდის ხსნარით:  
 — ღვინო „იზაბელა“  
 ... ღვინო „ცოლიკაური“  
 (აბსცისათა ღერძის მეორე ხაზზე დრო შეესაბამება ღვინოს „იზაბელა“)

ჯანმრთელობის დაცვის საერთაშორისო ორგანიზაციების მიერ დადგენილია, რომ  
 გავრცელებული დაავადებების 80%-ს იწვევს დაბინძურებული სასმელი წყლის გამოყენება.

სასმელი წყლის ხარისხის შეფასებისას უმთავრესია მისი ბაქტერიოლოგიური უსაფრთხოება,  
 ქიმიური შედგენილობა და ორგანოლექტიკური მაჩვენებლები.

სასმელი წყლის გაუსნებოვნებისათვის ამჟამად ფართოდ გამოიყენება დაქლორვა და ოზონი-  
 რება. როგორც ცნობილია, ქლორი კლავს მიკროორგანიზმებს, ისინი რჩებიან წყალში და ხდება  
 მათი გახრწნა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ქლორი წყალში წარმოქმნის ტოქსიკურ ქლორორგა-  
 ნულ ნაერთებს, ხოლო ნარჩენი, ქარბი ქლორი აუარესებს წყლის გემოსა და სუნს.



ცხრილი 1. ღვინო „იზაბელას“ მიკრობიოლოგიური მდგრადობა

გავრცელებული მიკროორგანიზმების რაოდენობა დროში, სთ	გაუფილტრავი ღვინო „იზაბელა“						გაფილტრული ღვინო „იზაბელა“					
	მიკროორგანიზმების რაოდენობა საკვებ არეში ჩათესვისას		შეფასება	მიკროორგანიზმების რაოდენობის განსაზღვრა მიკროსკოპით		შეფასება	მიკროორგანიზმების რაოდენობა საკვებ არეში ჩათესვისას		შეფასება	მიკროორგანიზმების რაოდენობის განსაზღვრა მიკროსკოპით		
	საფუარა სოკოები	ძმარმყავა ბაქტერიები		საფუარა სოკოები	ძმარმყავა ბაქტერიები		საფუარა სოკოები	ძმარმყავა ბაქტერიები		საფუარა სოკოები	ძმარმყავა ბაქტერიები	
24 48 72 96 120 144	სიმღვრივე არ შეიმჩნევა	სიმღვრივე არ შეიმჩნევა	მდგრადია	0	0	მდგრადია	სიმღვრივე არ შეიმჩნევა	სიმღვრივე არ შეიმჩნევა	მდგრადია	არ აღმოჩნდა	არ აღმოჩნდა	
168 192 216	სიმღვრივე ოდნავ შეიმჩნევა	სიმღვრივე ოდნავ შეიმჩნევა	არამდგრადია	0-2	0-2	ინფიცირებული						
240 264 288 312 336 360	შეიმჩნევა ძლიერი სიმღვრივე	შეიმჩნევა ძლიერი სიმღვრივე		1-3	1-3	დაავადებული						
				5-10	5-10							

მემბრანული ტექნოლოგიით შესაძლებელი გახდა სასმელ წყალში არა მარტო მიკროორგანიზმების გაუვნებლყოფა, არამედ მასში არსებული გაუხსნელი კოლოიდური და შენონილი ნივთიერებების გამოდევნა. თუმცა, მემბრანული ფილტრაციით სასმელი წყლის განმეხრედა ჯერ კიდევ შეზღუდულია. ეს განპირობებულია მემბრანების ზედაპირზე გამოლექილ სასმელ წყალში შენონილი თიხების მოშორების სიძნელით, რაც მემბრანული აპარატის ერთჯერადად გამოყენების საშუალებას იძლევა და იწვევს სასმელი წყლის გაძვირებას.

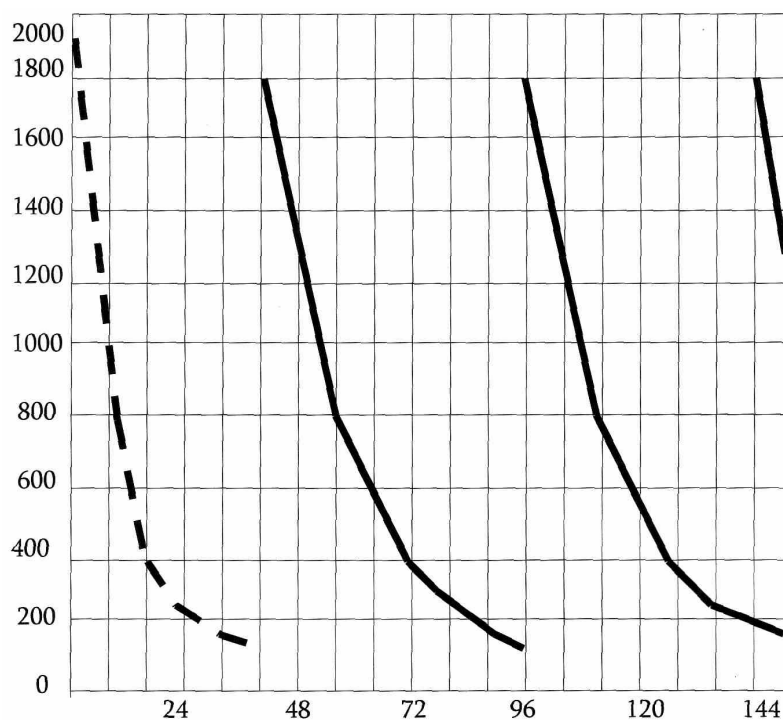
ჩვენ მიერ ფთოროპლასტის ბაზაზე დამზადებული მემბრანის გამოყენებამ არსებული აპარატების მრავალჯერადად გამოყენების და მათი მუშაობის გახანგრძლივების საშუალება მოგვცა. გარდა ზემოაღნიშნულისა, აგრესიული რეგენერატების (ჰიპოქლორიტის და HF-ს წყალხსნარები) გამოყენების შესაძლებლობამ საშუალება მოგვცა რამდენიმე წლის განმავლობაში მემბრანის შეუცვლელად მიგველო ფიზიკურ-ქიმიურად და ბიოლოგიურად სუფთა წყალი ისე, რომ მასში შენარჩუნებული ყოფილიყო სასიცოცხლო ფიზიოლოგიური ფუნქციის მატარებელი მინერალური მარილები, რასაც შეიცავს სასმელი წყალი მის გაფილტვრამდე.

ცხრ. 2-ში მოცემულია სასმელი წყლის ზოგიერთი მნიშვნელოვანი მახასიათებელი ფილტრაციამდე და ფილტრაციის შემდეგ. როგორც ცხრ. 2-დან ჩანს, გაუფილტრავი წყლის სიმღვრივე საკმაოდ მაღალია, რაც იწვევს მემბრანის წარმადობის მკვეთრად შემცირებას. რაც შეეხება გაუფილტრავი წყლის მიკრობიოლოგიურ მაჩვენებლებს, ისინი ძირითადად აკმაყოფილებენ მისდამი წყენებულ შესაბამის მოთხოვნებს [7].

**ასევე დადებითი შედეგები იქნა მიღებული** ჩაის ექსტრაქტის (მემბრანის სრული რეგენერაცია ხდება ჩვენს მიერ შემუშავებული გამხსნელთა ნარევით – უტ-8), აგრეთვე სხვადასხვა სამკურნალო მცენარეთა ექსტრაქტების, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების [6] და სამედიცინო პრეპარატების ფილტრაციისას. აღსანიშნავია, რომ ზემოაღნიშნულ შემთხვევებში ფილტრაციის შემდეგ მემბრანების რეგენერაცია ხდება მაღალი კონცენტრაციის მინერალური მჟავებით, ტუტეებით და საბოლოო სტერილიზაციისთვის – გადახურებული წყლის ორთქლით. ამასთან, მემბრანის მრავალჯერადად რეგენერაციისას მისი ძირითადი ტექნიკური და ტექნოლოგიური მახასიათებლები არ უარესდება.

**ცხრილი 2. სასმელი წყლის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური და მიკრობიოლოგიური მაჩვენებელი ფილტრაციამდე და ფილტრაციის შემდეგ**

სიმღვრივე (მგ/ლ)		კოლი-ინდექსი	
ფილტრაციამდე	ფილტრაციის შემდეგ	ფილტრაციამდე	ფილტრაციის შემდეგ
0,25	0,00	240	<3
2,0	0,00	21	<3
2,0	0,00	>1100	3
2,0	0,00	460	<3
2,0	0,00	>1100	3
2,0	0,00	>1100	<3
0,75	0,00	<3	<3



ნახაზი 3. მიკროფილტრაციული მემბრანის წარმადობა სასმელ წყალზე რეგენერაციამდე (—) და მრავალჯერადი რეგენერაციის შემდეგ (---)

#### ლიტერატურა:

1. М. Мулдер. Введение в мембранную технологию. Пер. с английского. Под ред. Проф. Ю.П. Ямпольского и к.х.н. В.П. Дубяги. Москва, «Мир», 1999, гл. 3;
2. Raul Gotsiridze & Nodar Lekishvili. The Production of Universal Thermal and Chemically Stable Microfiltration Membranes and their Usage by Different Liquid Filtration Systems. Conference (with international invitation): “Compounds & Materials with Specific Properties”. Book of Abstracts, Tbilisi, 8-9 June, 2007, p. 7.
3. Wine Marketing. <http://www.ukrwine.com.ua/index/ru/news/2005/12/07/711>
4. Виноделие и виноградарство в Молдове. [www.vinmoldova.rus/section/547/](http://www.vinmoldova.rus/section/547/).
5. Продукция и оборудование для виноделия. [www.almash.net.md/produkts3.html](http://www.almash.net.md/produkts3.html).
6. ს. ბარბაკაძე, დ. ზურაბიშვილი, ი. სადათერაშვილი, ნ. სხირტლაძე, თ. ლობჯანიძე, ნ. ლეკიშვილი. ანტიკლემინტური აქტიურობის მქონე ახალი ტიპის ადამანტანშემცველი ანილიდები და ნიტროანილიდები: სინთეზი, თვისებები და გამოყენება. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე 2007 (წარდგენილია).

### THE PRODUCTION OF UNIVERSAL, THERMAL- AND CHEMICALLY STABLE MICROFILTRATION FLUORINEORGANIC MEMBRANES AND THEIR APPLICATION FOR THE FILTRATION OF DIFFERENT LIQUID SYSTEMS

R. GOTSIRIDZE<sup>1</sup>, N. LEKISHVILI<sup>2</sup>, KH. BARBAKADZE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Batumi State University, Faculty of Engineering and Technology,  
Scientific-Research Institute of Membrane Technology

<sup>2</sup> Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### Summary

Universal, thermal and chemically stable microfiltration fluorine-organic membranes with various porosity (0.1÷0.4μm) based on industrial polymer – fluoroplast-4 have been created. It was established that the obtained membranes can be successfully used for the filtration of various liquid systems – drinking water, national wines, extracts of herbs, biologically active compounds and medical preparations.

**მათემატიკური მეცნიერებების  
d- და f-ელემენტების ქიმიის  
საბაკალავრო კურსის სწავლებისათვის**

**ზ. მარაიძე, ქ. გომრეაძე**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

გარდამავალი d – სერიის ელემენტების განლაგება პერიოდულ სისტემაში განპირობებულია  $(n-1)d$  და  $ns(n=4,5,6,7)$  ორბიტალების ენერგეტიკული მდგომარეობის სიახლოვით. აუცილებელია აღინიშნოს ამ ელემენტების დამახასიათებელი საერთო თვისებები: ყველა მათგანს ახასიათებს ცვალებადი ჟანგვის ხარისხი, დიდი სიმამრე; როგორც წესი ღრუბლებიან მაღალ ტემპერატურაზე და ახასიათებთ ატომიზაციის მაღალი ენერგია. ზოგ მათგანს ახასიათებს მაღალი ელექტროგამტარობა (Cu, Ag), ზეგამტარობა (Nb) და ფერომაგნიტიზმი (Fe, Co, Ni). მათი რეაქციისუნარიანობა მთავარი ქვეჯგუფის მეტალებთან შედარებით დაბალია. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების მწკრივში მათი უმეტესობა წყალბადის შემდეგ დგას (გარდა 3d-ელემენტების, თუთიისა და კადმიუმისა).

d-სერიის გარდამავალი მეტალების ოქსიდები და სულფიდები დაბალი ჟანგვის ხარისხით ცვალებადი შედგენილობის ფაზებია, რომლებსაც არაა სამართლიანი შედგენილობის მუდმივობის და ჯერად ფარდობათა კანონები. მათი ნაერთები უმეტესად შეფერილია და ნაკლებად მდგრადი, ვიდრე მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა ნაერთები. უფრო მდგრადებია იმ ელემენტების ნაერთები, რომელთაც ახასიათებთ  $d^5$ ,  $d^{10}$  ელექტრონული კონფიგურაციები. ამ ელემენტებზე და მათი ნაერთების თვისებებზე დიდ გავლენას ახდენს d-შეკუმშვის და ლანთანოიდური f- შეკუმშვის ეფექტები. სწორედ ლანთანოიდური კუმშვის გამო Zr და Hf ყველაზე მსგავსი წყვილია. სწავლების ბოლო ეტაპზე ყურადღება უნდა გამახვილდეს d-ელემენტების პრაქტიკულ მნიშვნელობაზე.

3d-სერიის ელემენტების ქიმიის სპეციფიკა: ყურადღება უნდა გამახვილდეს ამ სერიის ელემენტების ქიმიის მსგავსებაზე და განსხვავებაზე მძიმე ელემენტების (4d- და 5d-სერიის) ქიმიისგან: 3d-სერიის ყველა ელემენტისათვის (Sc-დან Zn-მდე) დამახასიათებელია ერთი ტიპის კათიონური აკვოკომპლექსები  $\Theta(H_2O)_6^{2+}$  და  $\Theta(H_2O)_6^{3+}$ , თვისებებით მსგავსი  $\Theta O$  ოქსიდები,  $\Theta(OH)_2$  ჰიდროქსიდები, სულფატები, სულფიდები, კათიონური, ანიონური და ნეიტრალური დაბალსპინური და მაღალსპინური კომპლექსების მრავალფეროვნება: ტეტრაედრული, ბრტყელ-კვადრატული, კვადრატულ-პირამიდული და ოქტაედრული კონფიგურაციით. 3d-სერიის მეტალების კოორდინაციული რიცხვი, როგორც წესი, უფრო დაბალია, ვიდრე მათი მძიმე ანალოგების, რაც ატომური (და იონური) რადიუსების განსხვავებით არის გამოწვეული. (მძიმე მეტალების რადიუსები 15-20 ნმ-ით მეტია). უმაღლესი ჟანგვის ხარისხში წარმოქმნიან პეროქსიდულ ნაერთებს, ხოლო დაბალი ჟანგვის ხარისხის დროს მარილმსგავს ჰალიდებს.

4d- და 5d-სერიების ელემენტებისათვის დამახასიათებელია ჟანგვის უმაღლესი ხარისხი, დაბალსპინური და ანიონური კომპლექსები. 3d-ჯგუფის მეტალებისგან განსხვავებით ამ ელემენტებს ახასიათებთ დიდი სწრაფვა ელექტრონების განყვილებისადმი, ამიტომ იშვიათად წარმოქმნიან მაღალსპინურ კომპლექსებს. პრაქტიკულად Pd(II)-ის და Pt(II)-ის თითქმის ყველა კომპლექსი დაბალსპინური და ბრტყელ-კვადრატულია; ამ ფორმის სტაბილიზაციას ხელს უწყობს ლიგანდების ველი. მძიმე (4d, 5d) გარდამავალი მეტალების ატომურ და იონურ რადიუსებს შორის განსხვავება ძალიან მცირეა, ამიტომ ისინი თითქმის ერთი ტიპის და ერთნაირი თვისებების მქონე ნაერთებს წარმოქმნიან: ფტორიდებს, ოქსიდორიდებს და მათ შესაბამის კომპლექსებს.

3d-სერიის გარდამავალი მეტალები 4d- და 5d- სერიების მეტალებისგან მაგნიტური თვისებებითაც მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან. მძიმე მეტალებში სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედების გაძლიერების გამო, მაგნიტური მომენტების მიღებული მნიშვნელობები არ შეესაბამებიან მათ ატომებში გაუწყვილებელი ელექტრონების რიცხვს და ამავე დროს პარამაგნიტიზმი დამოკიდებული ხდება ტემპერატურაზე.

გარდა საერთო თვისებებისა, უნდა აღინიშნოს d-ელემენტების ცალკეული ჯგუფების სპეციფიკური თავისებურებანი. მაგალითად, Sc-ის ქიმია მსგავსია Al-ის, იტრიუმის – იშვიათ მინათა

მეტალების ქიმიის. ტიტანის ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის დამახასიათებელია ოქსიდების, ნიტრიდების და კარბიდების მდგრადობა და ძნელღებობა, ტიტანატების და ცირკონატების უხსნადობა, მეტალების კოროზიული მდგრადობა. ვანადიუმის ქიმია გამოირჩევა ჟანგვის ხარისხის მრავალფეროვნებით, ნიობატებს, ვანადატებს და ტანტალატებს ახასიათებთ უხსნადობა და პოლიკონდენსაცია. ქრომის და მანგანუმის ქიმია ხასიათდება d<sup>5</sup>-სტრუქტურის ნაერთების მდგრადობით, უმაღლესი ჟანგვის ხარისხის ნაერთების უმდგრადობით და ჟანგვისუნარიანობით. VIII ჯგუფის d-ელემენტებისათვის უნდა აიხსნას მათი თვისებების მსგავსება; მათი, როგორც კომპლექსნარმოქმნელების აქტივობა და განსაკუთრებული კატალიზური თვისებები. საზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ I (B) ჯგუფის ელემენტებისთვის არაა დამახასიათებელი თვისებების მონოტონურობა. Cu თავისი თვისებებით Fe-ის მსგავსია, ოქროს ქიმია კომპლექსნაერთთა (ქლორიდების, ციანიდების) ქიმიას. ყურადღება უნდა მიექცეს Cu(I,II) და Ag(I) ჰალიდების სპეციფიკურ თვისებებს. განსაკუთრებული აღნიშვნის ღირსია, თუთიის ქვეჯგუფის ქიმია, ის განსხვავდება ტიპური d-ელემენტების ქიმიისგან. d-ორბიტალების ქიმიურ ბმებში არ მონაწილეობის გამო. ყურადღება უნდა მიექცეს ამ ჯგუფის ელემენტების ნაერთების კოვალენტურ ბუნებას (განსაკუთრებით Hg-თვის).

დასკვნით ეტაპზე ყურადღება უნდა მიექცეს გარდამავალი ელემენტების კომპლექსნარმოქმნის უნარს, რადგან ხშირად მათი კომპლექსური ნაერთები გაცილებით მდგრადებია, ვიდრე ნარმოქმნელი მარტივი ნაერთები. განსაკუთრებით აღსანიშნავია ე.წ. კლასტერები მათი პრაქტიკული მნიშვნელობის გამო: მათ აღმოაჩნდათ უნიკალური კატალიზური აქტივობა, ჰეტერომეტალური კლასტერებისგან შესაძლებელი გახდა აუდიო და ვიდეოტექნიკაში გამოყენებული ჰომოგენური, ულტრადისპერსიული შენადნობების დამზადება და კლასტერების გამოყენებით მიმდინარე პროცესებით შესაძლებელი გახდა ნავთობის დესულფირება, რაც მეტად მნიშვნელოვანი ეკოლოგიური პრობლემაა.

**f-ელემენტების სწავლების სპეციფიკა.** f-ელემენტების (ლანთანოიდების და აქტინოიდების) განლაგება პერიოდულ სისტემაში და მათი ვალენტური მდგომარეობა განპირობებულია  $(n-2)f$  და  $(n-1)d$  ( $n=6,7$ ) ორბიტალების ენერგეტიკული მდგომარეობის სიახლოვით. აუცილებელია აღინიშნოს, რომ ლანთანოიდები ბუნებაში საკმაოდ გავრცელებული, მაგრამ ძალიან გაფანტულნი არიან, დაახლოებით 250 მინერალის შემადგენლობაშია აღმოჩენილი და ძირითადად ერთად მოიპოვებიან. რაც შეეხება აქტინოიდებს, ისინი ყველა რადიოაქტიურია, ამიტომ ბუნებაში გვხვდება მხოლოდ თორიუმი, პროტაქტინიუმი და ურანი (მათი იზოტოპების დიდი ნახევარდაშლის პერიოდის გამო), დანარჩენები კი მიღებულია ხელოვნურად, ბირთვული რეაქციებით უკანასკნელი 60-70 წლის განმავლობაში.

ლანთანოიდებში 4f- და 5d-ორბიტალების ენერგიების მცირე განსხვავების გამო, თითო ან ზოგჯერ ორი (მაგ., Ce-Si) 4f-ელექტრონი ადვილად აღიგზნება, გადადის 5d-ორბიტალზე, ამიტომ მათი ჟანგვის ხარისხი უმეტესად +3-ია და არა +2, რითაც ემსგავსებიან Sc-ის ქვეჯგუფის ელემენტებს. თავისუფალ მდგომარეობაში ტიპური მეტალებია, მათი ოქსიდები და ჰიდროქსიდები ფუძე ბუნებისაა.

აქტინოიდებში 5f- და 6d-ორბიტალები ენერგეტიკულად კიდევ უფრო ახლოს არის ერთმანეთთან, ამიტომ მათი პირველი ნევრების 5f-ელექტრონები უფრო ადვილად გადადიან 6d-ორბიტალზე და Th-დან U-მდე ჟანგვის ხარისხი იზრდება +4-დან +6-მდე. მომდევნო ელემენტებში ხდება 5f-ორბიტალის ენერგეტიკული სტაბილიზაცია, ელექტრონების აგზნება მოითხოვს მეტ ენერგიას, რის გამოც ჟანგვის ხარისხი მცირდება +3-მდე. მიუხედავად მათი ატომების უმდგრადობისა, ამ რიგის პირველი შვიდი ელემენტის ოქსიდები, ჰალიდები, ჰიდროქსიდები  $\text{E}(\text{OH})_3$  – ფუძე ბუნებისაა.

ყურადღება უნდა გამახვილდეს მათ პრაქტიკულ მნიშვნელობაზე. კერძოდ  $^{234}\text{U}$  და  $^{235}\text{U}$ -ის გამოყენებაზე ბირთვულ რეაქტორებში, რაც ენერგიის წყაროცაა და ატომური ბომბის მოქმედების საფუძველიც, აგრეთვე  $^{238}\text{U}$ -დან პლუტონიუმის ( $^{239}\text{Pu}$ ) მიღებაზე, რომელიც ასევე გამოიყენება ბირთვულ რეაქტორებში.

## ლიტერატურა

1. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Basic Inorganic Chemistry. Moscow. Jon Willey & Sons, Inc. 1995.
2. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия. М., Химия, 2005.
3. Дж.Хюй, Неорганическая химия. Структура вещества и реакционная способность. М., 1987.
4. Архангельский С.И., Лекции по теории обучения в высшей школе. М., 1982.

5. Научные основы преподавания химии в высшей школе (под ред.Талызиной Н.Ф.), М., Изд-во МГУ, 1988.
6. Ахметов Н.С., Общая и неорганическая химия. М., ВШ, 2004.
7. Глинка Н.Л., Общая химия. Л. Издательство «Интеграл-Пресс», 2005.

**METHODICAL RECOMMENDATIONS FOR TEACHING BACHELOR  
COURSES OF d- AND f-ELEMENTS CHEMISTRY**

**Z. MACHAIDZE, K. GIORGADZE**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Summary

The methodics of university courses teaching of d- and f-elements chemistry has been worked out. Methodical recommendations are appealed for d- and f-groups and also for concrete elements with specific characteristics.

## ქიმიური ბმის სპეციფიკა მატალოცენაში

### ა. ბიბინაიშვილი, თ. ლოჭანიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ჯერ კიდევ გასული საუკუნის შუა ხანებში ითვლებოდა, რომ ქიმიური ბმა მეტალი – ნახშირბადი მეტალორგანულ ნაერთებში უმდგრადი იყო. თუმცა ახლა ჩვენ ვიცით, რომ ეს ასე არ არის. უბრალოდ, ქიმიკოსებმა მაშინ არ იცოდნენ ასეთი ნაერთების მიღება და არ იცოდნენ, თუ როგორ შეიძლებოდა ამ ბმის სტაბილიზება. რევოლუცია მოხდა გასული საუკუნის 50-იანი წლების დასაწყისში, როდესაც სინთეზირებული იქნა ფეროცენი –  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . ამ აღმოჩენის ავტორები ცდილობდნენ მიეღოთ  $\text{H}_5\text{C}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_5$  ტიპის ნაერთი ჩვეულებრივი Fe-C ბმებით და ვინაიდან მაშინ ცნობილი იყო, რომ ასეთი ბმები გარდამავალი მეტალების მონანილეობით არამდგრადია, უაღრესად გაკვირვებულნი დარჩნენ, როდესაც აღმოაჩინეს, რომ მათ მიერ მიღებული ნაერთი განსაკუთრებული მდგრადობით გამოირჩეოდა (იგი იშლებოდა მხოლოდ  $400^\circ\text{C}$ -ის ზევით). მაგრამ როდესაც ამ ნივთიერების სტრუქტურა იქნა დადგენილი, აღმოჩნდა, რომ მას გააჩნია „სენდივიჩისებური“ ფორმა, სადაც ციკლოპენტადიენილის ბირთვები ერთმანეთის პარალელურად მდებარეობენ, რკინის ატომი კი იმყოფება მათ შორის და თანაბრად დაცილებული ნახშირბადის ათივე ატომისაგან. რამდენიმე წლის შემდეგ დასინთეზებულ იქნა დიბენზოლქრომი  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , რომელსაც ანალოგიური „სენდივიჩისებური“ აღნაგობა გააჩნია და მოიცავს 12 ერთი და იგივე სიგრძის Cr-C ბმას. ამის შემდეგ მიღებული იქნა თითქმის ყველა გარდამავალი (და ბევრი არაგარდამავალი) ელემენტის შესაძლებელი კომპლექსი თითქმის ყველა უჯერ ორგანულ ლიგანდთან: ოლეფინების, აცეტილენების, ალილების, მონოციკლური  $\text{C}_n\text{H}_n$  ( $n=3-8$ ) და პოლიციკლური ნახშირწყალბადების და ასევე მათი მრავალრიცხოვანი წარმოებულების ჩათვლით. აღსანიშნავია, რომ სწორედ ამ სამუშაოებისთვის ინგლისელმა ქიმიკოსმა ჯეფრი უილკინსონმა და გერმანელმა ქიმიკოსმა ერნსტ ოტო ფიშერმა 1973 წელს ნობელის პრემია მიიღეს.

ყველა აღნიშნული კომპლექსის განსაკუთრებული თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ცენტრალური ატომი, როგორც წესი, დაკავშირებულია ნახშირბადის არა ერთ, არამედ ერთდროულად რამდენიმე ატომთან და ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება ცენტრალური ატომის მრავალცენტრიანი ბმები ორგანული ლიგანდის ფრაგმენტთან (როგორც ეს ფეროცენისა და დიბენზოლქრომის შემთხვევაშია). ნათელია, რომ თუ ლიგანდის როლში გამოდის შევსებული ელექტრონული გარსების მქონე ნეიტრალური მოლეკულა (ეთილენი, აცეტილენი, ბენზოლი და ა.შ.), მაშინ ყველა ბმას – მეტალ-ლიგანდი – აქვს დონორულ-აქცეპტორული ან დატიური ხასიათი (კოვალენტური ბმები კი საერთოდ არ წარმოიქმნება). ამრიგად, ყველა მსგავსი ნაერთი წარმოადგენს კოორდინაციულ ნაერთს (თუმცა ზოგიერთ მათგანში გვხვდება ასევე ჩვეულებრივი ორელექტრონიანი σ-ბმებიც M-C, რომლებიც შესაფერისი ლიგანდების გარემოცვაში ასევე შეიძლება მეტად სტაბილური აღმოჩნდნენ). ვინაიდან უჯერ ორგანულ ლიგანდებში მოსაზღვრე ელექტრონული დონეები (ზედა შევსებული და ქვედა ვაკანტური) აგებულია π ტიპის ორბიტალებისგან, ამ ლიგანდების შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთები იწოდებიან ასევე π-კომპლექსებად.

განვიხილოთ ყველა ეს ასპექტი ფეროცენისა  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  და გარდამავალი მეტალების სხვა „სენდივიჩისებური“ კომპლექსების მაგალითზე.

როგორც კი დადგინდა, რომ ფეროცენს გააჩნია უჩვეულო, „სენდივიჩისებური“ სტრუქტურა, დაიწყო მისი მოლეკულის კვანტურ-მექანიკური გათვლები. უკანასკნელ დრომდე ყველა გათვლა უნებურად ნახევრად ემპირიულ ხასიათს ატარებდა.

დადგენილ იქნა, რომ ფეროცენის მოლეკულაში ყველა Fe-C ბმის სიგრძე ერთნაირია, ამიტომ აუცილებელია განხილული იქნას რკინის ატომის ბმები  $\text{C}_5\text{H}_5$ -ის ბირთვთან მთლიანობაში. იმ შემთხვევაში კი, თუ შემოვიფარგლებით  $\text{C}_5\text{H}_5$  ბირთვის π-გარსით, მოსალოდნელია სამივე შესაძლებელი ტიპის Fe-( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) ბმების წარმოქმნა: – კოვალენტურის, დონორულ-აქცეპტორულის და დატიურის, რამეთუ  $\text{C}_5\text{H}_5$ -ის ბირთვში გვაქვს ერთი გაუნყვილებელი ელექტრონი, ორი ვაკანტური π-ორბიტალი და ორი გაუზიარებელი π-ელექტრონული წყვილი.

ინგლისელი და ამერიკელი მკვლევრები ფეროცენში არსებული ბმების ბუნების ასახსნელად უპირატესობას ანიჭებენ მოლეკულური ორბიტალების თეორიას, რომელიც მოწოდებულია მოფიტის მიერ. ამ თვალსაზრისის მიხედვით რკინის ატომსა და ციკლოპენტადიენის ბირთვებს

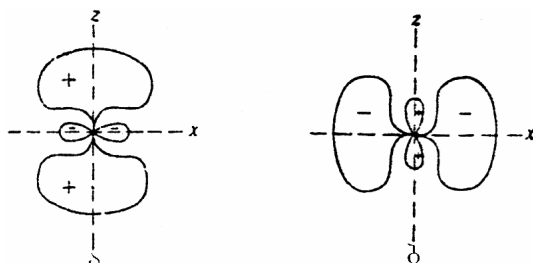
შორის ადგილი აქვს მხოლოდ ერთი დელოკალიზებული კოვალენტური ბმის წარმოქმნას. ამ მოსაზრების გასაგებად და იმისათვის, რომ აღინეროს ბმების წარმოქმნა ფეროცენში, საჭიროა ცალ-ცალკე იქნას განხილული რკინის ატომისა და ორგანული ლიგანდის – ციკლოპენტადიენილის ორბიტალები. ჯერ განვიხილოთ მეტალის ატომის ორბიტალები. რკინის ატომის ძირითადი მდგომარეობის ელექტრონული კონფიგურაცია (სავალენტო შრის) გამოისახება შემდეგნაირად:

$$3d^2_z^2 3d^1_{x^2-y^2} 3d^1_{xy} 3d^1_{xz} 3d^1_{yz} 4s^2 4p^0_x 4p^0_y 4p^0_z$$

სიმეტრიის თვალსაზრისით  $3dz^2$  და  $4s$  ორბიტალებს გააჩნიათ ერთი და იგივე თვისება: ორივე მათგანი ინვარიანტულია (ე.ი.უცვლელია) ატომბირთვის გარშემო ინვერსიისა და  $z$  ღერძის გარშემო ბრუნვის მიმართ, თუ  $z$  ღერძად ჩავთვლით მიმართულებას  $C_5H_5-Fe-C_5H_5$  ბმების გასწვრივ (ე.ი. ციკლოპენტადიენის ბირთვებისა და რკინის ატომის შემაერთებული სწორის), მაშინ ორივე აღნიშნული ორბიტალი მოთავსებული იქნება მაღალი ელექტრონული სიმკვრივის უბანში, ამიტომ მათი ენერგია გაიზრდება, რაც გამოიწვევს მათ დესტაბილიზაციას. თუმცა, ვინაიდან იონებს გააჩნიათ ერთნაირი სიმეტრია და დაახლოებით თანაბარი მდგრადობა (რაც იონიზაციის ენერგიით განისაზღვრება), მათ შეუძლიათ წარმოქმნან ორი ახალი ჰიბრიდული ორბიტალი –  $(ds)_1$  და  $(ds)_2$ :

$$\chi(ds)_1 = \Psi(3dz^2) + \Psi(4s)$$

$$\chi(ds)_2 = \Psi(3dz^2) - \Psi(4s)$$

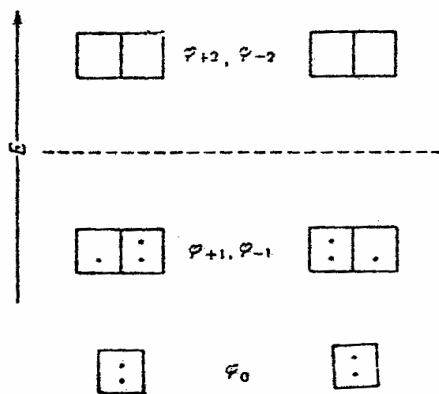


ნახაზი 1. ჰიბრიდული  $(ds)_1$  (ა) და  $(ds)_2$  (ბ) ორბიტალების წარმოქმნა

ნახ. 1-ზე ნაჩვენებია ამ ჰიბრიდული ორბიტალების სასაზღვრო ზედაპირები.

როგორც ვხედავთ,  $(ds)_2$ -ორბიტალი ძლიერ არის გადაწეული მაღალი ელექტრონული სიმკვრივის უბნიდან, რომელსაც ქმნიან ციკლოპენტადიენის ბირთვები; მაშინ, როდესაც  $(ds)_1$  ორბიტალი ამ უბანში იმყოფება. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, პირველი ორბიტალი  $(ds)_2$ , მეორესთან შედარებით მეტადაა სტაბილიზებული ამიტომ მასზე მოთავსდება ორი ელექტრონი. ამრიგად, რკინის ატომის აგზნების შემდეგ  $3dz^2$  და  $4s$  ორბიტალების ჰიბრიდიზაციის შედეგად მიღებული ორი ჰიბრიდული ორბიტალიდან ელექტრონები თავსდებათ  $(ds)_2$  ორბიტალზე. ამასთანავე  $3dx^2-y^2$  და  $3dxy$  ორბიტალებზე ხდება ელექტრონების განყვილება და ფეროცენში რკინის ატომის ვალენტური მდგომარეობის შესაბამისი ელექტრონული კონფიგურაცია შეიძლება გამოისახოს ასე:

$$(ds)_2^2 3d^2_{x^2-y^2} 3d^2_{xy} 3d^1_{xz} 3d^1_{yz} 4p^0_x 4p^0_y 4p^0_z (ds)_1^0$$



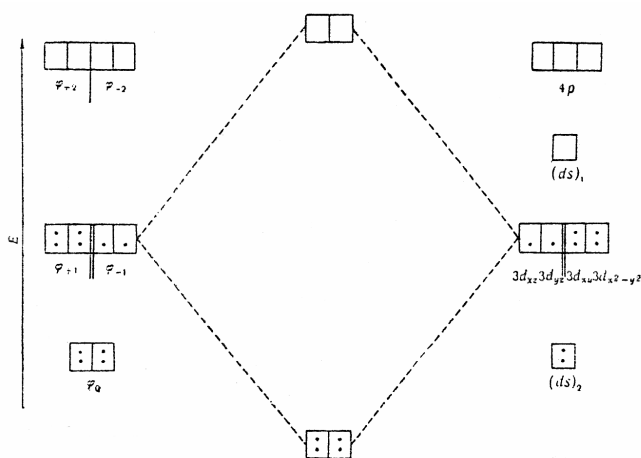
ნახაზი 2.  $C_5H_5$ -ის მოლეკულური ორბიტალები



ახლა განვიხილოთ ციკლოპენტადიენის რადიკალების ორბიტალები. ჰიუკელის მოლეკულური ორბიტალების თეორიის თანახმად,  $\pi$ -ელექტრონებისათვის ციკლოპენტადიენის რადიკალში არსებობს სამი დამაკავშირებელი და ორი გამთიშავი მოლეკულური ორბიტალი (ნახ.2).

ამ ნახაზზე ყველაზე ძლიერი დამაკავშირებელი ორბიტალი აღნიშნულია  $\varphi_0$ -ით. მას არ გააჩნია ინვერსიის ცენტრი (ე.ი. არ იცვლის ფაზის ნიშანს). შედარებით მდგრადი ორბიტალებია გადაგვარებული ორბიტალების წყვილი –  $\varphi_{+1}$  და  $\varphi_{-1}$ . თითოეულ მათგანს გააჩნია თითო ინვერსიის ცენტრი, რომელიც მდებარეობს ბირთვის სიბრტყის პერპენდიკულარულ სიბრტყეში; ციკლოპენტადიენის ბირთვებს კიდევ გააჩნიათ უფრო მაღალი ენერგიის მქონე ორჯერ გადაგვარებული ორბიტალების წყვილი –  $\varphi_{+2}$  და  $\varphi_{-2}$ , რომელთაგან თითოეულს ორი ინვერსიის ცენტრი აქვს ბირთვის სიბრტყის მიმართ პერპენდიკულარულ სიბრტყეში. ამრიგად,  $C_2H_5$  ბირთვების ძირითადი მდგომარეობა თავისთავად ორჯერაა გადაგვარებული, რაც შეიძლება ასე გამოისახოს:

$$(\varphi_0)^2(\varphi_{+1})^2(\varphi_{-1})^1 \text{ და } (\varphi_0)^2(\varphi_{+1})^1(\varphi_{-1})^2$$



### ნახაზი 3. ფეროცენში არსებული ბმების ენერგეტიკული დიაგრამა

შევარჩიოთ ერთ-ერთი მათგანი, მაგალითად პირველი. ახლა განვიხილოთ, თუ როგორი ბმებია თვითონ ფეროცენში. დიაგრამის სახით ისინი მოცემულია ნახ. 3.

აქ გამოსახულია მეტალის,  $C_2H_5$  რადიკალების და თვითონ ფეროცენის ორბიტალების ენერგეტიკული განლაგების შესაძლებელი რიგი.

როგორც დიაგრამიდან ჩანს, თითოეული  $C_2H_5$  ბირთვი მეტალთან დაკავშირებულია ერთი კოვალენტური ბმით, რომელიც წარმოიქმნება ერთელექტრონიანი  $\varphi_{-1}$  ორბიტალის გადაფარვით მეტალის ერთელექტრონიან  $3d_{xz}$  ან  $3d_{yz}$  ორბიტალთან, ვინაიდან ამ ორბიტალებს გააჩნიათ ერთნაირი სიმეტრია, ანუ ინვერსიის ერთი ცენტრი  $xy$  სიბრტყეში და ერთნაირი ენერგია.  $z$  ღერძის მიმართ ამ ბმებს გააჩნიათ  $\pi$  სიმეტრია.

ზემოაღნიშნული ბმების წარმოქმნაში თავისი წვლილის შეტანა შეუძლიათ ორ სხვა სახის ბმებსაც:

ა) კოორდინაციული  $\sigma$ -ბმა, რომელიც შეიძლება წარმოიქმნას თითოეული ბირთვის  $\varphi_0$  - ორბიტალების ორი ელექტრონისა და რკინის ატომის თავისუფალი  $4p$  ორბიტალების ხარჯზე, რომელთაც ერთნაირი სიმეტრია გააჩნიათ. მაგრამ ვინაიდან ამ ორბიტალების ენერგიებს შორის სხვაობა საკმაოდ დიდია (ნახ.3), ეს ბმა სუსტი იქნება.

ბ) რკინის ატომის და  $3d^2x^2-y^2$ -ორბიტალებიდან ორ-ორი ელექტრონი შეიძლება გადავიდეს  $C_2H_5$  რადიკალების თავისუფალ  $\varphi_{+2}$  და  $\varphi_{-2}$  ორბიტალებზე. ვინაიდან ორბიტალების ამ ორივე ჯგუფს გააჩნია ინვერსიის ორი ცენტრი ბმის ღერძის პერპენდიკულარულ  $xy$ -სიბრტყეში, ეს ბმები შეიძლება აღინეროს, როგორც  $\sigma$  ბმები.

ბმის ეს ტიპი შეესაბამება ელექტრონების უკუგადატანას მეტალიდან ბირთვზე, რაც გარკვეული ხარისხით აკომპენსირებს ბირთვის მაკავშირებელი ორბიტალების დონორულ თვისებებს.

ამრიგად, რკინის ატომის ყველა  $3d$ -ორბიტალი შევსებული გამოდის; შესაბამისად, ნაერთი უნდა იყოს დიამაგნიტური, რაც მართლაც დამტკიცებულია ექსპერიმენტულად.

იმისათვის, რათა ციკლოპენტადიენისა და სხვა ანალოგიური ნახშირწყალბადების სენდვიჩის ტიპის ნაერთები, რომლებშიც ბმები  $\pi$  ელექტრონების მონაწილეობით წარმოიქმნება, განახსვან სხვა ტიპის, ოლონდ ლიგანდების შემცველი ნაერთებისაგან, სენდვიჩის ტიპის ნაერთების დასახელებაში ჩართულია წინდებული  $\pi$ -; მაგალითად, ფეროცენი იწოდება ბის-( $\pi$ -ციკლოპენტადიენილ)რკინა(II)-ად.

### ლიტერატურა

1. Cotton F., Wilkinson G., Gausl. Basic Inorganic Chemistry. Willey & Sons, New York, at.al. 1995.
2. Дж. Колмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Фанке. «Металлоорганическая химия переходных металлов», т. 2. Изд. «Мир». 1989.
3. Е.М. Мустерович, «Химическая связь в Координационных соединениях». Издательство «Знание». Москва, 1998.
4. ლ. ასათიანი, ე. თოფჩიაშვილი-გიგინეიშვილი, „ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიის ლაბორატორიული პრაქტიკუმი“. თსუ გამომცემლობა, თბილისი, 2004, 355 გვ.

## SPECIFIC CHARACTER OF CHEMICAL BONDING IN METALLOCENES

E. GIGINEISHVILI, T. LOBZHANIDZE

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

### Summary

Specific character of chemical bonding in metallocenes has been discussed providing the case of ferrocene molecule as a relevant example. Atomic structure of iron and detailed characterization of cyclopentadiene nuclei molecular orbitals have been presented. Based on this information and using assumptions of molecular orbitals' theory, formation of molecular orbitals for ferrocene molecule has been described. It has been mentioned that not only covalent but also coordination n- and dative bonds have been detected in a ferrocene molecule.

**ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION  
OF CARBONATES OF GROUP II S ELEMENTS**

**M. GVERDTSITELI, G. CHACHAVA**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

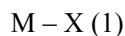
Contiguity matrices of molecular graphs and their modifications are widely used in algebraic chemistry[1]. Quasi-ANB-matrix ( $\tilde{ANB}$ ) is one of the type of modified contiguity matrices. Its diagonal elements represent the sumps of atomic numbers of chemical elements – which structural fragments of molecule contain; nondiagonal elements are multiplicities of chemical bonds [2].

The data of  $\Delta G_{298}^0$  of decomposition (kJ/mol) [3] and corresponding values of  $\Delta_{\tilde{ANB}}$  for carbonates of group II s are represented in the following table:

**Table**

Carbonate	$\Delta G_{298}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\tilde{ANB}}$
BeCO <sub>3</sub>	-30	116
MgCO <sub>3</sub>	65	356
CaCO <sub>3</sub>	130	596
SrCO <sub>3</sub>	183	1196
BaCO <sub>3</sub>	216	1676

The simplest model was elaborated for carbonates:



where M is the element of II group s, X – CO<sub>3</sub>. Corresponding  $\tilde{ANB}$  matrix has a form:

$$\begin{vmatrix} Z_M & 2 \\ 2Z_{CO_3} & \end{vmatrix} \quad (2)$$

Correlation equation  $\Delta G_{298}^0 \sim \Delta_{\tilde{ANB}}$  was constructed on computer and it has a form:

$$\Delta G_{298}^0 = 236.00 \lg(\Delta_{\tilde{ANB}}) - 536.80 \quad (3)$$

Correlation coefficient r is equal to r=0.978. Thus, correlation is satisfactory (according to Japhe's criterion).

**References:**

1. Rourvay P.R. Chemical application of Topology and Graph Theory / Ed. A. T. Baluban. Amsterdam, 1983.
2. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, 1996.
3. Akhmetov N. General and Inorganic Chemistry. Moscow, 1983.

**II ჯგუფის s-ელემენტების კარბონატების  
ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა**

**მ. გვარდნითელი, გ. ჩაჩავა**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში შესწავლილია კორელაცია „სტრუქტურა-თვისებები“ II ჯგუფის s-ელემენტების კარბონატებისათვის. გამოთვლებით დადასტურდა, რომ ზემოაღნიშნული კორელაცია დამაკმაყოფილებელია.

**ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF CORRELATIONS “STRUCTURE-PROPERTIES” FOR HYDRIDES OF GROUP VI P-ELEMENTS**

**M. I. GVERDTSITELI, G. N. CHACHAVA, I. A. LAPERASHVILI**

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Correlations “structure-properties” are investigated for hydrides of group VI p- elements within the scope of ANB-matrices method. The calculations show that correlations are satisfactory.

Contiguity matrices of molecular graphs and their various modifications are widely used in algebraic chemistry for the investigation of molecules and their transformations and ANB-matrices fall into their type [1, 2].

The diagonal elements of ANB-matrix are atomic numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones – the multiplicities of chemical bonds.

The hydrides of Group VI p -elements have the general formuluss:  $H - X - H$  (1)

where:  $X \equiv O, S, Se, Te$ .

Correspondingly ANB-matrix has the form:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & Z_x & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad (2)$$

The value of decimal logarithm of the determinant of ANB-matrix is effective topological index [3]. Two correlation equations were constructed:

$$\Delta H_f^0 = 150.00 \lg(\Delta_{ANB}) - 193.50 \quad (3)$$

$$\Delta G_f^0 = 148.60 \lg(\Delta_{ANB}) - 203.69 \quad (4)$$

The correlation coefficients r are equal:  $r=0.983$ ;  $r=0.981$ .

Thus, in accordance with Jaffe’s criterion [4], correlations are satisfactory.

**References**

1. M.Gverdtsiteli, G.Gamziani, I.Gverdtsiteli.The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modification.Tbilisi,1996.
2. M.G. Gverdtsiteli, D. S. Tugushi, M. I. Gverdtsiteli. Correlations “Structure-properties” in Algebraic Chemistry. Tbilisi, 1997.
3. G. Gamziani, N. Kobakhidze, M. Gverdtsiteli – Topological Indexes. Tbilisi, 1995.
4. M. Gverdtsiteli. Physical-Organic Chemistry. Tbilisi, 1982.

**კორელაციის „სტრუქტურა-თვისებები“ ალგებრულ-ქიმიური  
გამოკვლევა VI ჯგუფის p-ელემენტების ჰიდრიდებისათვის**

**მ. გვერდსთელი, გ. ჩაჩავა, ი. ლაპერაშვილი**

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში ჩატარებულია კორელაციების „სტრუქტურა-თვისებები“ ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა VI ჯგუფის p-ელემენტების ჰიდრიდებისათვის. მიღებულია დამაკმაყოფილებელი კორელაცია.

## კვალი ნათელი

გამორჩენილი ქართველი მეცნიერი, ქიმიის მეცნიერების დოქტორი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი, უკრაინისა და საქართველოს სახელმწიფო პრემიების ლაურეატი, ტარას შევჩენკოს სახელობის კიევის ეროვნული უნივერსიტეტის საპატიო დოქტორი, კოორდინაციული ქიმიის გამორჩეული მკვლევარი, ამ დარგში ქართული მეცნიერული სკოლის დამაარსებელი და მეთაური, ახლგაზრდა მკვლევართა და სპეციალისტთა ღირსეული აღმზრდელი გივი ვასილის ძე ცინცაძე დაიბადა 1933 წლის 18 აპრილს თბილისში.

საშუალო სკოლა ოქროს მედალზე დაამთავრა და ჩაირიცხა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე. სწრაფვა სამეცნიერო კვლევითი საქმიანობისაკენ, რომელმაც მთელი მისი ცხოვრება განსაზღვრა, სწორედ იმ წლებში იღებს სათავეს. უნივერსიტეტის წარმატებით დამთავრების შემდეგ მუშაობა დაიწყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გეოლოგიის ინსტიტუტის გეოქიმიის განყოფილებაში მეცნიერ-თანამშრომლად.

1961 წელს ჩაირიცხა საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის (ამჟამად საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი – სტუ) ასპირანტურაში და მივლინებული იქნა რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ნ. კურნაკოვის სახელობის ზოგადი და არაორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, კრისტალოქიმიის ლაბორატორიაში, რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ნევრ-კორესპონდენტთან მ. პორაი-კოშიცთან, რომლის ხელმძღვანელობით დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია.

საქართველოს პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში დაბრუნებისთანავე პედაგოგიური მოღვაწეობის პარალელურად შეუდგა ფართო სამეცნიერო-კვლევით საქმიანობას მის მიერვე შექმნილ კრისტალოქიმიისა და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის და ბიოარაორგანული ქიმიის ლაბორატორიებში. სადოქტორო დისერტაციის დასამთავრებლად მივლინებული იყო კიევში, ტარას შევჩენკოს სახელობის კიევის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. 1971 წელს დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია თემაზე: „ლითონების ციანიტური, თიოციანიტური და სელენოციანიტური ნაერთების გამოკვლევა“. 1973 წელს მიანიჭეს პროფესორის წოდება.

ფართო და მასშტაბურია მისი მეცნიერული კვლევების დიაპაზონი.

გივი ცინცაძის სამეცნიერო მუშაობის ერთ-ერთ, ძირითად სფეროს ბიოლოგიურად აქტიურ ორგანულ ლიგანდებთან მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და სპექტროქიმიური კვლევა შეადგენს. იმ სპექტროსკოპიის, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის, კვანტურ-ქიმიური კვლევების გამოყენება თანამედროვე კოორდინაციულ ქიმიაში, კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისადმი ახალი მიდგომების შემუშავება გივი ცინცაძისა და მისი სკოლის სახელს უკავშირდება. საერთაშორისო აღიარება მოიპოვა მისმა შრომებმა მიკროელემენტებისა და სამკურნალო საშუალებების, ბიოკომპლექსების სინთეზისა და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის სფეროში. მან ერთ-ერთმა პირველმა შეაფასა, თუ რა მნიშვნელობა აქვს რენტგენოსტრუქტურული ანალიზისა და რხევითი სპექტროსკოპიის მეთოდების შერწყმას – არაორგანული და კოორდინაციული ნაერთების აგებულების, თვისებებისა და რეაქციისუნარიანობის შესწავლაში გამოსაყენებლად. მის მიერ შესრულებული სამეცნიერო კვლევის შედეგები დარგის მკვლევართათვის კარგად არის ცნობილი და ფართოდაა ციტირებული როგორც სამამულო, ისე საზღვარგარეთულ რეიტინგულ გამოცემებში. იგი არის ერთ-ერთი ინიციატორი და ავტორი ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის ისტორიაში წარმოებული საინტერესო და მნიშვნელოვანი გამოკვლევების ციკლისა.

გივი ცინცაძეს უდიდესი დამსახურება მიუძღვის არა მარტო ფუნდამენტური და გამოყენებითი კვლევების განვითარებაში, რომელთაც იგი თავისი მეცნიერული მოღვაწეობის ყველა ეტაპზე ნაყოფიერად წარმართავდა, არამედ კოორდინაციული ქიმიის ქართული სამეცნიერო სკოლის შექმნაში.

2004 წელს საქართველოს ქიმიური საზოგადოების ინიციატივით დაფუძნდა „ახლგაზრდა ქიმიკოსთა გივი ცინცაძის სკოლა“, რომელიც ახალგაზრდა მკვლევართა სწორი სამეცნიერო ორიენტაციისა და კვალიფიკაციის ამაღლებისათვის არის გამიზნული.

ბატონ გივის გამორჩეული ორგანიზატორული ნიჭი და ადამიანებთან ურთიერთობის გასაოცარი უნარი აქვს. წლების მანძილზე იგი მოღვაწეობდა უმაღლესი სკოლის სხვადასხვა საპასუხისმგებლო თანამდებობებზე. 1971-1974 წლებში იყო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ანალიზური ქიმიის კათედრის გამგე, 1974-1992 წლებში – ზოგადი და არაორგანული ქიმიის კათედრის გამგე. 1992-1997 წლებში ასრულებდა ამავე უნივერსიტეტის ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიის ინსტიტუტის დირექტორის, ხოლო ამ ინსტიტუტის ფაკულტეტად გადაკეთების შემდეგ – მისი დეკანის მოვალეობას. 1997-2004 წლებში კვლავ ხელმძღვანელობდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ზოგადი და არაორგანული ქიმიის კათედრას. ამჟამად ამ მიმართულების სრული პროფესორია და კვლავ აქტიურ, მრავალმხრივ და ნაყოფიერ მოღვაწეობას ეწევა. პარალელურად ხელმძღვანელობს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის კომპლექსური ნაერთების ლაბო-

პერსონალია  
Personnel

რატორიას და რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიას. ბატონი გივი არის შესანიშნავი ლექტორი. მას აუდიტორიის დაინტერესების და მოხიბლვის საოცარი უნარი გააჩნია. იგი ლექციებს კითხულობს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტსა და ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში.

თავისი სამეცნიერო და პედაგოგიური მოღვაწეობის მანძილზე პროფესორმა გივი ცინცაძემ გამოაქვეყნა ასეულობით სამეცნიერო შრომა, რომელთა შორის 7 მონოგრაფია, 11 სახელმძღვანელო და გამოგონების 7 საავტორო მოწმობაა. მისი ხელმძღვანელობით თუ კონსულტირებით 50-ზე მეტი მეცნიერების დოქტორი აღიზარდა, რომელთაგან ბევრი საზღვარგარეთ, მსოფლიოს საუკეთესო სამეცნიერო ცენტრებში მოღვაწეობს.

გივი ცინცაძე, წლების მანძილზე, საზოგადოებრივ საწყისებზე ასრულებდა და ასრულებს სხვადასხვა საორგანიზაციო საქმიანობას, იგი იყო და არის საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სამეცნიერო საბჭოს და პროფესორთა საბჭოს წევრი, ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიის ფაკულტეტის სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარე, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო საბჭოს წევრი, ამავე აკადემიის „მაცნეს“ (ქიმიის სერია) სარედაქციო კოლეგიის წევრი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის „შრომების“ სარედაქციო კოლეგიის წევრი და სხვა.

გივი ცინცაძე მრავალი საერთაშორისო და რესპუბლიკური სამეცნიერო კონფერენციის, სიმპოზიუმის, სემინარის და ყრილობის საორგანიზაციო კომიტეტის წევრია.

დიდია ბატონი გივის დამსახურება საშუალო და უმაღლეს სკოლებში ქიმიის სწავლების სრულყოფის, მაღალკვალიფიციური ახალგაზრდა სპეციალისტებისა და სამეცნიერო კადრების მომზადების საქმეში.

2003 წელს 70 წლის იუბილესთან დაკავშირებით დაჯილდოვდა ივანე ჯავახიშვილის სახელობის მედლით და ღირსების ორდენით.

2005 წელს აირჩიეს ტარას შევჩენკოს სახელობის კიევის ეროვნული უნივერსიტეტის საპატიო დოქტორად. აღსანიშნავია, რომ ამ საპატიო წოდებას მსოფლიოს სხვა გამოჩენილ სწავლულ ქიმიკოსებთან (ნიკოლოზ ზინინი, დიმიტრი მენდელეევი, ჟაკ-ფრანსუაზ დიპა და სხვ.) ერთად საყოველთაოდ ცნობილი მეცნიერი, ალექსანდრე ბუტლეროვი ატარებდა, რაც ბატონი გივის დიდ საერთაშორისო აღიარებაზე მეტყველებს.

**ვულოცავთ ბატონ გივი ცინცაძეს დაბადებიდან 75-ე წლისთავს, ვუსურვებთ ხანგრძლივ სიცოცხლეს, ჯანმრთელობას, სამეცნიერო და პედაგოგიური მოღვაწეობის მრავალ წარმატებულ წელს.**

ნოდარ ლეკიშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პროფესორი, საქართველოს ქიმიური საზოგადოების ვიცე-პრეზიდენტი, ავანგარდული მასალების მსოფლიო ფორუმის (POLYCHAR) სამეცნიერო კომიტეტის წევრი, პეტრე მელიქიშვილის პრემიის ლაურეატი

ნონა ბოლქვაძე,

ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატი

გამომცემლობის რედაქტორი **მაია ეჯიბია**  
გარეკანი **თინათინ ჩირინაშვილი**  
კომპ. უზრუნველყოფა **ხათუთა ბადრიძე**

0128, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზირი 14  
0128, Tbilisi, 14, I. Chavchavadze Av.  
[www.press.tsu.ge](http://www.press.tsu.ge) (25-14-32)