

JOURNAL OF
THE GEORGIAN CHEMICAL SOCIETY

ISSN 1512-0686

JGCS

A
P C
GEORGIA

Since
2021

2021

No.1

JOINT PUBLICATION OF
GEORGIAN CHEMICAL SOCIETY & ASSOCIATION OF PROFESSIONAL CHEMISTS OF GEORGIA
WWW.CHEMISTRY.GE/PUBLICATION/JGCS



JOURNAL OF THE GEORGIAN CHEMICAL SOCIETY

The Journal of the Georgian Chemical Society (formerly "Georgia Chemical Journal", established in 2001) is a peer-reviewed scientific journal of a multidisciplinary profile and publishes original research papers and invited reviews that have not been published previously elsewhere, from all branches of chemistry: Theoretical and Mathematical Chemistry, General Chemistry, Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Physical Chemistry, Analytical Chemistry, Bioorganic Chemistry, Polymer Science, Electrochemistry, Pharmacology, Environmental and Ecological Chemistry, Chemical Engineering, etc.

The journal is published annually (one volume per year) both in hard printed and electronic formats, and consists of two issues. The 1st issue publishes articles from the best reports of various conferences and symposia held under the auspices of the Georgian Chemical Society and Association of Professional Chemists of Georgia, upon the invitation from the Editorial Board. The 2nd issue is reserved for outstanding original scientific contributions. The publication languages for the 1st issue are English (preferred) and Georgian with English being the sole acceptable language for the 2nd issue.

Journal abbreviation: J. Geo. Chem. Soc.

EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Nodar Lekishvili (Editor-in-Chief)

Academician of the Georgian Engineering Academy, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Elizbar Elizbarashvili (Co-Editor-in-Chief)

Georgian Agricultural University; Georgia

Prof. Dr. Ramaz Katsarava (Honorary Editor)

Academician of the Georgian National Academy of Sciences, Georgian Agricultural University; Georgia

Prof. Dr. Krzysztof Matyjaszewski (Honorary member)

J.C. Warner University Professor of Natural Sciences, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Puttsburgh, PA, USA

Dr. Tamara Tatrishvili (Executive Editor)

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Dr. Khatuna Barbakadze (Executive Secretary)

Tbilisi State Medical University; Georgia

Prof. Dr. Vladimer Tsitsishvili,

Academician of the Georgian National Academy of Sciences,
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Omar Mukbaniani,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Ioseb Chikvaidze,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Ramaz Gakhokidze,

Academician of the Georgian Engineering Academy,
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Tamaz Marsagishvili,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Shukri Japaridze,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Prof. Dr. Maia Tsintsadze,

Georgian Technical University; Georgia

Prof. Dr. Badri Arziani,

Tbilisi State Medical University; Georgia

Dr. Giorgi Lekishvili,

Tbilisi State Medical University; Georgia

Prof. Dr. Marina Rukhadze,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Dr. Nino Takaishvili,

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Georgia

Dr. Raul Gotsiridze,

Batumi Shota Rustaveli State University; Georgia

Prof. Dr. Inga Bochoidze,

Akaki Tsereteli State University; Georgia

Prof. Dr. Vladimir Poroikov,

Institute of Biomedical Chemistry; Russia

Prof. Dr. Uli Kazmaier,

Saarland University; Germany

Prof. Dr. David Hui,

University of New Orleans; USA

Dr. Tamaz Guliashvili,

Research Fellow, Cyosorbents Medical Corporation, NJ, USA

Dr. Cristina Barbu,

Spiru Haret University Bucharest, Romania

Prof. Dr. Alexander Fainleib,

Member-Corr. UAS Institute of Macromolecular Chemistry of
the National Academy of Sciences of Ukraine; Ukraine

Publishing Office: Association professional chemists of Georgia, Tbilisim Georgia, email: contact@chemistry.ge

Advertising information: If you are interested in advertising or other commercial opportunities please contact contact@chemistry.ge and your enquiry will be passed to the correct person who will respond to you within 48 hours

© 2021 APChG. All rights reserved.

Printed in Georgia

INDEX

მეორადი ცელულოზაზემცველი მასალის ბაზაზე მიღებული გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალა 5**ზ. სამხარაძე*, თ. მარსაგიშვილი, მ. გაჩეჩილაძე, ჯ. მეტრეველი**რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
samkharadze.zura@yahoo.com**2-ფენილინდოლების სინთეზის უახლესი ასპექტები (მიმოხილვითი სტატია) 9****ა. ცუცქირიძე*, მ. ტურიაშვილი, ი. ჩიკვაიძე**ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
armaz.tsutskiridze9062@ens.tsu.edu.ge**ინდოლო[7,6-გ]ინდოლისა და ბენზო[e]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის ახალი****ბენზიმიდაზოლილნარმების სინთეზი 17****მ. ტრაპაიძე*, ნ. ნიკოლეიშვილი, შ. სამსონია**ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
marina.trapaidze@tsu.ge**Syntheses and Researches of 1N,3N-bis(4-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)thiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine 23****T. Iashvili, N. Nikoleishvili, E. Katsadze***Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Elene.katsadze@tsu.ge**2-(1-აღამანტილმეთილ) ბენზიმიდაზოლის ზოგიერთი წარმოებულის სინთეზი და შესწავლა 27****ა. ვანიშვილი*, დ. ზურაბიშვილი, შ. სამსონია**ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
alexandre.vanishvili@gmail.com**Synthesis of some new azo dyes on the base of 6-aminocoumarine 32****K. Dzuliashvili*, N. Ochkhikidze**Agricultural University of Georgia
kdzul2016@agruni.edu.ge**აზოტმემცველი ალიციკლური ნუკლეოფილების α-ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენებით****ალკილირების შესწავლა 36****ხ. ბარბაქაძე^{1,2*}, ბ. არზიანი¹, დ. ზურაბიშვილი², ნ. ლეკიშვილი²**¹ თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი;² ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
kh.barbakadze@tsmu.edu**Study of influence of oil phase and co-surfactant on the microenvironment of polyoxyethylene (4) lauryl ether reverse micelles via methyl orange as optical probe 42****N. Mzareulishvili, M. Kurtanidze, G. Bezarashvili, M. Rukhadze***Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
marina.rukhadze@tsu.ge**რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ლოგარითმის წარმოდგენა უნიშნო ლაპლასიანის ფუნქციის სახით: 1. ფუნქციური ჯგუფების წვლილი 46****გ. ლეკიშვილი^{1*}, მ. გვარდნითელი², ი. გუტმანი³**¹ თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი² ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი³ კრაგუევაცის უნივერსიტეტი, სერბია
g.lekishvili@tsmu.edu**Weathering of greenhouses plastic films in different exposure periods 52****Abdelhafidi Asma*, Chabira Salem Fouad, Benmiloud Nourelhouda, Yagoubi Wassima, Sebaa Mohammed**

Mechanics laboratory(lme).University of Ammar Telidji Laghoutat.Algeria

abdelhafidiasma@yahoo.com

მადნეულის საწარმოს მიერ მდ. კაზრეთულას დაბინძურების თანამედროვე მდგომარეობა 59
ე. ბაქრაძე^{1*}, ლ. შავლიაშვილი², გ. კუჭავა¹

¹საქართველოს გარემოს დაცვისა და სოფლის მეურნეობის სამინისტროს გარემოს ეროვნული სააგენტო² საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ჰიდრომეტეოროლოგიის ინსტიტუტი
h.bakradze@gmail.com

ბოლნისის რაიონის დაბინძურებული ნიადაგების ფიტორემედიაცია მცენარე ამარანდას (Amaranthus Viridis) გამოყენებით 65

გ. ავკოფაშვილი^{1*}, ა. ღონდაძე¹, რ. გახოკიძე²

¹ ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

² ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

*guranda.avkopashvili@tsu.ge

ლითოფონის წარმოების პერსპექტივის შესახებ საქართველოში ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე 69

რ. დუნდუა

რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
r.dundua.@yahoo.com



მეორადი ცელულოზაზემცველი მასალის ბაზაზე მიღებული გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალა

ზ. სამხარაძე*, თ. მარსაბიშვილი, მ. განაჩილაძე, ზ. მებრევილი

რაფიელ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი,
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
samkharadze.zura@yahoo.com

რეზიუმე:

მსოფლიოში ნარჩენების მართვა - ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი პრობლემაა, რომლის გადაწყვეტაში სულ უფრო მეტი როლი ენიჭება მათგან ახალი მასალების მიღების ტექნოლოგიების შემუშავებას. შექმნილია სხვადასხვა ცელულოზაზემცველი მეორადი ნედლეულიდან მაღალი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ნახშირბადოვანი მასალის მიღების ერთსაფეხურიანი, თერმოკონვერსიული მეთოდი. ამ მეთოდის უპირატესობა ერთსტადიურობისა და სხვადასხვა რეჟიმების განხორციელების შესაძლებლობის გარდა ისაა, რომ პროცესისთვის იყენებენ არა მარტო რეაგენტს, არამედ პროცესში წარმოქმნილ სხვადასხვა აირს, როგორც ენერგეტიკულ წყაროს. აღნიშულ ღუმელში შესაძლებელია სხვადასხვა ცელულოზაზემცველი მეორადი ნედლეულის გამოყენება. მიღებულია იაფი, მუდმივად განახლებადი მეორადი ნედლეულიდან (თხილისნაჭუჭი, ნექტარინის კურკები, ხის ნახერხი) გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალა. შესწავლილია მიღებული პროდუქტის შემადგენლობა და ფიზიკური პარამეტრები. ნახშირბადოვანი მასალა შეიძლება გამოყენებული იქნეს ადსორბენტად, ანტიფრიქციული კომპოზიციური დანაფარების და ელგამტარი პოლიმერული კომპოზიციური მასალის მისაღებად.

საკვანძო სიტყვები: ეკოლოგია, ნარჩენების მართვა, ნახშირბადოვანი მასალა, ახალი ტექნოლოგია, ახალი მასალები.

შესავალი

მსოფლიოში მძიმე ეკოლოგიური სიტუაციის გამოსწორებისათვის იხარჯება დიდი დრო და ენერგია. ნარჩენების მართვა - ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი პრობლემაა, რომლის გადაწყვეტაში სულ უფრო მეტი როლი ენიჭება მათგან ახალი მასალების მიღების ტექნოლოგიების შემუშავებას.

სახელმწიფოთა უმრავლესობის, მათ შორის საქართველოს, ეკონომიკას მნიშვნელოვან წილად, სოფლის მეურნეობა განსაზღვრავს. იგი განიხილება, როგორც ეკონომიკის ერთ-ერთი მძლავრი ბერკეტი. ნარჩენები, რომლებიც წარმოიქმნება სასოფლო-სამეურნეო საქმიანობის შედეგად, საჭიროებენ განადგურებას ან შემდგომ გადამუშავებას. ამ მრივგან საკუთრებით საინტერესოა შედარებით მასშტაბური წარმოებები, მაგალითად, ხის დამუშავება და სოფლის მეურნეობის მცენარეული ნარჩენები (თხილისა გადამამუშავებელი ქარხნები), რომელთაგან შესაძლებელია ისეთი მნიშვნელოვანი პროდუქტის მიღება, როგორიცაა გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალა.

გააქტივებული ნახშირების გამოყენების შესაძლებლობები განხილულია ლიტერატურაში [1]. გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალის გამოყენების პროცენტული გადანაწილება ლიტერატურის

[2] მიხედვით გამოიყურება შემდეგნაირად (%): საკვები პროდუქტების წარმოება - 42.6; ტექნოლოგია - 38.0; გარემოს დაცვა - 10.0; სასმელი წყლის გაწმენდა - 4.7; სამედიცინო მიზნები - 4.7.

საქართველო სუბტროპიკული ზონის ერთ-ერთი ქვეყანაა, მრავალისახეობის ცელულოზა შემცველი მაღალი ხარისხის ნედლეულის განახლებადი მარაგით, რომელიც

შეიძლება წარმატებით გამოყენებული იქნეს გააქტივებული ნახშირბადოვანი მასალის წარმოებისთვის.

ლიტერატურაში [3] მოცემულია, რომ საქართველო თხილის უმსხვილეს მწარმოებელ ქვეყანათა ხუთეულშია. თხილი ძირითადად ევროკავშირისა და ევრაზიური კავშირის ქვეყნებში გადის. საქართველო, თურქეთთან ერთად, თხილის მსხვილ ექსპორტიორად ითვლება. თხილის წარმოებასთან მჭიდროდ არის დაკავშირებული ნარჩენების მართვისა და ნაჭუჭების გამოყენების პრობლემა. 1 კგ. გაუტეხავი თხილიდან დაახლოებით 0.4 კგ. ნაჭუჭიჩრება. გადამამუშავებელი საწარმოები, როგორცწესი, ნაჭუჭსყიდვიანდაბალფასად 0.15 – 0.20

ლარი/კგ. თხილის ნაჭუჭი ღირებულ პროდუქტად, მისი მაღალკალორიულობის გამო ძირითადად ენერგოწარმოებაში მიიჩნევა.

საქართველო ასევე ნექტარინის (ვაშლატამა) მწარმოებელ და ექსპორტიორ ქვეყნად ითვლება 2016 წლის იმპორტის რაოდენობამ 424 ტონა შეადგინა [4]. ადგილობრივ წარმოებისთვის (ვაშლატამას წვენები და ჯემი) ნექტარინის ნარჩენი კურკებიც პრობლემას წარმოადგენს. საქართველოსთვის ტყე განსაკუთრებულად ფასეული ბუნებრივი რესურსია, რომელიც ქვეყნის ტერიტორიის მესამედზე მეტს მოიცავს და უმნიშვნელოვანესი სასიცოცხლო და ეკონომიკური ფუნქციები აკისრია, როგორც გეოგრაფიულ, ისე რეგიონალურ ასპექტში. ტყეების საშუალო ასაკი საქართველოში დაახლოებით 100-120 წელია, ამიტომ ხე-ტყისწარმოება-გადამუშავებას სერიოზული პერსპექტივა გააჩნია [5].

გააქტივებული ნახშირი (carbo activatus) წარმოადგენს ძლიერ განვითარებული ზედაპირის მქონე ნივთიერებას, რომელიც მიიღება ორგანული წარმოშობის ნახშირბადმცველი მასალისაგან (ძირითადად არყის ხის ნახერხი და ქოქოსის ქერქი). ქიმიისთვალსაზრისით, გააქტივირებული ნახშირი არის არასრულყოფილი სტრუქტურული და დიდი ზედაპირის მქონე, 87-97% შემცველობის ნახშირბადის ფორმა, მცირედი მინარევებით.

მიმოხილვაში [6] განხილულია გააქტივებულ ნახშირის მიღების ხერხები, პრობლემები და მათი გადაჭრის შესაძლებლობები. გააქტივებული ნახშირბადის წარმოებისთვის გამოიყენება სხვადასხვა ტიპის და კონტრსტრუქციის ღუმელები. ყველაზე ფართოდ გავრცელებულია: მრავალსაფეხურიანი, ლილვისებური, ჰორიზონტალური და ვერტიკალური ღუმელები. მიღებული გააქტივებული ნახშირბადის ძირითადი თვისებები განისაზღვრება საწყისი ცელულოზაშემცველი ნედლეულის ტიპით, აქტივატორის სახეობით და მისი დამუშავების მეთოდით. ამ მეთოდით მიღებული პროდუქტის-გააქტივებული ნახშირის გამოსავალი ერთ ტონა საწყისი ნედლეულიდან შეადგენს 0.2-0.45 ტონას [7].

გააქტივებული ნახშირის მისაღებად საწყისი პროდუქტი გადის გადამუშავების შემდეგ სტადიებს. პირველი რიგში, ნახშირბადის შემცველი ნედლეული იფქება (ნაწილაკების ზომა ~ 3-5 სმ), შემდეგ იგი ექვემდებარება კარბონიზაციას (პიროლიზი – მაღალ ტემპურატურაზე ინერტული ატმოსფერო). მიღებული ნახშირბადოვანი მასალის (კარბონიზატი) ფორების ზომები და ზედაპირი ძალიან მცირეა. ამიტომ, კონკრეტული სტრუქტურის მისაღებად კარბონიზატი ექვემდებარება შემდგომ გააქტიურებას.

აქტივაციის პროცესი ემსახურება ნახშირბადოვან მასალაში არსებულ, დახურულ მდგომარეობაში მყოფი ფორების გახსნას. ეს პროცესი ხორციელდება თერმოქიმიურად: მასალა წინასწარ იჟდინდება თუთიის ქლორიდით ($ZnCl_2$), კალიუმის კარბონატით

(K_2CO_3) ან სხვა ნაერთებით და ხურდება 400 – 600°C ტემპურატურაზე ჰაერის გარეშე. ყველაზე გავრცელებული მეთოდი კი არის ნახშირბადოვანი მასალის დამუშავება ნაჯერი ორთქლით, ნახშირორჟანგით (CO_2) ან მათი ნარევით 700-900 °C ტემპურატურაზე, მკაცრი კონტროლის პირობებში. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია რეაგენტსა და ნახშირბადოვან მასალას შორის, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ფორების განვითარებული სტრუქტურა და იზრდება მისი ზედაპირი. ეს ოპერაცია საშუალებას იძლევა მიღებული იქნეს ნახშირბადოვანი მასალა, რომელთა ზედაპირმა შეიძლება 1500 cm^2 -ს მიაღწიოს (1 გრამი ნახშირის). ამ ხერხებით მიღებული გააქტივებული ნახშირბადი უნდა აკმაყოფილებდეს გარკვეულ სტანდარტს [8].

ძირითადი შედეგები

რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში შემუშავებულია სხვადასხვა ცელულოზაშემცველი მეორადი ნედლეულიდან (თხილისა და კაკლის ნაჭუჭი, ნექტარინისა და ატმის კურკები, ხის ნახერხი, ბამბუკი) მაღალი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ნახშირბადოვანი მასალის მიღების ერთსაფეხურიანი, თერმოკონვერსიული ტექნოლოგია. ამ მეთოდის უპირატესობა ერთსტადიურობისა და სხვადასხვა რეჟიმების შესაძლებლობის გარდა ისაა, რომ პროცესისთვის იყენებენ არა მარტო რეაგენტს, არამედ პროცესში წარმოქმნილ აირს, როგორც ენერგეტიკულ წყაროს. აღნიშულ ღუმელში შესაძლებელია სხვადასხვა ცელულოზაშემცველი მეორადი ნედლეულის გამოყენება. მეთოდზე მიღებულია საქართველოს პატენტი [9]. დამზადებულია ჰორიზონტალური ღუმელი რეგულირებადი რეჟიმის შესაძლებლობით (სურ.1).



სურათი 1. ცელულოზაშემცველი მეორადი ნედლეულიდან მაღალი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ნახშირბადოვანი მასალის მიღების ლაბორატორიული დანადგარი 1 - ღუმელი; 2 - მართვის ბლოკი; 3 - ინერტული აირის ბალონი; 4 - გაზური ფრაქციის დაყოფის სისტემა; 5 - წყლის მიწოდების სისტემა.

ცხრილი 1. ნახშირბადოვანი მასალის პროცენტული შემადგენლობა

ნიმუში	ნიმუშების ქიმიური შემადგენლობა %												
	C	O	Ca	Si	K	Al	Fe	S	Zn	Cr	Ni	Cu	F
“bau-a”	86.8-91.16	7.36-11.18	0-0.56	0.64-0.74	0.04-0.4	0.22-0.36	0.09-0.3	0.02-0.08	0.01-0.3	0.01-0.15	0-0.03	0.04-0.38	0.4-0.3
თხილის ნაჭუჭი	82.03-83.55	11.49-12.76	0.3-0.09	2.09-2.66	0.23-0.56	0.92-0.77	0.39-0.63	0.19-0.29	0.2-0.3	0.01-0.08	0.09-0.27	0.13-0.2	-
ხის ნახერხი	87.70-94.67	5.95-10.55	0.00-0.25	0.45-0.63	0.00-0.36	0.04-0.31	0.00-0.27	-	0.00-0.32	0.01-0.05	0.03-0.07	0.03-0.13	0.01-0.06
ნექტარინი	91.21-92.50	6.33-7.49	0.07-0.2	0.09-0.13	0.14-0.22	0.16-0.25	0.24-0.34	0.07-0.12	0.09-0.16	0.01-0.16	0.02-0.12	0.03-0.07	0.00-0.03

მიმდინარე სამუშაოში შედარებისთვის აღებული გვაქვს ჩვენს ხელთ არსებული რუსული წარმოების გააქტივებული ნახშირი (bau-a).

ცხრილში 1 მოცემულია აღნიშნული მეთოდით სხვადასხვა ცელულოზაშემცველი ნედლეულიდან მიღებული ნახშირბადოვანი მასალის და ქარხნული წარმოების გააქტივებული ნახშირის, ჩვენს მიერ, მასკანირებულექტრონულ მიკროსკოპზე (HITACHI TM 3000), გაზომილი შემადგენლობა.

ცხრილში 2 და 3 მოცემულია ნახშირბადოვანი

ცხრილი 2. ნახშირბადოვანი მასალის ფიზიკური პარამეტრები

ნიმუში	ტენია-ნობა, %	ნაცრია-ნობა, %	ნაყარი სიმკვრივე, გ/სმ ³
სტანდარტი 6217-74	< 10.00	< 6.00	<0.24
“bau-a”	8.95	3.55	0.23
თხილის ნაჭუჭი	8.4	2.95	0.24
ნექტარინი	9.3	0.2	0.22
ხის ნახერხი	9.7	1.3	0.21

ცხრილი 3. ნახშირბადოვანი მასალის ფიზიკური პარამეტრები

ნიმუში	ზედაპირის ფართობი, მ ² /გ	მიკრო-ფორების ფართობი, მ ² /გ	მიკრო-ფორების მოცულობა, სმ ³ /გ
“bau-a”	708.70	473.78	0.21
თხილის ნაჭუჭი	637.33	427.65	0.20
ნექტარინი	520.10	434.67	0.19
ხის ნახერხი	492.95	391.76	0.18

მასალის ფიზიკური პარამეტრები. ნაცრიანობა გაზომილია ტექნიკურ ნახშირბადში ნაცრიანობის შემცველობის სტანდარტ მეთოდით (ASTM D1506-15 CWA)

ანალიზატორ Gemini VII-ზე გაზომილია (მეთოდი დამყარებულია მყარ ზედაპირზე გაზის, კერძოდ აზოტის, ადსორბციის უნარზე) ნახშირბადოვანი მასალისა და ქარხნული ნიმუშის ზედაპირისა და მიკროფორების ფართობი, მიკროფორების მოცულობა. ლიტერატურის (9) მიხედვით ქარხნული წარმოების გააქტივებული ნახშირის (bau-a) ზედაპირის ფართობია - 700-800 მ²/გ.

დასკვნა

მიღებული ნახშირბადოვანი მასალები ძირითადად აკმაყოფილებენ გააქტივებული ნახშირბადისათვის წაყენებულ მოთხოვნებს. მათი პრაქტიკული გამოყენების მიზნით შესწავლილი იქნა ნახშირბადოვანი მასალის ადსორბციის უნარი მძიმე ლითონების მიმართ [10]. მიღებული იქნა ნახშირბადშემცველი სპილენძისკომპოზიციური დანაფარები და შესწავლილი იქნა მათი ანტიფრიქციული თვისებები [11]. მიღებული ნახშირბადოვანი მასალის ბაზაზე დამზადებულია დენგამტარი კომპოზიციური პოლიმერები [12, 13].

ლიტერატურა:

1. Кинле Х., БазерЭ. Активныеуглиихпромышленноеприменение. Л., 1984. 215с.
2. Е.Ю. Беляев. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. Химия растительного сырья. №2. С. 5–15. 2000.
3. მ. ჩავლეიშვილი. ქართული თხილის ბაზარი: შეფასება და პერსპექტივები. <https://dspace.tsu.ge/bitstream/handle/123456789/334/Georgian%20HazelNut%20Market%20Assessment%2C%20Perspectives.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
4. <https://blog.agronavt.ge/wp-content/uploads/2017/10/PeachNectarineGEO.pdf>.

5. მ. ზარნაძე, ხე-ტყის მრეწველობის პერსპექტივები საბაზრო ურთიერთობების პირობებში. ჟურნალი „საქართველოს ეკონომიკა“.01/01/2009. <http://geoeconomics.ge/?p=3873>.
6. Протасов А.В., Козлова В.Л., Азаров В.И., Пиялкин В.Н. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Науч. тр. Моск. гос. ун-та. № 227. С.73-78. 1995.
7. Новый справочник химика и технолога. Справочное издание / ред. В. А. Столярова. Ч.2: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. 1142с. (раздел 15.4.4.4. Активные угли). 2006.
8. Уголь активный (активированный) БАУ-А ГОСТ 6217-74.
9. თამაზ მარსაგიშვილი, გრიგორ ტატიშვილი, ნათელა ანანიშვილი, მანანა გაჩეჩილაძე, ჯულიეტა მეტრეველი, მარინე მაჭავარიანი, ელიზავეტა ცხაკაია, ნინო გიორგაძე, ზურაბ სამხარაძე, გურამ მეგრელი. პლასტმასებისა და ცელულოზის შემცველი ნარჩენებიდან სორბენტების მიღების ხერხი. საქართველოს ინტელექტუალური საკუთრების ეროვნული ცენტრი, პატენტი № (15030).2021.
10. <http://silikagel.ru/katalog/aktivirovannye-ugli/drevesnyy-bau-a>.
11. T.Marsagishvili, G.Tatishvili, N.Ananiashvili, N.Giorgadze, E.Tskhakaia, J.Metreveli, M.Gachechiladze, M.Machavariani. Adsorption of lead ion on carbonaceous sorbents of nutshellobtained from secondary raw material. 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, IFMBE Proceedings, Publisher: Springer International Publishing, Vol. 77. pp. 97-100. 2019.
12. Samkharadze Z.V., Marsagishvili T.A., Tatishvili G.D., Gachechiladze M.P., Metreveli J.A., Ananiashvili N.Sh., Matchavariani M.N., Tskhakaia E.T., Giorgadze N.V. Copper composition electrochemical coatings with carbon material obtained from secondary raw materials. International Journal of Green and Herbal Chemistry. www.ijghc.com Section A: Green Chemistry. Vol.10, No.1, pp. 53-59.2021.
13. Z.V. Samkharadze, T.A. Marsagishvili, M.P. Gachechiladze, J.A. Metreveli, D.I. Gventsadze, M.N. Matchavariani. Electroconductive polymer composite materials with carbon filler. Chemical and technological aspects of biopolymers, book V.1, p.181-185. 2020.

ACTIVATED CARBON MATERIAL OBTAINED ON THE BASIS OF SECONDARY CELLULOSE-CONTAINING MATERIAL

Z. Samkharadze*, T. Marsagishvili, M. Gachechiladze, J. Metreveli

Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
samkharadze.zura@yahoo.com

Abstract.

Waste management is one of the most important problems in the world, in the solution of which an increasing role is assigned to the development of technologies for obtaining new materials from waste. A one-stage thermal conversion technology for the production of carbon material with a high specific surface area from various cellulose-based raw materials has been developed. The advantage of this method, in addition to one-stage and the possibility of implementing different modes, is that the process uses various gases generated during this process as an energy source. Different cellulose-containing raw materials can be used in this oven. An activated carbonaceous material was obtained from cheap, constantly renewable secondary raw materials (hazelnut shells, nectarine kernel, and sawdust). The composition and physical parameters of the resulting product were studied. Carbonic material can be used as an adsorbent, as well as to obtain antifriction composite coatings.

Keywords: ecology, waste management, carbonaceous material, new technology, new materials.



2-ფენილინდოლების სინთეზის უახლესი ასპექტები (მიმოხილვითი სტატია)

ა. ცუსქირიძე*, მ. ტურიაშვილი, ი. ჩიკვაძე

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
armaz.tsutskiridze9062@ens.tsu.edu.ge

რეზიუმე

2-ფენილინდოლის ბუნებრივი და სინთეზური წარმოებულები ხასიათდებიან საინტერესო ბიოლოგიური აქტიურობით. ბევრი მათგანი წარმატებით გამოიყენება სამედიცინო პრაქტიკაში სხვადასხვა დანიშნულების პრეპარატების სახით. აქედან გამომდინარე, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მისი ახალი წარმოებულების სინთეზს, რისთვისაც მუშაობა იქნა კლასიკურ რეაქციებზე დაფუძნებული მრავალი მეთოდი, რომლებიც განხილულია რამდენიმე მიმოხილვამ, უკანასკნელი გამოქვეყნდა 2004 წელს. მომდევნო პერიოდში 2-ფენილინდოლების სფეროს მიეძღვნა ბევრი მაღალციტირებადი პუბლიკაცია, რომლებშიც აღწერილია ბოლო დროს ძალზედ პოპულარული და ეფექტური გარდამავალ მეტალთა კომპლექსებით კატალიზირებადი რეაქციებზე დაფუძნებული სინთეზები. ამ სინთეზების საფუძველზე შემუშავდა ინდოლის ბირთვის სინთეზის მრავალმხრივ მოხერხებული თანამედროვე მეთოდები. წინამდებარე პუბლიკაციის ძირითადი ინტერესი სწორედ ამ მეთოდების მიმოხილვაა. სტატიაში კრიტიკულად არის განხილული აღწერილი მეთოდების თავისებურებანი. ნაჩვენებია, რომ მეტალორგანულმა კატალიზმა, სტეიომეტრულმა მეტალორგანულმა სინთეზმა და ფოტოკატალიზმა მნიშვნელოვნად გაამარტივა ორგანულ ნაერთთა სინთეზი და ფუნქციონალიზაცია. აღსანიშნავია, რომ გარდაქმნები ხშირად არ საჭიროებენ მრავალი ტიპის ფუნქციური ჯგუფების დაცვას, ამასთან, რიც შემთხვევებში გაზრდილია ატომთა ეკონომია. დასაბუთებულია ამ მეთოდების პერსპექტიულობა, მრავალი მნიშვნელოვანი ნაერთთა კლასის, მათ შორის 2-ფენილინდოლების მისაღებად.

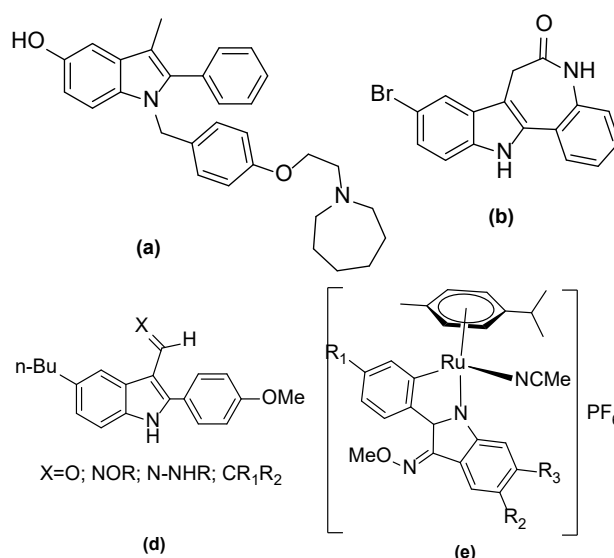
საკვანძო სიტყვები: ინდოლი, ციკლიზაცია, 2-არილინდოლები, კატალიზი

2-ფენილინდოლის მრავალი ბუნებრივი და სინთეზური წარმოებული ხასიათდება საინტერესო ბიოლოგიური აქტიურობით და წარმატებით გამოიყენება სამედიცინო პრაქტიკაში სხვადასხვა დანიშნულების პრეპარატების სახით. ბოლო წლებში დანერგილი ნაერთებიდან აღსანიშნავია: ბაზედოქსიფენი (a) - პოსტკლიმაქსური ოსტეოპოროზის მკურნალობა [1], კენპაულონი (b) კისტოზური ფიბროზის საწინააღმდეგო პრეპარატი [2], c ტიპის ნაერთები ხელს უწყობენ სუბგენომური C-ჰეპატიტის ვირუსის რნმ-ის რეპლიკაციის ინჰიბირებას [3], d ტიპის ნაერთები ძლიერი ანტისიმსივნური აგენტებია [4,5], მაღალ ანტისიმსივნურ აქტიურობას ავლენენ აგრეთვე ნახევრადსენდვიჩური, მეტალოცენის ტიპის 2-ფენილინდოლები e [6].

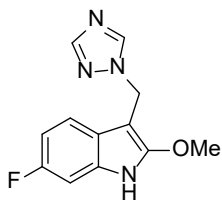
სურათი 1-ზე ასახულია ბიოლოგიურ სისტემაში 2-ფენილინდოლის ტიპის ანტისიმსივნური აგენტის (f) მოქმედების მოლეკულური მექანიზმი [7]. (f) ნაერთი არომატაზას ინჰიბირებით წარმატებით ებრძვის ჰორმონდამოკიდებულ სიმსივნეს, მას აქვს დაბალი ციტოტოქსიკურობა [7].

აღსანიშნავია, რომ 2-ფენილინდოლების ზოგიერთ წარმომადგენელს g გააჩნია წამალრეზისტენტულ

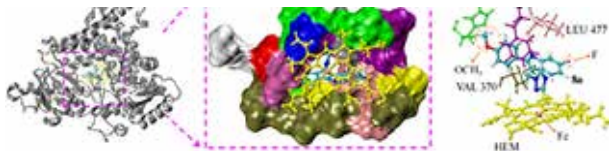
სიმსივნის უჯრედებთან ბრძოლის უნარი [8].



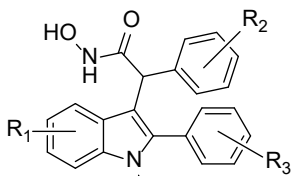
მიკროორგანიზმებს გააჩნიათ მრავალი წამლის მიმართ რეზისტენტობის (MDR) უნარის გამოშვების უნივერსალური მექანიზმი, რომლის დახმარებითაც წინააღმდეგობას უწევენ ანტიმიკრობული პრე-



(f)



სურათი 1. ბიოლოგიურ სისტემაში 2-ფენილინდოლის ტიპის ანტისიმსივნი აგენტის (f) მოქმედების მოლეკულური მექანიზმი [7].

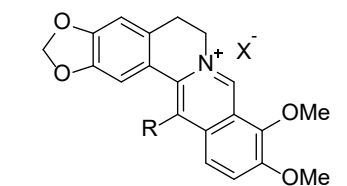


(g)

პარატების ფართო სპექტრს. ჰიდროფობული კატიონები საუკეთესო სუბსტრატებია, რომლებსაც შეუძლიათ თავი აარიდონ ამ თავდაცვით მექანიზმს. ტრანსმემბრანული პოტენციალის ზემოქმედების გამო დადებითად დამუხტული ნაწილაკები გროვდებიან უჯრედში, რაც საფრთხეს უქმნის მიკრობების სიცოცხლეს. ამ ტიპის ჰიდროფობული კატიონის კარგი მაგალითია ძლიერი ანტისეპტიკი ბენზილტრიამონიუმის ქლორიდი.

ალკალიდი ბერბერინიც მსგავს ნივთიერებებს მიეკუთვნება. ბერბერინის ნაწარმებსაც აღმოაჩნდათ მსგავსი თვისება. ამ ნაერთების მოლეკულაში გაერთიანებულია ანტიმიკრობული პრეპარატის და MDR მექანიზმის ინჰიბიტორის ფრაგმენტები. მაგალითად პრეპარატი SS14 (h) ბერბერინზე 100-ჯერ უფრო აქტიური აღმოჩნდა [9]:

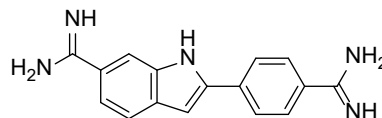
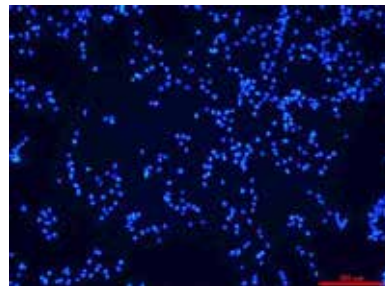
გასულისაუკუნის 70-იანი წლებიდან განსაკუთრებული ინტერესი დაიმსახურა ფლოუორესცენტულმა



(h)

ბიომარკერმა - 4',6-დიამიდინო-2-ფენილინდოლმა (DAPI) [10,11]:

DAPI-სდა მისი წარმოებულების შესწავლას და გა-

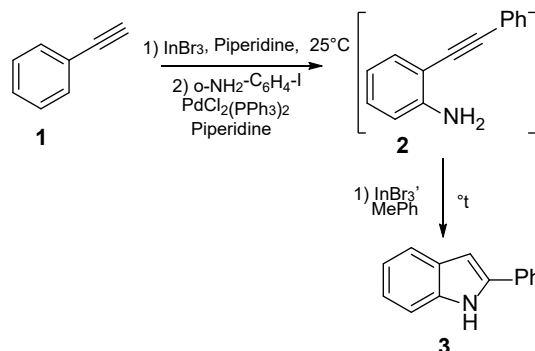


DAPI

მოყენებას მიეძღვნა მრავალი ორიგინალური გამოკვლევა და განზოგადება, რომელთა განხილვა შეუძლებელია ერთი მიმოხილვის ფარგლებში. ამის გამო ჩვენი ინტერესის და წინამდებარე მიმოხილვის ძირითადი მიმართულებაა ინდოლის ბირთვის სინთეზის თანამედროვე მეთოდები. 2004 წელს გამოქვეყნდა მიმოხილვა [12], რომელმაც მოიცვა იმ დროისათვის არსებული თითქმის ყველა მონაცემი. შემდგომ წლებში 2-ფენილინდოლების ახალი წარმოებულების სინთეზების და თვისებების აღწერას მიეძღვნა რამდენიმე ათასი პუბლიკაცია.

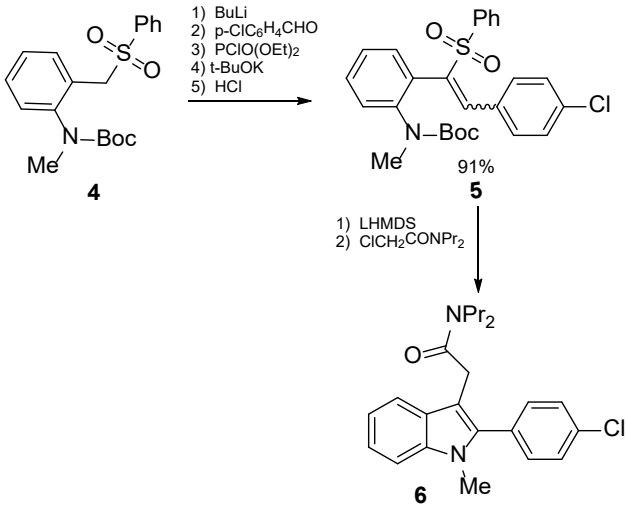
2-ფენილინდოლების სინთეზის თანამედროვე მეთოდები

ახალი ათასწლეულის დასაწყისიდან განსაკუთრებით პოპულარული გახდა 2-ფენილინდოლების სინთეზი გარდამავალ მეტალ-კატალიზური რეაქციების დახმარებით. ამ მიმართულებით 2004-2018 წლებში გამოქვეყნდა მრავალი მაღალციტირებადი პუბლიკაცია. სქემა 1-ზე წარმოდგენილი რეაქცია ტანდემური გარდაქმნაა, რომელიც ხორციელდება ერთ სარეაქციო სისტემაში: პირველ საფეხურზე ხდება ო-იოდ-ანილინების კროს-შეუღლება არილაცეტილენებთან (1) და შემდგომ, მიღებული პროდუქტების (2) ინდოლიზაცია [13]:



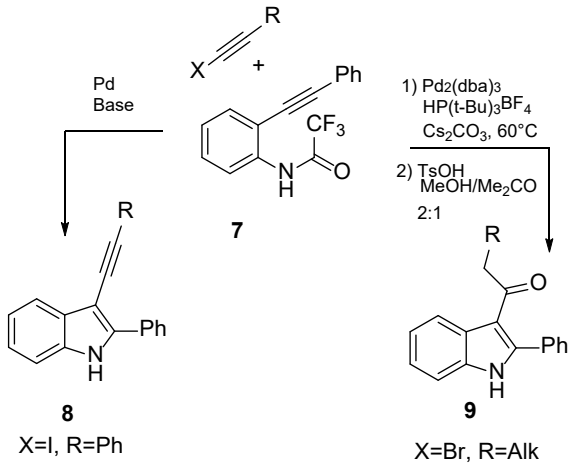
სქემა 1. ო-იოდ-ანილინებიდან ინდოლების სინთეზი

სქემა 2-ზე წარმოდგენილი მეთოდით მაღალი გამოსავლიანობით მიიღეს 3-ჩანაცვლებული 2-ფენილინდოლები **6** [14]. გარდაქმნის მეორე საფეხური მიმდინარეობს პიროლის ბირთვის შეკვრით ტუტე გარემოში რასაც თან ახლავს დესულფონირება და ალკილირება:



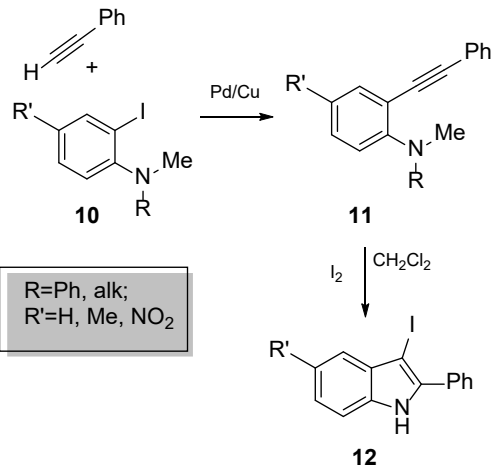
სქემა 2. 3-ჩანაცვლებული 2-ფენილინდოლების სინთეზი

სანდრო კაჩის მიერ შემოთავაზებული მეთოდით (სქემა 3), ო-ალკინილ-ტრიფტორაცეტანილიდების **7** პალადიუმ-კატალიზირებადი კროს-შეუღლებით 1-ბრომალკინებთან წარმოიქმნება 3-ალკინილ-2-ფენილინდოლები **8**, რომლებიც კარგი ინტერმედიატებს წარმოადგენდნენ 3-აცილწარმოებულების **9** რეგოსელექციური სინთეზისათვის [15]:



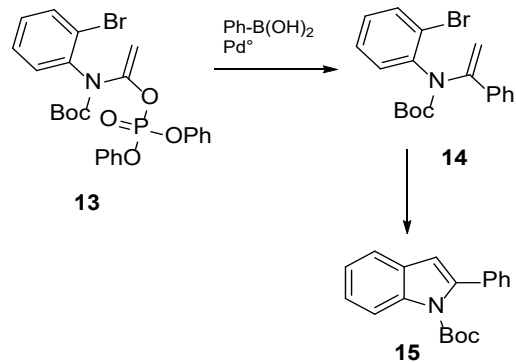
სქემა 3. 3-ალკილ-2-ფენილინდოლების სინთეზი კროს-შეუღლებით

ლაროკის და სხვ. მიერ შემოთავაზებულ იქნა 3-იოდ-2-ფენილინდოლების (**12**) ძალიან მაღალი გამოსავლიანობით მიღების მეთოდი [16] (სქემა 4). გარდაქმნის საკვანძო ეტაპს წარმოადგენს N,N-დიალკილ-ო-ალკინილანილინების **11** ციკლიზაცია მოლეკულური იოდის თანდასწრებით.



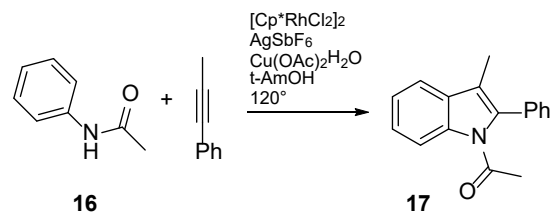
სქემა 4. 3-იოდ-2-ფენილინდოლების სინთეზი

შემუშავებულ იქნა 2-ფენილინდოლების სინთეზის კიდევ ერთი ახალი სტრატეგია [17], რომელიც დაფუძნებულია ვინილური ფოსფატების **13** ურთიერთქმედებაზე არილბორანებთან სუტუკის რეაქციის [18] მიხედვით და მიღებული პროდუქტების ინდოლიზაციაზე შიდამოლეკულური კროს-შეუღლებით (ჰუკის რეაქცია [19]) (სქემა 5).



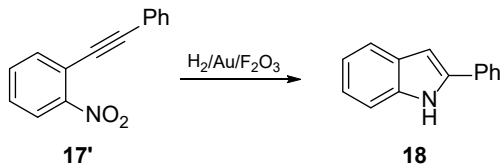
სქემა 5. 2-ფენილინდოლების სინთეზი სუტუკის და ჰუკის რეაქციებით

დ.რ. სტიუარტმა და სხვ. განახორციელეს რუთენიუმ-კატალიზური ჟანგვითი შეუღლების რეაქცია [20]. ამ გზით 3-ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლები **17** მიიღეს N-აცეტილანილინების **16** არილ-ალკილ-აცეტილენებთან ურთიერთქმედების შედეგად. ამ მეთოდში მნიშვნელოვანია, რომ სუბსტრატი არ საჭიროებს ო-ჰალოგენ ჩამნაცვლებელს (სქემა 6).



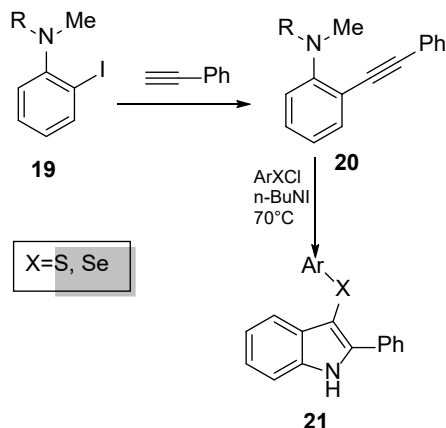
სქემა 6. 3-ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლების სინთეზი რუთენიუმ-კატალიზური ჟანგვითი შეუღლებით

სქემა 7-ზე ნაჩვენებია მარტივი მოხერხებული მეთოდი - დიარილაცეტილენების 17' ინდოლიზაცია ნიტრო ჯგუფის სელექციური აღდგენით და შემდგომი ციკლიზაციით ოქროს ნანონაწილაკებისა და რკინის (III) ოქსიდის კატალიზური მოქმედებით [21]:



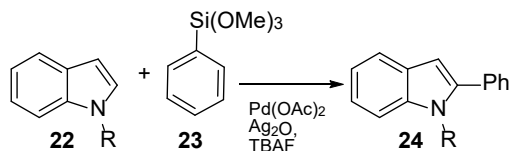
სქემა 7. დიარილაცეტილენების 17' ინდოლიზაცია ნიტრო ჯგუფის სელექციური აღდგენით

N,N-დიალკილ-ო-იოდ-ანილინები 19 წარმოადგენდნენ ეფექტურ სუბსტრატებს 3-სულფენილ- და 3-სელენილ-2-არილინდოლების 21 მისაღებად (სქემა 8). მე-20 არილალკინილ-ო-ანილინების ინდოლიზაცია მიმდინარეობს ელექტროფილური მიერთების მექანიზმით [22]:



სქემა 8. 3-სულფენილ- და 3-სელენილ-2-არილინდოლების სინთეზი

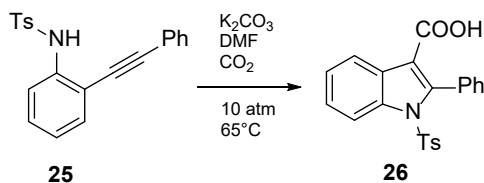
ლანდმა და სხ. [23] განახორციელეს ჩაუნაცვლებელი (N-დაცული) ინდოლების 22 პირდაპირი არილირება (სქემა 9). ეს არის კროს-შეუღლების ტიპის გარდაქმნა და მიმდინარეობს რბილ პირობებში: სუბსტრატზე 22 არილსილოქსანების 23 მოქმედებით მჟავა გარემოში Pd(OAc)₂-ის კატალიზური მოქმედებით:



სქემა 9. ჩაუნაცვლებული ინდოლების პირდაპირი არილირება

იაპონელმა მკვლევარებმა აღწერეს 2-ფენილიდოლ-3-კარბონმჟავების 26 პირდაპირი სინთეზი [24] (სქემა 10). აქ ხდება პირველ საფეხურზე წარმოქმნილი 2-ფენილინდოლის კარბოქსილირება, რასაც ხელს უწყობს ფუძე არე და მაღალი წნევა.

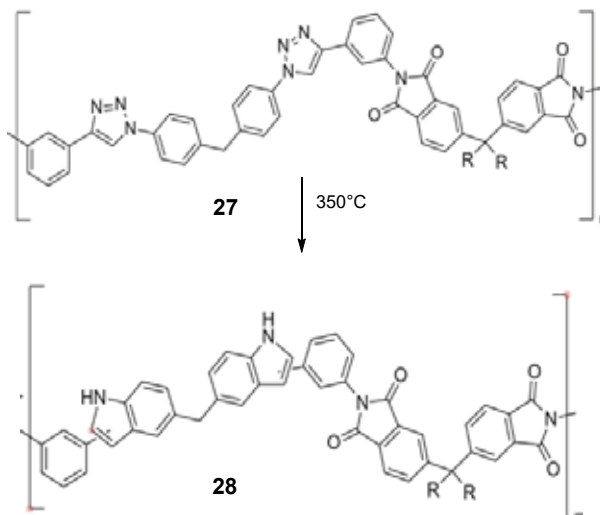
ჩინელმა მკვლევარებმა განახორციელეს ახალი ტიპის მაღალი თერმომდგრადობის პოლიმერის



სქემა 10. 2-ფენილიდოლ-3-კარბონმჟავების პირდაპირი სინთეზი

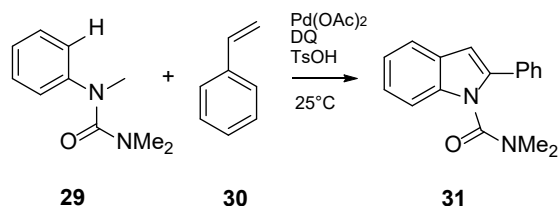
- პოლიტრიაზოლიმიდის 27 სინთეზი [25] (სქემა 11). აღსანიშნავია, რომ 350 °C-ზე გაცხელებისას იგი განიცდის პოლიმერანალოგიურ გარდაქმნას ტრიაზოლების ბირთვების სარჯზე. მიღებული 2(3)-ფენილინდოლების შემცველი ახალი პოლიმერის 28 თერმომდგრადობა გაცილებით მაღალია საწყის მაკრომოლეკულასთან შედარებით [25].

რ. ჟანას და სხვ. [26] მიერ შემოთავაზებულია 2-ფენილინდოლების 31 სინთეზი არილკარბამი-



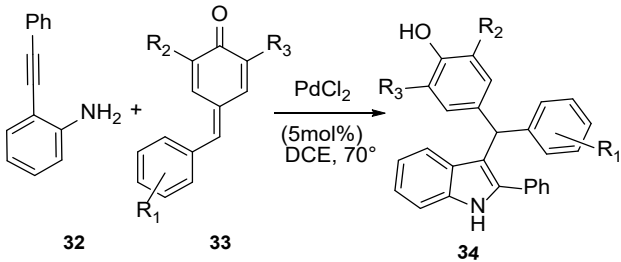
სქემა 11. მაღალი თერმომდგრადობის პოლიმერის სინთეზი

დებისა 29 და სტიროლების 30 ურთიერთქმედებით ბენზქინონის (BQ) და Pd(OAc)₂-ის თანდასწრებით. პროცესი იწყება პალადიუმ (II)-ის რეგოსელექციური ჩანერგვით ო-C-H ბმაში, რასაც ხელს უწყობს მეზობელი კარბამიდული ჯგუფი, შემდეგ ხდება სტიროლური ორმაგი ბმის რეგოსელექციური შეღწევა მეტალორგანულ ბმაში და ბეტა ჰიდრიდული ელიმინირებით მიმდინარე ორმაგი ბმის კვლავ წარმოქმნა, ბოლო საფეხურს წარმოადგენს აზა-ვაკერისეული ციკლიზაციის და ბეტა ჰიდრიდული ელიმინირების ტანდემური ინდოლიზაციის პროცესი.



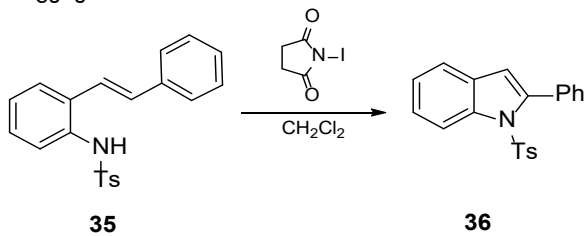
სქემა 12. 2-ფენილინდოლების სინთეზი არილკარბამიდებისა და სტიროლებიდან

შემუშავებულია ო-არილაოკინილანილინებიდან **32** ასიმეტრიული 2-ფენილინდოლ-3-დიარილმეთანების **34** მიღების ორიგინალური მეთოდი - პალადიუმ კატალიზური დომინო-პროცესი [27]. პირველი საფეხური მოიცავს ო-ალკინილანილინების **32** ციკლიზაციას და შემდგომ, მიღებული ინტერმედიატების - 2-არილინდოლების - ურთიერთქმედებას ელექტროფილურ ქინოიდურ სისტემებთან **33**. პროდუქტები წარმოიქმნება მაღალი გამოსავლიანობებით, რიგ შემთხვევაში მიღწეულია ატომთა 100%-იანი ეკონომია, რაც რეაქციას მიმზიდველს ხდის მწვანე ქიმიის თვალსაზრისით (სქემა 13):



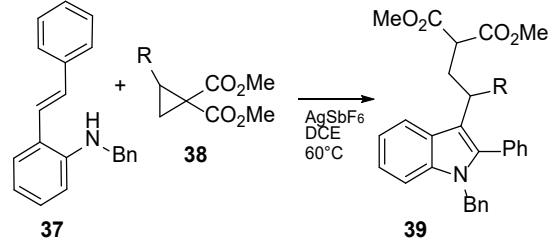
სქემა 13. ასიმეტრიული 2-ფენილინდოლ-3-დიარილმეთანების სინთეზი

სქემაზე 14 ნაჩვენებია 2-ფენილინდოლების **36** სწრაფი და ეფექტური სინთეზის მეთოდი [28], შესაბამის N-Ts-2-ალკენილანილინურ სუბსტრატებზე **35** N-იოდსუციანიმიდის მოქმედებით. გარდაქმნა მოიცავს რბილ პირობებში ახალი C-N ბმის ფორმირების და არომატიზაციის თანმიმდევრულ პროცესებს:



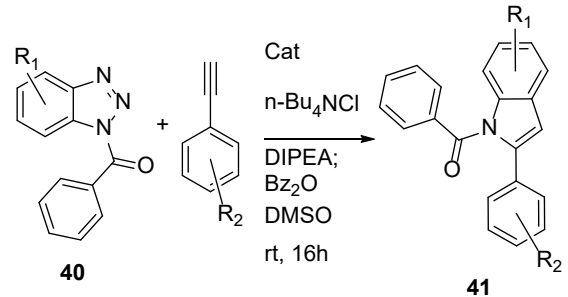
სქემა 14. 2-ფენილინდოლების **36** სწრაფი და ეფექტური სინთეზის მეთოდი

აღწერილია 3-ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლების **39** ეფექტური სინთეზი ო-ალკინილ-N-ბენზილანილინების **37** ურთიერთქმედებით ციკლოპროპანის ნაწარმებთან **38** AgSbF₆-ის თანდასწრებით [29]. ვერცხლის კატიონი იწვევს როგორც ციკლოპროპანის ციკლის გახსნის ინიცირებას, ასევე უშუალოდ ურთიერთქმედებს სამმაგ ბმასთან (სქემა 15):



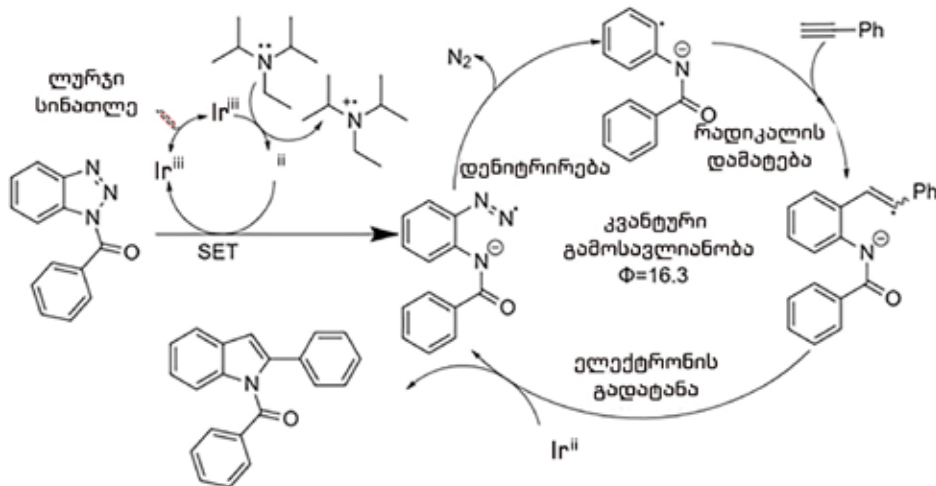
სქემა 15. 3-ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლების ეფექტური სინთეზის მეთოდი

მ. ტედერსმა და სხვ. [30] შეიმუშავეს ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლების **41** სინთეზის მეთოდი რბილ პირობებში (სქემა 16). მეთოდი დაფუძნებულია N-ბენზოილბენზოტრიაზოლების **40** ფოტონიცირებულ გარდაქმნაზე. ეს ნაერთები ლურჯი სინათლით დასხივებისას ირიდიუმის კომპლექსური ნაერთების თანაკატალიზის პირობებში ადვილად განიცდიან დეაზოტირებას. ამ დროს წარმოქმნილი ინტერმედიატები ტერმინალურ ფე-



Cat = [Ir(ppy)₂dtbbpy]PF₆

სქემა 16. ჩანაცვლებული-2-ფენილინდოლების **41** სინთეზის მეთოდი მ. ტედერსის მიხედვით [30].

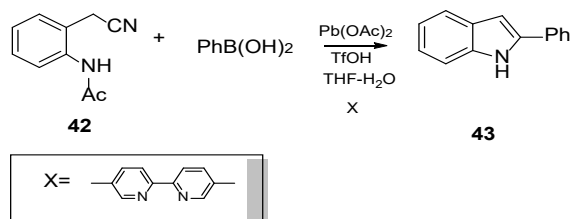


სქემა 17. ანაცვლებული-2-ფენილინდოლების **41** სინთეზის მექანიზმი

ნილაცეტილენებთან ურთიერთქმედებით და შემდგომი ინდოლიზაციით მაღალი გამოსავლიანობით იძლევიან N-ბენზოილ-2-ფენილინდოლებს **41**:

ამავე შრომაში [30] შემოთავაზებულია ამ გარდაქმნების მექანიზმი (სქემა 17).

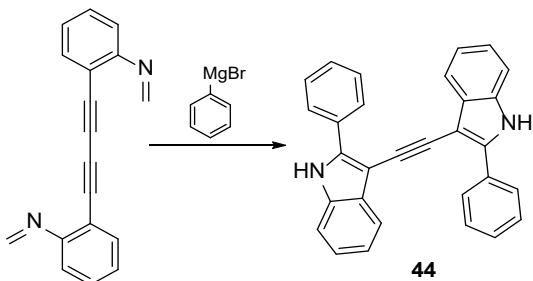
აღწერილია 2-ფენილინდოლის მიღების ორიგინალური მეთოდი [31] არილბორმჟავების PhB(OH)₂ მონაწილეობით, რომლებიც ბიდენტანტური ლიგანდის და პალადიუმ(II)-ის მარილის კატალიზური რაოდენობის თანდასწრებით უერთდებიან 2-(2-ამინოარილ)



სქემა 18. 2-ფენილინდოლის მიღების მეთოდი

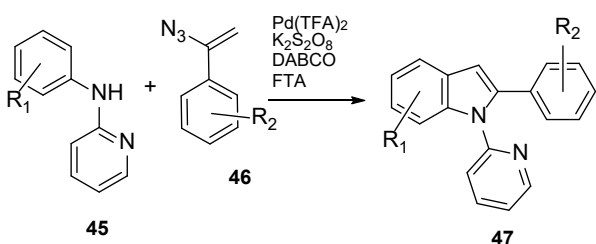
აცეტონიტრილების **42** ციან-ჯგუფს, მიღებული ინტერმედიატების ციკლიზაციით მიიღება ინდოლის ბირთვი. ეს მეთოდი ჩანაცვლებული 2-ფენილინდოლების სინთეზის შესაძლებლობას იძლევა (სქემა 18).

სინთეზირებულია ახალი ბისინდოლური სისტემები



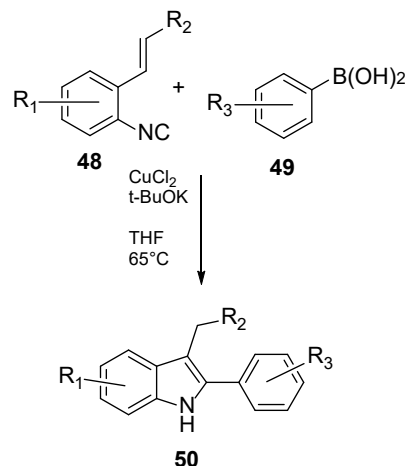
სქემა 19. ბისინდოლური **44** წარმოებულების სინთეზი

- π-შუღლებული 1,2-ბის(2-არილ-1H-ინდოლ-3-ილ) ეთინები **44** [32]. აღსანიშნავია რომ ბისინდოლური **44** წარმოებულების სინთეზი (სქემა 19) მიმდინარეობს ორმაგი იზოციანიდ-აცეტილენურიციკლიზაციით. პროცესი იწყება იზოციანიდურ ნახშირბადატომებთან გრინიარის რეაქტივის მიერთებით, რასაც მოსდევს ბისინდოლიზაცია.



სქემა 20. 2-არილინდოლების **47** სინთეზი

სქემა 20-ზე ნაჩვენებია 2-არილინდოლების **47** სინთეზი N-ჰეტარილანილინებზე **45** არომატული ვინილანილების **46** პალადიუმ-კატალიზური მოქმედებით [33]. აღსანიშნავია ამ გარდაქმნების მაღალი რეგიოსელექტიურობა:



სქემა 21. სპილენძით კატალიზებული 2-ფენილინდოლების სინთეზი

სქემა 21-ზე ნაჩვენებია ტიმოთი ფ. ჯემისონის სამეცნიერო ჯგუფის მიერ შემუშავებული რბილ პირობებში იაფი სპილენძ-კატალიზური რეაქციით ჩანაცვლებული 2-ფენილინდოლების **50** მიღება 2-ალკენილ-არილიზოციანიდების **48** ურთიერთქმედებით არილ-ბორმჟავებთან **49** [34]:

დასკვნა

განხილული მასალის ანალიზი საშუალებას იძლევა ითქვას, რომ უკანასკნელი ორი ათწლეულის მანძილზე გარდამავალ-მეტალ-კატალიზურმა გარდაქმნებმა მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანეს (ნშირ შემთხვევაში მრავალფუნქციური) 2-ფენილინდოლების წარმოებულების სინთეზების გამართივების მიმართულებით. ახალი მეთოდებით შესაძლებელი გახდა 2-არილინდოლების პირდაპირი სინთეზი ადვილად ხელმისაწვდომ სუბსტრატებზე დაყრდნობით, რაც უმრავლეს შემთხვევაში შეუძლებელი იყო კლასიკური მეთოდების გამოყენებით. განხილული გარდაქმნები მიზნობრივი პროდუქტების მაღალი გამოსავლიანობით მიღების შესაძლებლობას იძლევა. აღსანიშნავია ისიც, რომ თანმხლები პროდუქტები წარმოიქმნება უმნიშვნელო რაოდენობით. სამართლიანი იქნება ვთქვათ, რომ ზემოთ აღწერილი მეთოდები პერსპექტიულია და დიდად შეუწყობს ხელს 2-ფენილინდოლის, 2-არილინდოლების და ზოგადად ინდოლის ქიმიის განვითარებას.

ლიტერატურა

- Lal S, Snape TJ. "2-Arylindoles: a privileged molecular scaffold with potent, broad-ranging pharmacological activity". *Curr Med Chem*, Vol. 28, No. 19, pp. 4828-37, 2012.
- Tolle N, Kunick C. "Paullones as inhibitors of protein kinases". *Curr Top Med Chem*, Vol. 11, No. 11, pp. 1320-32, 2011.
- Steven Harper, Salvatore Avolio, Barbara Pacini, et al. "Potent Inhibitors of Subgenomic Hepatitis C Virus RNA Replication through Optimization of Indole-N-Acetamide Allosteric Inhibitors of the Viral NS5B Polymerase". *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 48, No. 14, pp. 4547-4557, 2005.
- Kaufmann D, Pojarová M, Vogel S, Liebl R, Gastpar R, Gross D, Nishino T, Pfaller T, von Angerer E. "Antimitotic activities of 2-phenylindole-3-carbaldehydes in human breast cancer cells". *Bioorg Med Chem*, Vol. 15, No. 15, pp. 5122-36, 2007.
- Si Yan Liao, Li Qian, Ti Fang Miao, Hai Liang Lu, Kang Cheng Zheng. "CoMFA and docking studies of 2-phenylindole derivatives with anticancer activity". Volume 44, Issue 7, Pages 2822-2827, 2009.
- Lluís Belsa, Concepción López, Asensio González, Mercè Font-Bardía, Teresa Calvet, Carmen Calvis, and Ramon Messeguer. "Neutral and Ionic Cycloruthenated 2-Phenylindoles as Cytotoxic Agents". *Organometallics*, Vol. 32, No. 24, pp. 7264-7267, 2013.
- Kang H, Xiao X, Huang C, Yuan Y, Tang D, Dai X, Zeng X. "Potent aromatase inhibitors and molecular mechanism of inhibitory action". *Eur J Med Chem*, Vol. 143, pp. 426-437, 2018.
- Aksenov AV, Smirnov AN, Magedov IV, et al. "Activity of 2-aryl-2-(3-indolyl)acetohydroxamates against drug-resistant cancer cells". *J Med Chem*, Vol. 58, No. 5, pp. 2206-2220, 2015.
- Ball AR, Casadei G, Samosorn S, Bremner JB, Ausubel FM, Moy TI, Lewis K. Conjugating berberine to a multidrug efflux pump inhibitor creates an effective antimicrobial. *ACS Chem Biol*, Vol. 1, No. 9, pp. 594-600, 2006.
- Schweizer, D. "Reverse fluorescent chromosome banding with chromomycin and DAPI". *Chromosoma*, Vol. 58, pp. 307-324, 1976.
- Kapuscinski J. "DAPI: a DNA-specific fluorescent probe". *Biotech. Histochem*, Vol. 70, No. 5, pp. 220-233, 1995.
- Samsoniya Sh.A., Chikvaidzel Sh., Narindoshvili T.G. „Derivatives of 2-phenylindole“ Selected methods for synthesis and modification of heterocycles "The Chemistry of synthetic indole systems", edited by Prof. Kartsev V.G., Moscow: IBS Press, Vol. 3, pp. 219-559, 2004.
- Norio Sakai, Kimiyoshi Annaka, and Takeo Konakahara. "Palladium-Catalyzed Coupling Reaction of Terminal Alkynes with Aryl Iodides in the Presence of Indium Tribromide and Its Application to a One-Pot Synthesis of 2-Phenylindole". *Organic Letters*, Vol. 6, No. 10, pp. 1527-1530, 2004.
- Govindarajulu Babu, Akihiro Orita, and Junzo Otera. "Novel Synthesis of 2-Aryl and 2,3-Disubstituted Indoles by Modified Double Elimination Protocol". *Org. Lett.*, Vol. 7, No. 21, pp. 4641-4643, 2005.
- Arcadi A, Cacchi S, Fabrizi G, Marinelli F, Parisi LM. "Palladium-catalyzed reaction of o-alkynyltrifluoroacetanilides with 1-bromoalkynes. An approach to 2-substituted 3-alkynylindoles and 2-substituted 3-acylindoles". *J Org Chem*, Vol. 70, No. 16, pp. 6213-7, 2005.
- Dawei Yue, Tuanli Yao, and Richard C. Larock. "Synthesis of 3-Iodoindoles by the Pd/Cu-Catalyzed Coupling of N,N-Dialkyl-2-iodoanilines and Terminal Acetylenes, Followed by Electrophilic Cyclization". *J. Org. Chem*, Vol. 71, No. 1, pp. 62-69, 2006.
- Haruhiko Fuwa, and Makoto Sasaki. "Strategies for the Synthesis of 2-Substituted Indoles and Indolines Starting from Acyclic r-PhosphoryloxyEncarbamates". *Org. Lett.*, Vol. 9, No. 17, pp. 3347-3350, 2007.
- Miyaura, Norio; Suzuki, Akira. "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds". *Chemical Reviews*, Vol. 95, No. 7, pp. 2457-2483, 1995.
- Richard F. Heck. "Mechanism of Arylation and Carbomethoxylation of Olefins with Organopalladium Compounds". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, No. 24, pp. 6707-6714, 1969.
- Stuart DR, Bertrand-Laperle M, Burgess KM, Fagnou K. "Indole synthesis via rhodium catalyzed oxidative coupling of acetanilides and internal alkynes". *J Am Chem Soc*, Vol. 130, No. 49, pp. 16474-5, 2008.
- Yoshihiro Yamane, Xiaohao Liu, Akiyuki Hamasaki, et al. One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold Nanoparticles. *Org. Lett.*, Vol. 11, No. 22, 2009. 5162-5165
- Yu Chen, Chul-Hee Cho, and Richard C. Larock. "A Novel Synthetic Route to 3-Sulfonyl- and 3-Selenylindoles by n-Bu₄NI-Induced Electrophilic Cyclization". *Org. Lett.*, Vol. 11, No. 1, pp. 173-176, 2009.
- Zunjun Liang, Bangben Yao, and Yuhong Zhang. "Pd(OAc)₂-Catalyzed Regioselective Arylation of Indoles with Arylsiloxane in Acidic Medium". *Org. Lett.*, Vol. 12, No. 14, pp. 3185-3187, 2010.
- Kiyofumi Inamoto, Narumi Asano, Yuka Nakamura, et al. "Synthesis of 3-Carboxylated Indoles through a Tandem Process Involving Cyclization of 2-Ethynylanilines Followed by CO₂ Fixation in the Absence of Transition Metal Catalysts". *Org. Lett.*, Vol. 14, No. 10, pp. 2622-2625, 2012.
- Yan Peng E, Li Qiang Wan, Yu Jing Li, et al. "Thermally induced structural transformation of polytriazoleimide to polyindoleimide". *Chinese Chemical Letters*, Volume 23, Issue 9, 1087-1090, 2012.
- Manash Kumar Manna, Asik Hossain, and Ranjan Jana. "Merging C-H Activation and Alkene Difunctionalization at Room Temperature: A Palladium-Catalyzed Divergent Synthesis of Indoles and Indolines". *Organic Letters*, Vol. 17, No. 3, pp. 672-675, 2015.
- Virsinha Reddy and Ramasamy Vijaya Anand. "Expedient Access to Unsymmetrical Diarylindolylmethanes through Palladium-Catalyzed Domino Electrophilic Cyclization-Extended Conjugate Addition Approach". *Organic Letters*, Vol. 17, No. 14, pp. 3390-3393, 2015.
- Yin-Long Li, Jian Li, Ai-Lun Ma, Ya-Nan Huang, and Jun Deng. Metal-Free Synthesis of Indole via NIS-Mediated Cascade C-N Bond Formation/Aromatization. *J. Org. Chem.*, Vol. 80, No. 8, pp. 3841-3851, 2015.
- Karmakar R, Suneja A, Singh VK. "Ag(I)-Catalyzed Indolization/C3-Functionalization Cascade of 2-Ethynylanilines via Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes". *Org Lett.*, Vol. 18, No. 11, pp. 2636-9, 2016.
- Michael Teders, Lena Pitzer, Stefan Buss, and Frank Glorius. "Regioselective Synthesis of 2-Substituted Indoles from Benzotriazoles and Alkynes by Photoinitiated Denitrogenation". *ACS Catal.*, Vol. 7, No. 6, pp. 4053-4056, 2017.
- Shuling Yu, Linjun Qi, Kun Hu, et al. "The Development of a Palladium-Catalyzed Tandem Addition/Cyclization for the Construction of Indole Skeletons". *J. Org. Chem.*, Vol. 82, No 7, pp. 3631-3638, 2017.
- Rino Ishikawa, Ryosuke Iwasawa, Yuichiro Takiyama, et al. "Synthesis of 1,2-Bis(2-aryl-1H-indol-3-yl)ethynes via 5-exo-Digonal Double Cyclization Reactions of 1,4-Bis(2-isocyanophenyl)buta-1,3-diyne with Aryl Grignard Reagents". *J. Org. Chem.*, Vol. 82, No. 1, pp. 652-663, 2017.
- Lianghua Jie, Lianhui Wang, Dan Xiong, et al. "Synthesis of 2-Arylindoles through Pd(II)-Catalyzed Cyclization of Ani-

lines with Vinyl Azides". J. Org. Chem., Vol. 83, No. 18, pp. 10974–10984, 2018.

34. Laurel M. Heckman, Zhi He, and Timothy F. Jamison. "Synthesis of Highly Substituted 2-Arylindoles via Copper-Catalyzed Coupling of Isocyanides and Arylboronic Acids". Org. Lett., Vol. 20, No. 11, pp. 3263–3267, 2018.

NEWEST ASPECTS OF THE SYNTHESIS OF 2-PHENYLINDOLS (REVIEW)

A. Tsutskiridze*, M. Turiashvili, I. Chikvaidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
armaz.tsutskiridze9062@ens.tsu.edu.ge

Abstract. In this review, we are intending to show modern trends of 2-phenylindole synthesis. It is noteworthy to said that over the past years organometallic catalysis, stoichiometric organometallics and photocatalysis have achieved an important place in the arsenal of organic chemists involved in the construction and functionalization of 2-phenylindole derivatives. Methods are usually tolerant of a wide range of functionalities and they provide the significant advantage of avoiding protection groups. In general, it is apparent from a synthetic perspective that this application to 2-phenylindole chemistry has had a considerable impact on the synthesis of this important class of compounds. It is used almost routinely in today's preparation of a vast number of 2-arylindoles, ranging from simple to complex molecular targets. Several areas of the metal-catalyzed 2-phenylindole chemistry have been the object of an increasing number of studies, which include the development of new synthetic strategies, the optimization of reaction conditions (ligands, bases, additives, solvents), and the application to the synthesis of bioactive derivatives. Despite the impressive number of contributions and results obtained, however, many challenges remain. A better understanding of various mechanisms in the process of synthesis and functionalization of 2-arylindoles is necessary, and there is space for improvement in both scope and mildness of the reaction conditions for some of the methods described. Achieving higher turnover numbers of the catalytic cycles to favor a major impact on the industry can also be expected to be an area of major interest.

Keywords: Indole, cyclization, catalysis, 2-arylindoles



ინდოლო[7,6-გ]ინდოლისა და ბენზო[*e*]პიროლო[3,2-გ]ინდოლის ახალი ბენზიმიდაზოლილნაწარმების სინთეზი

მ. ტრაპაიძე*, ნ. ნიკოლიაშვილი, შ. სამსონია

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
marina.trapaidze@tsu.ge

რეზიუმე

ჩატარებულია ინდოლო[7,6-გ]ინდოლის მონო- და დიალდეჰიდების კონდენსაციის რეაქციები ორთოფენილენდიამინთან, წარმოქმნილი შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე, მათი ციკლიზაცია შესაბამისი ბენზიმიდაზოლური ნაწარმების მიღებით. შესწავლილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები სხვადასხვა კატალიზატორებისა და რეაქციის ტემპერატურული რეჟიმის გამოყენებით. ანალოგიურად შესწავლილია კონდენსაციისა და ერთდროული ციკლიზაციის რეაქცია დიკარბოქსიბენზოპიროლოინდოლისა ორთოფენილენდიამინთან. გამოყოფილი და დახასიათებულია 3(ბენზიმიდაზოლ-2-ილ)-და 3,8-ბის(ბენზიმიდაზოლ-2-ილ)-1H,6H-ინდოლო[7,6-გ]ინდოლი, 2,9-ბის(ბენზიმიდაზოლ-2-ილ)-ბენზო[*e*]პიროლო[3,2-გ]ინდოლი. სინთეზირებული ახალი მრავალბირთვიანი ჰეტეროციკლური სისტემები საინტერესოა იმით, რომ მათ სტრუქტურებში შენარჩუნებულია პიროლის ბირთვის რეაქციისუნარიანი α - ან β -მდგომარეობები-სარეაქციო ცენტრები, რომელთა საფუძველზე შესაძლებელია მრავალი საინტერესო გარდაქმნის ჩატარება მოსალოდნელი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად. სინთეზირებული ახალი ნივთიერებებისათვის სტრუქტურა დადასტურებულია ი.წ., უ.ი., პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრების მონაცემებით..

საკვანძო სიტყვები: ბენზიმიდაზოლი, ბენზოპიროლოინდოლი, ინდოლოინდოლი, კონდენსაცია, ციკლიზაცია.

შესავალი

ჩვენს მიერ უკანასკნელი სამი ათეული წლის მანძილზე შექმნილია ინდოლის უახლოესი სტრუქტურული ანალოგები – ახალი ჰეტეროციკლური სისტემები – იზომერული კონდენსირებული ინდოლოინდოლები და ბენზოპიროლოინდოლი. შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, გამოვლენილია ანტიმიკრობული, ანტივირუსული, სიმსივნის საწინააღმდეგო, კურარეს მსგავსი და სხვა ბიოლოგიური აქტიურობის მქონე ნაერთები [1-12].

ინდოლისა და ბენზიმიდაზოლის ბირთვის შემცველი მრავალი პრეპარატი მიღებულია სინთეზური გზით. ამიტომ, საინტერესოა, ამ ორი ჰეტეროციკლური ბირთვის გაერთიანება ახალი სისტემების – ბენზიმიდაზოლილნაწარმებისა და ბენზიმიდაზოლილ ბენზოპიროლოინდოლის მისაღებად, მათი ურთიერთგავლენის შესწავლა ქიმიურ-ბიოლოგიურ თვისებებზე. მიღებული სისტემები პერსპექტიულად მიგვაჩნია, რადგან მოლეკულებში შენარჩუნებულია ჩაუნაცვლებელი პიროლის ბირთვის სარეაქციო ცენტრები, რის საფუძველზეც შესაძლებელია მრავალი საინტერესო თვისების მქონე ახალი ნაერთის მიღება.

შედეგების განსჯა

წარმოდგენილი ნაშრომი ეძღვნება ახალი მრავალბირთვიანი ჰეტეროციკლური ნაერთების – ბენზიმიდაზოლილნაწარმებისა და ბენზიმიდაზოლილნაწარმების (ალდეჰიდი, კარბონმჟავა) ურთიერთქმედება ორთო-ფენილენდიამინთან სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით, სხვადასხვა ტემპერატურის პირობებში.

ამისათვის ჩვენ ავირჩიეთ ბენზიმიდაზოლის ბირთვის სინთეზისათვის ერთსაფეხურიანი მეთოდი – ინდოლოინდოლისა და ბენზოპიროლოინდოლის კარბონილური ნაწარმების (ალდეჰიდი, კარბონმჟავა) ურთიერთქმედება ორთო-ფენილენდიამინთან სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით, სხვადასხვა ტემპერატურის პირობებში.

ძირითად საკვლევ სქემად შერჩეულ იქნა ინდოლო[7,6-გ]ინდოლის ალდეჰიდების **1** და **2** ურთიერთქმედების რეაქციების შესწავლა ორთო-ფენილენდიამინთან **3** სხვადასხვა პირობებში. ხოლო ბენზოპიროლოინდოლის შემთხვევაში საწყის პროდუქტად აღებულ იყო დიკარბოქსი ნაწარმი **4** და მისი ურთიერთქმედება ორთო-ფენილენდიამინთან

(სქემა 1).

წარმოდგენილი სქემის მიხედვით რეაქცია კარბონილურ ნაერთებსა და ორთო-ფენილენდიამინს შორის ამ პირობებში უნდა მოხდეს კონდენსაციის შუალედური პროდუქტის – „შიფის ფუძის“ (1-a) წარმოქმნით და მისი გამოყოფის გარეშე ციკლიზაციით ბენზიმიდაზოლური ციკლური ნაერთის 5 მიღებით (სქემა 2).

რეაქციების ოპტიმალური პირობების დასადგენად კონდენსაციისა და ერთდროული ციკლიზაციის პროცესები ჩატარებულ იქნა სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით. მოსინჯული იქნა მაციკლიზებული აგენტები - ყინულოვანი ძმარმჟავა, პოლიფოსფორმჟავა და ფოსფორის ქლორჟანგი.

3-ფორმილ-ინდოლო[7,6-g]ინდოლის (1) [4] ურთიერთქმედება ორთო-ფენილენდიამინთან ყინულოვან ძმარმჟავაში მიმდინარეობდა 80–85 °C-ზე 3 სთ–ის განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტი გასუფთავებული იქნა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, ჩატარებულია გამოყოფილი ნივთიერების სპექტრული ანალიზი.

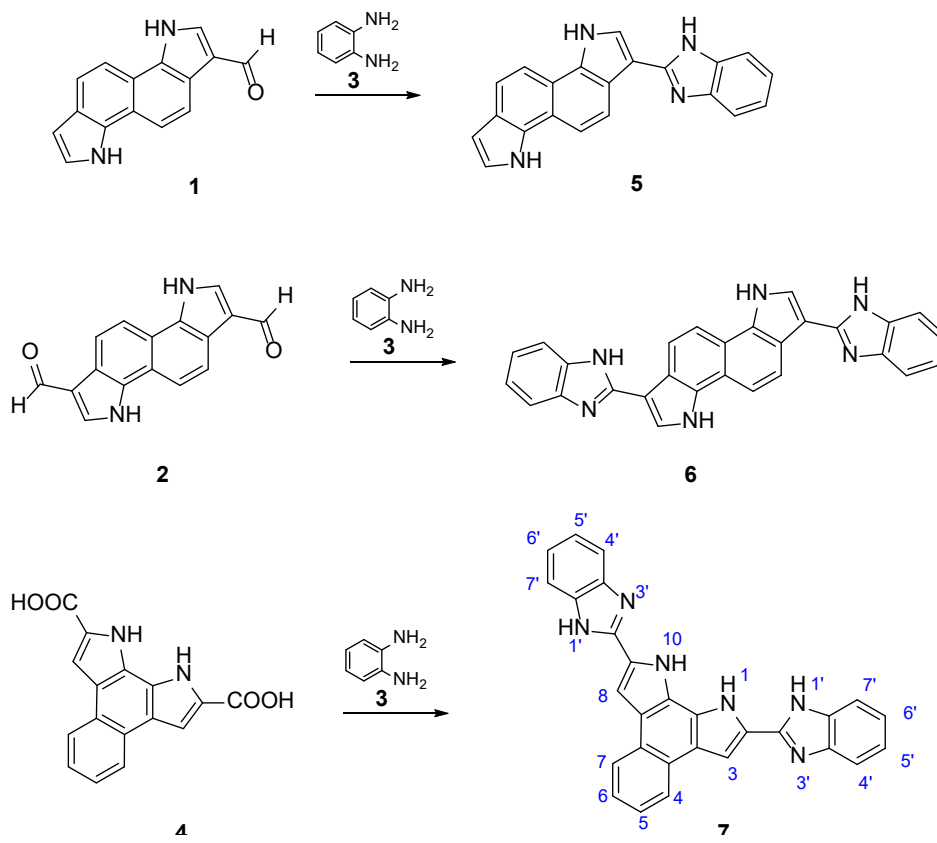
ჩატარებული იქნა 3-ფორმილინდოლო[7,6-g]ინდოლის ურთიერთქმედების რეაქცია ორთო-ფენილენდიამინთან ასევე პოლიფოსფორმჟავაში

80–85 °C-ზე 30 წთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო არის წყლითა და ტუტით დამუშავების შემდეგ, არის pH-ის მნიშვნელობის კონტროლით (უნივერსალური ინდიკატორის ქაღალდი) გამოყოფილი იქნა რეაქციის პროდუქტი მუქი აფურისფერი–მოყავისფრო ფხვნილის სახით. ის ძველად იხსნება გამხსნელებში (ეთერი, სპირტი, ეთილაცეტატი), შედარებით უკეთ იხსნება ტეტრაჰიდროფურანში. ეს აძნელებს გასუფთავების პროცესს. ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა შეადგენს 94%-ს.

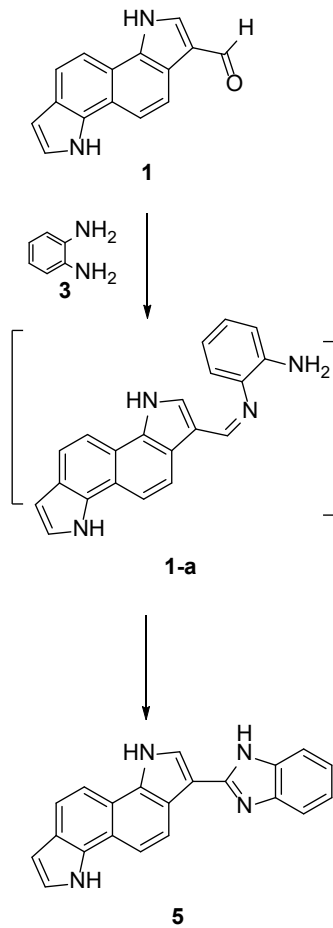
ნაერთი 5–ის ინფრა–წითელ სპექტრში ჩნდება NH ბმების შთანთქმის მახასიათებელი რამდენიმე გაფართოებული ზოლი 3409, 3159, 3062 სმ⁻¹ უბანში, სპექტრში ქრება ალდეჰიდის C=O ჯგუფის მახასიათებელი ზოლი 1630 სმ⁻¹ და ვლინდება C=N ბმის შთანთქმის ზოლი 1609 სმ⁻¹ უბანში.

ნაერთის 5 ულტრაიისფერ სპექტრში ფიქსირდება შთანთქმის 3 მაქსიმუმი 210, 230, 330 ნმ–ს უბნებში, რომელიც დამახასიათებელია არომატული სისტემისთვის.

ნაერთის 5 პროტონულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში ველის სუსტ უბანში შეინიშნება სამი სინგლეთური პიკი, რომელიც შეიძლება მივაკუთნოთ როგორც ინდოლური ასევე ბენზიმიდაზოლის ბირთვის NH ბმების პროტონებს. ყველაზე სუსტ



სქემა 1. ინდოლო[7,6-g]ინდოლის ალდეჰიდების 1 და 2 ურთიერთქმედების რეაქციები ორთო-ფენილენდიამინთან 3 სხვადასხვა პირობებში



სქემა 2. ბენზიმიდაზოლური ციკლური ნაერთის 5 სინთეზი

უბანში გაფართოებული სინგლეტი (12.80 მნ) მივაკუთვნეთ იმიდაზოლის NH პროტონებს. ხოლო გაფართოებული სინგლეტები სიგნალები 11.72 მნ და 10.03 მნ მივაკუთვნეთ ინდოლოინდოლის ბირთვის NH პროტონებს შესაბამისად ჩანაცვლებულ და ჩაუნაცვლებელ პიროლის ბირთვებში.

არომატული პროტონების უბანში შეინიშნება ერთი სინგლეტური სიგნალი, რომელიც მივაკუთნეთ ბენზიმიდაზოლით ჩანაცვლებული პიროლის ბირთვის ალფა პროტონს (7.36 მნ). ჩაუნაცვლებელი პიროლის ბირთვის პროტონული სიგნალები ვლინდება (7.49-7.51 მნ უბანში). სპექტრში ვლინდება ასევე ნაფთალინის ბირთვის არომატული სიგნალები სიმეტრიული დუბლეტების სახით სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ორთო კონსტანტით (8.8 ჰც). იმიდაზოლის ციკლში შემავალი ბენზოლის ბირთვის პროტონებიც მქდავდება დუბლეტ- დუბლეტების სახით (7.11-7.14 მნ უბანში).

შესწავლილი იქნა, ასევე, ინდოლოინდოლის დიალდეჰიდის - 3,8-დიფორმილინდოლო[7,6-გ]ინდოლის 2 [2] ურთიერთქმედების რეაქცია ორთო-ფენილენდიამინთან სხვადასხვა პირობებში. ო-ფენილენდიამინი ყველა შემთხვევაში აღებული იყო სამჯერადი სიჭარბით.

ძმარმკავში რეაქცია ჩატარებულ იქნა მისი დუბლეტის ტემპერატურაზე, 2 საათის განმავლობაში. სარეაქციო არედან გამსხნელის აორთქლების შემდეგ გამოკრისტალდა რეაქციის პროდუქტი 6 აგურისფერ-ყავისფერი ფხვნილის სახით.

ბენზიმიდაზოლის სინთეზის ეფექტურ მეთოდს წარმოადგენს კონდენსაციის რეაქციის ჩატარება ფოსფორის ქლორჟანგის არეში, რომელიც გამოდის როგორც კატალიზატორის, ისე გამსხნელი როლში. რეაქციის ჩატარების დროს მოცემული დიალდეჰიდის უხსნადობის გამო ფოსფორის ქლორჟანგში გახსნის მიზნით დავუმატეთ დიმეთილფორმამიდი და ვაცხელეთ 105-110°C ტემპერატურაზე, სარეაქციო არის ტუტით დამუშავების შემდეგ გამოიყო ნალექი მუქი ყავისფერი ფხვნილის სახით, ის უხსნადია, ძირითად ორგანულ გამსხნელებში.

დიალდეჰიდის 2 და ო-ფენილენდიამინის კონდენსაცია პოლიფოსფორმკავში ჩატარებულ იქნა 70°C ტემპერატურაზე 1 საათის განმავლობაში. სარეაქციო არის წყლით დამუშავების შემდეგ გამოიყოფილ იქნა რეაქციის პროდუქტი, მოწითალო-მოყავისფერი ფხვნილის სახით. იგი, განსხვავებით ფოსფორის ქლორჟანგში ჩატარებული რეაქციის პროდუქტისაგან, კარგად იხსნება აცეტონში და დიმეთილსულფოქსიდიში გაცხელებით.

სხვადასხვა პირობებში მიღებული კონდენსაციის პროდუქტებისათვის 6 გადაღებულ იქნა ი.წ. და უ.ი. სპექტრები და დადასტურებული იქნა მათი იდენტურობა.

კონდენსაციის პროდუქტის 3,8-ბის((ბენზიმიდაზოლ-2-ილ)-1H,6H-ინდოლო[7,6-გ] ინდოლი (6), 1H-ბმრ სპექტრი, სიგნალების რაოდენობით შეესაბამება სიმეტრიულ სტრუქტურას. სპექტრის ყველაზე უფრო სუსტ უბანში ვლინდება ბენიმიდაზოლისა და ინდოლის NH ჯგუფების პროტონების პიკები სინგლეტების სახით შესაბამისად, 12.98 და 10.07 მნ-ზე. სპექტრში შეინიშნება სინგლეტი 8.4 მნ-ზე, რომელიც მივაკუთნეთ პიროლის ბირთვის ალფა-პროტონებს. ხოლო ნაფთალინისა და ბენზოლის ბირთვების არომატული პროტონები მქდავდება 8.30-8.21მნ უბანში. ამრიგად მიღებული მონაცემები არ ეწინააღმდეგება მოწოდებულ ბის(ბენზიმიდაზოლილ)ინდოლოინდოლის 6 სტრუქტურას.

კონდენსაციის პროდუქტის 3,8-ბის((ბენზიმიდაზოლ-2-ილ)-1H,6H-ინდოლო[7,6-გ] ინდოლი (6), 1H-ბმრ სპექტრი, სიგნალების რაოდენობით შეესაბამება სიმეტრიულ სტრუქტურას. სპექტრის ყველაზე უფრო სუსტ უბანში ვლინდება ბენიმიდაზოლისა და ინდოლის NH ჯგუფების პროტონების პიკები სინგლეტების სახით შესაბამისად, 12.98 და 10.07 მნ-ზე. სპექტრში შეინიშნება სინგლეტი 8.4 მნ-ზე, რომელიც მივაკუთნეთ პიროლის ბირთვის ალფა-პროტონებს. ხოლო ნაფთალინისა და ბენზოლის ბირთვების არომატული პროტონები

მჟღავნდება 8.30–8.21 მნ უბანში. ამრიგად მიღებული მონაცემები არ ეწინააღმდეგება მოწოდებულ ბუნებრივ (ბუნებრივად დაზოლილი) ინდოლოინდოლის 6 სტრუქტურას.

ბუნებრივად დაზოლილ ბუნებრივ ინდოლის მიღების მიზნით ჩატარებულია ბუნებრივ ინდოლის დიკარბონმჟავას 4 [5] კონდენსაციის რეაქცია ორთოფენილენდიამინთან POCl_3 -ის თანაობისას, რომელიც ერთდროულად ასრულებს კატალიზატორისა და გამხსნელის როლს. რეაქცია ჩატარებულია POCl_3 -ის დუღილის ტემპერატურაზე. სარეაქციო არის ტუტით დამუშავების შედეგად გამოყოფილ იქნა რეაქციის პროდუქტი 7 ყავისფერი ფხვნილის სახით, რეაქციის პროდუქტი გასუფთავებულ იქნა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. ბუნებრივ ინდოლის დიკარბონმჟავას 4 კონდენსაციის რეაქცია ორთოფენილენდიამინთან ასევე ჩატარებულია პოლიფოსფორის მჟავაში 130 °C-ზე მჟავას ძნელად ხსნადობის გამო. მაგრამ ამ დროს ადგილი ჰქონდა ნაწილობრივ შეფისვას და პროდუქტის გამოსავლიანობის შემცირებას. პროდუქტი გამოლექილი იქნა ცივი წყლით.

გადაღებულ იქნა მიღებული პროდუქტის 7 ი.წ.–სპექტრი. მიღებული ნაერთის სპექტრში ქრება კარბონილის ჯგუფის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი (1683.9) და ვლინდება გაფართოებული ზოლი NH-ების უბანში 3438 cm^{-1} . ასევე, იკვეთება მცირე ინტენსივობის ზოლი 1797 cm^{-1} და დიდი ინტენსივობის გაფართოებული ზოლი 1538–1357 cm^{-1} უბანში.

ნაერთის 7 უ.ი. სპექტრის შედარებისას საწყისი დიკარბონმჟავას სპექტრთან შეინიშნება შთანთქმის მაქსიმუმების ბატოქრომული გადანაცვლება და გრძელტალღიან უბანში. მჟღავნდება ახალი მაქსიმუმები, რაც მოსალოდნელი სტრუქტურიდან შეუღლების ჯაჭვის დაგრძელების დამადასტურებელია.

ნაერთის 7 პროტონულ – მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში სიგნალების რაოდენობა შეესაბამება სიმეტრიულ სტრუქტურას. სპექტრის ყველაზე სუსტ ველში ფიქსირდება იმიდაზოლისა (1'-H) და პიროლის ბირთვების (1-H, 10-H)-NH პროტონების სიგნალები შესაბამისად 11.75 და 10.21 მნ უბანში. სინგლეტური სიგნალის სახით ვლინდება პიროლის ბირთვის β პროტონები (3-H, 8-H) 6.87 მნ-ზე. აგრეთვე, სპექტრში გვხვდება ბუნებრივად დაზოლილი ბუნებრივი ინდოლის ბირთვისა (4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H) და ბუნებრივ ინდოლის ბუნებრივი ბირთვის (4-H, 5-H, 6-H, 7-H) დუბლეტური და დუბლეტ-დუბლეტური სიგნალები 7.54–7.83 და 6.21–6.54 მნ ინტერვალებში, რომელთა ცალსახა მიკუთვნება გაძნელებულია. როგორც სპექტრიდან ჩანს, მოლეკულის სიმეტრიული ადნაგობის გამო მოლეკულის წარმოსახვითი ნახევრის პროტონების სიგნალები ემთხვევა მეორე ნახევრის სიგნალებს.

ექსპერიმენტული ნაწილი

რეაქციის მსვლელობისა და ნაერთის სისუფთავის კონტროლს ახდენენ სილიკაგელის ფირფიტებზე silufol-254. ნაერთთა ქრომატოგრაფირების დროს ადსორბენტად გამოყენებულია სილიკაგელი ნაწილაკების ზომით 100/250 მკმ. ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია ინფრაწითელი სპექტრომეტრით Varian 660 FT-IR spectrometer, დიაპაზონი: 400–4000 cm^{-1} , KBr –ის ტაბლეტებში.

ულტრაიისფერი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Agilent 8453-UV-VIS (ტალღის სიგრძე: 190–1100 ნმ). ¹H-ბმრ სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე Bruker AM 400 (400 მგჰც) DMSO-d₆, მინაგანი სტანდარტი TMS.

3(ბუნებრივად დაზოლილ-2-ილ)-1H,6H-ინდოლო[7,6-g] ინდოლი (5).

მეთოდი ა: 3-ფორმილ-1H,6H-ინდოლო[7,6-g] ინდოლის კონდენსაცია ო-ფენილენდიამინთან ძმარმჟავას არეში. 0.108 გ (1 მმოლი) ო-ფენილენდიამინს ხსნიან 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავაში, თანდათან უმატებენ 0.234 გ (1 მმოლი) მონოალდეჰიდის სუსპენზიას 15 მლ ძმარმჟავაში და აცხელებენ. 70 °C-ზე ალდეჰიდი მთლიანად იხსნება. სარეაქციო არეს აცხელებენ 80–85 °C-ზე 3სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო არეს აყოვნებენ ერთი დამე. მიღებულ ხსნარს გაცივების პირობებში ამუშავებენ 10%-იანი ტუტის ხსნარით. pH 14-ზე ილექება მუქი ფერის ნალექი. ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ამრობენ. მიიღებამუქინაცრისფერი ფხვნილი. ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა რაოდენობრივია. იგი კარგად იხსნება დიმეთილფორმამიდში და ძნელად ხსნადია დანარჩენ ორგანულ გამხსნელებში. პროდუქტს ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. ადსორბენტი-სილიკაგელი, ელუენტები-დასაწყისში სისტემა ბუნებრივი-ეთილაცეტატი, 1:1, შემდეგ კი სუფთა ეთილაცეტატი. ქრომატოგრაფირების შემდეგ სუფთა პროდუქტის გამოსავლიანობა შეადგენს 0.114 გ (32%). $T_{\text{დგ}} > 277$. ი.წ. სპექტრი, ν cm^{-1} : 3409, 3159, 3062, 1609. უ.ი. სპექტრი, λ_{max} ნმ (D): 210.0 (2.83), 266.0 (1.97), 330.0 (3.22). ¹H-ბმრ სპექტრი, (DMSO-d₆), δ(მ.წ.), J(ჰც): 12.80 (1H, გს, 1'-H), 11.72 (1H, გს, 1-H), 10.03 (1H, გს, 6-H), 8.22 (2H, დ, $J_{4,5} = J_{7,6} = 8.4$, 4'-H, 7'-H), 7.99 (2H, დ, $J_{4,5} = J_{9,10} = 8.8$, 4-H, 9-H), 7.49–7.51 (2H, მ, 7-H, 8-H), 7.36 (2H, ს, 2-H), 7.13, 7.12 (2H, დ, $J_{\text{m}} = 6.0$, 5'-H, 6'-H), 6.93 (2H, დ, $J_{5,4} = J_{10,9} = 8.8$, 5-H, 10-H).

მეთოდი ბ: 3-ფორმილ-1H,6H-ინდოლო[7,6-g] ინდოლის კონდენსაცია ო-ფენილენდიამინთან პოლიფოსფორმჟავას არეში. 0.234 გ (1 მმოლი) 3-ფორმილ-1H,6H-ინდოლო[7,6-g] ინდოლს ურევენ 0.108 გ (1 მმოლი) ო-ფენილენდიამინს და უმატებენ მას 2.5 გ პოლიფოსფორმჟავას. ურევენ თერმომეტრით და თან აცხელებენ. 75–80 °C-ზე ალდეჰიდი მთლიანად იხსნება. სარეაქციო არე არის მუქი მოწითალო-ყავისფერი. აცხელებენ სარეაქციო არეს 80–85 °C-ზე 15–50 წთ-ის განმავლობაში. აყოვნებენ ოთახის

ტემპერატურაზე 3 საათს. სარეაქციო მასა გადმოაქვთ წყლიან ჭიქაში და ანეიტრალავენ KOH-ის 10%-იანი ხსნარით ძლიერ ტუტე რეაქციამდე. იგი თანდათან უფარულდება და ილექება წითელი ფერის ნალექი. აყოვნებენ ღამით. მეორე დღეს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. მიიღება აგურისფერი-მოყავისფრო ფხვნილი გამოსავლიანობით 0.303 გ (94%). გადაღებულ იქნა ი.წ. სპექტრი.

3,8-ბის(ბენზიმინდაზოლ-2-ილ)-1H,6H-ინდოლო[7,6-g]ინდოლი (6)

0.131 გ (0.5 მმოლი) 3,8-დიფორმილინდოლოინდოლის სუსპენზიას სპირტში უმატებენ 0.162 გ (1.5 მმოლი) ო-ფენილენდიამინის ხსნარს სპირტში და 8 მლ ძმარმჟავას. აღუებენ ერთი საათის განმავლობაში. დიალდეჰიდი მთლიანად იხსნება. ტოვებენ ღამით. მეორე დღეს სპირტის აორთქლების შემდეგ გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ მცირე ულუფა სპირტით და აშრობენ. მიიღება აგურისფერ-ყავისფერი ფხვნილი გამოსავლიანობით 0.03 გ (13.7%). ი.წ. სპექტრი, ν სმ⁻¹: 3420-3360 (გაფ. ზოლი), 2963.1, 1634.5, 1558.7, 1469.7, 1398.3, 1374.8, 1326.4, 1260.4. უ. ი. სპექტრი, λ_{max} ნმ (D): 206 (0.19766), 275.0 (0.55116), 332.0 (0.17038), 350.0 (0.12). 1H-ბმრ სპექტრი, (DMSO-D₆), δ (მ.ნ.), J(ჰც): 12.98 (გს, NH იმინდაზოლის), 10.07 (გს, NH პიროლის) 8.4 (ს, α -პიროლური), 8.30 - 8.21(Ar პროტონები ნავთალისნისა და ბენზოლის ბირთვში).

3,8-დიფორმილინდოლოინდოლის ურთიერთქმედება ო-ფენილენდიამინთან POCl₃-ის არეში. 0.131 გ (0.5 მმოლი) 3,8-დიფორმილინდოლოინდოლისა და 0.162 გ (1.5 მმოლი) ო-ფენილენდიამინის ნარეუს უმატებენ 5 მლ POCl₃ და აცხელებენ 105–110 °C-მდე. 3-წთ-ის შემდეგ უმატებენ 7 მლ დიმეთილფორამიდს აღდეჰიდის გახსნის მიზნით, ისევ აცხელებენ. 1.5 სთ-ის ცხელების (105–110 °C) შემდეგ სარეაქციო არე გახდა ერთგვაროვანი ბლანტი მუქი მოწითალო-ყავისფერი ელფერით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ ნარეუს ასხამენ ცივ წყალში, წარმოქმნიდა გამჭვირვალე წითელი ფერის ხსნარი. ამუშავებენ 10%-იანი ტუტის ხსნარით. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. გამოსავლიანობა 0.19 გ (86.8%)

3,8-დიფორმილინდოლოინდოლის ურთიერთქმედება ო-ფენილენდიამინთან პოლიფოსფორმჟავას არეში. ქიმიური ჭიქაში ურევვენ 0.09 გ (0.34 მმოლი) 3,8-დიფორმილინდოლოინდოლისა და 0.1 გ (1 მმოლი) ო-ფენილენდიამინს, უმატებენ დაახლოებით 2 გ პოლიფოსფორმჟავას, მორევას აწარმოებენ თერმომეტრით და თანდათან აცხელებენ. 70 °C-ზე ნალექი სრულად გაიხსნა. აცხელებენ 70 °C-ზე ერთი საათის განმავლობაში. სარეაქციო მასა არის მოწითალო-ყავისფერი. გაცივების შემდეგ ამუშავებენ წყლით. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ აშრობენ. მიიღება მოწითალო-ყავისფერი ფხვნილი 0.12 გ (80%) გამოსავლიანობით.

2,9-ბის(იმინდაზოლ-2-ილ)ბენზო[e]პიროლო[3,2-g]ინდოლი (7)

0.49 გ (1.4 მმოლი) 2,9-დიკარბოქსიბენზოპიროლოინდოლს უმატებენ 0.36 გ (3 მმოლი) ო-ფენილენდიამინს, 6 მლ დიმეთილფორამიდს და 15 მლ POCl₃. აცხელებენ 4 საათს 105–110 °C-ზე. ლექავენ NaOH-ის 10 %-იანი ხსნარით (pH 10), ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ. მიიღება ყავისფერი ფხვნილი, გამოსავლიანობა 0.5 გ (68.5%). ი.წ. სპექტრი, ν სმ⁻¹: 3697.9, 3438.8-3428.5 (გაფ. ზოლი), 2918.2, 2850.0, 2514.9, 2360.0, 1797.8, 1538.2(მბ), 1419.7, 1357.0, 1074.2, 872.3. უ. ი. სპექტრი, λ_{max} ნმ (D): 201.0(0.25325), 256.0(9.9037E-2), 303.0(8.7822E-2), 355.0(9.2765E-2), 376.0(0.10100), 398.0(9.2755E-2), 465.0(2.2634E-2), 576.0(1.8130E-2), 581.0(1.8579E-2), 655.0(2.3095E-2). ¹H-ბმრ სპექტრი, (DMSO-D₆), δ (მ.ნ.), J(ჰც): 11.75 (გს, NH - იმინდაზ.), 10.21 (გს, NH -პიროლური), 6.87 (ს, β -პიროლის), 7.54-7.83 (Ar- 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 6.21-6.54(Ar 4-H, 5-H, 6-H, 7-H).

ლიტერატურა

- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, I.M. Gverdsiteli and N.N. Suvorov. "Synthesis of the 1H, 6H-indolo [6,7-g]indole system". Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 13, no. 9, 1035, 1977.
- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, L.N. Kurkovskaya, L.G. Tret'yakova, T.K. Efimova, N.N. Suvorov. "Bisindoles. 4. Electrophilic substitution in the 1H,6H-indolo[7,6-g]indole series". Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 15, no. 9, 989-994, 1979.
- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, S.V. Dolidze, N.A. Esakiya, N.N. Suvorov, A.M. Kolesnikov and F. A. Mikhailenko. "Bisindoles. 20. Synthesis of 3H,8H-indolo[4,5-e]- and -[5,4-e] indole systems", Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 20, no. 3, 283-288, 1984.
- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, L.N. Kurkovskaya, Dzh.A. Kereselidze and N.N. Suvorov. "Bisindoles. 6. Synthesis and investigation of some properties of 2-formyl-, 3-formyl-, and 3,8-diformyl-1H,6H-indolo[7,6-g]indoles". Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 16, no. 11, 1139-1146, 1980.
- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, N.A. Kuprashvili, A.M. Kolesnikov and N.N. Suvorov. "Pyrroloindoles. 12. Synthesis of 1H, 10H-benzo[e]pyrrolo[3,2-g]indole", Chemistry of Heterocyclic Compounds. vol. 21, no. 9, 1016-1018, 1985.
- M.V. Trapaidze, Sh.A. Samsoniya, N.A. Kuprashvili, L.M. Mamaladze and N.N. Suvorov. "Pyrroloindoles. 13. Properties of 1H,10H-benzo[e]-pyrrolo[3,2-g]indole", Chemistry of Heterocyclic Compounds. vol. 24, no. 5, 489-493, 1988.
- Ш.А.Самсония, Н.А.Эсакия, С.В.Доллидзе, М.В.Трапаидзе, З.Ш. Ломтатидзе, Н.Н. Суворов. "Синтез и биологическая активность производных индолиндолов." Хим. фарм. журн., no. 9, 40-43, 1991.
- Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, N.N. Machaidze, and G. Dürr. Bisindoles. "38. Synthesis of some Derivatives of 1H,6H-indolo[7,6-g]indole". Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 38, no. 4, 2002.
- Sh. A. Samsoniya, M.V. Trapaidze. "The chemistry of indoloindoles". Russian Chemical Reviews., vol. 76, no. 4, 313-326
- Sh.A. Samsoniya, M.B. Trapaidze, N.N. Nikoleishvili, A.O. Wesquet, Uli Kazmaier. "Pyrroloindoles. Synthesis of a new spirocyclic systems based on benzo[e]pyrrolo[3,2-g] indole". International Journal Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 44, no. 8, 1016-1018, 2008.

11. Sh.A. Samsoniya, M.V. Trapaidze, N.A. Kuprashvili. "Synthesis and antimicrobial activity 1H,10H-benzo[e]pyrrolo[3,2-g]indole derivatives". Pharmaceutical Chemistry Journal, vol. 43, no. 2, 92-94, 2009
12. შ. ა. სამსონია, მ. ვ. ტრაპაიძე, ნ. ლ. თარგამაძე. "ინდოლოინდოლებისა და პიროლოინდოლების ქიმია", ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2018, გვ.94.

SYNTHESIS OF BENZIMIDAZOLYL DERIVATIVES OF INDOLO [7,6-g] INDOLE AND BENZO[e] PYRROLO[3,2-g]INDOLE

M. Trapaidze*, N. Nikoleishvili, Sh. Samsoniya

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
marina.trapaidze@tsu.ge*

Abstract. Waste management is one of the most important problems in the world, in the solution of which an increasing role is assigned to the development of technologies for obtaining new materials from waste. A one-stage thermal conversion technology for the production of carbon material with a high specific surface area from various cellulose-based raw materials has been developed.

The advantage of this method, in addition to one-stage and the possibility of implementing different modes, is that the process uses various gases generated during this process as an energy source. Different cellulose-containing raw materials can be used in this oven. An activated carbonaceous material was obtained from cheap, constantly renewable secondary raw materials (hazelnut shells, nectarine kernel, and sawdust). The composition and physical parameters of the resulting product were studied. Carbonic material can be used as an adsorbent, as well as to obtain antifriction composite coatings.

Keywords: ecology, waste management, carbonaceous material, new technology, new materials.



SYNTHESES AND RESEARCHES OF 1N,3N-BIS(4-(1H-BENZO[D]IMIDAZOL-1-YL)THIAZOL-2-YL)NAPHTHALENE-1,3-DIAMINE

T. Iashvili, N. Nikoleishvili, E. Katsadze*

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Elene.katsadze@tsu.ge

Abstract:

New hetero cyclic system 1N,3N-bis(4-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)thiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine has been synthesized in staged process transformation of 1,3-di-Aminophenyl naphthalene. Oxo- and Halogen-containing Thiazo-Naphthyl-di-amine systems were synthesized and characterized as Intermediary products. Preparative Method of delivering 1,1'-(naphthalene-1,3-diyl) bis(thiourea) has been processed and optimal conditions for these reactions are determined.

There has also been conducted the condensation of 1,1'-(naphthalene-1,3-diyl)bis(thiourea) with Ethyl Bromine of Acetate with formation of relevant 2,2'-(naphthalene-1,3-diyl-bis(azanediyl))-bis(thiazol-4(5H)-one). Here has also been determined the optimal conditions of the Cyclization reactions. Reactions of Chlorinating 2,2'-(naphthalene-1,3-diylbis(azanediyl))bis(thiazol-4(5H)-one) with Phosphorus Oxychloride were carried out. It has been established that productivity of chlorinating reaction is the highest for initial Oxy compounds Phosphorus Oxychloride and Pyridine in case when taken in equimolar correlation. Condensation of 1N,3N-bis-(4-chlorothiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine with benzimidazole was performed the final compound.

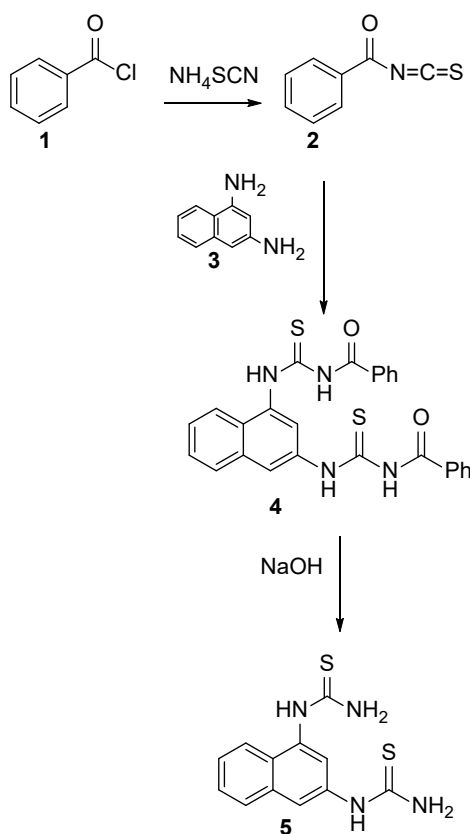
Keywords: Naphthalenediamine, Naphthalene-bis-thiourea, Thiazole, cyclization reactions, chlorination

We carried out the implementation of syntheses of new Naphthalene ring containing biologically active compound which consists of different Hetero cycles. In particular, via staged process, transformation of naphthalenediamine we have synthesized new di-Thiazo-naphthyl-amine, containing ring of Imidazole. As Intermediary products are characterized naphthalene-bis-thiourea, Oxo- and Halogen-containing systems which in turn are interesting because of their structural likeness to other, well known biologically active compounds.

Studies of naphthalene-bis-thiourea have attracted increasing attention due to their potential use in agriculture insecticidal, herbicidal, and pesticidal activities; Some thiourea derivatives are widely used in many fields including pharmaceutical industry due to the biological properties such as antimicrobial, antibacterial, antifungal, anticancer, etc.[1-8]. Furthermore, aryl and acyl thiourea derivatives are attractive model compounds for studies in solid-state chemistry due to their tendency to form intra- and intermolecular hydrogen bonds of the N-H proton-donor groups to sulfur and carbonyl oxygen atoms. Recently, compounds of thiourea in coordination with metal complexes have been reported by many researchers such as NLO materials [9].

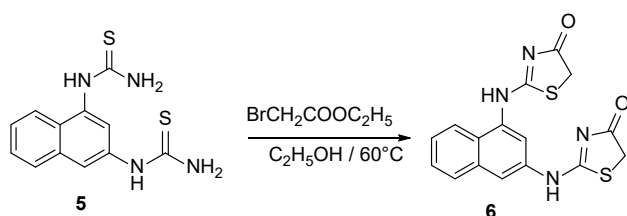
Our aim on first stage was to produce Naphthalenediamine di-Thiocarbamide. From publications we are aware of two exit ways of obtaining Thiocarbamide from Aromatic amines: one staged method of syntheses as well as multi staged-we used both these ways. It turned out that in case of 1,3-Naphthalenediamine one stage reaction in progress. Is characterized with low productivity in other words it has low outcome compare to replacing Anilines, mentioned in publications. This can be explained on the huge size of Naphthalene's nucleus creates steric obstacles.

In order to increase the productivity, outcome of 1,1'-(naphthalene-1,3-diyl)bis(thiourea) (5) we conducted the stage by stage reaction (scheme 1), via interaction of Benzoyl Chloride (1) and Ammonium Thiocyanide in Acetone environment. We at first got intermediary product Benzyl Thiocyanate (2) by interaction of which with 1,3-Naphthalenediamine (3) (in molar correlation 2:1) obtained product N,N'-((naphthalene-1,3-di-yl-bis(azanediyl))-bis-(carbonothioyl))-dibenzamide (4) as a result of alkaline hydrolyses. We produced corresponding di-Thiocarbamide (5) at outcome percentage accordingly. The structure of the product we got resolved by electronic spectrum.



Scheme 1. Synthesis of Dithiocarbamide 5.

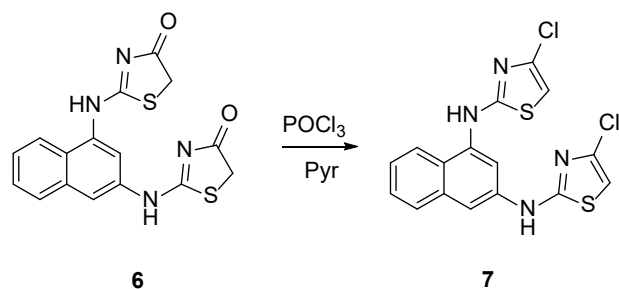
On the following stage we proceeded with cyclization (Scheme 2) of Naphthalene di-Thiocarbamide (5). Ethyl bromoacetate has been used as cyclizing agent. Reaction was conducted at temperature of 80 °C in Ethanol environment. Oxo-substances (6) are obtained in 55% (Scheme 2).



Scheme 2. Preparation of 2,2'-(naphthalene-1,3-diyl-bis(azanediyl))bis(thiazol-4(5H)-one)

On the third stage of work we carried out desoxychlorination. There are many descriptions of such cases in publications. As most of them are characterized with low outcomes, our aim was to find out optimal conditions of desoxychlorination reactions in order to increase the productivity.

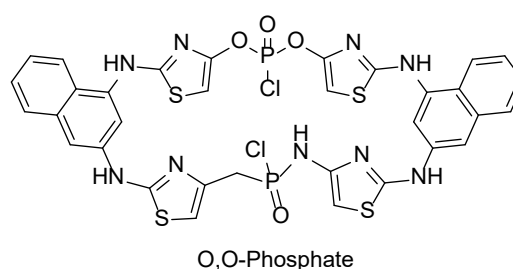
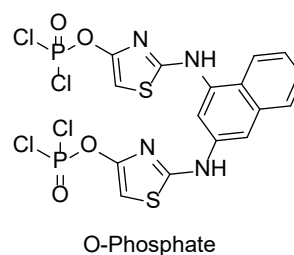
We carried out desoxychlorination experiment changing concentration of interactive substances, temperature and the time of the reaction. The outcome of targeted product was still low in all cases. By heating 6 substance and POCl₃ mixture at 60 °C with correlation of Pyridine 1:1:1 we obtained 23% outcome of the final product (7) (Scheme 3)



Scheme 3. Preparation of 1N,3N-bis-(4-chloro-4,5-dihydrothiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine

We were unsuccessful in increasing the productivity even when we replaced Pyridine with N, N-dimethylaniline.

It is known from publications that reactions of desoxychlorination are conducted in Phosphorus Oxychloride without base. In our case even in likewise conditions we got resinous mass and final product was formed only as a trace. From our point of view above mentioned results can be explained by fact that in case of exceeding amount of Phosphorus Oxychloride we may get an intermediary products O-Phosphates as well as Dimer (0,0)-Phosphates (scheme 4) [10].

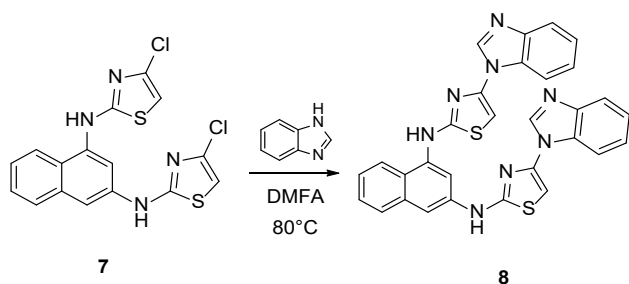


Scheme 4. Structure of intermediary products O-Phosphates and (0,0)-Phosphates

On the last stage of synthesis product 8 were obtained by nucleophilic aromatic substitution in DMF solution, using the benzimidazole in excess as reagents and bases (Scheme 5).

The reaction was carried out at the temperature 80 °C for as long as 24 hours at constant mixing and resulted in reaching 35 % of productivity of targeted product (8).

Was studied of a preparative method for the production of 1,3-Naphthyl di-Thiourea is approved. The optimum conditions for the reaction are established;



Scheme 5. Preparation of 1N,3N-bis(4-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)thiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine

Was carried out Condensation of Naphthalene di-Thio-carbamide with ethyl bromoacetate corresponding to 2,2'-(naphthalene-1,3-diyl)-(azanediyl)-bis-(thiazole-4(5H)-one). The optimal conditions for the cyclization reaction. Have been established the oxychlorination reaction was carried out. In order to increase the yield, the optimal reaction conditions were selected: the best yield is achieved when the initial oxo-compounds, phosphorus oxychloride and pyridine are taken in equal proportions.

Condensation of 1N,3N-bis-(4-chlorothiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine with benzimidazole was performed. Optimal reaction conditions are established.

The date of the IR and NMR spectras are given in the experimental section.

Experimental Part

Chemical Procedures. General. NMR spectra were recorded with a BrukerAvance 400 MHz spectrometer at 300 K, using TMS as an internal standard. IR spectra (KBr) were measured with a Bruker Tensor 27 spectrometer.

2,2'-(naphthalene-1,3-diylbis(azanediyl))bis(thiazol-4(5H)-one) (6). The Naphthylthioureas (5) (27 mmol) were dissolved in 90 mL of ethanol pa at 45 °C. To this solution ethyl bromoacetate (70 mmol) was added, and the mixture was stirred at this temperature for 2 h. After cooling to room temperature, the mixture was neutralized with aqueous ammonia. Drop wise addition of water when stirring led to precipitation of the product, which was removed by filtration and dried. Yield: 55%; white crystals. Mp: 255-257°C; ^1H NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) 11.97 (s, 1H), 10.35 (s, 1H); 7.91 (trip, 2H, J= 7.8; J= 8.2), 7.70 (d, 1H, J=8.2), 7.55-7.45 (m, 2H), 7.05 (d, 1H, J=7.16), 4.05 (s, 2H); 3.97 (s, 2H). ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): 175.22; 126.44; 134.38; 128.41; 127.57; 126.88; 126.44; 126.26; 124.82; 123.45; 116.44; 34.78; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3383, 1299 (N-H), 3091 (C-H), 1689 (C=O), 1562, 1470 (C=N, arom. C=C).

1N,3N-bis(4-chloro-4,5-dihydrothiazol-2-yl)naphthalene-1,3-diamine (7). A mixture of the appropriate compound 6 (4.8 mmol), 3 mL of POCl_3 , and 0.4 mL of pyridine was refluxed for 3 h. After the mixture was cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced

pressure. The residue was dissolved in ether, and the solution was washed twice with 5% aqueous NaOH, brine, and water. The solvent was dried (Na_2SO_4) and removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Hexane:Diethyl ether, 5:1). Yield: 23%, Mp: 185°C, R_f = 0.35(Hexane:Diethyl ether 3:1), ^1H NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) 10.33 (s, 1H), 10.28 (s, 1H), 8.20-8.18 (m, H) 8.00 (d, H, J= 7.28), 7.96-7.94 (m, H), 7.72 (d, H J=8.2), 7.57-7.50 (m, 2H), 6.81 (s, H); 6.34 (s, H). ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): 174.63; 143.91; 133.84; 127.87; 127.03; 126.35; 125.74; 124.33; 122.90; 115.97; 34.75. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 341, 3326, 3030, 2968, 1599, 1508, 1353, 1299, 768, 716

Synthesis of Target Derivates **8**. The appropriate compound 7 (3.6 mmol) and the benzimidazole (36 mmol) were stirred in 7.5 mL of DMF at 80 °C for 2-8 days (TLC control). The mixture was cooled to room temperature and poured into 300 mL of 5% aqueous Na_2CO_3 . The crude product was filtered off, dried, and purified by column chromatography (SiO_2 , ethyl acetate). Yield: 35%; Mp: 272°C, R_f = 0.40 (Hexane:Diethyl ether 3:1),

^1H NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) 10.51 (s, 1H), 10.28 (s, 1H), 8.55 (dd, 2H), 8.08 (d, 2H); 7.99-8.00 (m, 4H); 7.21-7.31 (m, 7H); 6.79 (s, 1H); 6.50 (s, 1H); 5.78 (s, 1H); ^{13}C -NMR(400 MHz, CDCl_3): 174.63; 143.91; 134.67; 133.84; 130.50; 128.15; 127.87; 127.03; 126.35; 126.26; 125.90; 125.74; 124.33; 122.90; 120.47; 119.67; 115.97; 34.75. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1585, 1630, 1700, 3225.

References

1. Siavosh Mahboobi, Andreas Sellmer, Heymo Ho"cher, Emerich Eichhorn, Thomas Bar, Mathias Schmidt, Thomas Maier, Josef F. Stadlwieser, and Thomas L. Beckers. 4-(Imidazol-1-yl)thiazol-2-yl]phenylamines. A Novel Class of Highly Potent Colchicine SiteBinding Tubulin Inhibitors: Synthesis and Cytotoxic Activity on Selected Human Cancer Cell Lines. *J. Med. Chem.* Vol. 49, 5769-5776, 2006.
2. Beckers, T.; Mahboobi, S. Natural, semisynthetic and synthetic microtubule inhibitors for cancer therapy. *Drugs Future*, Vol. 28, pp.767-785, 2003.
3. Byth, K. F.; Cooper, N.; Culshaw, J. D.; Heaton, D. W.; Oakes, S. E.; Minshull, C. A.; Norman, R. A.; Paupitt, R. A.; Tucker, J. A.; Breed, J.; Pannifer, A.; Rowsell, S.; Stanway, J. J.; Valentine, A. L.; Thomas, A. P. Imidazo[1,2-b]pyridazines: a potent and selective class of cyclin-dependent kinase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, Vol. 14, pp.2249-2252, 2004.
4. Sabrin R. M. Ibrahim Gamal A. Mohamed. Naturally occurring naphthalenes: chemistry, biosynthesis, structural elucidation, and biological activities. *Phytochemistry Reviews*. Vol. 15, pp. 279-295, 2016.
5. Scott, David A.; Aquila, Brian M.; Bebernitz, Geraldine A.; Cook, Donald J.; Dakin, Les A.; Deegan, Tracy L.; Hattersley, Maureen M.; Ioannidis, Stephanos; Lyne, Paul D. Pyridyl and thiazolylbisamide CSF-1R inhibitors for the treatment of cancer. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 18 (17): pp. 4794-4797, 2008.
6. B. Golankiewicz, P. Januszczuk, M. Gdaniec and Z. Kosturkiewicz. Reaction of acylaminocyanooesters with 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide leading to substituted aminothiazoles. *Tetrahedron*, Vol. 41(24) pp.5989-5994. 1985.

7. Muhammad, H.; Muhammad, A.H.N.; Maria, V.B.; Jamshed, I.; Alexander, R.; Bernhard, K.K.; Christian, G.H. 1,3,1',3'-(Dinaphthalene-1,8-diyl)bisthiourea. *Molecules*, Vol. 19, pp. 8080-8092. 2014.
8. Muthu, K.; Meenatchi, V.; Rajasekar, M.; Aditya, P.; Meena, K.; Agilandeshwari, R.; Kanagarajan, V.; Meenakshisundaram, S.P. Combined theoretical and experimental studies on the molecular structure, spectral and Hirshfeld surface studies of NLO tris(thiourea)zinc(II) sulfate crystals. *J. Mol. Struct.* Vol. 1091, pp. 210-221. 2015.
9. Sivakumar, N.; Kanagathara, N.; Varghese, B.; Bhagavanarayana, G.; Gunasekaran, S.; Anbalagan, G. Structure, crystal growth, optical and mechanical studies of poly bis (thiourea) silver (I) nitrate single crystal: A new semi organic NLO material. *Spectrochim. ActaA*, Vol. 118, pp. 603-613. 2014.
10. Euan A. Arnott, Lai C. Chan, Brian G. Cox, Brian Meyrick, and Andy Phillips. POC13 Chlorination of 4-Quinazolones. *JOC*, Vol. 76, pp. 1653-1661, 2011.

1N,3N-ბის(4-(1H-ბენზო[d]იმिდაზოლ-1-yl)თიაზოლ-2-yl)ნაფთალენ-1,3-დიამინის სინთეზი და გამოკვლევა

თ. იაშვილი, ნ. ნიკოლეიშვილი, ე. კაცაძე*

ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
samkharadze.zura@yahoo.com

რეზიუმე. 1,3-დი-ამინოფენილნაფთალინის საფეხურებრივი გარდაქმნით სინთეზირებულია იმიდაზოლის ბირთვის შემცველი ახალი ჰეტეროციკლური სისტემა - 1N,3N-ბის(4-(1H-ბენზო[d]იმიდაზოლ-1-ილ)თიაზოლ-2-ილ)ნაფთალინ-1,3-დიამინი. შუალედური პროდუქტების სახით სინთეზირებული და დახასიათებულია დი-თიაზო-ნაფთალიამინისოქსო-და ჰალოგენის შემცველი სისტემები. დამუშავებულია 1,1'-(ნაფთილენ-1,3-დი-ილ)ბის (თიოშარდოვანას) მიღების პრეპარატიული მეთოდი. დადგენილია რეაქციის მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობები. ჩატარებულია 1,1'-(ნაფთილენ-1,3-დი-ილ)ბის (თიოშარდოვანას) კონდენსაცია ეთილბრომაცეტატთან შესაბამისი 2,2'-(ნაფთილენ-1,3-დი-ილ-ბის-(აზანელი))ბის(თიაზოლ-4(5H)-ონი)-ისწარმოქმნით. დადგენილია ციკლიზაციის რეაქციის ოპტიმალური პირობები. ჩატარებულია მიღებული ოქსონაერთის ქლორირების რეაქციები ფოსფორის ოქსიქლორიდით. დადგენილია, რომ ქლორირების რეაქციის გამოსავლიანობა საუკეთესოა საწყისი ოქსონაერთების, ფოსფორის ოქსიქლორიდისა და პირიდინის ექვიმოლური თანაფარდობით ადების შემთხვევაში. მიღებული პროდუქტის, [4-(იმიდაზოლ-1-ილ)თიაზოლ-2-ილ]ნაფთალიამინის, სპექტრული ანალიზის საფუძველზე დადგენილია მიღებული ნაერთის აღნაგობა. ჩატარებულია 1N,3N-ბის-(4-ქლორთიაზოლ-2-ილ) ნაფთალენ-1,3-დიამინისბენზიმिდაზოლთან კონდენსაციის რეაქცია.

საკვანძო სიტყვები: ნაფთალინდიამინი, ნაფთალინ-ბის-თიოშარდოვანა, თიაზოლი, ციკლიზაციის რეაქცია, ქლორირება



2-(1-ადამანტილმეთილ) ბენზიმიდაზოლის ზოგიერთი წარმოებულის სინთეზი და შესწავლა

ა. ვანიშვილი*, დ. ზურაბიშვილი, შ. სამსონია

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
alexandre.vanishvili@gmail.com

რეზიუმე

მავნე მიკროორგანიზმების მიერ რეზისტენტობის უნარი სამკურნალო საშუალებების მიმართ ერთ-ერთ აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს თანამედროვე მედიცინისთვის. მსოფლიოს ჯანდაცვის ორგანიზაციის მიხედვით ეს პრობლემა ჯერ კიდევ რჩება ერთ-ერთ გლობალურ გამოწვევად. ბევრი ანტივირუსული საშუალება აღარ არის ისეთი ეფექტური, როგორც ადრე იყო. ანტიმიკრობული რეზისტენტობის დროს ბაქტერია, ვირუსი და სხვა პათოგენის სტრუქტურა იცვლება იმგვარად, რომ ისინი აღარ რეაგირებენ სამკურნალო საშუალებებზე და რთული ხდება არსებული საშუალებებით მკურნალობა. ეს კი იწვევს დაავადების რისკის გავრცელებას. აქედან გამომდინარე, მნიშვნელოვანი გახდა ისეთი ნივთიერებების სინთეზი, რომლებიც უფრო მაღალი აქტიურობით უნდა გამოირჩეოდნენ. კვლევის მიზანს წარმოადგენს ბენზიმიდაზოლის და ადამანტანის ბირთვების შემცველი ორგანული ნივთიერებების სინთეზი, რომელთა სტრუქტურული თავისებურებიდან გამომდინარე, მაღალი ფარმაცოლოგიური მოქმედებით უნდა ხასიათდებოდნენ. კვლევის პროცესში მოხდა ბენზიმიდაზოლის ზოგიერთი წარმოებულის სინთეზი და მათი შესწავლა.

საკვანძო სიტყვები: ადამანტანი, ბენზიმიდაზოლი, პეტროციკლები, კიბოს საწინააღმდეგო საშუალებები, ანტიპარაზიტული საშუალებები

შესავალი

მეოცე საუკუნის 60-იანი წლებიდან ადამანტანის ნაერთების აღმოჩენამ, რომლებიც ხასიათდებოდნენ ანტივირუსული და პარკინსონის საწინააღმდეგო მოქმედებით, მეცნიერთა დიდი ინტერესი გამოიწვია. ამ აღმოჩენამ საფუძველი ჩაუყარა ადამანტანის ნაერთების სინთეზს, ადამანტანის ნაწარმების დამკვიდრებას სამედიცინო ქიმიამ და მათი ბიოლოგიური აქტიურობების შესწავლას [1].

ადამანტანის წარმოებულები გამოირჩევიან ბიოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრით. მათ ბაზაზე დამზადებულია პრეპარატები, რომლებსაც ახასიათებთ ანტივირუსული (მათ შორის გრიპის A, ჰერპესის, C-ჰეპატიტის, მალარიის საწინააღმდეგო), იმუნოტროპული, ფსიქოტროპული, კიბოს საწინააღმდეგო და სხვა აქტიურობა) [2].

ბენზიმიდაზოლები ხასიათდებიან ბიოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრით. ბენზიმიდაზოლის სტრუქტურის, როგორც ქიმიოთერაპიული საშუალების, მიმართ ინტერესი დაიწყო 1950-იანი წლებიდან, როცა აღმოაჩინეს, რომ 5,6-დიმეთილ-1-(α -D-რიბოფურანოზილ)-ბენზიმიდაზოლი არის ვიტამინი B12-ის შემადგენელი სტრუქტურული ერთეული [3]. ბენზიმიდაზოლის ბაზაზე შექმნილია პრეპარატები,

რომლებიც ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, ვეტერინარიაში, სოფლის მეურნეობაში და სხვ. [4].

ადამანტან შემცველი ბენზიმიდაზოლის მიღება პირველად განხორციელებული იქნა 1969 წელს სასაკისა და თანაავტორების მიერ [5]. 2-(1-ადამანტილ) ბენზიმიდაზოლი მიიღება ადამანტანკარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედებით ორთო-ფენილენდიამინთან, აბს. ეთერის არეში, ტრიეთილამინის თანაობისას, მიღებული N-(1-ადამანტილ-კარბონილ)-ო-ფენილენდიამინის ციკლიზაციით (პოლიფოსფორმჟავას ეთერის თანაობისას) ქლოროფორმის არეში.

მნიშვნელოვანი კვლევებია ჩატარებული ქართველი მეცნიერების მიერ ადამანტან- შემცველი ბენზიმიდაზოლების კვლევის სფეროში დ. ზურაბიშვილის და შ. სამსონიას ხელმძღვანელობით [6-7].

შედეგები და მათი განსჯა

კვლევის პერიოდში დასინთეზებულ იქნა შემდეგი ნივთიერებები (სქემა 1):

- 1-ადამანტანდმარმჟავა.
- 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-ბენზოფენონი
- მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატი
- 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდი
- N`-2-ჰიდროქსი-5-ბრომბენზილიდენ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5-კარბოჰიდრაზიდი
- N`-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5-კარბოჰიდრაზიდი

1-ადამანტანდმარმჟავას სინთეზი.

1-ადამანტანდმარმჟავა(2) მიღებული იქნა 1-ჰიდროქსი-ადამანტანიდან(1), მისი კარბოქსი მეთილირებით. რეაქცია ჩატარებული იქნა კონც. გოგირდმჟავისა და 1,1-დიქლორეთილენის გამოყენებით 0-10 °C ტემპერატურაზე 7 საათის განმავლობაში. მიღებულ იქნა 1-ადამანტანდმარმჟავა, რომელიც გამოყენებულ იქნა შემდგომი რეაქციებისთვის.

2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-ბენზოფენონის სინთეზი.

სინთეზი მოიცავს სამსტადიას. 1-ადამანტანდმარმჟავის ქლორანჰიდრიდის მიღება მჟავის დუღებით თიონილქლორიდში (SOCl₂) და შემდგომი გახსნით აბს. აცეტონში. ამინო-ამიდი (4) მისაღებად 3,4-დიამინობენზოფენონის (3) ურთიერთქმედებით ადამანტანდმარმჟავას ქლორანჰიდრიდთან, აცეტონის არეში ტრიეთილამინისთანაობისას. მესამე ეტაპზე ამინო-ამიდის ციკლიზაციის პროდუქტი (5) მიიღება PPSE თანაობისას 160-170 °C-ზე 10 საათის განმავლობაში.

მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატის სინთეზი.

ჩატარებული იქნა რეაქცია 1-ადამანტანდმარმჟავას (2) ურთიერთქმედებით 3,4-დიამინობენზოლის მჟავას მეთილის ესტერთან (6) PPSE თანაობისას 140-160 °C ტემპერატურაზე 10 საათის განმავლობაში, რომლის შედეგადაც მიღებულ იქნა მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატი (7).

მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატის ჰიდრაზინოლიზით დიეთილენგლიკოლში 100°C ტემპერატურაზე მიღებულ იქნა კარბო ჰიდრაზიდი (8) მაღალი გამოსავლიანობით. კარბოჰიდრაზიდის ურთიერთქმედებით 5-ბრომსალიცილის ალდეჰიდთან (9) და 3,5-დიბრომსალიცილის ალდეჰიდთან (9.1) აბს.

ეთანოლის არეში 78 °C-ზე 2-4 საათის განმავლობაში მიღებულ იქნა შესაბამისი შიფის ფუძეები (10, 11).

მიღებული ნაერთების იწ და ბმრ სპექტრების მონაცემები მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Varian 660 FT- IR სპექტროფოტომეტრზე, KBr-ში. ბმრ სპექტრები გადაღებულ იქნა ხელსაწყოზე Bruker 400. ინდივიდუალობა დადგენილია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით ფირფიტაზე Silicagelon TLC Al-foils. ლღობის ტემპერატურა განსაზღვრულია ხელსაწყოზე Boetius, ვიზუალური მოწყობილობით PHMK05.

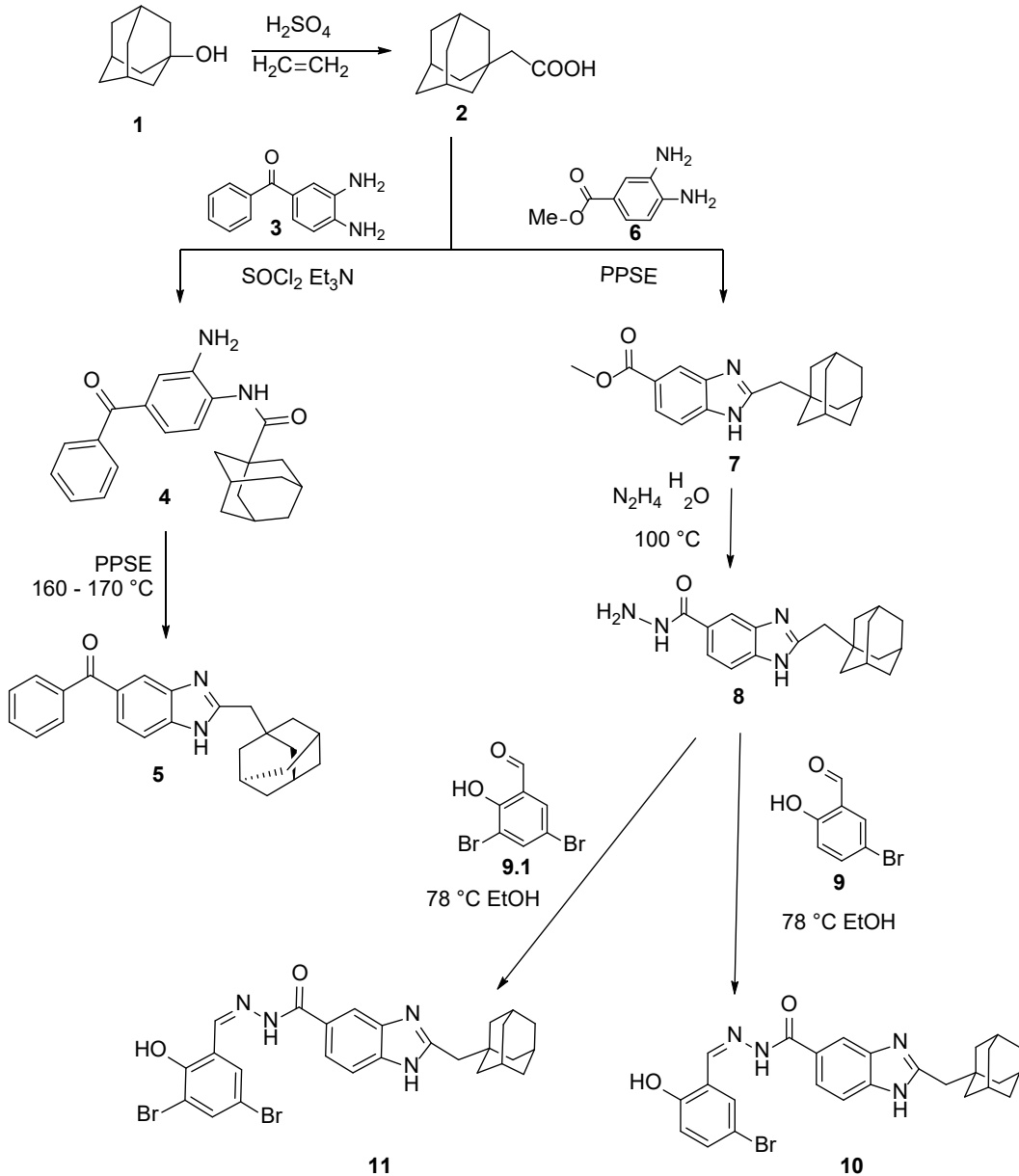
1-ადამანტანდმარმჟავას სინთეზი.

იღებენ სამყელა კოლბას, რომელიც შედგება უკუმაცივრის, მექანიკური სარეველის და საწვითი დაბრისგან და მასში ათავსებენ 150 მლ (2.8 მოლი) კონც. H₂SO₄. შემდეგ, ყინულით გაცივების პირობებში ემატება ადამანტან-1-ოლი ისეთი სიჩქარით, რომ ტემპერატურა არავიდეს 10°C-ზე მაღლა. ადამანტან-1-ოლის დამატება გრძელდება 1 საათის განმავლობაში. ამის შემდეგ ყინულით გაცივების პირობებში ემატება 40 მლ (0.5 მოლი) 1,1-დიქლორეთილენი საწვითი დაბრით 1 საათის განმავლობაში 0-10° C ინტერვალში. სარეაქციო სისტემა იშლება ყინულებით. მიღებულ ნალექს ემატება 5% NaOH-ის ხსნარი, pH 8-9-მდე. მჟავა გადადის ხსნადი მარილის ფორმაში, რომელიც იფილტრება. ხოლო გაუხსნელი ნაწილი რჩება დაბრზე. მიღებულ ფილტრატს ემატება 20% გოგირდმჟავა მჟავის დასალექად. მიღებული ნალექს რეცხავენ წლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. მიღებული მჟავა გადაკრისტალდება ჰექსანით. მიღებული პროდუქტი მასაარის 13.86 გ (38%). გადაკრისტალებული ნალექის T_{ლღ} 137-138 °C.

2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-ბენზოფენონის მიღება.

ერთყელა კოლბაში ათავსებენ 1 გ (5 მმოლი) ადამანტან-დმარმჟავას და 3 მლ SOCl₂. კოლბას აცხელებენ წყლის აბაზანაზე 1 სთ 50 °C ტემპერატურაზე. ჭარბი SOCl₂ შორდება სარეაქციო სისტემას აბსოლუტური ბენზოლით. მიღებული ქლორანჰიდრიდი იხსნება 30 მლ აცეტონში.

სამყელა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია უკუ-მაცივრით და მექანიკური სარეველით, ათავსებენ 1.10612 გ (5 მმოლი) 3,4-დიამინობენზოფენონს, რომელსაც უმატებენ 20 მლ მშრალ აცეტონს. ამის შემდეგ, სარეაქციო სისტემას უმატებენ 0.7 მლ TEA (ტრიეთილამინს). სარეაქციო ნარევეს, ყინულით გაცივებისას, საწვითი დაბრიდან, მუდმივი მორევის პირობებში, 2 საათის განმავლობაში უმატებენ



სქემა 1. 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდი და მისი კონდენსაციის პროდუქტები

წვეთ-წვეთად 30 მლ მშრალ აცეტონში გახსნილ ქლორანჰიდრიდს, ამის შემდეგ, სარეაქციო სისტემას აცხელებენ 75 °C ტემპერატურაზე 3 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის შლიან ყინულზე დასხმით. გამოყოფილი ნალექი ფილტრავენ შოტის ძაბრზე, რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ ჰაერზე. დებულობენ 1.463 გ (75.31 %) ყვითელი ფერის ნალექს, $T_{\text{ლ.}}$ 173-175 °C.

50 მლ-იან ორყელა მრგვალიძირა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სარეველით და თერმომეტრით ათავსებენ 0.3872 გ (1 მმოლი) N-(2-ამინო-4-ბენზოილფენილ) ადამანტილმეთილ-1-კარბოქსიამიდს და უმატებენ 4 მლ PPSE. აცხელებენ 160° - 170° C 10 საათის განმავლობაში. მიღებულ ნარევის შლიან ყინულის ნატეხებზე, უმატებენ NaOH-ის 10 % ხსნარს (pH 8-მდე). გამოყოფილი ნალექს ფილტრავენ შოტის ძაბრზე, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ. მიღება

0.357 გ (96%) $T_{\text{ლ.}}$ 208-210 (ეთანოლ/წყალი). R_f = 0.58 (ეთილაცეტატი:ჰექსანი = 2:1). იწ სპექტრი, სმ^{-1} (KBr): 3160 (N-H), 2901,2846 (C-H Ad), 1658.6 (C=O Ar კეტონური), 1619.9(C=N).

მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატის მიღება.

50 მლ-იან მრგვალიძირა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სარეველით და თერმომეტრით, ათავსებენ 0.85 გ (5 მმოლი) მეთილ-3,4-დიაამინობენზოატს და 1 გ (5 მმოლი) ადამანტანდიმარჟავას. შემდეგ უმატებენ 6 მლ PPSE. სარეაქციო ნარევის აცხელებენ ვუდის აბაზანით, 10 საათის განმავლობაში 140-160°C გრადუსის ფარგლებში. შლიან ყინულიან წყალში და ატუტინებენ 10 % NaOH-ით pH 8-მდე. გამოყოფილ ნალექს ფილტრავენ შოტის ძაბრზე, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ არემდე და აშრობენ ვაკუუმში. იღებენ

1.53 გ (93%) თეთრი ფერის ნივთიერებას $T_{\text{გლ}} 121-123^{\circ}$ C. იწ სპექტრი, ν, cm^{-1} (KBr): 3567.6 (N-H), 3099.9 (C-H Ar), 2900, 2845 (C-H Ad), 1730 (C=O), 1624 (C=N).

2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდის მიღება.

100 მლ-იან ორყელაკოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სარეველით და თერმომეტრით, ათავსებენ 0.5 გ (1.5 მმოლი) მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატს, 5 მლ ჰიდრაზინჰიდრატს (70%) და 5 მლ დიეთილენგლიკოლს. გაცხელებას და მორევას აგრძელებენ 9 სთ-ის განმავლობაში $100-110^{\circ}$ C-ზე. სარეაქციო ნარევის შლიან ყინულიან წყალში. გამოყოფილი ნალექი იფილტრება შოტის ძაბრზე ვაკუუმის საშუალებით. ირეცხება წყლით ნეიტრალურ არემდე და აშრობენ შემცირებული წნევის ქვეშ. მიიღება 0.405 გ (81 %) მყარი პროდუქტი ლღ.ტ. $263-265^{\circ}$ C. იწ სპექტრი, ν, cm^{-1} (KBr): 3445.5, 3319 (NH₂), 3300-3200 (NH), 2897, 2844 (C-H, Ad), 1614 (NHCO). ¹H-ბმრ: 12.34 (1H, s, NH), 12.29 (1H, s, NH); 9.66 (1H, s, NHCO), 9.64 (1H, s, NHCO); 8.03 (1H, s, Ar), 7.9 (1H, Ar), 7.67, 7.61 (2H, m, Ar), 7.54 (1H, d, j=8), 7.43 (1H, d, j=8); 4.5 (4H, s, 2CH₂); 2.56 (4H, s, NH₂), 1.91 (6H, s, Ad), 1.72-1.6 (7H, m, Ad), 1.6 - 1.45 (17 H, m, Ad).

N'-2-ჰიდროქსი-5-ბრომბენზილიდენ-2-(1-ადა მანტილმეთილ) -1H-ბენზიმიდაზოლ-5-კარბოჰიდრაზიდი.

ერლენმეიერის კოლბაში ათავსებენ 0.101 გ (0.5 მმოლი) 5-ბრომ სალიცილის ალდეჰიდს, 0.162 გ (0.5 მმოლი) 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდს და 30 მლ აბს. ეთანოლს. მორევის პირობებში ნარევის აცხელებენ (78° C) 2 საათის განმავლობაში. რეაქციის მიმდინარეობისას გამოიყოფა ყვითელი ფერის ნალექი, რომელიც არ იხსნება ეთილის სპირტში. მიღებული ნალექს ფილტრენ შოტის ძაბრზე, რეცხავენ ჰექსანით და აშრობენ ვაკუუმზე. მიიღება 0.029 გ (43.87 %) ნალექი. $T_{\text{გლ}} 205-207^{\circ}$ C. $R_f 0.52$ (CCl₄/აცეტონი, 1/1). იწ სპექტრი, ν, cm^{-1} (KBr): 3447.6 (O-H), 3328.3, 3204.9 (N-H), 3077.5 (C-H Ar), 2905.4, 2843.9 (C-H Ad), 1625 (C=N), 1620 (NHCO), 735.4 (C-Br). ¹H-ბმრ: 12.45, 12.41 (1H, s, OH); 12.15 (1H, s, NH), 11.49 (1H, s, NHCO), 8.61 (1H, s, CH=N), 8.3-8 (1H, m, Ar), 7.85 7.7 (2H, m, Ar), 7.69, 7.5 (1H, m, Ar), 7.42 (1H, dd, j=2.56, k=8.8), 6.91 (1H, d, j=8.68); 2.6 (2H, s, CH₂), 1.93 (3H, s, Ad) 1.7-1.6 (3H, m, Ad), 1.6-1.52 (9H, m, Ad).

N'-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5-კარბოჰიდრაზიდი.

ერლენმეიერის კოლბაში ათავსებენ 0.140 გ (0.5 მმოლი) 3,5-დიბრომსალიცილის ალდეჰიდს, 0.162 გ (0.5 მმოლი) 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდს და 30 მლ აბს. ეთანოლს. ნარევის აცხელებენ 78° C-ზე. 4 საათის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში.

მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ შოტის ძაბრზე. პროდუქტი იხსნება სპირტში ამიტომაც სარეაქციო სისტემა კონცენტრირდება. მიიღება 0.120 გ პროდუქტი (40.95 %). $T_{\text{გლ}} 235-237^{\circ}$ C. $R_f = 0.52$ (CCl₄/აცეტონი, 1/1). იწ სპექტრი, ν, cm^{-1} (KBr): 3204 (O-H), 3068 (C-H Ar), 2930 (CH₂), 2967, 2896.9, 2842.2 (C-H Ad), 1664 (CH=N), 1650 (NHCO), 731, 689 (C-Br).

დასკვნა:

სინთეზირებულ იქნა ადამანტან-1-ძმარმჟავა ადამანტანოლიდან მისი ჰიდროქსიმეთილირებით კონც. გოგირდმჟავას და 1,1-დიქლოეთილენის საშუალებით.

- სინთეზირებულ იქნა მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატი საწყისი 3,4-დიამინობენზოის მჟავას მეთილის ესტერის და ადამანტან-1-ძმარმჟავის ურთიერთქმედებით კატალიზატორის თანაობისას.
- მიღებული მეთილ-2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოქსილატის ჰიდრაზინოლიზით მიღებულ იქნა 2-(1-ადამანტილმეთილ)-1H-ბენზიმიდაზოლ-5(6)-კარბოჰიდრაზიდი.
- ჩატარებული იქნა მიღებული ნივთიერებების ბიოლოგიური აქტიურობის შემოწმება თეორიული გზით, ონლაინ პროგრამის (PASS) საშუალებით, შედეგებმა დაგვანახა, რომ კარბოჰიდრაზიდის ურთიერთქმედების პროდუქტებმა ალდეჰიდებთან გამოავლინეს მაღალი ანტივირუსული აქტიურობა პიკორნა ვირუსის (Picornavirus) მიმართ ($P_a = 0.675$) წარმოადგენენ HMGCS2 გენის მოქმედების პრომოტორს ($P_a = 0.750$). თვით კარბოჰიდრაზიდმა კი მაღალი აქტიურობა გამოავლინა, როგორც ინჰიბიტორმა ეთანოლ ამინის ოქსიდაზისთვის ($P_a = 0.844$) და ბეტა-ლიზინ 5,6-ამინომუტაზისთვის ($P_a = 0.839$).

ლიტერატურა

1. W. L. Davies, R. R. Grunnert, R. F. Haff, J. W. McGahen, E. M. Neumeyer, M. Paulshock, J.C. Watts, T.R. Wood, E.C. Hermann, C.E. Hoffmann. "Antiviral activity of 1-adamantamine (amantadine)". *Science*, 1964, vol. 144, 862-863.
2. L. Wanka, Kh. Iqbal, P. Schreiner. "The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives". *ChemRev.* 2013, vol. 113, no 5, 3516-3604
3. H.A. Barker, R.D. Smyth, H. Weissbach, J.I. Toohey, J.N. Ladd, B.E. Volcani. "Isolation and Properties of Crystalline Cobamide coenzymes Containing Benzimidazole or 5,6-Dimethylbenzimidazole". *J. Biol. Chem.* 1960, vol. 235, no. 2, 480-488.
4. K. P. Barot, S. Nikolova, et al. "Novel research strategies of benzimidazole derivatives: a review", *Mini-Reviews in*

- Medicinal Chemistry*, 2013, vol. 13,1-27.
5. T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru. "Synthesis of Adamantane derivatives. III. Synthesis of Adamantane Heterocycles" *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, vol. 42, 1617-1621
 6. D. S. Zurabishvili, T. D. Bukia, M. O. Lomidze, M. V. Trapa-idze, E.N. Elizbarashvili, Sh. A. Samsoniya, T.V. Doroshenko, U. Kazmaier. „Preparation of 2-(1-adamantyl)-1H-benzim-idazole and novel derivatives thereof". *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015, vol. 51, no. 2, 139-145.
 7. D.S. Zurabishvili, M.O. Lomidze, Sh. A. Samsoniya, A. Wesquet, U. Kazmaier. "Synthesis and reactions of some 5(6)-(1-adamantyl)benzimidazoles". *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2008, vol. 44, no. 8, 941-949.

SYNTHESIS AND STUDY SOME DERIVATIVES OF 2-(1-ADAMANTYLMETHYL)BENZIMIDAZOLE

A. Vanishvili*, D. Zurabishvili, Sh. Samsoniya

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
alexandre.vanishvili@gmail.com

Abstract: The drugs resistance by various harmful microorganisms is actual problem in the scientific community. The problem still remains one of the global challenges according to the World Health Organization. Many antivirus drugs are no longer as effective as the used to be. Therefore, the synthesis of substances that should have a higher biological activity became essential. The purpose of the study is the synthesis of benzimidazole and adamantane rings containing organic substances, due to the structure of which should be characterized by high pharmacological action. Some derivatives of benzimidazole were synthesized and studied. The structures of the obtained products were examined by infrared and NMR spectroscopic methods.

Keywords: adamantane, benzimidazole, heterocycles, anticancer, antiparasitics



SYNTHESIS OF SOME NEW AZO DYES ON THE BASE OF 6-AMINOCOUMARINE

K. Dzuliashvili*, N. Ochkhikidze

Agricultural University of Georgia
kdzul2016@agruni.edu.ge

Abstract:

Diazotization and azo coupling reactions are versatile tools of fine organic synthesis. Azo dyes have very interesting physical, spectral and chemical properties and are widely used in the different fields of the science and technology. Moreover, some of them have very significant biological activity and are used in the healthcare or medical diagnostics. Coumarin belongs to chromene type dyes, but it may be used as an azo partner in the azo coupling reaction for the synthesis of azochromenes dyes.

In the current research we have obtained four new dyes bearing two π -conjugated azo and chromene chromophores. The target compounds were synthesized by diazotization of 6-aminocoumarin (**1**) and with following azo coupling to 2-hydroxybenzoic acid (**3a**), naphthalen-2-ol (**3b**), 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (**3c**) and (E)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylic acid (**3d**). Obtained azo dyes have been used for dyeing wool fiber and various technical and spectral properties have been studied.

Keywords: azo dyes, diazotization, azo coupling, dyeing, wool

Introduction

Diazotization and azo coupling reactions are versatile tools of fine organic synthesis. These consecutive reactions commonly are used for the generation of azo chromophore and colored materials, having ability to color other substances. Azo dyes have very interesting physical, spectral and chemical properties and are widely used in the different fields of the science and technology. Moreover, some of them have very significant biological activity and are used in the healthcare or medical diagnostics. Azo dyes usually are in close contact to human body and potentially may penetrate into organism in some quantity and undergo metabolism process forming mutagenic and toxic primary aromatic amines. Therefore, it is very important to choose the non-toxic, eco- or biofriendly diazo and azo partners during azo compound construction. On the other hand, the conjunction strategy of different chromophores into one molecule structure for the aim of physical, chemical and biological properties synergizes, is another modern technique in the design of the dyes.

Coumarin belongs to chromene type dyes, but it may be used as an azo partner in the azo coupling reaction for the synthesis of azochromenes dyes [1, 2]. While 6-aminocoumarin easily reacts to sodium nitrite in the presence of hydrochloric acid and gives corresponding diazonium salt, able to couple aromatic substances and form azo compounds. A series of sulfocoumarin-, coumarin-, and 4-sulfamoylphenyl-bearing indazole-3-carboxamide hybrids with the selective Inhibition properties of tumor-associated carbonic anhydrase isozymes IX and XII have been

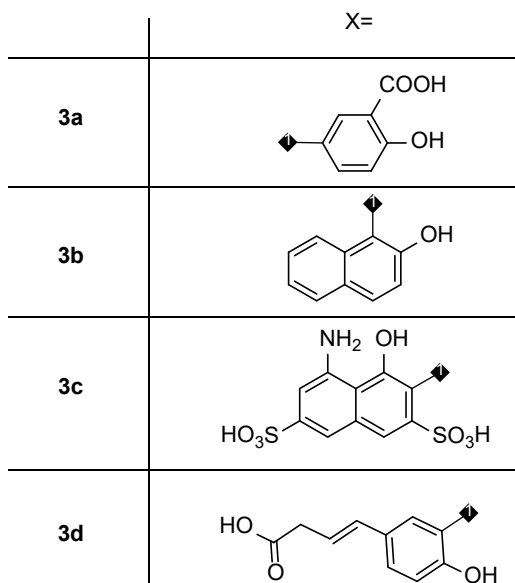
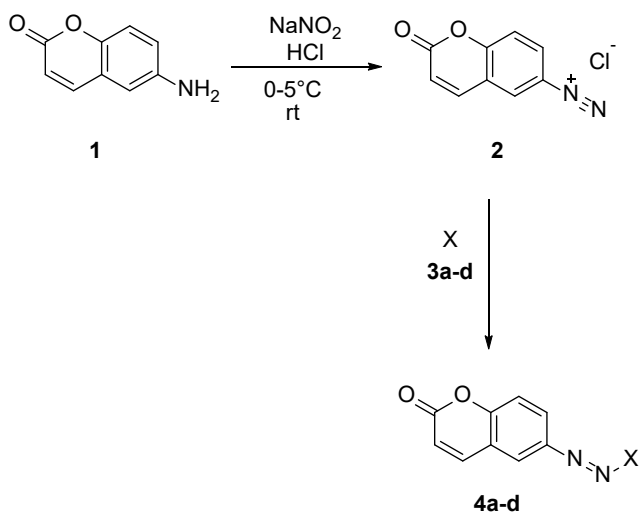
synthesized by S. Angapelly and co-workers [3]. Moreover, coumarin azo derivatives which may be used as a dyes [4], fluorescent probes [5], antimicrobial [6-9], gelling [10], antithrombotic [11] agents, Xa inhibitors [12], etc [13].

Results and Discussion

In the current research we have obtained four new dyes bearing two π -conjugated azo and chromene chromophores. The target compounds were synthesized in accordance with two sequential stages of diazotization-azo coupling, as shown on scheme 1. 6-aminocoumarin (**1**) was chosen as the diazo partner, and 2-hydroxybenzoic acid (**3a**), naphthalen-2-ol (**3b**), 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (**3c**) and (E)-3-(4-hydroxyphenyl) acrylic acid (**3d**) for azo partners.

Diazotization of **1** has been carried out in the diluted hydrochloric acid media by the action of sodium nitrite at 0-5 °C under stirring for a period of 60 min. The finishing of the process was checked by the positive test on starch-iodine paper (generation of blue color indicates the excess of nitrous acid). The excess of nitrous acid has been removed by the addition of solid urea until terminating gas evaluation from the reaction mass. Finally, diazonium salt in the form of water solution was filtered off quickly on the filter paper in the ice bath for avoiding decomposing of **2**. Purified solution of **2** has been used immediately in the azo coupling reaction with preliminarily prepared and cooled to 0°C alkali solutions of azo partners **3a-d**.

The azo coupling reactions were carried out by adding diazotization partner solution to the azo partner solution under vigorous stirring and careful monitoring of pH value. To convert phenolic and naphthol compounds into more reactive forms of phenolates and naphtholates, it is imperative to maintain a slightly alkaline pH value of about 9-10. Thus, a constant pH was adjusted from time to time by adding a 10% NaOH solution throughout the azo coupling process. The final compounds have been precipitated by adding 10% hydrochloric acid solution to pH value of 7 and isolated by filtration. The solid remains have been washed out



scheme 1. Synthesis of azo-coumarin dyes by diazotization-azo coupling reactions

by cold water on the filter paper, transferred to Petri dish and dried at ambient temperature in the vacuum.

The isolated azo dyes have been used for dyeing without additional purifications except of **4d**, which was recrystallized in 1% HCl solution. The yields of final products were 40-55% (table 1, fig. 1.).

Analysis of the UV-vis spectra shows, that all obtained dyes have absorption in the visible range. **4c** absorbs on the 520 nm wavelength because of longest π -conjugated system and bearing two strength electron donating groups (OH and NH₂). The absorption of **4d** is bathochromically

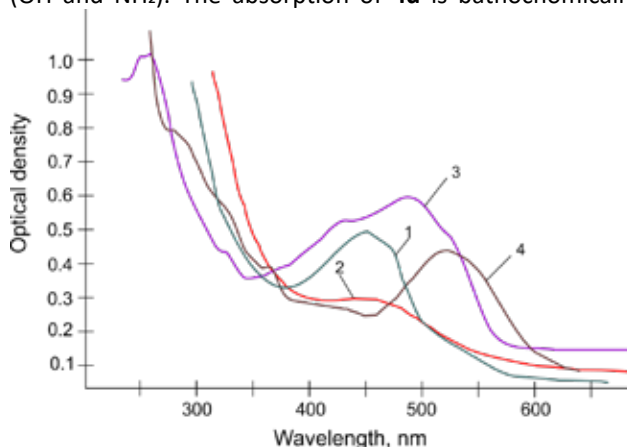


Fig. 1. UV-vis spectra: 1 – 4a, 2- 4b, 3-4c, 4- 4d

shifted in comparison of 4a absorption value which caused by participation of exocyclic double bond in the π -conjugated system.

Coumarin-Azo dyes have been used for dyeing of wool fiber iCoumarin-Azo dyes have been used for dyeing of wool fiber in accordance with the method described by M. Toussiro et al [14]. The preliminarily washed up, dyed and weight up fiber was put and soaked in pre-dyeing bath, containing potassium aluminum sulfate (0.3% weight of fiber). The temperature of the bath was increased up to 60°C and kept for 45 min. Then the dyeing bath was cooled to room temperature. Mordanted fiber was washed out with tap water to remove the excess of potassium aluminum sulfate.

For the dyeing bath, a M:L (material to liquor ratio) at 1:40 was used. The mordanted wrung out fiber was put in the dyeing bath and heated again up to 60 °C for a period of 45

Table 1. The yields and properties of 4a-d

N	Dye	Yield, %	$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm, solvent	Dye uptake, %	Lab-coordinates
1	4a	55	440 (1.50×10 ⁵), water	80	L=78, b=1, b=62
2	4b	53	480 (1.486×10 ⁵), ethanol	60	L=50, b=31, b=56
3	4c	54	520 (1.9412×10 ⁵), water	75	L=11, b=27, b=2
4	4d	40	460 (1.7647×10 ⁵) water	74	L=78, b=1, b=70

min with manual periodical stirring. The fiber in bath were allowed to cool down, and then rinsed with tap water and left for drying at room temperature.

Dye uptake properties of all dyes **4a-d** have been determined. For this aim, the absorbance of the dyeing bath has been measured before and after dyeing. The dyebath was cooled to room temperature prior to measures. The percentage of dye exhaustion (DE) was calculated according to the given formula:

$$DE = [(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$$

where A_0 and A_1 are absorbances of the dye bath, before and after dyeing respectively.

The color strength and color depth of the dyed samples were determined in CIELab coordinates. L^* corresponds to the brightness (100 % white, 0 – black, a^* is red-green balance ($+a^*$ = red, $-a^*$ = green) and b^* is the yellow-blue balance ($+b^*$ = yellow, $-b^*$ = blue). For the aim of color coordinate measurement, the high-resolution standardized screen has been used with graphical software. The dyed samples have been positioned on graphical square of the horizontally located screen surface. The color of the graphical square was changing programmatically until achieving corresponding color and the Lab-coordinate values have been recorded (see table 1).

The dyed samples have been studied light fastness and stability against wet treatment. For the light-fastness test 4 cm² dyed fiber sample was placed on the white surface, irradiated by UV light for 2 hours and re-measured the color according to above described method. Finally, the fastness has been calculated using the following relationship:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

where $\Delta L = L^*_{\text{after}} - L^*_{\text{before}}$; $\Delta a = a^*_{\text{after}} - a^*_{\text{before}}$; $\Delta b = b^*_{\text{after}} - b^*_{\text{before}}$

The fastness against wet treatment has been performed and resistance against extraction by Soap, HCl, NaOH and

Table 2. Light fastness and stability against wet treatment of 4a-d

N	Dye	Light fastness %	Soap, 5%	HCl, 5%	NaOH, 5%	Organic Solvents (EtOH)
1	4a	90	94	92	86	94
2	4b	85	93	92	88	94
3	4c	80	91	90	81	96
4	4d	93	95	93	87	94

ethanol have been carried out. The color changes have been calculated as described above and the results are listed in the table 2.

Experimental Section

All of the chemicals used were of commercial grade and were further purified by recrystallization and redistilled before use. The solvents were spectroscopic grade. UV-Vis absorption spectra were measured on spectrophotometer Shimadzu UV-1900 (Japan). Fastness to light, sublimation, respiration and wash fastness were assessed in accordance with valid state standards [15, 16]. The dyeing of wool fiber was carried out and exhaustion of the dyed fibers was determined according to the literature [17].

2-oxo-2H-chromene-6-diazonium chloride (2). 1.24 mmol (0.2 g) 6-aminocoumarin (**1**) and 1.46 ml 10% hydrochloric acid was placed in the chemical beaker, equipped with magnetic stirrer and thermometer, and dissolved. After complete dissolving of amine **1**, the reaction mass was cooled up to 0°C by using ice-water bath. 1.3 mmol (0.09 g) NaNO₂ in 2 ml water was added dropwise for a period of 30 min under vigorous stirring and keeping temperature below 5°C. The excess of nitrous acid was checked after 30 min of complete addition of NaNO₂ solution and was removed by addition of solid urea in the case of necessity. Finally, the solution of **2** was filtered quickly and used immediately in the azo coupling reaction.

Azo coupling reaction (General method). The solution of **2** was added dropwise to a solution of **3a-d** (1.20 mmol) in minimal amount of sodium hydroxide (10%, 25 mL) over a period of 15 min with constant vigorous stirring. The reaction mixture was further stirred for a period of 1 hour and neutralized with hydrochloric acid (10%). The solids, formed after neutralization, was filtered, washed with water, dried and crystallized from ethanol.

4a: Yield 0.66 mmol (0.204 g, 55%). $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm, solvent: 440 (1.50×10^5), water. Yellow crystals ($L=78$, $b=1$, $b=62$).

4b: Yield 0.64 mmol (0.201 g, 53%). $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm, solvent: 480 (1.486×10^5), ethanol. Dark reddish-brown crystals ($L=50$, $b=31$, $b=56$).

4c: Yield 0.65 mmol (0.318 g, 54%). $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm, solvent: 520 (1.9412×10^5), water. Dark brown crystals ($L=11$, $b=27$, $b=2$).

4d: Yield 0.48 mmol (0.168 g, 40%). $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$, nm, solvent: 460 (1.7647×10^5) water. Dark yellow crystals ($L=78$, $b=1$, $b=70$).

Conclusion

We are able to suggest that 6-aminocoumarin may be used as a diazo partner in the azo coupling reaction for obtaining dyes, bearing both coumarin and azo chromophores

and characterized good spectral and technical properties.

References:

1. M. Nikpassand, L. Z. Fekri, N. Changiz and F. Imani, "Synthesis of new 3-cyanocoumarins with C-6 azo function using ultrasound and grinding techniques in the presence of nano Fe₃O₄," *Letters in Organic Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 29-34, 2014.
2. O. K. Rasheed and P. Quayle, "Azo Dyes: New Palladium- and Copper-Catalyzed Coupling Reactions on an Old Template," *Synthesis*, vol. 50, no. 13, pp. 2608-2616, 2018.
3. S. Angapelly, P. V. Sri Ramya, A. Angeli, C. T. Supuran and M. Arifuddin, "Sulfocoumarin-, Coumarin-, 4-Sulfamoylphenyl-Bearing Indazole-3-carboxamide Hybrids: Synthesis and Selective Inhibition of Tumor-Associated Carbonic Anhydrase Isozymes IX and XII," *ChemMedChem*, vol. 12, no. 19, pp. 1578-1584, 2017.
4. R. Amjad, M. A. Munawar, S. R. Khan and M. Naeem, "Synthesis and spectral studies of some novel Coumarin based disperse azo dyes," *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 52, no. 3, pp. 117-121, 2009.
5. S. Guha, S. Lohar, I. Hauli, S. K. Mukhopadhyay and D. Das, "Vanillin-coumarin hybrid molecule as an efficient fluorescent probe for trace level determination of Hg(II) and its application in cell imaging," *Talanta*, vol. 85, no. 3, pp. 1658-1664, 2011.
6. B. P. Choudhari and V. V. Mulwad, "Synthesis and antimicrobial screening of N-[coumarin-6-ylamino]thiazolidinone and spiro indolo-thiazolidinone derivatives," *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, vol. 44B, no. 5, pp. 1074-1078, 2005.
7. V. V. Mulwad and S. A. Mayekar, "Synthesis and antimicrobial screening of 5-(4,7-dimethyl-2-oxo-2H-benzopyran-6-ylazo)-2-methyl-6-morpholin-4-yl-2,3-dihydro-3H-pyrimidin-4-one and 5-(4,7-dimethyl-2-oxo-2H-benzopyran-6-ylazo)-2-methyl-6-piperidin-1-yl-2,3-dihydro-3H-pyrimidin-4-one," *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, vol. 46B, no. 11, pp. 1873-1878, 2007.
8. B. P. Choudhari and V. V. Mulwad, "Synthesis and antimicrobial screening of 3H,11H-9-methyl-3-oxopyrano[2,3-f]cinnolino[3,4-c]pyrazole and its derivatives," *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, vol. 45B, no. 1, pp. 309-313, 2006.
9. V. V. Mulwad, Y. Mhamunkar and B. Langi, "Synthesis and biological activity of heterocycles synthesized from diazo compounds," *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 19, no. 4, pp. 349-352, 2010.
10. H. Okamoto and Y. Morita, "Alkoxyphenylazocoumarin-type gelling agents, organic substance gels formed therewith, and their preparation". Japan Patent JP2012017384, 26 01 2012.
11. K. M. Amin, N. M. Abdel Gawad, D. E. Abdel Rahman and M. K. M. El Ashry, "New series of 6-substituted coumarin derivatives as effective factor Xa inhibitors: Synthesis, in vivo antithrombotic evaluation and molecular docking," *Bioorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 31-43, 2014.
12. K. M. Amin, N. M. Abdel Gawad, D. E. Abdel Rahman and M. K. M. El Ashry, "New series of 6-substituted coumarin derivatives as effective factor Xa inhibitors: Synthesis, in vivo antithrombotic evaluation and molecular docking," *Bioorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 31-43, 2014.
13. P. Datta, D. Sardar, R. Saha, T. K. Mondal and C. Sinha, "Structure, photophysics, electrochemistry and DFT calculations of [RuH(CO)(PPh₃)₂(coumarinyl-azo-imidazole)]," *Polyhedron*, vol. 53, pp. 193-201, 2013.
14. M. Toussiro, W. Nowik, E. Hnawia, N. Lebouvier, A.-E. Hay, A. de la Sayette, M.-G. Dijoux-Franca, D. Cardon and N. M., "Dyeing properties, coloring compounds and antioxidant activity," *Dyes and Pigments*, vol. 102, pp. 278-284, 2014.
15. GOST 9733.3-083., Testing methods of dye fastness against light under artificial exposure (in Russian).
16. GOST 9733.3-083. Testing methods of dye fastness against physical-chemical treatment (in Russian).
17. B. Melnikov and G. I. Vinogradova, *The application of dyes*, Moscow: Khimia, 1986, p. 160.

გომიერთი ახალი აზო საღებრის სინთეზი 6-ამინოკუმარინის საფუძველზე

ქ. ძულიაშვილი, ნ. ოჩხიკიძე

საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტი
kdzul2016@agruni.edu.ge

რეზიუმე. დიაზოტირებისა და აზომუდლების რეაქციები ორგანული სინთეზის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს. აზო საღებრებს გააჩნიათ საინტერესო ფიზიკური, სპექტრული და ქიმიური თვისებები. ისინი ფართოდ გამოიყენებიან მეცნიერებისა და ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში. უფრო მეტიც, არაერთ აზოსაღებარს აქვს მდიდარი ბიოლოგიური თვისებები, რის გამოც გამოიყენებიან მედიცინასა და დიაგნოსტიკაში. კუმარინი მიეკუთვნება ქრომენული კლასის საღებრებს, თუმცა შესაძლებელია მისი გამოყენება აზო პარტნიორად აზომუდლების რეაქციებში, რომლის დროსაც მიიღება აზოქრომენული საღებრები.

წინამდებარე კვლევაში მიღებულია ოთხი ახალი საღებარი, რომლებიც მოიცავენ შეუღლებულ ორ ქრომოფორულ -აზო და ქრომენულ ქრომოფორს. მიზნობრივი ნაერთები სინთეზირებულია 6-ამინოკუმარინის (1) დიაზოტირებითა და აზომუდლებით 2-ჰიდროქსიბენზომჟავასთან (3a), 2-ნაფთოლთან (3b), 4-ამინო-5-ჰიდროქსინაფთალინ-2,7-დი-სულფოჟავასთან (3c) და (E)-3-(4-ჰიდროქსიფენილ)აკრილმჟავასთან (3d). მიღებული აზო საღებრები გამოყენებულია შალის ბოჭკოს შესაღებად და შესწავლილია სხვადასხვა ტექნიკური და სპექტრული თვისებები.

საკვანძო სიტყვები: აზო საღებრები, დიაზოტირება, აზოდუღლება, ღებვა, შალი



აგოტმეცველი ალიციკლური ნუკლეოფილების α -ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენებით ალკილირების შესწავლა

ბ. ბარბაკაძე^{1,2*}, ბ. არზიანი¹, დ. ზურაბიშვილი², ნ. ლაიკიშვილი²

¹ თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი;

² ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
kh.barbakadze@tsmu.edu

რეზიუმე:

შესწავლილია აგოტმეცველი ალიციკლური ნუკლეოფილების α -ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენებით N-ალკილირების რეაქცია ორფაზიან სისტემაში: ორგანული გამხსნელი – დიქლორეთანი, ქლოროფორმი/ქლორმჟავას 70%-იანი წყალხსნარი. α -ფეროცენილალიკილირება მიმდინარეობს სტაბილური შუალედური α -ფეროცენილკარბოკატიონის წარმოქმნის სტადიის გავლით. კვლევის შედეგად დასინთეზებული შესაბამისი N-(α -ფეროცენილალიკილ)ჰერქლორატებისა და ამინების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ირ, უი, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსისა (^1H , ^{13}C) და მას-სპექტროსკოპული ანალიზის მეთოდებით. მიზნობრივი სინთეზის შედეგად მიღებული, ერთდროულად ფეროცენის და ალიციკლური ფრაგმენტის შემცველი ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები შემდგომი კვლევებისათვის საინტერესო ობიექტებს წარმოადგენს როგორც თეორიული, მაგალითად, ქიმიურ სტრუქტურასა და ბიოლოგიურ აქტიურობას შორის ურთიერთგავლენის შესწავლის მხრივ, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით, მათ შორის, ფარმაკოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრის მქონე ახალი სამკურნალო საშუალებების ძიების მიმართულებით.

საკვანძო სიტყვები: ფეროცენი, ალიკილირება, ნუკლეოფილი, ალიციკლური ფრაგმენტი, ბიოლოგიური აქტიურობა

შესავალი

ნუკლეოფილური ნაერთების α -ფეროცენილ-ალკილირების რეაქციის შესწავლისადმი დიდი ინტერესი დაკავშირებულია როგორც α -ფეროცენილკარბოკატიონის აღნაგობისა და რეაქციისუნარიანობის თეორიული ასპექტების დამუშავებასთან, ისე მიღებული ნაერთების გამოყენების ფართო სპექტრით მეცნიერების სხვადასხვა დარგში, მედიცინაში, მრეწველობასა და ტექნიკაში [1-3]. აღნიშნული რეაქციის სინთეზური შესაძლებლობები, უპირველეს ყოვლისა, განისაზღვრება შესაბამისი მეტალორგანული კომპონენტის ხელმისაწვდომობით და α -ფეროცენილკარბოკატიონების მაღალი მდგრადობით, რაც განპირობებულია კატიონური ცენტრის α -მდგომარეობაში ელექტრონოდონორული ფეროცენილის ფრაგმენტის არსებობით. მნიშვნელოვანია ასევე გამხსნელის როლი. ალიკილირების რეაქცია გაცილებით ეფექტურად და რბილად მიმდინარეობს ორფაზიან სისტემაში: ორგანული გამხსნელი (CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6) / მჟავას HX ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , I^-) წყალხსნარი (45-70%). მსგავსი ორგანული გამხსნელების წყალში მცირე ხსნადობის შედეგად, სარეაქციო არეში იქმნება ორფაზიანი სისტემა, რომლის წყლიან არეში იმყოფება მჟავა, წყალში ხსნადი რეაქციის პროდუქტები (NaX , KX , MgBrX_2 და ა.შ.) და მეტალორგანული სუბსტრატის პოლარული

ჰიდროქსილის ჯგუფი, სადაც ხელსაყრელი ხდება მისი პროტონირება. მეორე მხრივ, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე არსებული მაღალი მჟავა გარემო ($\text{pH } 7 \div 9$) ხელს უწყობს თერმოდინამიკურად მდგრადი ფეროცენილკარბოკატიონის წარმოქმნას *in situ* აქტიურ ფორმაში. წარმოქმნილი ინტერმედიატის არაპოლარული ნაწილი (ფეროცენის ბირთვი) ორგანულ ფაზაში რჩება, რაც კარბენიუმის ცენტრის შესაბამის ნუკლეოფილურ რეაგენტთან ეფექტურ ურთიერთქმედებას განაპირობებს. აღნიშნული სისტემების გამოყენებისას ალიკილირების რეაქციები ოთახის ტემპერატურაზე, რბილ პირობებში მიმდინარეობს, არმოითხოვს მშრალი გამხსნელებისა და ინერტული ატმოსფეროს გამოყენებას. ამასთან, არსებულ გარემოში პრაქტიკულად გამოირიცხულია ფეროცენილკარბოკატიონებისათვის დამახასიათებელი თანამდე გარდაქმნები (გადაჯგუფება, დიმერიზაცია, პოლიმერიზაცია და სხვ.) და ფეროცენილალიკილირებული პროდუქტების ჟანგვა.

ჩამოთვლილი უპირატესობები ფეროცენებისა და ნუკლეოფილური რეაგენტების ფართოდ გამოყენების, ასევე გამოსავლიანობის გაზრდისა და მაღალი სისუფთავის მქონე პროდუქტების მიღების საშუალებას იძლევა. ამასთან, α -ფეროცენილალიკილირება ისეთი ნაერთების სინთეზის შესაძლებლობას იძლევა, რომელთა მიღებაც სხვა

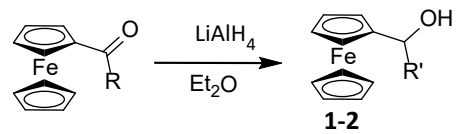
მეთოდებით შეუძლებელია.

შედეგების განხილვა

წარმოდგენილი კვლევის მიზანია ფეროცენისა და ადამანტანის ალიციკლური ბირთვების ერთდროულად შემცველი ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიზნობრივი სინთეზი, რომელთა ერთ მოლეკულაში გაერთიანება საინტერესოა ქიმიურ სტრუქტურასა და ფარმაკოლოგიურ აქტიურობას შორის ურთიერთგავლენის შესწავლის მხრივ. ნაჩვენებია, რომ ორგანული ნაერთების მოლეკულაში ალიციკლური სტრუქტურების შეყვანა ახდენს მათი ბიოლოგიური აქტიურობის მოდიფიკაციას და გაძლიერებას, რაც განპირობებულია სივრცითი ალიციკლური ფრაგმენტის ლიპოფილობით და იმუნოტროპულობით. ასევე დადგენილია, რომ ადამანტანშემცველი ნაერთები მოქმედებს ცენტრალური ნერვული სისტემის ნეირომედიატორულ პროცესებზე [4-6].

მრავალრიცხოვანი გამოკვლევების მიუხედავად, აღნიშნული სისტემები ნაკლებად არის შესწავლილი, ამიტომ ამ მიმართულებით კვლევა პერსპექტიული და საინტერესოა როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით, ვინაიდან ძალზე ფართოა α -ფეროცენილალიკლირებული ნაერთების პრაქტიკული გამოყენების სპექტრი, მათ შორისაა მაპლასტიფიცირებელი საშუალებები, ძრავების საწვავის წვის პროცესების რეგულატორები, რეზინის სტაბილიზატორები, მაღალენერგეტიკული ნაერთები, რადიოაქტიური გამოსხივების ინდიკატორები, ხელოვნური სისხლის კომპონენტები, ფარმაკოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრის მქონე სამკურნალო საშუალებები, მათ შორის ანტიბაქტერიული, ანტიმიკრობული, ანთების, სიმსივნის საწინააღმდეგო და სხვა დანიშნულების სამკურნალო პრეპარატები [7-12].

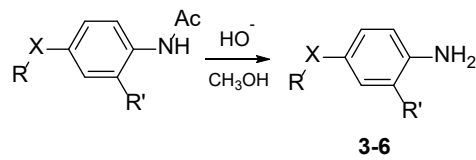
α -ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენები ხელსაყრელ და პერსპექტიულ მაალკილირებელ რეაგენტებს წარმოადგენს, გამოირჩევა მაღალი სტაბილურობით ოთახის ტემპერატურაზე, ხოლო ჰიდროქსილის ჯგუფი გარკვეულ პირობებში ადვილად განიცდის ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას. ამგვარად, α -ფეროცენილალიკლირების რეაქციისათვის საწყის ფეროცენ-შემცველ კომპონენტებად შერჩეული იქნა ფეროცენის რიგის სპირტები – ფეროცენილმეთანოლი (1) და α -ფეროცენილეთანოლი (2), რომლებიც მიღებული იქნა ფეროცენკარბონმჟავასა და აცეტილფეროცენის ლითიუმის ალუმოჰიდრიდით აღდგენით მშრალი დიეთილეთერის არეში, 2-4 საათის განმავლობაში ინტენსიური მორევისა და გაცივების (15°C) პირობებში და გამოყოფილი იქნა შეტუტინებული სარეაქციო ნარევის დიეთილეთერით ექსტრაქციის გზით; რეაქცია მიმდინარეობს საკმაოდ მაღალი (90%) გამოსავლიანობით:



- 1: R = OH, R' = H;
- 2: R = CH₃; R' = CH₃

სქემა 1. ფეროცენილმეთანოლისა და α -ფეროცენილეთანოლის სინთეზი

ნუკლეოფილებად შერჩეული ნაერთები – 4-(1-ადამანტილ)ანილინი (3), 4-(1-ადამანტილ)-2-ნიტროანილინი (4), 4-მეთოქსი-2-ნიტროანილინი (5) და 4-(1-ადამანტილოქსი)-2-ნიტროანილინი (6) მიღებული იქნა შესაბამისი აცეტილანილიდების ტუტე ჰიდროლიზით მეთანოლის არეში 0.5-1 საათის განმავლობაში გაცხელების პირობებში:



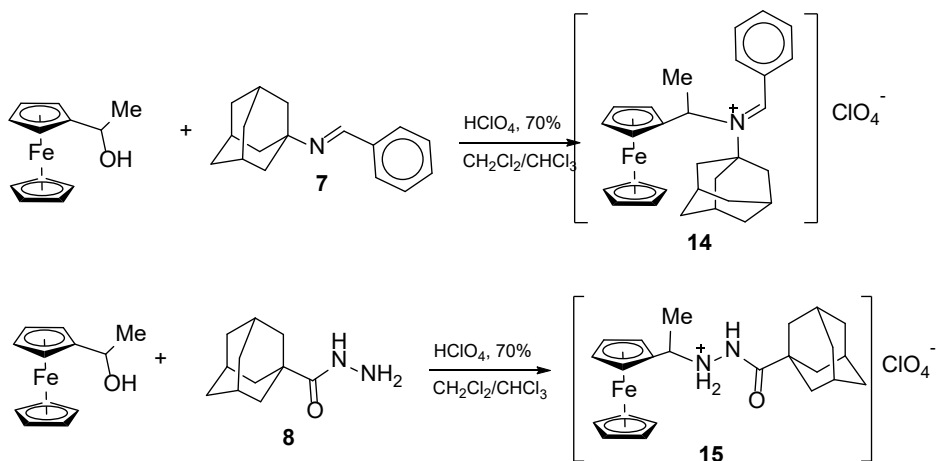
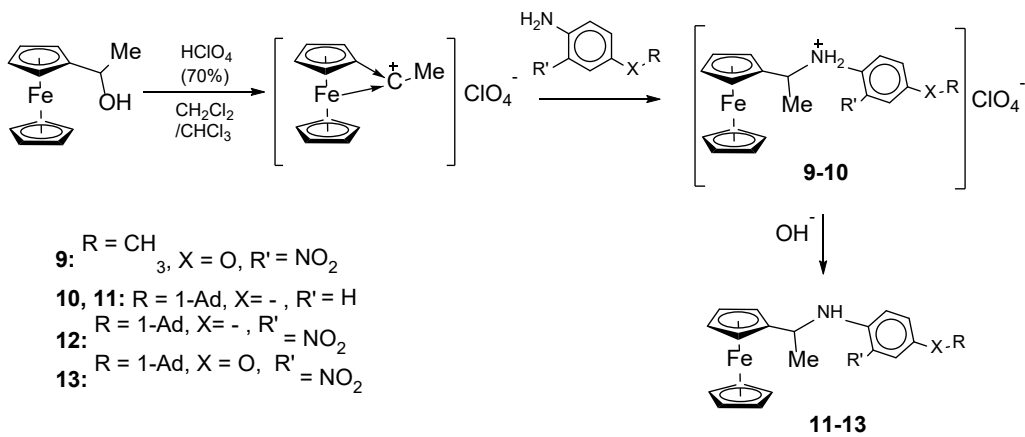
- 3: R = 1-Ad, X = -, R' = H
- 4: R = 1-Ad, X = -, R' = NO₂
- 5: R = CH₃, X = O, R' = NO₂
- 6: R = 1-Ad, X = O, R' = NO₂

სქემა 2. აზოტშემცველი ნუკლეოფილების სინთეზი (Ad = ადამანტილის რადიკალი)

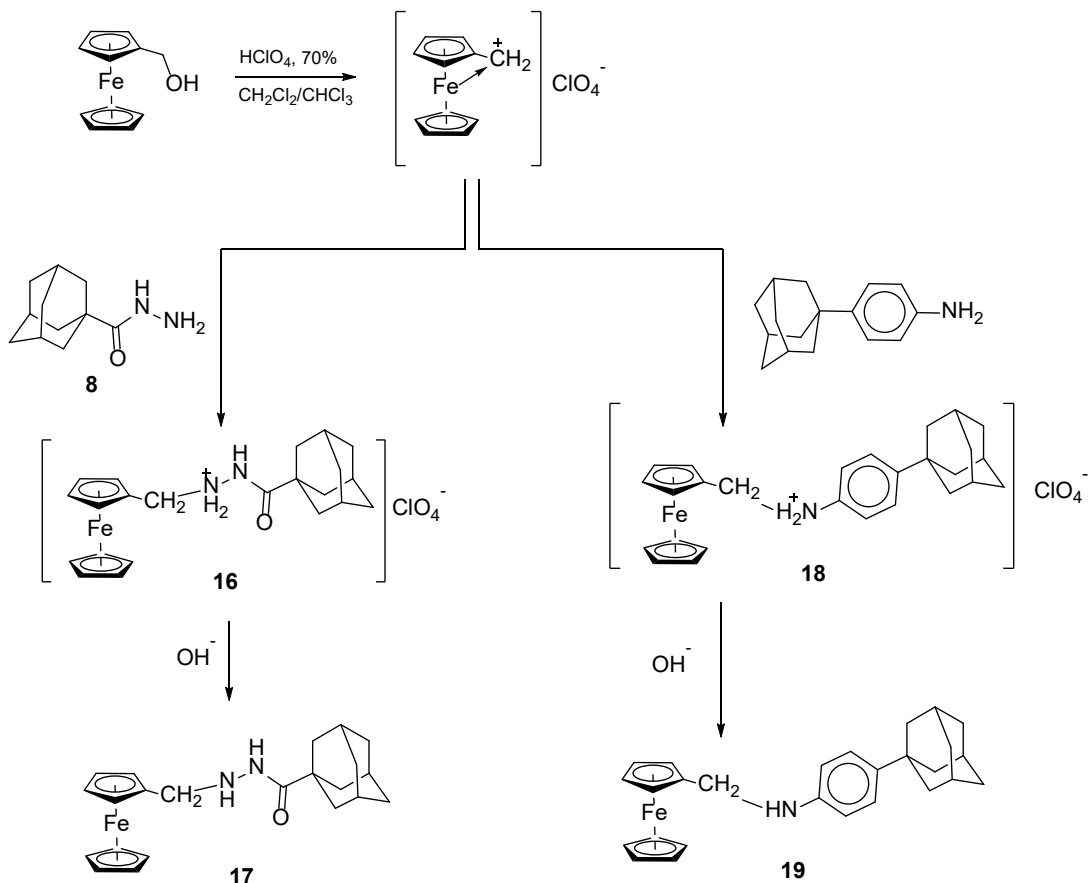
N-(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმინი (7) (სქემა 3) მიღებული იქნა ბენზალდეჰიდისა და ამინოადამანტანის ტოლუოლში დუდილით, ხოლო ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდი (8) (სქემა 3) – ადამანტან-1-კარბონმჟავა ეთილეთერის და 80%-იანი ჰიდრაზინჰიდრატის დუდილით დიეთილენგლიკოლში 36 საათის განმავლობაში.

კვლევის შემდგომ ეტაპზე განხორციელდა α -ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენებისა და ნუკლეოფილური სუბსტრატების α -ფეროცენილალიკლირების რეაქციის შესწავლა (სქემა 3, 4) ოთახის ტემპერატურაზე ორფაზიან სისტემაში: ორგანული გამხსნელი – დიქლორეთანი, ქლოროფორმი / ქლორმჟავას 70%-იანი წყალხსნარი, ინტენსიური მორევის პირობებში:

α -ფეროცენილალიკლირების რეაქცია 4-მეთოქსი-2-ნიტროანილინთან, N-(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმინთან და ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდთან მიმდინარეობს შესაბამისი მარილების 9, 14-15 წარმოქმნით, ხოლო 4-(1-ადამანტილ)ანილინის, 4-(1-ადამანტილ)-2-ნიტროანილინის და 4-(1-ადამანტილოქსი)-2-ნიტროანილინის შემთხვევაში, სარეაქციო ნარევის ნატრიუმის



სქემა 3. N-ნუკლოფილების α -ფეროცენილეთანოლით α -ფეროცენილალკილირება



სქემა 4. N-ნუკლოფილების α -ფეროცენილმეთანოლით α -ფეროცენილალკილირება

ჰიდროკარბონატის ნაჯერი წყალხსნარით დამუშავებით მიიღება ასევე შესაბამისი ამინები **11-13**. ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდისა და α -ფეროცენილეთანოლის ექვიმოლური თანაფარდობისას რეაქცია მიმდინარეობს მონო- და ბის-ფეროცენილალიკლირების პროდუქტების წარმოქმნით. N- α -ფეროცენილეთილ-N/-1-ადამანტილილჰიდრაზინის პერქლორატი **15** მიიღება ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდისა და α -ფეროცენილეთანოლის ურთიერთქმედებისას 2:1 მოლური თანაფარდობით.

ინ, უი, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრების მონაცემები ადასტურებს დასინთეზებული ნაერთების აგებულებას. მიღებული ნაერთების **9-19** ინფრაწითელ სპექტრებში შეინიშნება შთანთქმის შემდეგი სავალენტო და დეფორმაციული ზოლები: 2923-2908 cm^{-1} , 2854-2846 cm^{-1} (C-H ადამანტანის), ნაერთების **9-13** სპექტრში ფიქსირდება მცირე ინტენსივობის შთანთქმის ზოლები 2970 cm^{-1} (CH_3), 3098-3030 cm^{-1} (C-H არომატული); 1270-1230 cm^{-1} (C-O-C); ნაერთების **9, 12, 13** სპექტრში ჩანს ნიტრო-ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1558-1566 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} ; ასევე 3600-3200 cm^{-1} , 2723-2661 (NH_2^+), ნაერთების **9, 10, 14-16, 18** სპექტრში ჩანს ClO_4^- ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1100-1110 cm^{-1} -ზე. ნაერთების 9-19 ულტრაიისფერი სპექტრები ხასიათდება შთანთქმის მაქსიმუმით უბანში, λ_{max} : 246-256 ნმ, 262-283 ნმ, 320 ნმ, ასევე შთანთქმის ფართო ზოლით სპექტრის ხილულ უბანში – 438-450 ნმ.

α -ფეროცენილალიკლირების პროდუქტების **9-19** ^1H ბმრ სპექტრებში NH-ჯგუფის პროტონი იძლევა რეზონანსულ სიგნალს ქიმიური წანაცვლებით 8.15-8.55 ვ.მ.ნ.-ზე დუბლეტის სახით; კვარტეტი ველის 6.63-7.50 მ.ნ.-ზე შესაბამება არომატულ პროტონებს, დუბლეტი ველის 1.50-1.58 მ.ნ.-ზე შესაბამება მეთილის ჯგუფის პროტონებს, ხოლო მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 1.75-2.11 ვ.მ.ნ. უბანში – ადამანტილის რადიკალის 15 პროტონს; სპექტრში შეინიშნება მულტიპლეტი ველის 4.31-4.53 მ.ნ.-ზე, რომელიც შესაბამება CH პროტონებს; ფეროცენის ჩაუნაცვლებელი ბირთვის პროტონები იძლევა სიგნალს ველის 4.14-4.22 მ.ნ.-ზე სინგლეტის სახით, ხოლო ჩანაცვლებული ბირთვის პროტონები 4.20-4.30 ვ.მ.ნ.-ზე მულტიპლეტის სახით.

^{13}C ბმრ სპექტრში შეინიშნება ადამანტილის რადიკალისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები ველის 28.8-42.9 მ.ნ. უბანში, CH_3 -ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ველის 20.74 მ.ნ.-ზე და CH-ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ველის 91.80 მ.ნ.-ზე, აგრეთვე ფენილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები 112.86-145.08 ვ.მ.ნ. უბანში; ფეროცენის ჩაუნაცვლებელი და ჩანაცვლებული ბირთვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები, შესაბამისად, 68.46 ვ.მ.ნ. და 66.29-67.76 ვ.მ.ნ.-ზე.

დასინთეზებული ნაერთების მას-სპექტრების მონაცემები, კერძოდ, მოლეკულური (M^+) და ფრაგმენტული იონების მასები, ასევე შესაბამება წარმოდგენილ სტრუქტურებს.

კვლევის შედეგად დასინთეზებულია ერთდროულად ფეროცენის და ალიციკლური ფრაგმენტების შემცველი ახალი ნაწარმები: α -ფეროცენილეთილ-4-მეთოქსი-2-ნიტროფენილამინის პერქლორატი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინის პერქლორატი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ) - 2 - ნ ი ტ რ ო ფ ე ნ ი ლ ა მ ი ნ ი , α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილოქსი)-2-ნიტროფენილამინი, N- α -ფეროცენილეთილ-N / - (1 - ა დ ა მ ა ნ ტ ი ლ) ბ ე ნ ზ ი ლ ი დ ე ნ ი მ ი ნ ის პერქლორატი, N- α -ფეროცენილეთილ-N / - (1 - ა დ ა მ ა ნ ტ ი ლ) ჰ ი დ რ ა ზ ი ნ ის პერქლორატი, N- α -ფეროცენილეთილ-N / - (1 - ა დ ა მ ა ნ ტ ი ლ) ჰ ი დ რ ა ზ ი ნ ის პერქლორატი, N- α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)-N-ფეროცენილმეთილჰიდრაზინი, 4-(1-ადამანტილ)-N-ფეროცენილმეთილანილინის პერქლორატი, 4-(1-ადამანტილ)-N-ფეროცენილმეთილანილინი. მიღებული ნაერთები წარმოადგენენ საინტერესო ობიექტებს: მეტალორგანულ სინთეზში – მათი მაღალი რეაქციისუნარიანობის გამო, და ბიოლოგიურ აქტიურობაზე შესწავლისათვის – ფარმაკოლოგიური მოქმედების ფართო სპექტრის მქონე საშუალებების გამოვლენის მიზნით. ამ გზით მიღებული პრეპარატების გამოყენებისას ფეროცენის შემცველობა გარკვეულად შეავსებს რკინის დეფიციტს, ხელს შეუწყობს ორგანიზმის რეზისტენტობის გაძლიერებას და ფარმაკოლოგიური მოქმედების ეფექტურობის ამაღლებას.

^{13}C ბმრ სპექტრში შეინიშნება ადამანტილის რადიკალისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები ველის 28.8-42.9 მ.ნ. უბანში, CH_3 -ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ველის 20.74 მ.ნ.-ზე და CH-ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ველის 91.80 მ.ნ.-ზე, აგრეთვე ფენილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები 112.86-145.08 ვ.მ.ნ. უბანში; ფეროცენის ჩაუნაცვლებელი და ჩანაცვლებული ბირთვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები, შესაბამისად, 68.46 ვ.მ.ნ. და 66.29-67.76 ვ.მ.ნ.-ზე.

დასინთეზებული ნაერთების მას-სპექტრების მონაცემები, კერძოდ, მოლეკულური (M^+) და ფრაგმენტული იონების მასები, ასევე შესაბამება წარმოდგენილ სტრუქტურებს.

კვლევის შედეგად დასინთეზებულია ერთდროულად ფეროცენის და ალიციკლური ფრაგმენტების შემცველი ახალი ნაწარმები: α -ფეროცენილეთილ-4-მეთოქსი-2-ნიტროფენილამინის პერქლორატი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინის პერქლორატი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინი, α -ფეროცენილეთილ-4-(1 - ა დ ა მ ა ნ ტ ი ლ) - 2 - ნ ი ტ რ ო ფ ე ნ ი ლ ა მ ი ნ ი ,

α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილოქსი)-2-ნიტროფენილამინი, N- α -ფეროცენილეთილ-N/(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმიზის პერქლორატი, N- α -ფეროცენილეთილ-N/(1-ადამანტილი)ჰიდრაზინის პერქლორატი, N-(1-ადამანტილი)-N/-ფეროცენილმეთილჰიდრაზინის პერქლორატი, N-(1-ადამანტილი)-N/-ფეროცენილმეთილჰიდრაზინის პერქლორატი, 4-(1-ადამანტილი)-N-ფეროცენილმეთილანილინის პერქლორატი, 4-(1-ადამანტილი)-N-ფეროცენილმეთილანილინი. მიღებული ნაერთები წარმოადგენენ საინტერესო ობიექტებს: მეტალორგანულ სინთეზში – მათი მაღალი რეაქციისუნარიანობის გამო, და ბიოლოგიურ აქტიურობაზე შესწავლისათვის – ფარმაკოლოგიური მოქმედების ფართო სპექტრის მქონე საშუალებების გამოვლენის მიზნით. ამ გზით მიღებული პრეპარატების გამოყენებისას ფეროცენის შემცველობა გარკვეულად შეავსებს რკინის დეფიციტს, ხელს შეუწყობს ორგანიზმის რუხისტენტობის გაძლიერებას და ფარმაკოლოგიური მოქმედების ეფექტურობის ამაღლებას.

ექსპერიმენტული ნაწილი

რეაქციის მსვლელობის, ნაერთთა სისუფთავის კონტროლი და Rf-ის მნიშვნელობების განსაზღვრა განხორციელდა ქრომატოგრაფიული ფირფიტების (Silufol UV-254, Silufol, Alufol) გამოყენებით. ლდობის ტემპერატურა განსაზღვრულია ხელსაწყოზე Meeting Point Meter MPM-HV2, Germany. ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე FT-IR “THERMO NICOLET”, KBr-ის მონოკრისტალში. ულტრაიისფერი სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე UV/VIS, “Varian” CAR-RY-100 CHCl₃-ში. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრებზე BRUKER AM-360 (300 მჰც), UNITY-400 uppkemws 2 (400 მჰც), დეიტერირებულ დიმეთილსულფოქსიდში [(CD₃)₂SO] და დეიტერირებული ქლოროფორმის ხსნარში [CDCl₃], ქიმიური წანაცვლებები გაზომილია შინაგანი სტანდარტის ტეტრამეთილსილანის მიმართ 0.01 ვ.მ.ნ სიზუსტით, ხოლო სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა 0.1 ჰც სიზუსტით. მას-სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Ribermag 10-10B და MMX-1321A, ნიმუშის პირდაპირი შეტანით მაიონიზირებელ არეში, მაიონიზირებული ელექტრონების ენერგია 70 ევ.

α -ფეროცენალკილირების სტანდარტული პროცედურა: 1 მმოლ α -ჰიდროქსი(ალკილ)ფეროცენს უმატებენ 1 მმოლ შესაბამის ნუკლეოფილურ სუბსტრატს ორფაზიან სისტემაში: 1-2 მლ დიქლორომეთანი, 0.3-0.5 მლ ქლოროფორმი, ქლორმჟავას (70 %) წყალხსნარი. რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე ინტენსიური მორევის პირობებში. რეაქციის დასრულების შემდეგ, პერქლორატების შემთხვევაში, სარეაქციო ნარევეს უმატებენ 35 მლ მშრალ დიეთილეთერს და აყოვნებენ 10-15 საათი 5-10 °C ტემპერატურაზე. წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ მშრალი დიეთილეთერით; ხოლო ამინების მიღების მიზნით, სარეაქციო

ნარევეს უმატებენ 15 მლ მშრალ დიეთილეთერს, ამუშავებენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნაჯერი წყალხსნარით, ორგანულ ფაზას რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციაზე, აშრობენ და აცილებენ გამხსნელს.

N-(α -ფეროცენილალკილ)პერქლორატები და ამინები:

α -ფეროცენილეთილ-4-მეთოქსი-2-ნიტროფენილამინის პერქლორატი (9): 76%, T_{ლღ.} 123-125°C (დიეთილეთერი), R_f 0.84 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3355.7 (NH); 3093.4, 3050 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908.3, 2846.6 (CH, Ad); 1635.4, 1519.7 (N-H, C-N); 1566,1350 (C-NO₂); 1211, 1134 (C-O-C); 1107 (ClO₄⁻), 1003, 817.7 [CH, Fc; Fc – Fe(η^5 -C₅H₄)₂];

α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინის პერქლორატი (10): 78.1%, T_{ლღ.} 112-113°C (ეთანოლი), R_f 0.92 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), UV/VIS λ_{max} ნმ, (ε): 256 (4.71), 262 (4.76), 440 (0.14); იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3386.6 (NH); 3093.4, 3054.8 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908.3, 2846.6 (CH, Ad); 1612, 1512, 1188 (N-H, C-N); 1103 (ClO₄⁻), 1002.85, 810 (CH, Fc);

α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)ფენილამინი (11): 68.2%, T_{ლღ.} 135°C (იშლება), R_f 0.81 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), UV/VIS λ_{max} ნმ, (ε): 254 (4.91), 263 (4.95), 438 (0.21); იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3355.7 (NH); 3093.4, 3054.8 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908.3, 2846.6 (CH, Ad); 1612.3, 1512, 1188 (N-H, C-N); 1103, 1002.85, 810 (CH, Fc);

α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილ)-2-ნიტროფენილამინი (12): 95.2%, T_{ლღ.} 172-173 °C (დიეთილეთერი), R_f 0.88 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3355 (NH); 3085.7, 3050 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908, 2846 (CH, Ad); 1626, 1519, 1188 (N-H, C-N); 1558, 1350 (C-NO₂); 1003, 810 (CH, Fc);

α -ფეროცენილეთილ-4-(1-ადამანტილოქსი)-2-ნიტროფენილამინი (13): 80%, T_{ლღ.} 71-72°C (ეთანოლი), R_f 0.94 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3355.7 (NH); 3093.41, 3050 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2923.7, 2854.3 (CH, Ad); 1735.7, 1542.8 (N-H, C-N); 1573.7,1373 (C-NO₂); 1280, 1164 (C-O-C); 1003, 817.7 (CH, Fc);

N- α -ფეროცენილეთილ-N/(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმიზის პერქლორატი (14): 24%, T_{ლღ.} 71-72°C (ეთანოლი), R_f 0.64 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), UV/VIS λ_{max} ნმ, (ε): 246 (1.032), 320 (0.15), 450 (0.2); იწ, v, სმ⁻¹, KBr: 3309 (NH); 3093, 3054 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908, 2854 (CH, Ad); 1640 (C=N); 1110 (ClO₄⁻), 1003, 870, 840 (CH, Fc);

N- α -ფეროცენილეთილ-N/(1-ადამანტილი)ჰიდრაზინის პერქლორატი (15): 50.2%, T_{ლღ.} 160-162 °C, R_f 0.34 (ჰექსანი/დიეთილეთერი 1:2), UV/VIS λ_{max} ნმ, (ε): 252

(3.84), 439 (0.14); იწ, ν, სმ⁻¹, KBr: 3309 (NH); 3093 (CH, არომ.); 2970 (C-CH₃); 2908, 2854 (CH, Ad); 1627, 1504 (N-H, C-N); 1110 (ClO₄), 1018.2, 817 (CH, Fc);

N-(1-ადამანტილი)-*N*'-ფეროცენილმეთილ-ჰიდრაზინის პერქლორატი (**16**): 33.3%, T_{ლღ.} 177°C, R_f 0.72 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:1), იწ, ν, სმ⁻¹, KBr: 3600-2700, 3263 (NH₂⁺); 3101, 3017 (CH, არომ.); 1689 (C=O); 1110 (ClO₄); 1002.8 (CH, Fc);

N-(1-ადამანტილი)-*N*'-ფეროცენილმეთილ-ჰიდრაზინი (**17**): 3.7%, T_{ლღ.} 170-172 °C, R_f 0.45 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:1), UV/VIS λ_{max} 58, (ε): 267 (3.129), 440 (0.166); იწ, ν, სმ⁻¹, KBr: 3300-3200, 3294 (NH); 3093 (CH, არომ.); 1650.8 (C=O); 1003, 810 (CH, Fc);

4-(1-ადამანტილი)-*N*'-ფეროცენილმეთილანლინის პერქლორატი (**18**): 4.5%, T_{ლღ.} 185-187 °C, R_f 0.65 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:1), იწ, ν, სმ⁻¹, KBr: 3200-2600, 2723, 2661 (NH₂⁺); 3085.7, 3028 (C-H, არომ.); 2908.7, 2846.5 (C-H, Ad); 1612.3, 1519 (C-N); 1103 (ClO₄); 1002.8, 910, 802 (CH, Fc);

4-(1-ადამანტილი)-*N*'-ფეროცენილმეთილანლინის (**19**): მოწითალო ზეთისებრი მასა, R_f 0.39 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:1), UV/VIS λ_{max} 58, (ε): 283 (4.253), 443 (0.27); იწ, ν, სმ⁻¹, KBr: 3409.7 (NH); 3085.7, 3030 (CH, არომ.); 1612.3, 1512, 1180 (C-N); 1003, 910, 804 (CH, Fc).

ლიტერატურა

1. V. Boev, L. Snegur, V. Babin, Yu. Nekrasov, „α-Metalloce-nylalkylation,” Russ. Chem. Rev., vol. 66 (7), pp. 613-636, 1997.
2. L. Snegur, M. Lyapunova e.a., “Nitro-imidazoles in ferrocenyl alkylation reaction. Synthesis, enantiomeric resolution

- and in vitro and in vivo bioeffects,” J. Organomet. Chem., vol. 871, pp. 10-20, 2018.
3. D. Michael P. Mingos and Robert H. Crabtree, Ed., Comprehensive Organometallic Chemistry III from Fundamentals to Applications. Elsevier Science, 2007.
4. N. Artsimovich, T. Galushina, T. Fadeeva, “Adamantanes – Medicines of XXI Century,” Intern. J. Immunorehabilitation, 2 (54), 2000.ines alushina T., 1997.zantiis imperiis dedaqa-laqimwifo”omavlebi arian: “elis Sewyoba monastrebisad-mi, romle
5. I. Morozov, V. Petrov, S. Sergeeva, Ed., Pharmacology of Adamantanes, Volg. Med. Academy Press, 2001.
6. A.A. El-Emam, K.A. Alrashood, M.A. Al-Omar, A.S. Al-Tamimi, “Synthesis and antimicrobial activity of N'-heteroarylidene-1-adamantylcarbohydrazides and (±)-2-(1-adamantyl)-4-acetyl-5-5-(4-substituted phenyl-3-isoxazolyl)-1,3,4-oxadiazolines,” Molecules, vol. 17, pp. 3475–3483, 2012.
7. M.A. Shvekhgeimer, “Heteroferrocenes. Synthesis and use,” Russ. Chem. Rev., vol. 65, pp. 43-83, 1996.
8. L. Peiyi, I.J. Scowen, J.E. Davies. A.M. Halcrow, “Coordination chemistry of bis(ferrocenylcarbaldimine) Schiff Bases,” J. Chem. Soc., vol. 22, Dalton Trans., pp. 3791-3800, 1998.
9. N. Motohashi, R. Meyer, S.R. Golapudi, K.R. Bhattiprolu, “Synthesis and Activity of Potential antitumor ferrocenes,” J. Organomet. Chem., vol. 398, pp. 205-217, 1990.
10. D. Scutaru, I. Mazilu, M. Vâta, L. Tâtaru, A.Vlase, T.I. Ixandru, Cr. Simionescu, “Heterodisubstituted derivatives of ferrocene. Ferrocene-containing penicillins and cephalosporins,” J. Organomet. Chem., vol. 401, pp. 87-90, 1991.
11. E. Rogatkina, A. Ivanova, A. Rodionov, A. Simenel, “Ferrocenylalkylation of 2-mercaptobenzoxazoles,” Russ. Chem. Bull., vol. 65 (12), pp. 2868-2872, 2016.
12. [12] E.V. Shevaldina, A.D. Shagina, A.B. Ponomaryov, S.K. Moiseev, „One-pot α-ferrocenylalkylation of amines and alcohols with α-ferrocenyl substituted alcohols under acid-free conditions,” J. Organomet. Chem., vol. 880, pp. 29-38, 2019.

STUDY OF ALKYLATION OF NITROGEN-CONTAINING ALICYCLIC NUCLEOPHILES WITH α-HYDROXY(ALKYL)FERROCENES

Kh. Barbakadze^{1*}, B. Arziani¹, D. Zurabishvili², N. Lekishvili²

¹Tbilisi State Medical University

²Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

kh.barbakadze@tsmu.edu

Abstract

N-alkylation reaction of nitrogen-containing alicyclic nucleophiles with α-hydroxy(alkyl)ferrocenes in two-phase system: organic solvent - dichloroethane, chloroform / 70% aqueous solution of perchloric acid was studied. α-Ferrocenylalkylation proceeds *via* an intermediate formation of the stable α-ferrocenylalkyl carbocation. The composition and structure of the corresponding N-(α-ferrocenylalkyl)perchlorates and amines synthesized as a result of the research were determined by the IR, UV, nuclear magnetic resonance (¹H, ¹³C), and mass spectroscopic analysis methods. New biologically active compounds simultaneously containing ferrocene and alicyclic fragment obtained as a result of targeted synthesis present interesting objects for further investigations in terms of both as theoretical, e. g., for study the mutual influence between chemical structure and biological activity, and in a practical point of view, including the direction of search of the new medicaments with the broad spectrum of pharmacological activity.

Keywords: ferrocene, alkylation, nucleophile, alicyclic fragment, biological activity.



STUDY OF INFLUENCE OF OIL PHASE AND CO-SURFACTANT ON THE MICROENVIRONMENT OF POLYOXYETHYLENE (4) LAURYL ETHER REVERSE MICELLES VIA METHYL ORANGE AS OPTICAL PROBE

N. Mzareulishvili, M. Kurtanidze, G. Bezarashvili, M. Rukhadze*

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
marina.rukhadze@tsu.ge*

Abstract:

The microenvironment of reverse micelles of polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij 30) was studied by UV-visible spectroscopy on the basis of methyl orange as molecular probe. The influence of different factors, viz. concentration of surfactant Brij-30, nature of oil phase (hexane and decane) and co-surfactant (n-butanol and n-heptanol) on the changes in electronic spectrum of methyl orange was investigated. An influence of the mentioned factors on the value of association degree of optical probe with reverse micelles were studied. Profile of dependence of methyl orange absorption maxima versus water content indicates the existence of three types of water (primary bound water, secondary bound water and free water) in the water pockets of reverse micelles..

Keywords: Brij-30 reverse micelles, Methyl orange, association degree, water pockets, co-surfactant

Introduction

A microemulsion consists of at least three components: an oil phase, an aqueous phase and a surfactant. In some cases, it also contains a fourth component, co-surfactant. Depending on the ratio of the components, various limiting types of microemulsions are selected in accordance with the microstructures, which vary from very small water droplets in the oil phase (w/o microemulsion) to small oil droplets in the aqueous phase (o/w microemulsion). Microemulsions play an important role in a person's daily life. Colloidal domains with their self-aggregating systems have long been considered the most attractive and important area of research [1-3].

Among amphiphilic molecules, nonionic surfactants are of particular industrial, biological, and physicochemical significance. Amphiphile of polyoxyethylene non-ionic surfactant is the subject of numerous studies. Special attention is paid to the non-ionic structures of micelles and their dynamic properties over the past two decades [4]. Non-ionic micelles exhibit a variety of aggregation, and their behavior differs in two-phase and three-phase systems, depending on concentration and temperature.

Once confined in the nanoscale pockets of reversed micelles, the already complex structure of water becomes more complex; therefore, the study of the properties of water droplets of reversed micelles is one of the most urgent problems today [5]. Non-ionic reversed micelles are

studied by molecular methods. The microenvironment of reversed micelles are characterized using special spectral parameters, namely spin, luminescent and UV-visible probes. The interaction of optical probes with surfactants includes hydrophobic and electrostatic interactions, hydrogen bond interactions and interactions induced by Van der Waals forces [6-9]. However, the interaction of the molecular probe with the micelle surface causes changes in the electronic spectrum of the probe [7-8]. The interaction of molecules of an optical probe with reversed micelles has been studied in detail [10]. However, the mechanisms underlying the interaction of molecular probe-surfactant in reversed micelles have not been fully established [7, 11]. The study of the microenvironment of reversed micelles by ultraviolet-visible spectrometry using optical probes provides a unique opportunity to study the properties of water aggregates near the polar ends of a surfactant. This means that additional information can be obtained on the nature of the polar core of reversed micelles [7,9,11].

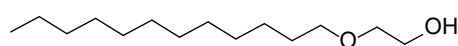
The aims of the presented work were: a) to study the microenvironment of reverse micelles prepared on the basis of polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij-30) using UV-visible spectroscopy via molecular probe methyl orange (MO); (b) evaluation the effect of both the oil phase and co-surfactant, also surfactant concentration on the degree of association of the optical probe to polyoxyethylene polar groups of Brij-30.

Experimental

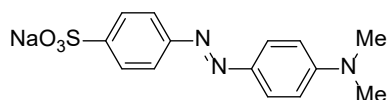
Reverse microemulsions were prepared on the basis polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij30, Fluka, BioChemika, Switzerland), hexane, decane, n-butanol, n-heptanol and water. The Brij-30 (C₁₂E₄) has a molecular formula of C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₄OH (Figure 1, a). The hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of Brij-30 is equal to 9.7 and the critical micelle concentration (CMC) is in the range of 7 to 14.52 mgL⁻¹.

Transparent one-phase solutions were achieved through gentle shaking. For systems of low water content, the solutions became one phase quickly. All spectroscopy experiments were performed on stable, one-phase systems at room temperature.

UV-vis absorption spectra were recorded in a UV-visible spectrophotometer Optizen POP using cells with 1 cm path length. Methyl orange (MO) was used as optical probe (Figure 1, b).



(a)



(b)

Figure 1. (a) The structure of polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij-30); (b) the structure of Methyl orange.

The influence of water on the association degree of methyl orange with reverse micelles was studied [9]. Association degree of MO with Brij-30 reverse micelles was calculated by absorption data of MO at wavelengths of 408 and 416 nm in 0.125 M Brij30 solution in hexane at different water/surfactant ratio (W) by equation:

$$\alpha = \frac{[MO]_b}{[MO]_f + [MO]_b} \quad (3)$$

Concentrations of free and bound MO were determined by solution of equation systems at intermediate concentrations of Brij-30:

$$\begin{cases} \epsilon_f^{408} \times [MO]_f + \epsilon_b^{408} \times [MO]_b = A_{408} \\ \epsilon_f^{416} \times [MO]_f + \epsilon_b^{416} \times [MO]_b = A_{416} \end{cases} \quad (4)$$

Results and Discussion

The absorption spectra of methyl orange (MO) in Brij-30 reversed micelles at different water/surfactant ratios (W) are shown in Figure 2. Possible states of water in the polar core of a nonionic reversed micelle (water pocket or water nano pool) when water is added to the Brij-30 solution in oil include: a) water that directly interacts with the oxyethylene groups of the surfactant (primary bound water), b) bound water located next to hydrated oxyethylene groups (secondary bound water), and c) bulk water, i.e. free water.

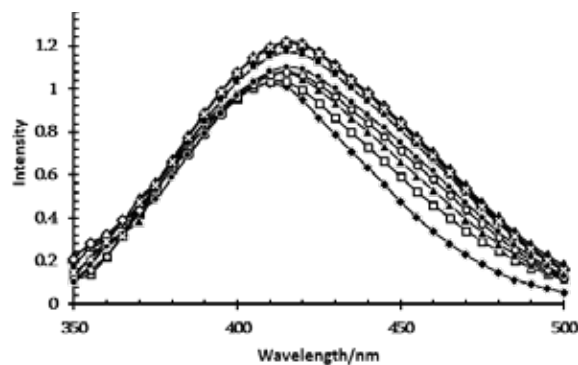


Figure 2. Absorption spectra of MO in Brij-30/heptanol/decane microemulsions at different values of W. (♦)-W=0; (□)-W=0.22; (▲)-W=0.44; (○)-W=0.66; (●)-W=0.88; (■)-W=1.11; (Δ)-W=1.33; (◇)-W=1.77; (x)-W=2.22. [MO]= 2.5×10⁻³M

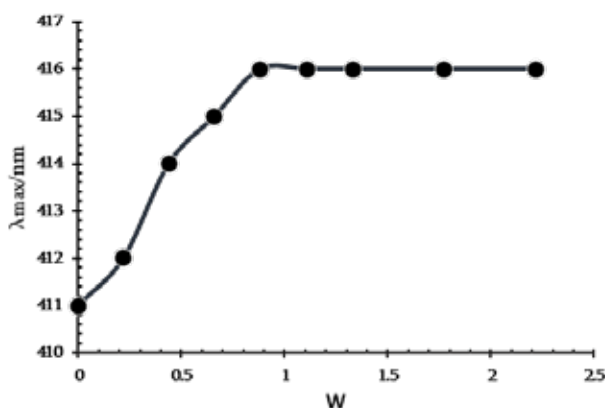


Figure 3. Variation of λ_{max} of MO in reverse micelles Brij/heptanol/decane as a function of W.

As shown in Figure 3, the MO absorption maximum (which is a measure of micropolarity) increases from 411 nm to 414 nm (primary bound water) within 0-0.5 W. The growth of the MO absorption maximum (secondary bound water) slows down with a further increase in W until its value reaches 416 nm at W = 0.9 (water nanodroplets are formed).

The study of the effect of the nature of the oil phase on association degree of MO with polyoxyethylene groups of Brij-30 showed that in the case of n-decane, the complete release of MO occurs at a value of W = 2.2 i.e. water nan-

odroplets are formed at lower value of W than in the case of hexane ($W = 3.5$) (Figure 4, curves 3 and 4). This refers to the use of *n*-butanol as a co-surfactant.

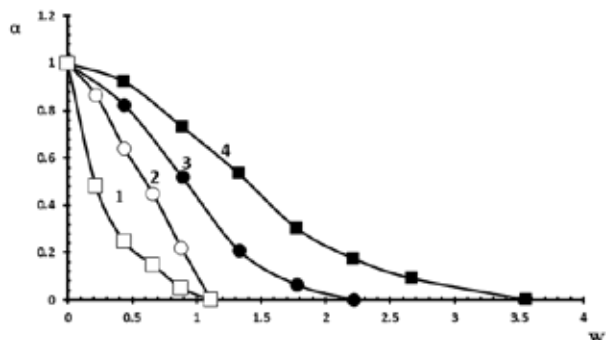


Figure 4. Dependence of the association degree of MO to Brij-30 reverse micelles on the W value.

[Brij-30]=0.125 M in the presence of hexane and butanol (■), decane and butanol (●); [Brij-30]=0.250 M in the presence of hexane and butanol (□), decane and butanol (○).

When *n*-heptanol is used in combination with this system instead of *n*-butanol, the complete release of MO (formation of water nanoparticles) occurs in both cases at $W = 0.9$ (Figure 5, curves 2 and 4), i.e., the difference between W corresponding to the values of the complete release of MO is no longer observed for reversed micelles prepared on the basis of hexane and decane, which was found in the case of butanol (Figure 4, curves 3 and 4).

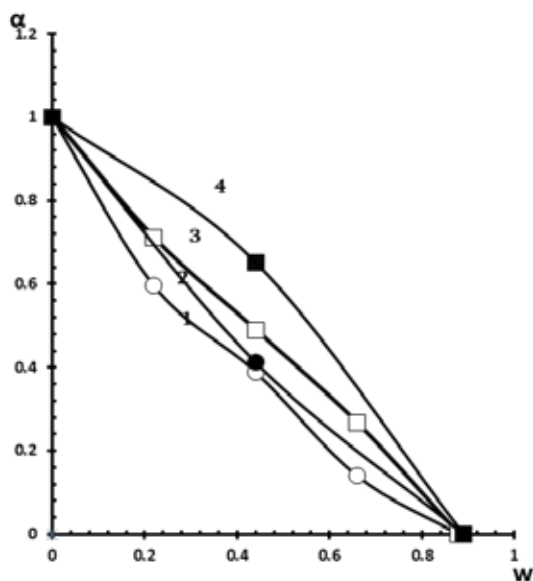


Figure 5. Dependence of the association degree of MO to Brij-30 reverse micelles on the W value. [Brij-30]=0.125 M in the presence of hexane and *n*-heptanol (■), decane and *n*-heptanol (●); [Brij-30]=0.250 M in the presence of hexane and *n*-heptanol (□), decane and *n*-heptanol (○).

As to the effect of surfactant concentration on association degree of MO with polyoxyethylene groups of Brij-30, it was found that an increase in surfactant concentration promotes the formation of aqueous nano-pockets at a lower value of W , with an oil phase in the form of hexane (Figure 4, curves 1 and 4), as well as in the case of decane (Figure 4, curves 2 and 3). This concerns to the use of *n*-butanol as a co-surfactant. In the case of *n*-heptanol as a co-surfactant, the formation of water nanodroplets occurs at the same value of W ($W = 0.9$) at both low (0.125 M Brij-30) and high (0.250 M Brij-30) surfactant concentrations (Figure 5). However, the curves of association degree of MO versus W in the case of hexane (Figure 5, curves 3 and 4) at both concentrations of Brij-30 are arranged under the curves obtained in the case of *n*-decane (Figure 5, curves 1 and 2).

Conclusions

- The structure of reversed micelles of polyoxyethylene (4) lauryl ether was studied by UV-vis spectroscopy using *n*-hexane and *n*-decane as oil phases, *n*-butanol and *n*-heptanol as a co-surfactant, and methyl orange as a molecular samples.

- The absorption maximum of an optical probe of methyl orange in reversed micelles is shifted bathochromically within 407-416 nm with an increase in the water / surfactant molar ratio.

- It was found that the formation of water nano pockets in reverse microemulsions in *n*-decane medium begins at a lower water / surfactant molar ratio ($W = 2.2$) compared to hexane ($W = 3.5$), at a fixed surfactant concentration of 0.125 M Brij-30.

- It was found that the association degree of methyl orange with reversed micelles of Brij-30 decreases less with an increase in the water / surfactant molar ratio in the presence of butanol as a co-surfactant than with heptanol.

References

- [1] S.P. Moulik, A.K. Rakshit, „Physicochemistry and Applications of Microemulsions“ Journal of Surface Science Technology. Vol. 22, No.3-4, pp. 159-186, 2006.
- [2] B.K. Paul, S.P. Moulik, „Uses and applications of microemulsions“, Current Science. Vol.80, No. 80, pp. 990-1001, 2001.
- [3] R. Najjar, „Microemulsions - A Brief Introduction. In: Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications“. InTech. pp. 3-30, 2012.
- [4] B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman. „Surfactants and Polymers Containing Oxyethylene Groups Show a Complex Behavior“, Surface Chemistry of Surfactants and Polymers, First Edition, John Wiley & Sons, Chapter 7, pp. 345-387, 2014.
- [5] M.L. Arsene, I. Raut, M. Calin, M.L. Jecu, M. Doni, A.M. Gurban. „Versatility of Reverse Micelles: From Biomimetic Models to Nano (Bio)Sensor Design“. Processes, Vol. 9, pp.

- 345, 2021.
6. [6] D. Zhu, Z.A. Schelly, „Investigation of the Microenvironment in Triton X-100 Reverse Micelles in Cyclohexane, Using Methyl Orange as a Probe“ Langmuir, Vol. 8, pp. 48-50, 1992.
 7. [7] A.R. Petcu, E. A. Rogozea, C. A. Lazar, N.L. Olteanu, A. Meghea, M. Mihaly, „Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems“, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 9, pp. 9-17, 2016.
 8. [8] N.M. Correa, M.A. Biasutti, J.J. Silber, „Micropolarity of Reversed Micelles: Comparison between Anionic, Cationic and Nonionic Reversed Micelles“ Journal Of Colloid And Interface Science, Vol. 84, No. 0653, pp. 570-578, 1996.
 9. [9] L. Qi, J. Ma, „Investigation of the Microenvironment in Nonionic Reverse Micelles Using Methyl Orange and Methylene Blue as Absorption Probes“ J Colloid Interface Sci. Vol. 197, pp. 36-42, 1998.
 10. [10] J.J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin, E. Lissi, „Interactions of small molecules with reverse micelles“, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 82, pp.189 -252, 1999.
 11. [11] M.E. MAXIM, G. STNG, A. IOVESCU, A. BRN, C. ILIE, D.F. ANGHEL, „Monitorizing Methylene Blue Inclusion In Reverse Micellar Nanostructures“, Rev. Roum. Chim., Vol. 57 No 3, pp. 203-208, 2012.

ზეთის ფაზის და თანა-ზანის გავლენის შესწავლა Brij-30-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოება ოპტიკური სინჯის მეთოდის საშუალებით

ნ. მარაშვილი, მ. კურბანიძე, გ. ბაზარაშვილი, მ. რუხაძე*

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
marina.rukhadze@tsu.ge

რეზიუმე: პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერის (Brij 30)-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო შესწავლილია ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით. გამოკვლეულია სხვადასხვა ფაქტორების, კერძოდ, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების Brij 30-ის კონცენტრაციის, ზეთის ფაზის (ჰექსანი, დეკანი) და თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ნ-ბუტანოლი, ნ-ჰექსანოლი) ბუნების გავლენა მეთილნარინჯის ელექტრონულ სპექტრზე. შესწავლილია აღნიშნული ფაქტორების გავლენა მეთილნარინჯის შებრუნებულ მიცელებთან ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობაზე. მეთილნარინჯის შთანთქმის მაქსიმუმების წყლის შემცველობაზე დამოკიდებულების ხასიათი შებრუნებული მიცელის წყლიან ჯიბეებში სამი სახის წყლის (პირველადი ბმული წყალი, მეორადი ბმული წყალი და თავისუფალი წყალი) არსებობაზე მიგვანიშნებს.

საკვანძო სიტყვები: Brij-30 შებრუნებული მიცელა, მეთილნარინჯი, ასოციაციის ხარისხი, წყლის ჯიბეები, თანა-ზედაპირულად აქტიური ნაერთი



რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ლოგარითმის წარმოდგენა უნიშნო ლაპლასიანის ფუნქციის სახით: 1. ფუნქციური ჯგუფების წვლილი

ბ. ლეკიშვილი¹, მ. გვარდნიელი², ი. გუბანიძე³

¹თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

²ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

³კრაგუევაცის უნივერსიტეტი, სერბია

g.lekishvili@tsmu.edu

რეზიუმე:

რნბ-მატრიცის (Γ) დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმი ფართოდ გამოიყენება “აღნაგობა-თვისება” და “აღნაგობა-ბიოაქტივობა” მოდელირებისას. ნაჩვენებია რნბ-მატრიცის უნიშნო ლაპლასიანის მიხედვით გამოთვლის შესაძლებლობა და მისი ფორმა ნაჯერი ნახშირწყალბადებისათვის: $\Gamma=2In + Q$ რადგან უნიშნო ლაპლასიანი დადებითი ნახევრადგანსაზღვრული მატრიცაა, (Γ) მატრიცის თითოეული საკუთარი მნიშვნელობა დადებითია. შესაბამისად, მისი დეტერმინანტის ლოგარითმი მატრიცის ლოგარითმის კვალს უდრის. სათანადო სპექტრული რადიუსის მქონე დამხმარე მატრიცის გამოყენებამ და მისი ლოგარითმის განვრცობამ ტილორ-მაკლორენის მწკრივებში იმის გათვალისწინებით, რომ მატრიცის k-ური ხარისხის კვალი k-ურ სპექტრულ მომენტისა და ქვეგრადების აღმოჩენის სიხშირეების გამოთვლის საშუალებას გვაძლევს, შემდეგ განტოლებამდე მივიყვანა: $GG \approx 0.3663n + 0.2366m - 0.0267|K_{1,2}| + 0.0005|K_{1,3}| - 0.000036|D_{1,1}| - 0.0005|C_3| - 0.00012|K_{1,4}| - 0.00004|C_{3,1}| - 0.000072|C_4| + 0.000008|D_{2,1}| + 0.000096|K_{1,5}| + 0.000008|C_{4,1}| + 0.000008|D_{1,1}| + 0.000016|C_{3,2}| + 0.000032|D_{2,1}|$ აღსანიშნავია, რომ, პრინციპში, GG ინდექსის აპროქსიმაცია ნებისმიერი სიზუსტითაა შესაძლებელი შესაბამისი სპექტრული მომენტების გამოთვლის კვალდაკვალ.

საკვანძო სიტყვები: ქიმიური გრაფი, თანაზიარობის მატრიცა, ტოპოლოგიური ინდექსი, უნიშნო ლაპლასიანი, მატრიცის ლოგარითმი

შესავალი

რიგობრივი ნომრებისა და ბმების (რნბ-) მატრიცის დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმი ფართოდ გამოიყენება “აღნაგობა-თვისება” და “აღნაგობა-ბიოაქტივობა” კორელაციების შესწავლისას. ამ ტოპოლოგიური ინდექსის მეშვეობით გამოკვლეულია ნაერთთა სხვადასხვა კლასების წარმომადგენელთა ფიზიკური თვისებებისა და ბიოაქტივობის მათ სტრუქტურებზე დამოკიდებულება, მაგალითად, II მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა ქლორიდების სტანდარტული თავისუფალი ენერგიები [1], ბინარული ნაერთების კრისტალური სტრუქტურების თავისებურებები [2], ნორმალურჯაჭვიანი მონო-ჰალოგენალკანების დუდილის ტემპერატურები [3], მჟავების დუდილის ტემპერატურები [4], 1-S-ციტილაცეტოგლუკოზის სინთეზი [5] და სხვა მრავალი.

უნდა აღინიშნოს, რომ მოდელების წარმატებული გამოყენება დამოკიდებულია მათ ინტერპრეტაციაზე, რაც, თავის მხრივ, განისაზღვრება არა მხოლოდ მოლეკულის აღნაგობის ჰოლისტური წარდგენით, არამედ მასში შემავალი ფუნქციური ჯგუფების ტიპით, რაოდენობით, თვისებებით, ურთიერთგავლენითა და წვლილით. ამრიგად, საჭიროა პირველადი ინვარიანტების სასრული

ბაზისის შერჩევა და ტოპოლოგიური ინდექსის წარმოდგენა მათი წრფივი კომბინაციით. პირველადი ინვარიანტების სახით ბუნებრივია ქვეგრადების (ფუნქციური ჯგუფების ალგებრული მოდელების) მოცემულ გრაფში აღმოჩენის სიხშირეების გამოყენება. ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელი ხდება გრაფის ნებისმიერი ინვარიანტის შემდეგნაირი შეფასება:

$$f(G) = \sum c_j |G_j|$$

სადაც $f(G)$ G გრაფის ინვარიანტია, $|G_j|$ წარმოადგენს G_j ქვეგრადის G გრაფში აღმოჩენის სიხშირეს, ხოლო c_j გარკვეული სიდიდეა, რომელიც დამოკიდებულია ინვარიანტის ბუნებაზე და არ არის დამოკიდებული G_j ქვეგრადზე [6]. c_j სიდიდეების შესაფასებლად განსხვავებული მიდგომების გამოყენება შეიძლება [7], მაგრამ უკანასკნელ დროს უპირატესობა ენიჭება გრაფების სპექტრული მომენტებზე დამყარებულ მეთოდებს, რადგან მათი მეშვეობით ქვეგრადის აღმოჩენის სიხშირეების გამოთვლა იოლია. რაც შეეხება მათი წვლილის შეფასებას, მატრიცების ფუნქციებისა და მათი ტილორ-მაკლორენის მწკრივების გამოყენება წარმოადგენს ეფექტურ

მიდგომას [8].

$$tr(\mathbf{M}) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \tag{4}$$

წინამდებარე ნაშრომი წარმოადგენს რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ლოგარითმის ქვეგრძობის წვლილის მიხედვით შეფასების მცდელობას.

სადაც λ_i მატრიცის საკუთარ მნიშვნელობებს წარმოადგენს.

ძირითადი ნაწილი

ცნებები და განმარტებები.

მატრიცის დეტერმინანტის გამოთვლა შესაძლებელია ამავე მატრიცის საკუთარი მნიშვნელობების მეშვეობითაც:

$$det(\mathbf{M}) = \prod_{i=1}^n \lambda_i \tag{5}$$

რიგობრივი ნომრებისა და ბმების (რნბ) Γ მატრიცა შემდეგნაირად განისაზღვრება:

კვადრატული მატრიცების ფუნქციების შეფასება, ასევე, შესაძლებელია მატრიცის სპექტრის მეშვეობით [9]:

$$v_{ij} = \begin{cases} Z_i, & \text{თუ } i=j, \text{ სადაც } Z_i \text{ } i\text{-ური ატომის რიგობრივი ნომერია} \\ b_{ij}, & \text{სადაც } b_{ij} \text{ } i \text{ და } j \text{ ატომებს შორის არსებული ბმის რიგია} \\ 0, & \text{თუ } i\text{-ური და } j\text{-ური ატომები არ არის დაკავშირებული} \\ & \text{კოვალენტური ბმით} \end{cases}$$

$$f(\mathbf{M}) = \mathbf{V} f(\Lambda) \mathbf{V}^T \tag{6}$$

ცხადია, რომ Γ მატრიცა კვადრატულია და სიმეტრიული. ზემოხსენებული სახით Γ მატრიცა აიგება იმ მოლეკულური გრაფების შემთხვევაში, რომლებიც მოიცავენ წყალბადის ატომებს, ხოლო თუ მატრიცას განვსაზღვრავთ წყალბადის ატომების პირდაპირი გათვალისწინების გარეშე, მაშინ მის ელემენტებს შემდეგი სახე ექნება:

$$v_i = Z_i - h_i = Z_i + \delta_i - v_i \tag{1a}$$

$$v_{ij} = a_{ij} + \pi_{ij} \tag{1b}$$

სადაც \mathbf{V} საკუთარი ვექტორების კონკატენაციით მიღებული ორთონორმალური მატრიცაა, ხოლო Λ - დიაგონალური მატრიცა, რომლის ელემენტებსაც \mathbf{M} მატრიცის საკუთარი მნიშვნელობები წარმოადგენს. აღსანიშნავია, რომ $[f(\Lambda)]_{ii} = f(\lambda_i)$. როდესაც რეალური მატრიცის ყველა საკუთარი მნიშვნელობა დადებითია, მატრიცის ნატურალური ლოგარითმი რეალური რიცხვებისაგან შემდგარ მატრიცას წარმოადგენს.

მარტივი გრაფი არ შეიცავს ორიენტებულ ან მრავალჯერად წიბოებს. მისი უნიშნო ლაპლასიანი (\mathbf{Q}) შემდეგნაირად განისაზღვრება:

$$\mathbf{Q} = \Delta + \mathbf{A} \tag{7}$$

სადაც h_i i -ურ ატომთან დაკავშირებული წყალბადის ატომების რაოდენობაა, δ_i წვეროს ხარისხი, ხოლო v_i i -ური ატომის ვალენტობაა. a_{ij} თანაზიარობის მატრიცის ელემენტია, π_{ij} i -ურ და j -ურ ატომებს შორის π -ბმების რაოდენობას წარმოადგენს.

სადაც Δ წვეროთა ხარისხებისაგან შედგენილი დიაგონალური მატრიცაა, ხოლო \mathbf{A} - თანაზიარობის მატრიცა. მოცემული გრაფის უნიშნო ლაპლასიანი ამავე გრაფის ინციდენციის მატრიცასა (\mathbf{R}) და წიბო-გრაფის თანაზიარობის მატრიცასთან (\mathbf{A}_l) მარტივი მიმართებებითაა დაკავშირებული:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{R} \mathbf{R}^T \tag{8}$$

რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ლოგარითმი (GG) შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$GG = \lg (det(\Gamma)) \tag{2}$$

$$\mathbf{R}^T \mathbf{R} = \mathbf{A}_l + 2\mathbf{I} \tag{9}$$

აღსანიშნავია, რომ GG -ინდექსის მნიშვნელობა არ იცვლება გრაფში წყალბადის ატომების გაუთვალისწინებლობით.

რადგან როგორც $\mathbf{R} \mathbf{R}^T$, ისე $\mathbf{R}^T \mathbf{R}$ მატრიცებს ერთი და იგივე არანულოვანი საკუთარი მნიშვნელობები გააჩნია, უნიშნო ლაპლასიანის საკუთარი მნიშვნელობების გამოთვლა წიბოგრაფის სპექტრის მიხედვითაა შესაძლებელი:

$$\xi_j = \lambda_j + 2 \tag{10}$$

აღგებრულ გრაფთა თეორიის ზოგიერთი ცნება.

მატრიცების დახასიათება შესაძლებელია მათი კვალით:

$$tr(\mathbf{M}) = \sum_{i=1}^n M_{ii} \tag{3}$$

სადაც ξ_j უნიშნო ლაპლასიანის, ხოლო λ_j - წიბოგრაფის j -ური საკუთარი მნიშვნელობაა.

კვადრატული მატრიცის კვალის გამოთვლა შესაძლებელია მატრიცის სპექტრის მიხედვით:

უნიშნო ლაპლასიანის სპექტრული მომენტების (κ_k) წიბოგრაფის სპექტრული მომენტების (μ_k) მეშვეობით

გამოსახვა ამგვარად ხდება შესაძლებელი:

$$\omega_1 = 2 + \xi_1 = 4 + \lambda_1 > 0$$

$$\kappa_k = \sum_{i=1}^n \xi_i^k = \sum_{j=1}^m (2 + \lambda_j)^k \quad (11)$$

სადაც n და m გრაფის წვეროებისა და წიბოების რაოდენობაა.

როგორც ცნობილია, უნიშნო ლაპლასიანი და-ღებითი ნახევრადგანსაზღვრული მატრიცაა და მისი ნულოვანი საკუთარი მნიშვნელობების ჯერადობა გრაფის ბიპარტიტული კომპონენტების რაოდენობას უტოლდება. ალიციკლური ნაჯერი ნახშირწყალბადების გრაფ-თეორიულ მოდელებს ხეები (უციკლო გრაფები) წარმოადგენს; რადგან ხე ბიპარტიტული კომპონენტია, ნებისმიერი ნაჯერი ნახშირწყალბადის გრაფს არაუმეტეს ერთი ნულოვანი საკუთარი მნიშვნელობა შეიძლება გააჩნდეს. კენტი რაოდენობის წვეროების მქონე ციკლების შემცველ ნაჯერ ნახშირწყალბადებს საერთოდ არ გააჩნია ნულოვანი საკუთარი მნიშვნელობა [10].

შედეგები და მათი განსჯა

Γ მატრიცის შეფასება შესაძლებელია უნიშნო ლაპლასიანის გამოყენებით (იხ. განტოლება 1):

$$\Gamma = W + \Delta + A = W + Q \quad (12)$$

სადაც დამხმარე მატრიცის (W) ელემენტები შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$w_{ii} = Z_i - v_i \quad (13a)$$

$$w_{ij} = \pi_{ij} \quad (13b)$$

მოცემულ სტატიამი დასმული ამოცანის გადასაწყვეტად საკმარისია ნაჯერი ნახშირწყალბადების Γ მატრიცის განხილვა, რაც დამხმარე მატრიცის გამოთვლას გაამარტივებს:

$$w_{ii} = Z_i - v_i = 6 - 4 = 2 \quad (14a)$$

$$w_{ij} = 0 \quad (14b)$$

შესაბამისად:

$$W = 2I_n \quad (15a)$$

$$\Gamma = 2I + Q \quad (15b)$$

სადაც I_n წარმოადგენს $n \times n$ განზომილების მატრიცას ერთეულოვანი დიაგონალური და ნულოვანი არადიაგონალური ელემენტებით.

ნათელია, რომ Γ მატრიცა დადებითი განსაზღვრული მატრიცაა:

სადაც ω_1 Γ მატრიცის, ξ_1 - უნიშნო ლაპლასიანის (Q), ხოლო λ_1 - წიბოგრაფის (A_1) i -ური საკუთარი მნიშვნელობაა. ამდენად, Γ მატრიცის ლოგარითმის გამოთვლა შესაძლებელია მატრიცის ფუნქციით:

$$\lg(\Gamma) = V \lg(\Lambda) V^T \quad (16)$$

დეტერმინანტის საყოველთაოდ ცნობილი თვისებების მიხედვით გამოდის, რომ

$$GG \equiv \lg(\det(\Gamma)) = \lg(\prod_{i=1}^n \lambda_i) = \sum_{i=1}^n \lg \lambda_i = \text{tr}(\lg \Gamma) \quad (17)$$

მატრიცების ფუნქციების გამოთვლა ტეილორ-მაკლორენის მწკრივების მეშვეობითაც არის შესაძლებელი, თუ მოცემული მატრიცის სპექტრული რადიუსი განაპირობებს მწკრივის კრებადობას:

$$\ln(I + M) = M - \frac{M^2}{2} + \frac{M^3}{3} - \frac{M^4}{4} + \frac{M^5}{5} + \dots + \frac{(-1)^{k+1} M^k}{k} + \dots \quad (18a)$$

ასეთ შემთხვევაში, მატრიცის კვალი გამოითვლება სპექტრული მომენტების მიხედვით:

$$\mu_k = \text{Tr}(M^k) \quad (18b)$$

$$\text{Tr}(\ln(I + M)) = \mu_1 - \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_3}{3} - \frac{\mu_4}{4} + \frac{\mu_5}{5} + \dots + \frac{(-1)^{k+1} \mu_k}{k} + \dots \quad (18c)$$

სპექტრული მომენტების გამოყენების უპირატესობას წარმოადგენს ის გარემოება, რომ ისინი დაკავშირებულია ქვეგრაფის აღმოჩენის სიხშირეებთან, რაც გრაფის ინვარიანტებში ქვეგრაფების (და, მამასადამე, ფუნქციური ჯგუფების) წვლილის შეფასების საშუალებას იძლევა.

აღსანიშნავია, რომ მატრიცის ლოგარითმის შემთხვევაში სპექტრული რადიუსი ერთზე ნაკლები უნდა იყოს ($\rho(M) < 1$) [9]. Γ მატრიცის სპექტრული რადიუსის შეფასება უნიშნო ლაპლასიანის მიხედვით შეიძლება. ეს უკანასკნელი დადებითი ნახევრადგანსაზღვრული მატრიცაა, რომლის ნულოვანი საკუთარი მნიშვნელობების ჯერადობა უტოლდება ბიპარტიტული კომპონენტების რაოდენობას, ხოლო წამყვანი (უდიდესი) საკუთარი მნიშვნელობა არ აღემატება 2Δ , სადაც Δ წვეროთა ხარისხებს შორის უდიდესია [11]. აქედან შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ Γ - I მატრიცის სპექტრული რადიუსი $[1, 2\Delta+1]$ ინტერვალშია.

ამრიგად, Γ მატრიცის ნატურალური ლოგარითმის ტეილორ-მაკლორენის მწკრივი კრებადი არაა.

ესტრადასა და ბენცის რეკომენდაციის შესაბამისად განვიხილოთ დაყვანილი Γ მატრიცა:

$$\Gamma^{(r)} = \frac{1}{\omega_1} \Gamma \quad (19)$$

სადაც $\omega_1 \Gamma$ მატრიცის წამყვანი საკუთარი მნიშვნელობაა და, როგორც ზემოთ (განტოლება 10) აღინიშნა, უნიშნო ლაპლასიანის წამყვანი საკუთარი მნიშვნელობის (ξ_j) მიხედვით გამოითვლება.

$\Gamma^{(r)}$ -I მატრიცის სპექტრული რადიუსი შემდეგი იგივეობის მიხედვით შეფასდება:

$$U = \Gamma^{(r)} - I_n = \frac{1}{\omega_1} \Gamma - I_n = \frac{1}{\omega_1} (2I_n + Q) - I_n = \omega_1^{-1} [Q + (2 - \omega_1)I_n] = (\xi_1 + 2)^{-1} [Q - \xi_1 I_n] \quad (20)$$

როგორც ვხედავთ, $U = \Gamma^{(r)} - I$ მატრიცის სპექტრული რადიუსი $\left[-\frac{\xi_1}{\xi_1 + 2}, 0 \right]$ ინტერვალს მიეკუთვნება და, ამრიგად, აკმაყოფილებს მწკრივის კრებადობის კრიტერიუმს. აღსანიშნავია, რომ დაყვანილი $\Gamma^{(r)}$ მატრიცა დადებითი განსაზღვრული მატრიცაა და მისი საკუთარი მნიშვნელობების ნატურალური ლოგარითმები რეალურ რიცხვებს წარმოადგენს.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე:

$$\ln \Gamma^{(r)} = \Gamma^{(r)} - I_n - \frac{(\Gamma^{(r)} - I_n)^2}{2} + \frac{(\Gamma^{(r)} - I_n)^3}{3} - \frac{(\Gamma^{(r)} - I_n)^4}{4} + \frac{(\Gamma^{(r)} - I_n)^5}{5} + \dots + \frac{(-1)^{k+1} (\Gamma^{(r)} - I_n)^k}{k} + \dots \quad (21a)$$

და

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\ln \Gamma^{(r)}) &= \\ &= \text{Tr}(\Gamma^{(r)} - I_n) - \frac{\text{Tr}((\Gamma^{(r)} - I_n)^2)}{2} + \frac{\text{Tr}((\Gamma^{(r)} - I_n)^3)}{3} - \frac{\text{Tr}((\Gamma^{(r)} - I_n)^4)}{4} \\ &\quad + \frac{\text{Tr}((\Gamma^{(r)} - I_n)^5)}{5} + \dots + \frac{(-1)^{k+1} (\text{Tr}((\Gamma^{(r)} - I_n)^k))}{k} + \dots \\ &= \zeta_1 - \frac{\zeta_2}{2} + \frac{\zeta_3}{3} - \frac{\zeta_4}{4} + \frac{\zeta_5}{5} + \dots + (-1)^{k+1} \frac{\zeta_k}{k} + \dots \end{aligned} \quad (21b)$$

სადაც ζ_k $U = \Gamma^{(r)} - I$ მატრიცის სპექტრულ მომენტებს წარმოადგენს:

$$\begin{aligned} \zeta_k &= \sum_{j=1}^n v_j^k = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\xi_j - \omega_1 + 2}{\omega_1} \right]^k = \\ &\omega_1^{-k} \sum_{j=1}^n (\xi_j - \omega_1 + 2)^k = \omega_1^{-k} \sum_{j=1}^n (\xi_j - \xi_1)^k \end{aligned} \quad (21c)$$

ნათელია, რომ $\zeta_1 = 0$ და

$$\begin{aligned} GG^{(r)} &= \lg(\det(\Gamma^{(r)})) = \lg\left(\prod_{i=1}^n \omega_i^{(r)}\right) = \\ &\sum_{i=1}^n \lg \omega_i^{(r)} = \sum_{i=1}^n \lg \frac{\omega_i}{\omega_1} = \sum_{i=1}^n (\lg \omega_i - \lg \omega_1) = \\ &\left(\sum_{i=1}^n \lg \omega_i\right) - \sum_{i=1}^n \lg \omega_1 = GG - n \lg \omega_1 = GG - \lg \omega_1^n \end{aligned} \quad (22a)$$

ამდენად,

$$GG = GG^{(r)} + \lg \omega_1^n \quad (22b)$$

საბოლოოდ კი ვღებულობთ:

$$GG = \lg \omega_1^n + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\zeta_2}{2} + \frac{\zeta_3}{3} - \frac{\zeta_4}{4} + \frac{\zeta_5}{5} + \dots + (-1)^{k+1} \frac{\zeta_k}{k} + \dots \right) \quad (23)$$

დაყვანილი მატრიცის სპექტრული მომენტების უნიშნო ლაპლასიანის მიხედვით გამოსახვა იოლ ამოცანას წარმოადგენს, ხოლო ამ უკანასკნელის ქვეგრაფების მიხედვით შეფასების პრობლემის ამონახსნი ერთ-ერთი ჩვენგანის მიერ აღრე გამოქვეყნებულ ნაშრომშია მოცემული [12]:

$$\kappa_1 = 2m \quad (24a)$$

$$\kappa_2 = 4m + 2 |K_{1,2}| \quad (24b)$$

$$\kappa_3 = 8m + 12 |K_{1,2}| + 6 |K_{1,3}| + 6 |C_3| \quad (24c)$$

$$\begin{aligned} \kappa_4 &= 16m + 50 |K_{1,2}| + 60 |K_{1,3}| + 24 |K_{1,4}| + \\ &4 |D_{1,1}| + 60 |C_3| + 8 |C_4| + 8 |C_{3,1}| \end{aligned} \quad (24d)$$

$$\begin{aligned} \kappa_5 &= 32m + 180 |K_{1,2}| + 390 |K_{1,3}| + 360 |K_{1,4}| + \\ &40 |D_{1,1}| + 10 |D_{2,1}| + 120 |K_{1,5}| + 390 |C_3| + \\ &80 |C_4| + 120 |C_{3,1}| + 10 |C_{4,1}| + 10 |\Phi_1| + 10 |C_5| + \\ &20 |C_{3,2}| + 40 |\Phi_2| \end{aligned} \quad (24e)$$

ამ გამოსახულებებში ქვეგრაფები სტანდარტული ნოტაციით არის მოცემული.

პრაქტიკული თვალსაზრისით მოსახერხებელია (23) განტოლების გამარტივება. თუ გავიხსენებთ, რომ ნაჯერი ნახშირწყალბადების შესაბამისი გრაფების წვეროების ხარისხებს შორის უდიდესი არ აღემატება ნახშირბადის ვალენტობას (ოთხს), შეგვიძლია, დავასკვნათ, რომ Γ მატრიცის წამყვანი საკუთარი მნიშვნელობა არ აღემატება ათს ($2\Delta + 2$, სადაც $\Delta \leq 4$); ამრიგად, იმ დათქმით, რომ $\omega_1 \approx 10$, ხოლო $\xi_1 \approx 8$, ვღებულობთ რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმის შემდეგ მიახლოებით

გამოსახულებას:

$$GG \approx 0.0000008\kappa_5 - 0.000017\kappa_4 + 0.0002\kappa_3 - 0.0142\kappa_2 + 0.1460\kappa_1 + 0.3663n \quad (28)$$

$$GG^{(r)} \approx GG^{(r)} + \lg 10n = GG - n \quad (25)$$

და (28) განტოლებების კომბინაციით ვლებულობთ ამონახსნს:

გავითვალისწინოთ, რომ

$$U \approx 10^{-1} (Q - 8I_n) \quad (26)$$

$$GG \approx 0.3663n + 0.2366m - 0.0267|K_{1,2}| + 0.0005|K_{1,3}| - 0.000036|D_{1,1}| - 0.0005|C_{3,1}| - 0.00012|K_{1,4}| - 0.00004|C_{3,1}| - 0.000072|C_{4,1}| + 0.000008|D_{2,1}| + 0.000096|K_{1,5}| + 0.000008|C_{4,1}| + 0.000008|\Phi_1| + 0.000008|C_{5,1}| + 0.000016|C_{3,2}| + 0.000032|\Phi_2| \quad (29)$$

და, შესაბამისად,

$$U_i \approx 0.1 (\xi_i - 8) \quad (27)$$

ნათელია, რომ ნაჯერი ნახშირწყალბადების $U = \Gamma^{(r)}$ - I მატრიცების აპროქსიმაციის სპექტრული რადიუსი $-0.8 \leq \lambda \leq 0$ ინტერვალშია, ხოლო მათი დაყვანილი $\Gamma^{(r)}$ მატრიცისა - $[0.2; 1]$. შესაბამისად, ამ უკანასკნელის ნატურალური ლოგარითმი კვლავინდებურად რეალური რიცხვებისაგან შედგენილ მატრიცას წარმოადგენს.

მიღებული განტოლების ავტორების მიერ ადრე შემუშავებული მეთოდების [13, 14, 15] საფუძველზე განზოგადება ჰეტეროატომების შემცველი სისტემებისათვის შემდგომ ამოცანას წარმოადგენს.

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ

$$c_k \approx \sum_{j=1}^n v_j^k = \sum_{j=1}^n (0.1(\xi_j - 8))^k = 10^{-k} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8)^k$$

და

$$c_1 = 10^{-1} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8) = 10^{-1} (\kappa_1 - 8n)$$

$$c_2 = 10^{-2} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8)^2 = 10^{-2} (\kappa_2 - 16\kappa_1 + 64n)$$

$$c_3 = 10^{-3} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8)^3 = 10^{-3} (\kappa_3 - 24\kappa_2 + 192\kappa_1 - 512n)$$

$$c_4 = 10^{-4} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8)^4 = 10^{-4} (\kappa_4 - 4\kappa_3 + 384\kappa_2 - 2048\kappa_1 + 4096n)$$

$$c_5 = 10^{-5} \sum_{j=1}^n (\xi_j - 8)^5 = 10^{-5} (\kappa_5 - 5\kappa_4 + 640\kappa_3 - 5120\kappa_2 + 20480\kappa_1 - 32768n)$$

სადაც κ_i უნიშნო ლაპლასიანის i -ური სპექტრული მომენტი.

ამრიგად ვლებულობთ:

$$\text{Tr} (\ln \Gamma^{(r)}) \approx 0.000002\kappa_5 - 0.00004\kappa_4 + 0.0005\kappa_3 - 0.0328\kappa_2 + 0.3362\kappa_1 - 1.4589n$$

და

$$GG^{(r)} = \text{Tr} (\ln \Gamma^{(r)}) / \ln 10 \approx 0.0000008\kappa_5 - 0.000017\kappa_4 + 0.0002\kappa_3 - 0.0142\kappa_2 + 0.1460\kappa_1 - 0.6336n$$

რადგან $GG = n + GG^{(r)}$,

დასკვნა

მიღებული შედეგები ცხადყოფს, რომ რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის ლოგარითმის კორელაციები ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებთან და ბიოლოგიურ აქტივობებთან წარმოადგენს არა შემთხვევითობას, არამედ განპირობებულია ხსენებული მოლეკულური დესკრიპტორის ცალსახა დამოკიდებულებით მოლეკულაში არსებულ ფუნქციურ ჯგუფებზე. მიღებული განტოლებების განვრცობა უფრო მაღალი რიგის წევრებით სავსებით შესაძლებელია, წარმოადგენს რა მხოლოდ ტექნიკურ საკითხს, მაგრამ, პრაქტიკული თვალსაზრისით, მნიშვნელობა გააჩნია მხოლოდ ისეთი სისტემების მოდელირებისას, როგორებიცაა, მაგალითად, ბიომაკრომოლეკულები, ცეოლიტები და სხვა.

აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ (23) განტოლების პირველი წევრი ($\lg \omega_1^n$) წარმოადგენს ენტროპიის ანალოგიურ ფუნქციას. გარდა ამისა, აღნიშნული განტოლების გამოყენება შესაძლებელია ისეთი ემპირიული დამოკიდებულებების დასაბუთებისა და დაზუსტებისათვის, როგორებიცაა, მაგალითად, ტრუტონის, ვალდენისა და ლიუკლო-ტრაუბეს წესები.

ლიტერატურა

1. მ. გვერდწითელი, გ. ჩაჩავა, ი. გვერდწითელი, "კორელაციის 'აღნაგობა-თვისებები' გამოკვლევა რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში II მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა ქლორიდებისათვის", საქ. ქიმ. ჟურნალი, ტომი 5, No 1, გვ. 63, 2005.
2. გ. ლეკიშვილი, გ. ცინცაძე, გ.ნ. ჩაჩავა, მ. გვერდწითელი, გ.გ. ჩაჩავა, "ბინარული ნაერთების კრისტალური სტრუქტურების მათემატიკური დახასიათება", საქ. ქიმ. ჟურნალი, ტომი 1, No 1, გვ. 54-55, 2001.
3. M. Gverdtsiteli, G. Lekishvili, "Mathematical-Chemical Investigation of some Straight-Chain Alkyl Mono-Halides",

- Bull. Georg. Nat. Acad. Sci., Vol. 5, No 1, pp. 58-59, 2011.
4. M.G. Gverdtsiteli, G. Otinashvili, M. Bedianashvili, M. I. Gverdtsiteli, N. Ovsianikova, "Algebraic-Chemical Investigation Monocarbon Acids within the Scope of Quasi-ANB-Matrices Method", Georg. Chem. Journal, Vol. 3, No 3, p. 244, 2003.
 5. ნ. სიღამონიძე, რ. ჩიქვინიძე, მ. გვერდსითელი, "1-ს-ცისტილაცეტოგლუკოზის სინთეზის რეაქციის ალგებრულ-ქიმიური შესწავლა ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში", საქ. ქიმ. ჟურნალი, ტომი 2, No 1, გვ. 171, 2002.
 6. V. Mnukhin, "A Basis of the Algebra of Graph Invariants (In Russian)", In: Mathematical Analysis and Applications, Rostov-na-Donu: RGU Press, 1983, pp. 55-60.
 7. I. Baskin, M. Skvortsova, I. Stankevich, N. Zefirov, "On the Basis of Invariants of Labeled Molecular Graphs". J. Chem. Inf. Comput. Sci., Vol. 35. pp. 527-531, 1995.
 8. E. Estrada, M. Benzi, "What is the meaning of the graph energy after all?" Discrete Applied Mathematics, Vol. 230, pp. 71-77, 2017.
 9. N. J. Higham, Functions of Matrices: Theory and Computation, Philadelphia: SIAM, 2008, 450 p.
 10. D. Cvetković, P. Rowlinson, S. Simić, An Introduction to the Theory of Graph Spectra, Cambridge: Cambridge University Press, 2010, p. 217.
 11. D. Cvetković, P. Rowlinson, S. Simić, "Eigenvalue Bounds for the Signless Laplacian", Acad. Serbe Sci., Publ. Inst. Math., Vol. 81(95), pp. 11-27, 2007.
 12. G. Lekishvili, "Evaluation of Spectral Moments of Signless Laplacian on the Basis of Sub-Graph Contributions and Their Applications to the Zagreb Group Indices", MATCH Commun. Math. Comput. Chem. Vol. 75, pp. 355-363, 2016.
 13. გ. ლეკიშვილი, ლ. ასათიანი, მოლეკულური დესკრიპტორები ელემენტორგანულ ქიმიკაში, თბილისი: თსუ, 1998, გვ. 30-37.
 14. I. Gutman, J.-Y. Shao, "The Energy Change of Weighted Graphs", Linear Algebra and its Applications, Vol. 435, No 10, pp. 2425-2431, 2011.
 15. I. Gutman, "Topological Studies on Heteroconjugated Molecules. VI. Alternant Systems with Two Heteroatoms", Z. Naturforsch., Vol. 45a, pp. 1085-1089, 1990.

ON THE LOGARITHM OF THE DETERMINANT OF THE ANB-MATRIX AS A FUNCTION OF THE SIGNLESS LAPLACIAN: 1. CONTRIBUTIONS OF FUNCTIONAL GROUPS

G. Lekishvili^{1,*}, M. Gverdtsiteli², I. Gutman³

¹Tbilisi State Medical University

²I. Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia

³University of Kragujevac, Serbia,

g.lekishvili@tsmu.edu

Abstract:

Logarithm of the determinant of ANB matrices has been fruitfully used for QSAR/QSPR modeling. We have shown that the ANB matrix (Γ) can be expressed by using the signless laplacian matrix of the graph and has the following shape for modeling saturated hydrocarbons: $\Gamma = 2I_n + Q$. Once the signless Laplacian is positive semi-definite, all eigenvalues of Γ are positive here, therefore the logarithm of its determinant equals to the trace of the matrix logarithm. Application of a helper matrix with a suitable spectral radius, its expansion into the Taylor-Maclaurin series, and taking into account that the k th trace of the matrix yields the k^{th} spectral moment that allows for calculations of embedding frequencies of sub-graphs leads to the following: $GG \approx 0.3663n + 0.2366m - 0.0267|K_{1,2}| + 0.0005|K_{1,3}| - 0.000036|D_{1,1}| - 0.0005|C_3| - 0.00012|K_{1,4}| - 0.00004|C_{3,1}| - 0.000072|C_4| + 0.000008|D_{2,1}| + 0.000096|K_{1,5}| + 0.000008|C_{4,1}| + 0.000008|\Phi_1| + 0.000008|C_5| + 0.000016|C_{3,2}| + 0.000032|\Phi_2|$. It is noteworthy that, in principle, the GG index can be approximated at an arbitrary precision once the corresponding spectral moments are calculated.

Keywords: chemical graph, adjacency matrix, topological index, signless Laplacian, logarithm of a matrix



WEATHERING OF GREENHOUSES PLASTIC FILMS IN DIFFERENT EXPOSURE PERIODS

Abdelhafidi Asma*, Chabira Salem Fouad, Benmiloud Nourelhouda, Yagoubi Wassima, Sebaa Mohammed

Mechanics laboratory(Ime).University of Ammar Telidji Laghouat.Algeria
abdelhafidiasma@yahoo.com

Abstract.

Analysis of the IR spectra of weathered films exposed at different periods of the year reveals that, the main regions of the IR spectrum affected by solar irradiation and temperature variation are the complex carbonyls and unsaturations composite absorption bands. Their respective kinetics vary in different manner according to the period at which the exposure is started. Curve fitting has been performed to refine the analysis of the IR spectra and to identify all the chemical species constituting the complex absorption bands. The analysis of the results let appears that whatever the exposure period of the year is, it does not affect the type of developing products, but it has strong effect on their kinetic rate of formation. The warm season is the more effective in terms of carbonyl formation and crystallinity index. This indicates that the Norrish type I (NI) process is very important in this season and it adds to the Norrish type II (NII) process. Both contribute to the carbonyl and vinyl groups formation via chain scission reactions; however the NII process is active during all the period of the year.

Keyword : LDPE, Photooxidation, FTIR, Curve fitting, Crystallinity index.

Introduction

The most widely used material for greenhouse covering is Low-density polyethylene (LDPE), because of its good physicochemical, mechanical and optical properties, for its cheapness and ease of processing. This makes it the leader material in the agricultural field [1]. This polymer is very sensitive toward much of the climatic parameters such as, solar radiations (ultraviolet rays), temperature, atmospheric oxygen, humidity, rain, sand wind, and pollutants etc... These environmental factors affect adversely the mechanical, chemical and optical properties [2]. As a matter of fact, solar irradiation in the UV range [290-400 nm] is certainly the most aggressive parameter interacting with the structural defects, acquired during polymerization and processing, leading to molecular structure modification responsible to the lowering of the mechanical and physical properties [1,3]. Temperatures closely related to solar energy are other significant climatic factors acting on the degradation process, contributing to drastically increase the formation rate of the photo-oxidation products [4]. Environmental pollution, wind forces ca also contributes in the reduction of the lifetime of the material [3, 5].

Ageing being mainly a polymer chain degradation process characterized by the oxidation of the macromolecules and accompanied by morphological changes[5]. As such, FTIR spectroscopy can be regarded as a powerful technique to identify the different oxidation products developing during

ageing and allowing also to quantify their changing concentration. The oxidation mechanism being very complex, an exhaustive analysis of the evolution of all the spectrum regions could highlight the respective contribution of most of the different chemical species [6].

It remains still difficult to distinctly identify the different chemical species constituting most of the complex absorption bands, because of the close vicinity of their respective signal which most of the time overlap. This makes necessary to refine the spectra analysis by means of mathematical treatments [7, 8].

Another aspect of ageing seldom discussed by others is the effect of the exposure period on the formation and growing of the carbonyl species or unsaturations.

Verdu has studied the effect of the period on the film degradation exposed in France for three different periods. In this work, the effect of exposure period in the kinetics of the oxidations products of the greenhouses plastic films has been checked. The exposition took place in Sub Saharan region (Laghouat- Algeria). The carbonyl and vinyl rate formation and the crystallinity index have been used as comparative indicators to highlight the effect of the period on the degradation process.

EXPERIMENTAL

A. Material

The raw material (LDPE pellets) used in this study are supplied by the Saudi Basic Industries corporation (Sabic) as (LDPE 2100 T N00W). The films are produced by the Sofi-Plast Company at Sétif, (Algeria). This polymer is a neat grade exempt of stabilizing agents. The melt was extruded at about 175°C and blown in a continuous process characterized by a bubble diameter of 4.4 m, a wall thickness of 180 µm, and a drawing speed of 15 cm/s.

B. Weathering protocols and sampling.

Film cuts were mounted on metallic frames facing south according to the ISO 4607 standard. Exposure to solar radiation has been performed at Laghouat (33°48' N, 20°56' E), Algeria. Seven ageing protocols have been started at different periods of the year (Table I). The average duration of a protocol is seven months. For each protocol a monthly sampling is done.

Table 1: The ageing protocols

Protocol Number	Beginning of the protocol	End of the protocol
1	Jan	Jul
2	Feb	Aug
3	Mar	Sept
4	Apr	oct
5	May	Nov
6	Jun	Dec
7	Jul	Jan

C. Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR).

An FTIR spectrometer, maintained by Perkin Elmer (Spectrum Two), was used for the infrared analysis. The infrared spectra were collected in transmission mode over the range from 4000-400 cm⁻¹ at a 4 cm⁻¹ optical resolution and using 32 scan repetitions. In this study, the representation of the spectra using the absorbance mode is most suitable to calculate the optical density of all the chemical species developing during ageing, and to highlight their kinetic evolution [9].

Mathematical curve - fitting

To identify the species constituting the complex absorption bands in the different regions of the IR spectrum a mathematical curve fitting was performed to deconvolute and identify the entire initial existing products and those evolving during exposure. The curve fitting was performed using the second derivative method in the OriginPro software package (version 8.6). The second order derivatives IR spectra were obtained using the Savitzky Golay algorithm (9-point smoothing). However, the curve fitting method

has been described in details in a previous work [8]. The curve fitting not allow the identification of all the chemical species developing during ageing, and further its comparison regardless the exposure periods.

For polymers, the simplest way to follow the evolution of the chemical species during ageing is to measure their absorbance at different exposure times [10, 11]. According to the Lambert-Beer law, the concentration C of a species is given by:

$$C = A/\varepsilon L \quad (1)$$

where, A is the IR absorbance of the chemical species; Obtained by the maximum of the peak of absorption band. L (cm) is the sample thickness and ε (l.cm⁻¹ mmol⁻¹) is the extinction coefficient [12, 13].

D. Crystallinity index

The crystallinity index at the different stage of the ageing protocol has been determined thanks to the FTIR data got from the absorption bands at respectively 720 and 730 cm⁻¹, using the following relationship:

$$C\% = 100 - (B/(1+K) \times 100) \quad (2)$$

where $K = IA_{730} / IA_{720}$, $B = (1-K)/1.233$, and IA_{730} and IA_{720} are the integrated area of the absorption band at 730 cm⁻¹, and 720 cm⁻¹ corresponding to the rocking mode vibration of a (-C-H) bond in the crystalline and the amorphous regions respectively. The constant 1.233 corresponds to the relation of the intensity bands of a fully crystalline polyethylene [14,15].

RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Identification of the chemical species by curve fitting

The IR spectra reported in fig. 1 of unexposed and exposed film from January to July corresponding to the protocol (1) has arbitrarily be chosen from the others to identify the chemical species which develop during ageing. The samples have been named A0 (unexposed film), and A1 to A7 for the exposed films where the number from 1 to 7 refer to the duration of exposure (months).

The aging process of the exposed film is governed by a complex mechanism of chemical reactions. This is reflected by the growth and disappearance of absorption bands.

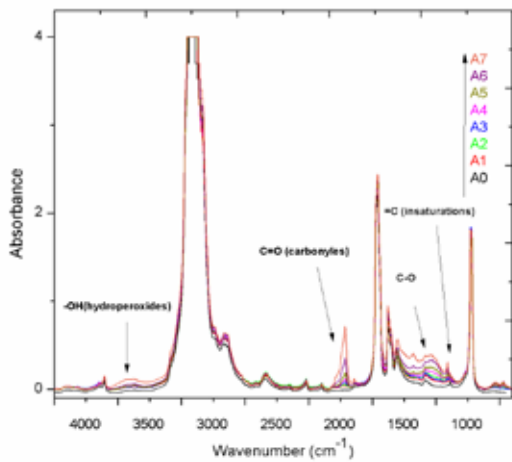


Fig.1 The IR spectra of LDPE films (A0 to A7 samples) for different ageing time

The spectral regions which are the most affected, are those of the hydroperoxides (3700-3300 cm^{-1}), carbonyl groups (1800-1680 cm^{-1}), (C-O) groups (1220-1000 cm^{-1}), and unsaturations (985-880 cm^{-1}). Curve fitting applied to these different respective spectral regions for the most aged samples are reported in figs 2 to 5.

hydroperoxide region (3700 -3300 cm^{-1})

The hydroperoxides region can be divided into two different regions; the first ranging from 3700 cm^{-1} to 3580 cm^{-1} (fig. 2.a; solid line) and the second one from 3550 cm^{-1} to 3300 cm^{-1} (fig. 2.b; solid line), both of them consist of a broad absorption band with two maxima.

After curve fitting:

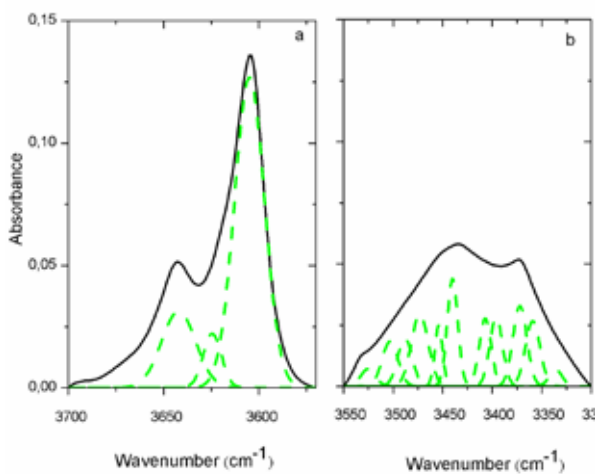


Fig.2: Curve fitting of the hydroperoxide region: a) 1st region, b) 2nd region [3550-3300 cm^{-1}]. (- solid line before curve fitting; - -dashed line after curve fitting), Carbonyls region (1800 – 1680 cm^{-1})

- It appears three maxima in the first region (fig. 2.a; dashed line). Two of them coincide with the previous maxima 3650 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} while the third appears between them at 3645 cm^{-1} all belong to the O-H stretching of alcohols [16]. These absorbances correspond to primary and tertiary alcohols for the two firsts and to secondary alcohols for the last [17]. It can be still noticed that the envelope encompassing their absorbance do not change noticeably with exposure time, probably because of their simultaneous formation and consumption. This has been checked for all the others protocols and the same results have

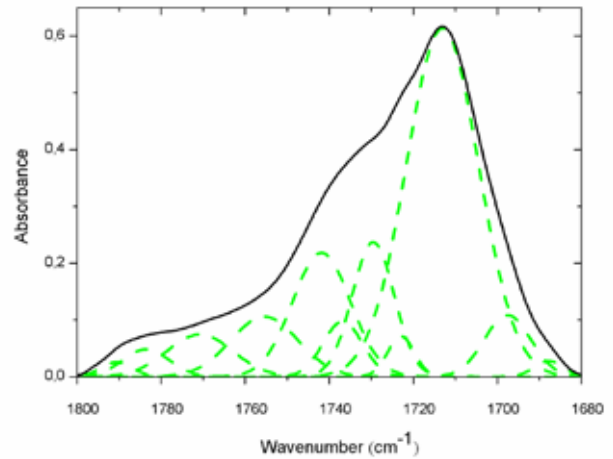


Fig.3: Curve fitting of the carbonyl absorption band of the most aged film (- solid line before curve fitting; - -dashed line after curve fitting).

Table 2: Peak position and assignment of carbonyl species after curve fitting

Component no	Peak position (cm^{-1})	Assignment
1	1686	Keton, acide α,β unsaturat
2	1697	ed a,b
3	1702	γ ketoacide, keto groupa,b
4	1709	Conjugated ketonesa,b
5	1713	γ ketoacide, keto groupa,b
6	1722	Carboxylic acid (associat
7	1734	ed)a,b,c
8	1739	Ketonesa,b,c
9	1750	Aldehydesa,b
10	1756	Estersa,b,c
11	1761	Peracidesa,b
12	1767	Carboxylic acid (free)a,b,c
13	1777	not identifieda
14	1785	Carboxylic acid (isolated)
15	1790	a,b
		Perestersa,b
		γ -Lactonesa,b,c
		not identifieda

a Separated by derivative analysis in this work

b Assignment according to Ref [8-12].

c Assignment according to Ref[7]

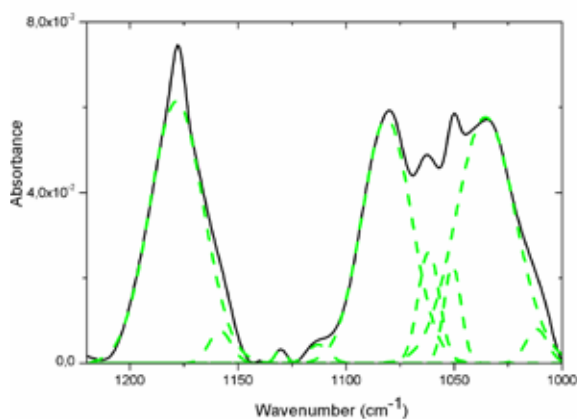


Fig. 4 Curve fitting of the C-O region of the most aged film (- solid line before curve fitting; - -dashed line after curve fitting).

Table 3: Peak position and assignment of the C-O bonds highlighted by curve fitting [12,16,17 and 21]

Components no	Peak position (cm ⁻¹)	Assignment
1	1007	not identified ^a
2	1031	not identified ^a
3	1050	Primary alcohols
4	1063	with g,h,l,j
5	1078	Secondary alcohols g h,l,j
6	1090	Tertiary alcohols g h,l,j
7	1114	not identified ^a
8	1130	
9	1156	not identified ^a
10	1178	Ether (R-O-CH ₃) g,l,j
11	1187	Ether (R-O-R) g,l,j Esters g,,h,j,k γ-Lactonesg,h,j,k

^g Separated by derivative analysis in this work

^h Assignment according to Ref [17]

^l Assignment according to Ref [16]

^j Assignment according to Ref [21]

^k Assignment according to Ref [12]

been found.

- It appears for the second region (fig. 2.b; dashed line) a number of other peaks corresponding to different types of hydroperoxide products. However, it remains difficult to attribute all these vibrations to their respective structures. Only three of them are recognizable the maximum at 3432 cm⁻¹ belonging to O-H stretching of the associated hydroperoxides and that

at 3372 cm⁻¹ to the unassociated hydroperoxides. The last one at 3533 cm⁻¹ has been identified belonging to O-H stretching vibration of free hydroperoxides (most probably that of carboxylic acid) [18, 19 and 20].

The most indicative absorption band of ageing is that of carbonyls. Nonexistent in the unexposed sample, it significantly increases with ageing and becomes a massive absorption band pointing at 1713 cm⁻¹ (fig. 3). It is bordered by many shoulders on its left side which reveals that it is composed by many species (fig. 3 solid line). In fact, curve fitting has revealed that it encompasses no less than 11 different peaks (fig. 3 dashed line). However, a further analysis (second derivative and fourth derivative) has allowed finding the presence of 15 different products. The peak positions and their corresponding chemical structures are reported in table 2 [7, 8, and 12].

C-O bonds (1220-1000 cm⁻¹)

This region displayed various shoulders indicating the presence of the multiplicity of hidden peaks (Fig. 4). The hidden sub-peaks derive from the curve fitting (fig.4 dashed line) and its assignment are presented in table III. Some of them increase through ageing; the absorptions at 1178, 1187cm⁻¹ corresponding to the esters and γ-lactones groups respectively increase progressively to what has been observed in the carbonyl region [18, 12].

Unsaturation (985–880cm⁻¹)

These types of chemical species are visible in the regions of the spectrum [880-980 cm⁻¹]. The curve fitting of these regions does not reveal the presence of absorption bands other than those corresponding to the existing and visible maxima (fig. 5).

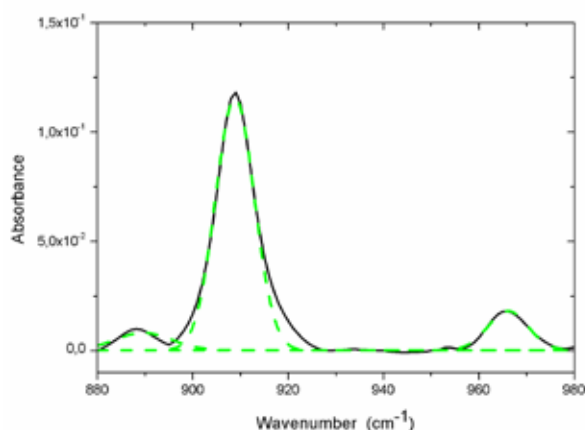


Fig. 5 Curve fitting of region of unsaturations absorption band of the most aged film (- solid line before curve fitting; - -dashed line after curve fitting).

The peak positions and their corresponding chemical

Table 4: Peak position and assignment of the unsaturations [7, 17, 20, 22 and 23]

Components no	Peak position (cm ⁻¹)	Assignment
1	888	Vinylidene l,m,n
2	909	vinyl l,m,n
3	965	t-vinylene l,m,n

l Separated by derivative analysis in this work.

m Assignment according to Ref [7]

n Assignment according to Ref [17,20]

O Assignment according to Ref [22, 23]

structures are reported in table 4.

B. Effect of the exposition period on the kinetic of the chemical species

Kinetic of Carbonyls group

Natural exposure is the occurrence of the formation of a variety of photooxidation products (Table 5). However, those which are the most important in term of concentration are the aldehydes, the ketones, the carboxylic acids and the esters [7, 8]. The representation of their formation kinetic, according to the different protocols gives a good insight on the season effect (fig. 6).

Natural weathering is the occurrence of the formation of a variety of photooxidation products (Table V). However, the most important ones in terms of concentration are the aldehydes, the ketones, the carboxylic acids and the esters. The representation of their kinetic formation, according to the different protocols gives a good insight on the period effect (Fig.6). It can be observed that the period affects the variation of carbonyl species concentration as a function of exposure time. Moreover, the induction time was found to be maximum for the protocol started in the cold season (i.e. protocol 1 and 2), and to progressively decrease until to practically disappear in the case of protocol 7 (started in July). The protocol 4 (started in April) displays a particular behavior. Because, after a very short induction time, their formation become auto-accelerated to be slightly saturated at the end with the higher concentration comparatively to the others (rapid degradation). This clearly means that the protocols started in Springer are more harmful in term of oxidation than the others.

For each experimental run, the curves of chemical species concentration were plotted with the maximum and the minimum values achieved at the end of aging process (Fig. 6-7). The reproducibility of all the other experimental points is in the same range.

Kinetic of Unsaturation groups

The variation of the unsaturation concentration of the vinylidenes and the vinyls is reported in Fig. 7. Vinylidene groups are present with a noticeable concentration at the beginning of exposure, then they are progressively consumed until their total disappearance. However, the rate

of consumption is somewhat different from one protocol to another. The drop of the curve at the beginning of exposure becomes progressively more abrupt as the protocols shift from winter toward summer. Since, they are found to be totally consumed in the protocol 4 (Fig. 7a).

Vinyl groups, showing a small initial concentration grow rapidly with ageing time. Their kinetics deeply differ from one protocol to another (Fig. 7b). Their s-shaped curves show an induction time decreasing from the protocol started in winter to that of summer (i.e. protocol 1 and 7) as observed for the curves of the carbonyls species.

C. Crystallinity index

The variation of the crystallinity index determined for each protocol is represented in fig. 8. The exposure period affects notably the progression since it can be observed that the variation is very low when starting in the cold season and becomes progressively more important when the protocols shift toward the hot season. The aspect of the curve is affected by the exposure period. For the protocols (starting in January and February) the curves look like linear to progressively become s-shaped when going toward summer.

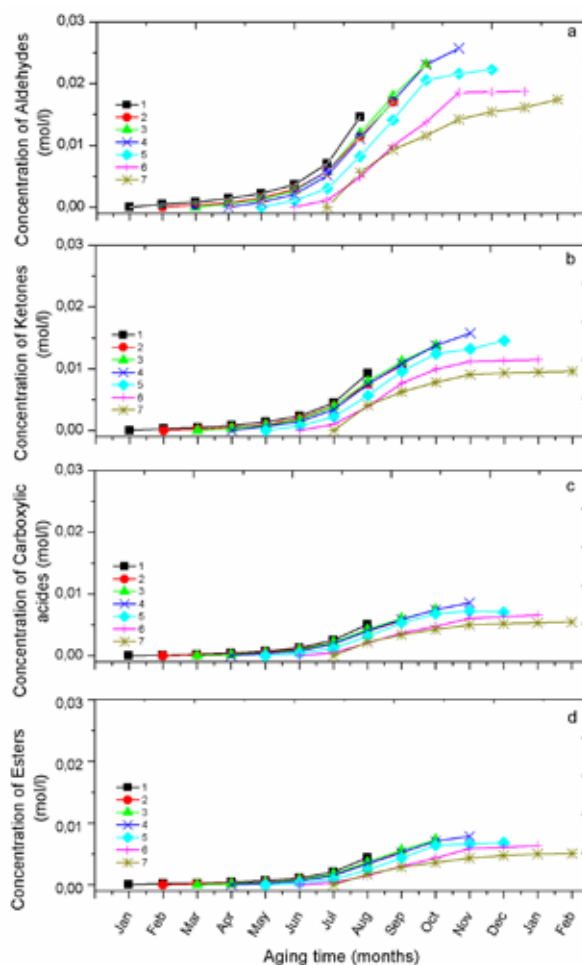


Fig. 6 Variation of the concentration of carbonyl groups for different protocols; a) Aldehydes, b) Ketones, c) Carboxylic acids, d) Esters.

The progression in April is singular since it starts auto-accelerated and speed-up more just after July and stays that way until the end of the protocol showing the highest crystallinity ratio in comparison to the other protocols. Afterward, the following protocols show saturated curves at the end of exposure.

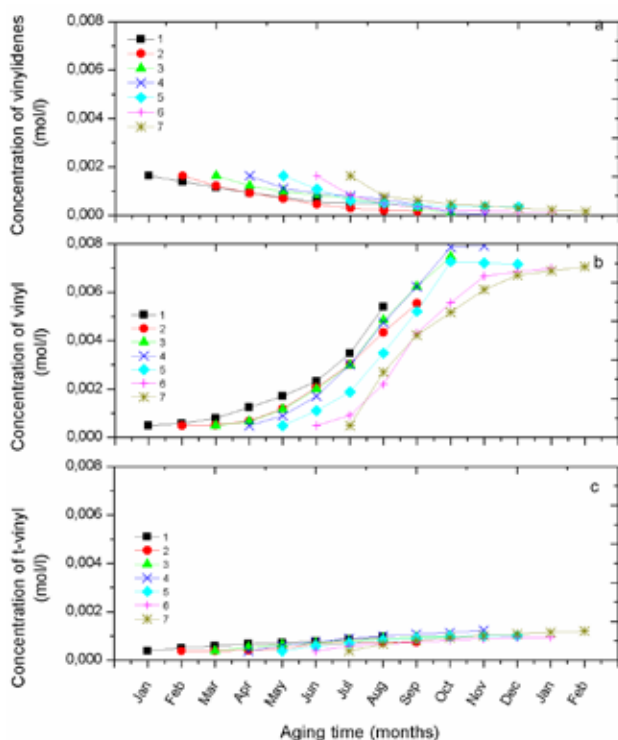


Fig. 7 The absorbance variation for the different protocols of the unsaturations a) vinylidenes (888 cm^{-1}), b) vinyl (909 cm^{-1}), c) t-vinylene (965 cm^{-1}).

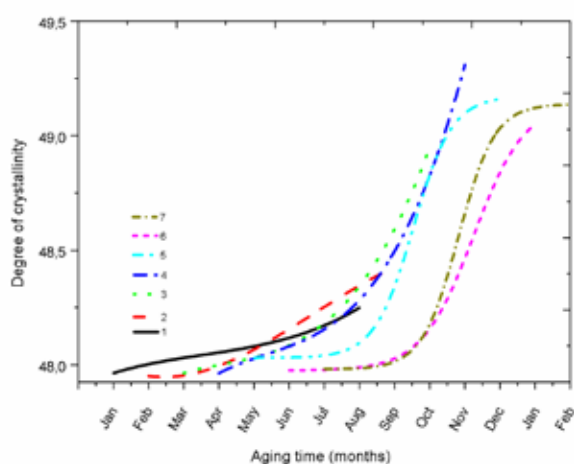


Fig. 8 Variation of the crystallinity ratio for the different protocols.

The photo-oxidation of polyethylene is known a complex oxidation process where chain-scission and crosslinking reactions are in competition. The impact of such chemical reactions changes the original polymer molecular struc-

ture and morphology.

The incidence of the exposure period revealed a difference in the kinetic and rate of the production and consumption of the different chemical species. For all the ageing protocols, curve fitting of the FTIR spectra shows that the chemical species are practically the same, but their rate and final concentration are dramatically different. It has also been revealed that the dominant carbonyl species are aldehydes followed by ketones, acids and esters respectively. Also, the photo-oxidation rate is highly related to the exposure period, depending on temperature and solar energy [11-12], [23] [27-28].

Indeed, among all the ageing periods in this exposure site the one starting in April is certainly the most harmful since the carbonyl and vinyl concentrations as well as the crystallinity index are the highest. April being followed by summer one can expect that this hottest period of the year contributes to increase the degradation rate. Moreover, compared to the other protocols starting in the cold season the material shows a shorter induction time, which seems to promote the growth of the different chemical species (Fig. 6). The polymer is therefore more oxidized and the chain scissions seem to be the more relevant feature according to the concentration of vinyl groups (Fig. 7b). Crystallinity increases as well, consequently to the diffusion of the short chain segments towards the existing crystalline lamellae. It is well known that chain scissions are responsible for the loss of mechanical properties, while crystallinity makes the material more brittle and stiffer [15-16], [20].

Inversely, protocol 1 seems to be less deleterious in terms of final concentration of photo-oxidation products [12] (Fig. 6 and 7b).

A comparison between the oxidation kinetic curves and those of the crystallinity index shows that their variation are somewhat related. Therefore, oxidation followed by chain scissions leads to the reinforcement of the crystallinity degree (Fig. 8) via a chemo-crystallization process [29].

CONCLUSION

Solar energy is radiant light and heat delivered by sun. It is the most important factor affect the plastic films outdoor exposed. Such photonic energy can interact with the weakest sites of the macromolecular chains, leads to structural modifications mainly identified as oxidation, crosslinking and chain scissions. Additionally, to that, the overheating of the contact zone of plastic films with the greenhouse metallic support is another factor promote a rapid failure of the material.

A full analysis of the FTIR spectra has allowed the identification of most of the chemical species and to show how they are consumed or develop throughout ageing.

Curve fitting has been found to be a powerful tool for the identification of the chemical species constituting the complex and composite absorption bands of the carbon-

yls, and unsaturations. It revealed that the exposure of the films at different periods of the year does not affect the type of developing oxidation products but it is rather their kinetic which differ. It has also shown that aldehydes, carboxylic acids, ketones, and esters are the main oxidation products formed during ageing. A good correlation has been found between the just-mentioned carbonyl species and the vinyl groups. This feature seems to suggest that their formations are closely related and the mechanisms supposed to be common to these different species are the NI and NII process. Indeed, the kinetic formation of carbonyl groups is higher during the warm season and it is the same for the crystallinity degree. This argues for a higher chain scission activity which tends to follow the path of the oxidation mechanism passing essentially through the NII process, to which is added the contribution of the NI during this period.

References

1. Lv, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao, J., & Li, G. (2015). Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 145-159.
2. Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M., & Verlodt, I. (2004). Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films. *Biosystems engineering*, 88(2), 131-143.
3. Briassoulis, D. (2005). The effects of tensile stress and the agrochemical Vapam on the ageing of low density polyethylene (LDPE) agricultural films. Part I. Mechanical behaviour. *Polymer degradation and stability*, 88(3), 489-503.
4. Verdu, J. (1984). Vieillessement des plastiques. *Afnor*.
5. Chabira, S. F., Sebaa, M., & G'sell, C. (2008). Influence of climatic ageing on the mechanical properties and the microstructure of low density polyethylene films. *Journal of applied polymer science*, 110(4), 2516-2524.
6. Tavares, A. C., Gulmine, J. V., Lepienski, C. M., & Akcelrud, L. (2003). The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(2), 367-373.
7. Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer degradation and stability*, 98(11), 2383-2390.
8. Yagoubi, W., Abdelhafidi, A., Sebaa, M., & Chabira, S. F. (2015). Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polymer Testing*, 44, 37-48.
9. Chabira, S. F., Sebaa, M., & G'sell, C. (2012). Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 5200-5208.
10. Colin, X., Audouin, L., & Verdu, J. (2007). Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 3: Oxidation induced changes of elastic properties. *Polymer degradation and stability*, 92(5), 906-914.
11. Gugumus, F. (2006). Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 22: Mechanisms and kinetics of vinyl and vinylidene group consumption. *Polymer degradation and stability*, 91(9), 2061-2078.
12. Salvalaggio, M., Bagatin, R., Fornaroli, M., Fanutti, S. (2006). Multi-component analysis of low – density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2775-2785.
13. Gulmine, J. V., & Akcelrud, L. (2006). FTIR characterization of aged XLPE. *Polymer testing*, 25(7), 932-942.
14. Moez, A. A., Aly, S. S., & Elshaer, Y. H. (2012). Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: optical, dielectric and FTIR studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93, 203-207.
15. films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy. *Polymer*, 30(12), 2324-2327.
16. Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*.
17. Gugumus, F. (2000). Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE-LD processing. *Polymer degradation and stability*, 67(1), 35-47.
18. Kondyurin, A., Kondyurina, I., & Bilek, M. (2013). Radiation damage of polyethylene exposed in the stratosphere at an altitude of 40 km. *Polymer degradation and stability*, 98(8), 1526-1536.
19. Setnescu, R., Kaci, M., Dehouche, N., Setnescu, T., Nasri, L., & Zaharescu, T. (2015). Hydrothermal Ageing of Metallo-cene Polyethylene Films in Presence of Grafted Amine Stabilizers. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(1), 69-80.
20. Gugumus, F. (1990). Contribution to the photolysis of hydroperoxides in polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 27(1), 19-34.
21. Mistry, B. D. (2009). *A handbook of spectroscopic data*. New Delhi: Oxford Book Company.
22. Carrasco, F., Pages, P., Pascual, S., & Colom, X. (2001). Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation. *European polymer journal*, 37(7), 1457-1464.
23. Tireau, J. (2011). Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).
24. Benítez, A., Sánchez, J. J., Arnal, M. L., Müller, A. J., Rodríguez, O., & Morales, G. (2013). Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive. *Polymer degradation and stability*, 98(2), 490-501.
25. Dilara, P. A., & Briassoulis, D. (1998). Standard testing methods for mechanical properties and degradation of low density polyethylene (LDPE) films used as greenhouse covering materials: a critical evaluation. *Polymer testing*, 17(8), 549-585
26. Satoto, R., Subowo, W. S., Yusiasih, R., Takane, Y., Watanabe, Y., & Hatakeyama, T. (1997). Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. *Polymer Degradation and Stability*, 56(3), 275-279.
27. Fernando, S. S., Christensen, P. A., Egerton, T. A., & White, J. R. (2007). Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(12), 2163-2172.
28. Tidjani, A. (2000). Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer degradation and Stability*, 68(3), 465-469.
29. Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S. N., & Choudhary, V. (2007). Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 92(6), 1151-1160.
30. Mendes, L. C., Rufino, E. S., De Paula, F. O., & Torres Jr, A. C. (2003). Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer degradation and stability*, 79(3), 371-383.



მადნეულის საწარმოს მიერ მდ. კაზრეთულას დაბინძურების თანამედროვე მდგომარეობა

ე. ბაქრაძე^{1*}, ლ. შავლიაშვილი², ბ. კუჭავა¹

¹ საქართველოს გარემოს დაცვისა და სოფლის მეურნეობის სამინისტროს გარემოს ეროვნული სააგენტო

² საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ჰიდრომეტეოროლოგიის ინსტიტუტი
h.bakradze@gmail.com

რეზიუმე:

ბოლნისის მუნიციპალიტეტში მოქმედი მადნეულის საწარმო რისკ-ფაქტორს წარმოადგენს რეგიონის ეკო სისტემებისათვის. გარემოს ქიმიური დამაბინძურებლებიდან ადამიანის ჯანმრთელობისთვის განსაკუთრებულ საშიშროებას წარმოადგენს – მძიმე ლითონების შემცველობის შესაძლო მომატება გარემოს ობიექტებში. 2019-2020 წლებში შესწავლილი იყო მადნეულის საწარმოს მიმდებარე ტერიტორიაზე არსებული ბუნებრივი წყლების ჰიდროქიმიური და მიკრობიოლოგიური დახასიათება. აღინიშნა მძიმე ლითონების - Cd, Fe, Zn და Cu-ის შემცველობის მომატება ბუნებრივ წყლებში ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციაზე; დანარჩენი მძიმე ლითონები ნორმის ფარგლებშია; გამოვლენილია სასმელ და არტეზიული წყლებში რკინის მაღალი შემცველობები; განსაკუთრებული დატვირთვა მოდის მდ.კაზრეთულაზე. 2020 წელს საწარმომ მდ. კაზრეთულა მოაქცია კაფსულაში, სადაც ხდება მდინარის წყლის გაწმენდა. დაფიქსირდა ის ფაქტი, რომ მდინარის დაბინძურების დონე შედარებით შემცირებულია, რაც მიკრობიოლოგიური ანალიზებითაც დასტურდება, ე.ი. ბიო მრავალფეროვნებამ დაიწყო აღდგენა. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია დასკვნების სახით.

საკვანძო სიტყვები: ბუნებრივი წყლები, მდ. კაზრეთულა, მძიმე ლითონები, დაბინძურება.

შესავალი

ბუნებრივი წყლების ეკოქიმიური და ბიოლოგიური მონიტორინგი ერთადერთი შესაძლებლობაა, რომლის წყალობითაც შესაძლებელია ამ ობიექტების არსებული ეკოლოგიური მდგომარეობის შემოწმება. გარემოს მომაკვდინებელი საფრთხეა დაბინძურება, რის შედეგადაც მცირდება (იკარგება) ბიომრავალფეროვნება, რომლის ტერმინის ქვეშ მოიაზრება დედამიწაზე არსებული სიცოცხლის ფორმების (მცენარეების, ცხოველების და მიკროორგანიზმების) მრავალფეროვნება. ყველაზე მძლავრი ეფექტი კი მდინარეებსა და ტბებზე დაკვირვება ხოლმე. მტკნარი წყლების ფაუნის რიცხვი 1970 წლის შემდეგ 81%-ით არის შემცირებული, რაც ძირითადად წყლის ინდუსტრიული, სასოფლო-სამეურნეო და საყოფაცხოვრებო მიზნებით გამოყენების შედეგია [1]. აღნიშნული პრობლემა განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია საქართველოსთვის, რადგან უკანასკნელ პერიოდში საგრძნობლად გაიზარდა საქართველოს ეკოსისტემებზე ანთროპოგენური ზემოქმედების ხასიათი და ინტენსივობა, ამავე დროს, მნიშვნელოვნად მოიმატა მოსახლეობაში სიცოცხლისათვის მაღალი რისკის მქონე დაავადებების რაოდენობამ.

საქართველოს გარემოს ქიმიური დაბინძურების მნიშვნელოვანი წყაროა ამჟამად უმსხვილესი პოლიმეტალური მადნის მოპოვების და აქტიური გადამუშავების მოქმედი საწარმო ქვემო ქართლში, ბოლნისის მუნიციპალიტეტში. მადნეულის საბადო წარმოდგენილია ძირითადად სამი სახის მადნით - ოქრო-სპილენძი-კოლჩედანური, ოქრო-ბარიტ-პოლიმეტალური და ოქრო-კვარციტული. საბადოს დამუშავება მიმდინარეობს ღია კარიერული წესით, რის შედეგად წარმოქმნილია ანთროპოგენური გამიშვებები. მადნეულის საწარმოს მიერ დაკავებული (დაზიანებული) მიწის ფართობი შეადგენს დაახლოებით 500 ჰექტარს. მისი წლიური სიმძლავრეა (მოპოვება - გადამუშავება)–დაახლოებით 2 მლნ ტონა მადნის მოპოვება [2]. ასეთი ტიპის საწარმოები საკმაოდ დიდ რისკ-ფაქტორს წარმოადგენს რეგიონის ეკო სისტემებისათვის, განსაკუთრებით ზედაპირული და მიწისქვეშა წყლებისათვის [3-6]. პრიორიტეტული დამაბინძურებლები არიან მძიმე ლითონები და მათი შემცველობის მომატება გარემოს ობიექტებში და მათი ზემოქმედება სასურსათო პროდუქტებზე [7,8] განსაკუთრებულ საშიშროებას წარმოადგენს ადამიანის ჯანმრთელობისთვის.

საკვლევი ზონა და მეთოდები

მეტად მნიშვნელოვანია მადნულის გადამამუშავებელი საწარმოს მიმდებარე ტერიტორიაზე არსებული მდინარეების და არტეზიული წყლების ჰიდროქიმიური, მიკრობიოლოგიური დახასიათება და მათში ბიომრავალფეროვნების კონტროლისა და შენარჩუნების საკითხების შესწავლა. ამავდროს, ბოლნისის საქართველოს ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი სასოფლო-სამეურნეო რეგიონია, რომელიც ბოსტნეულით ამარაგებს ქვეყნის უდიდეს ნაწილს, რაც თვალნათლივ განსაზღვრავს კატასტროფის მასშტაბებს.

დასახული ამოცანების გადაწყვეტისათვის 2019-2020 წწ კვარტალში ერთხელ ჩატარდა საველე სამუშაოები: ანალიზები ჩატარდა თანამედროვე მეთოდებისა [9,10] და აპარატურის გამოყენებით, რომლებიც აკმაყოფილებს და შეესაბამება ევროპულ სტანდარტებს, კერძოდ:

- სპექტროფოტომეტრია SPECORD 205 ISO7150-1:2010;
- მემბრანული ფილტრაცია ISO9308-1;ISO 7899-2;
- პლაზმურ-ემისიური სპექტრომეტრი ICP-OES;
- საველე მობილური ხელსაწყოები - Hanna Combo pH/EC/TDS/PPM Tester HI98129;
- pH მეტრი- Milwaukee-Mi 150;

შედეგების განსჯა

ნახაზებზე 1-2 მოცემულია მძიმე ლითონებიდან პრიორიტეტული დამაბინძურებლების კადმიუმისა და რკინის კონცენტრაციის ცვალებადობა 2019 წელს.

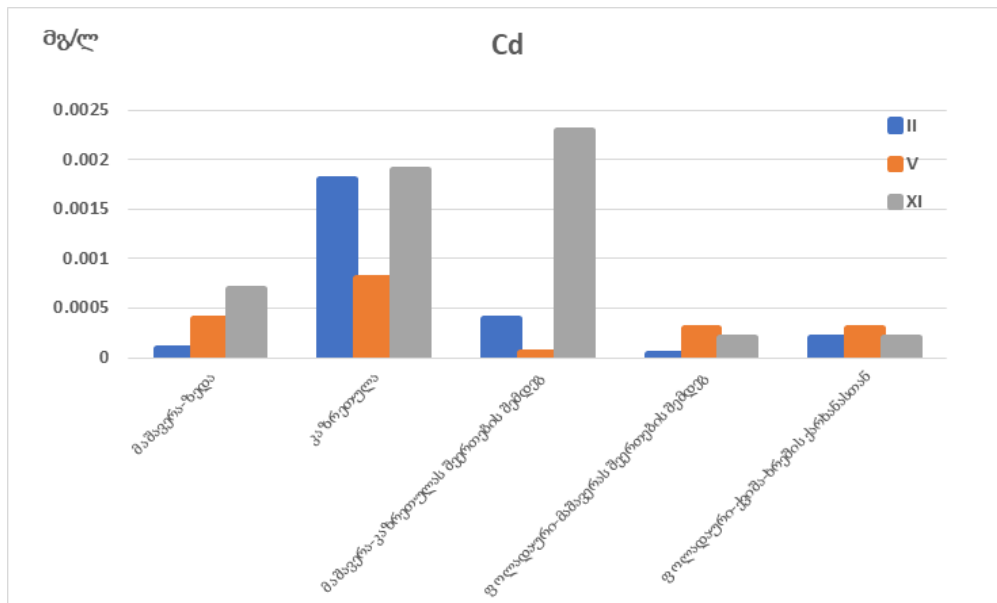
როგორც ჩატარებული ანალიზის შედეგები გვიჩვენებს 2019 წ-ის თებერვლის მონაცემების მიხედვით მდ. კაზრეთულას წყალში, კადმიუმის შემცველობა შეადგენს 0.0018 მგ/ლ (1.8 ზდკ) და რკინის მაქსიმალური კონცენტრაცია - 0.7675 მგ/ლ (2.5 ზდკ). რკინის კონცენტრაცია მომატებულია (2 ზდკ) აგრეთვე მდ. მაშავერაში კაზრეთულას შეერთების შემდეგ. არტეზიულ წყლებში აღინიშნება რკინის მომატება 1.7 ზდკ-ს ფარგლებში. დანარჩენი მძიმე ლითონები ნორმის ფარგლებშია. მაისისა და ნოემბრის მონაცემების მიხედვით კადმიუმის შემცველობა ბუნებრივ წყლებში უმნიშვნელოა და არ აღემატება ზდკ-ს. ხოლო რკინის მაქსიმალური კონცენტრაცია სასმელ წყალში დაფიქსირდა ნოემბრის თვეში და შეადგინა 3 მგ/ლ (10 ზდკ).

დაბინძურების თვალსაზრისით საყურადღებო მდგომარეობაა 2019 წლის სექტემბრის თვის მონაცემების მიხედვით (ცხრ. 1). მდინარეებიდან ყველაზე დაბინძურებულია მდ. კაზრეთულა, სადაც შესწავლილი მძიმე ლითონები მერყობს: კადმიუმი - 0,0628 (62,8 ზდკ); სპილენძი - 34,5028 (34,5 ზდკ); რკინა - 9,7415 (32,5 ზდკ); თუთია - 10,8028 მგ/ლ (10,8 ზდკ).

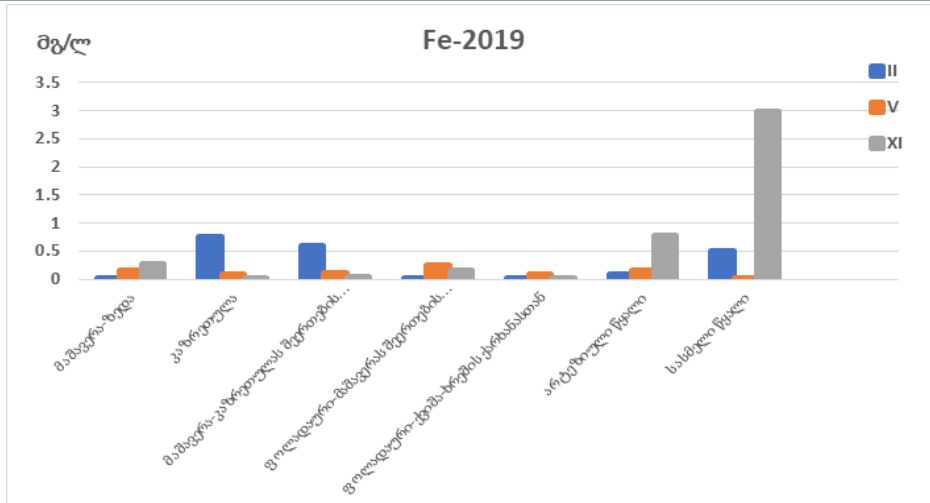
დაბინძურების თვალსაზრისით მეორე ადგილზეა მდ. მაშავერა მდ. კაზრეთულას შეერთების შემდეგ. აქ მდ. მაშავერაში აღინიშნება კადმიუმის, რკინის და თუთიის კონცენტრაციები. შედარებით სუფთაა მდ. მაშავერას ფონური ადგილები და მდ. ფოლადაური, სადაც არც ერთი ლითონის მნიშვნელობა არ აღემატება ზდკ-ს.

სოფ. რაჭისუბნის სასმელი წყალში აღინიშნა რკინის მომატებული კონცენტრაციები (რკინა - 21.4 ზდკ) და დაბა კაზრეთის არტეზიულ წყალი (რკინა - 1.3 ზდკ).

წლების მანძილზე კარიერული და ჩამდინარე



ნახაზი 1. კადმიუმის შემცველობის დინამიკა 2019 წლის II, V და XI თვეებში ზდკ - 0.001 მგ/ლ



ნახაზი 2. რკინის შემცველობის დინამიკა 2019 წლის II, V და XI თვეებში (ზღკ - 0, მგ/ლ)

წყლები ჩაედინებოდა მდ. კაზრეთულაში რაც ბუნებრივია იწვევდა მის ქიმიურ დაბინძურებას მძიმე ლითონებით, მადნის ნარჩენებით, თიხებით, წილით, და სხვა. შედეგად მდ. კაზრეთულაში აღარ არსებობდა ცოცხალი მიკროორგანიზმები და ბიომრავალფეროვნება, რასაც ადასტურებს ჩვენს მიერ ჩატარებული მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები. აქვე უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ მდ. მამაკერას ფონური წერტილი ინარჩუნებს თავის ბიომრავალფეროვნებას, სადაც შესაძლებელია თევზის დაჭერაც კი (ცხრ.2).

2020 წლის მონაცემების მიხედვით. მდინარეებში მძიმე ლითონთა შემცველობა ნორმის ფარგლებშია. გამონაკლისს შეადგენს მდ. კაზრეთულა. სადაც კადმიუმის შემცველობა უმნიშვნელოდ აღემატება ზღკ-ს და შეადგენს 0.0011 მგ/ლ (1.1 ზღკ) (ნახ.3). 2020 წლის თებერვლის თვეში წყლის სინჯების აღების დროს. დავაფიქსირეთ ის ფაქტი. რომ მდ. კაზრეთულა შედარებით სუფთა და გამჭვირვალე იყო წინა წლის თებერვლის თვესთან შედარებით. რაც თვალნათლივ აისახა მიღებულ ანალიზის შედეგებში.

ცხრილი 1. ზედაპირულ, არტეზიულ და სასმელ წყლებში მძიმე ლითონების შემცველობა, სექტემბერი, 2019 წ.

#	ინგრედიენტები	მდ. მამაკერა-ზედა (ფონი)	მდ. კაზრეთულა	მდ. მამაკერა-კაზრეთულას შეერთების შემდეგ	მდ. ფოლადური მამაკერას შეერთების შემდეგ	მდ. ფოლადური, ქვიშა-ხრების ქარხანასთან	ზღკ*	არტეზიული წყალი დაბა კაზრეთი	სასმელი წყალი, სოფ. რაჭისუბანი	ზღკ**
1	ვერცხლი, მგ/ლ	0.0016	0.0009	0.0008	0.0007	0.0005	0.05	0.0006	0.0008	
2	დარიშხანი, მგ/ლ	0.0024	0.0142	0.0015	0.0038	0.0033	0.05	0.0025	0.0051	0.01
3	კადმიუმი, მგ/ლ	<0.00003	0.0628	0.0099	0.0003	0.0002	0.001	0.0004	0.0002	0.003
4	კობალტი, მგ/ლ	0.0009	0.0997	0.0162	0.0002	0.0001	0.1	0.0008	0.0025	
5	ქრომი, მგ/ლ	0.0019	0.0038	0.0002	0.0004	0.0014	0.1	0.0003	0.0001	0.05
6	სპილენძი, მგ/ლ	0.0052	34.5028	0.9793	0.0322	0.0051	1.0	0.0001	0.0021	2.0
7	რკინა, მგ/ლ	0.0403	9.7415	0.0512	0.1045	0.0242	0.3	0.3764	6.4214	0.3
8	მანგანუმი, მგ/ლ	0.0178	4.4172	0.8309	0.0273	0.0221	0.1	0.0612	1.2761	0.4
9	ტყვია, მგ/ლ	0.0048	0.0088	0.0022	0.0060	0.0015	0.03	0.0057	0.0016	0.01
10	თუთია, მგ/ლ	0.0023	10.8028	1.4004	0.0210	0.0110	1.0	0.0011	0.0231	3.0
11	ნიკელი, მგ/ლ	0.0009	0.0011	0.0010	0.0008	0.0007	0.1	0.0012	0.0007	0.07

ზღკ* - ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია ზედაპირული წყლის ტექნიკური რეგლამენტის შესაბამისად (საქართველოს მთავრობის დადგენილება №425, 2013 წლის 31 დეკემბერი, ქ. თბილისი)
 ზღკ** - ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია სასმელი წყლის ტექნიკური რეგლამენტის შესაბამისად (საქართველოს მთავრობის დადგენილება №582014 წლის 15 იანვარი ქ. თბილისი)

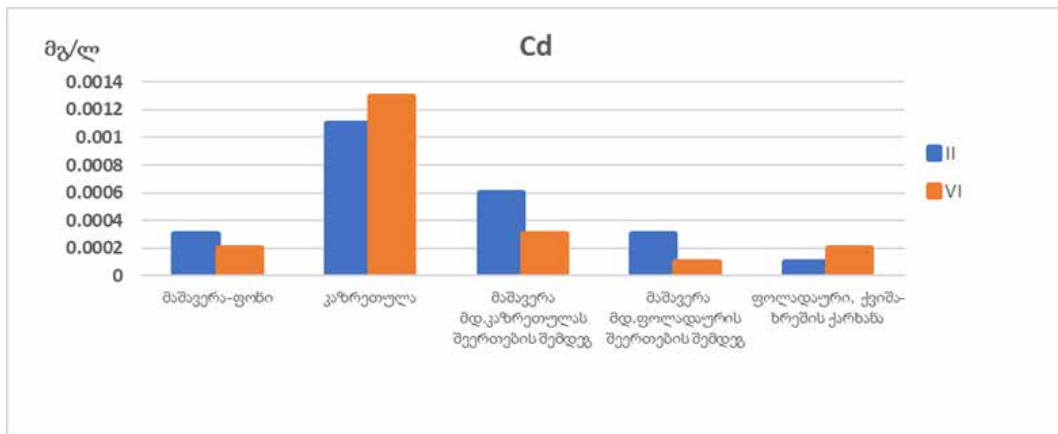
ცხრილი 2. მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები

#	ინგრედიენტები	მდ. მამავერა-ზედა (ფონი)	მდ. კაზრეთულა	მდ. მამავერა-კაზრეთულას შეერთების შემდეგ	მდ. ფოლადური მამავერას შეერთების შემდეგ	მდ. ფოლადური, ქვიშა-ხრემის კარხანასთან	ზღკ*	არტეზიული წყალი დაბა კაზრეთი	სასმელი წყალი, სოფ. რაჭისუბანი	ზღკ**
1	ვერცხლი, მგ/ლ	0.0016	0.0009	0.0008	0.0007	0.0005	0.05	0.0006	0.0008	
2	დარიშხანი, მგ/ლ	0.0024	0.0142	0.0015	0.0038	0.0033	0.05	0.0025	0.0051	0.01
3	კადმიუმი, მგ/ლ	<0.00003	0.0628	0.0099	0.0003	0.0002	0.001	0.0004	0.0002	0.003
4	კობალტი, მგ/ლ	0.0009	0.0997	0.0162	0.0002	0.0001	0.1	0.0008	0.0025	
5	ქრომი, მგ/ლ	0.0019	0.0038	0.0002	0.0004	0.0014	0.1	0.0003	0.0001	0.05
6	სპილენძი, მგ/ლ	0.0052	34.5028	0.9793	0.0322	0.0051	1.0	0.0001	0.0021	2.0
7	რკინა, მგ/ლ	0.0403	9.7415	0.0512	0.1045	0.0242	0.3	0.3764	6.4214	0.3
8	მანგანუმი, მგ/ლ	0.0178	4.4172	0.8309	0.0273	0.0221	0.1	0.0612	1.2761	0.4
9	ტყვია, მგ/ლ	0.0048	0.0088	0.0022	0.0060	0.0015	0.03	0.0057	0.0016	0.01
10	თუთია, მგ/ლ	0.0023	10.8028	1.4004	0.0210	0.0110	1.0	0.0011	0.0231	3.0
11	ნიკელი, მგ/ლ	0.0009	0.0011	0.0010	0.0008	0.0007	0.1	0.0012	0.0007	0.07

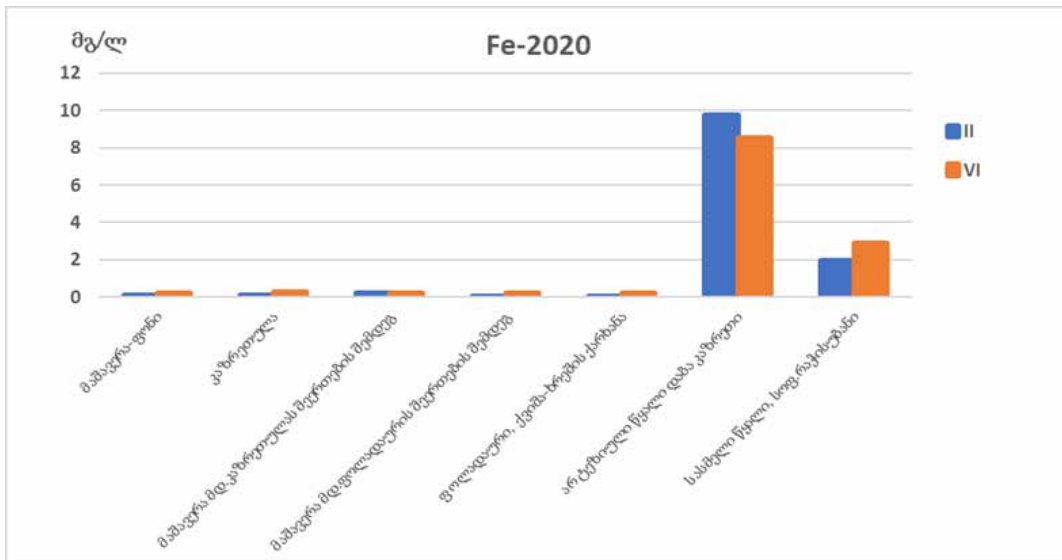
არტეზიულ წყლებში აღინიშნება რკინის მომატება. რომელიც შესაბამისად შეადგენს 9.7601 მგ/ლ (32.5 ზღკ) და 1.9824 მგ/ლ (6.6 ზღკ) (ნახ.4). დანარჩენი მძიმე ლითონები ნორმის ფარგლებშია. საერთოდ. ყურადსაღებია სასმელი წყლის დაბინძურების საკითხი. როგორც მძიმე ლითონებით. ისე სხვა ინგრედიენტებით.

როგორც ჩატარებული ანალიზებიდან ჩანს. 2019 და 2020 წწ-ების მონაცემები რადიკალურად განსხვავდება ერთმანეთისგან. აღნიშნული დაკავშირებულია იმ ფაქტთან. რომ საწარმოს მიერ გაკეთდა მდ. კაზრეთულას მოქცევა კაფსულაში. სადაც ხდება მდინარის წყლის გაწმენდა და 2020

წლის თებერვალში 2019 წლის იგივე პერიოდთან შედარებით დაფიქსირდა ის ფაქტი. რომ ყველაზე ბინძური მდინარე. სადაც ხდება საწარმოდან ჩამდინარე წყლების ჩაშვება და რომელიც მიკრობიოლოგიურად წარმოადგენდა მკვდარ მდინარეს. ამჟამად შედარებით სუფთაა. რაც მიკრობიოლოგიური ანალიზებითაც დასტურდება (ცხრ. 2). შესაბამისად. მოხდა მდ. კაზრეთულაში. ცოცხალი მიკროორგანიზმების წარმოქმნა. რაც მისასაღებელია.



ნახაზი 3. კადმიუმის შემცველობის დინამიკა 2020 წლის II, VI თვეებში (ზღკ - 0.001 მგ/ლ)



ნახაზი 4. რკინის შემცველობის დინამიკა 2020 წლის II, VI თვეებში (ზღვ - 0.3 მგ/ლ)

დასკვნა

შესწავლილი ბუნებრივი წყლების ჰიდროქიმიური და მიკრობიოლოგიური ანალიზების მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება გამოითქვას შემდეგი დასკვნები:

აღინიშნა მძიმე ლითონების - კადმიუმის, რკინის, თუთიის და სპილენძის შემცველობის მომატება ბუნებრივ წყლებში ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციასზე; გამოვლენილია სხვადასხვა მძიმე ლითონებით დაბინძურებული მდინარეები და არტეზიული წყლები; მდინარეებიდან ყველაზე დაბინძურებულია მდ. კაზრეთულა. სადაც 2019 წ-ის სექტემბერში დაფიქსირებულია კადმიუმის - 0.0628 მგ/ლ (62.8 ზდკ); სპილენძის - 34.5028 მგ/ლ (34.5 ზდკ); რკინის - 9.7415 მგ/ლ (32.5 ზდკ); თუთიის - 10.8028 მგ/ლ (10.8 ზდკ) მაქსიმალური კონცენტრაცია. არტეზიულ წყლებში აღინიშნება რკინის მომატება 1.7 ზდკ-ს ფარგლებში. დანარჩენი მძიმე ლითონები ნორმის ფარგლებშია;

დაბინძურების თვალსაზრისით მეორე ადგილზეა მდ. მამავერა მდ. კაზრეთულას შეერთების შემდეგ. აქ მდ. მამავერაში ფიქსირდებოდა კადმიუმის, რკინისა და თუთიის კონცენტრაციები;

შედარებით სუფთაა მდ. მამავერას ფონური ადგილები და მდ. ფოლადაური. სადაც არც ერთი ლითონის მნიშვნელობა არ აღემატება ზღვ-ს.

სოფ. რაჭისუბნის სასმელი წყალში. დაიკვირვება რკინისმაღალი კონცენტრაციები მაქსიმალური (21.4 ზდკ) კონცენტრაცია აღინიშნება; რკინის კონცენტრაცია მაღალია აგრეთვე დაბა კაზრეთის არტეზიულ წყალშიც და შეადგენს 1.3 ზდკ-ს.

2019 წლის ჩატარებული ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, რომ წყლის არცერთ სინჯში არ დაფიქსირებულა მიკრობიოლოგიური მაჩვენებლების მიხედვით დაბინძურება. გამონაკლისს შეადგენს მდ. კაზრეთულა. სადაც ქიმიური დაბინძურება იმდენად მაღალია. რომ მასში ცოცხალი მიკროორგანიზმები არ არსებობენ;

2020 წ-ს საწარმოს მიერ გაკეთდა მდ. კაზრეთულას მოქცევა კაფსულაში. სადაც ხდება მდინარის წყლის გაწმენდა და 2020 წ-ს 2019 წლის იგივე პერიოდთან შედარებით დაფიქსირდა ის ფაქტი. რომ დაბინძურებული მდინარე. სადაც ხდებოდა საწარმოდან ჩამდინარე წყლების ჩავარდნა ამჟამად სუფთაა. რაც ჩატარებული ანალიზების შედეგებითაც დასტურდება. 2020 წლის მიკრობიოლოგიური მონაცემების მიხედვით მდ. კაზრეთულაში უკვე დაფიქსირდა E-coli და ტოტალური კოლიფორმების რაოდენობა (1500 1 დმ3-ში).

სამუშაოები განხორციელდასსიპ - შოთარუსთაველ ისეროვნული სამეცნიერო ფონდის ხელშეწყობით. გრანტი № YS-18-888.

ლიტერატურა

1. <https://on.ge/story/19754-E183A0E18390>
2. ვ. გაფრინდაშვილი. რ. ჩაგელიშვილი და სხვ. - მადნეულის ბარიტ-ოქროს შემცველი მადნების გადამუშავება - საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის „მაცნე“. ქიმიის სერია. 2004.
3. N.Loria. N.Labartkava. D.Dugashvili. The content of arsenic and cooper in environmental objects of river poladauri gorge. Georgian chemical J. 4 (2) (2009) 177e179 (in Georgian).
4. ე.ბაქრაძე. მდინარე მამავერასა და ამდინარე ფოლადაურის წყალშემკრები აუზების გეოკოლოგიური მონიტორინგი - დისერტაცია. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. 203 გვ.. 2012.
5. V.Gvakharia. G.Samarguliani. N.Machitadze Influence of

- Anthropogenic Factors on the Distribution of Heavy Metals in Waters and Soils of Bolnisi Region.// Bull of Georgian Academy of Sciences. 156. #1. p.81-85. (1997).
6. Shavliashvili L., Bakradze E., Arabidze M. and Kuchava G.. Arsenic pollution study of the rivers and soils in some of the regions of Georgia".International Journal of Current Research Vol.9. Issue. 02. pp.47002-47008. February 2017.
 7. P.Felix-Henningsen. M.A.H.A. Sayed. E.E-Narimanidze-King. D.Steffens.T.Urushadze. Bound forms and plant availability of heavy metals in irrigated.highly polluted kastanozems in the Mashavera valley. SE Georgia. J. Annals of Agrarian Science 9 (1) (2011) 111e119.
 8. დ. დულაშვილი „ღარიშხანის განაწილება საქართველოს მცენარეულ საკვებპროდუქტებში“. ავტორეფერატი. თბილისი. 2006.
 9. Фомин Г.С., Фомин А.Г. – Вода. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. Москва. 2001.
 10. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Гидрометеоиздат. Ленинград. 240 ст.. 1983.

THE MODERN STATE OF POLLUTION OF THE RIVER KAZRETULA BY MADNEULI ENTERPRISE

E. Bakradze^{1*}, L. Shavliashvili², G. Kuchava¹

¹ National Environment Agency of the Ministry of Environment and Natural Resources Protection of Georgia

² Institute of Hydrometeorology. Georgian Technical University
h.bakradze@gmail.com

Abstract: JSC Madneuli acting in the Bolnisi municipality is somehow a risk factor for the ecosystems of the region. A possible increase in heavy metals in environmental facilities can have a special threat to human health.

In 2019-2020 years. hydro-chemical and microbiological characteristics were studied in natural waters near the enterprise. Were the increased heavy metals (Cd. Fe. Zn and Cu) content were observed; other parameters were within the norm (maximum permissible concentrations); The high concentrations were identified in drinking and artesian waters; Special load comes from the river Kazretula. In 2020 enterprise made some steps in the river Kazretula. in particular the river water was capsuled and is now cleaning and the fact that the contaminated river is currently relatively clean. which is also confirmed by microbiological analysis. Biodiversity started to recover. The obtained results are presented in the form of conclusions in the study.

Keywords: natural waters. river Kazretula. heavy metals. pollutions



ბოლნისის რაიონის დაბინძურებული ნიადაგების ფიტორემედიაცია მცენარე ამარანდას (*Amaranthus Viridis*) გამოყენებით

ბ. ავთოგაშვილი¹, ა. ლონდაძე¹, რ. ბახოძიძე²

¹ ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

² ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

*guranda.avkopashvili@tsu.ge

რეზიუმე:

თანამედროვე მსოფლიოს მოდერნიზაციამ, გლობალურმა განვითარებამ, სასარგებლო წიაღისეულის მაქსიმალურმა ათვისებამ და ადამიანის მხრიდან გარემოზე დაუნდობელმა მოპყრობამ წარმოშვა უამრავი ეკოლოგიური პრობლემა მრავალ ქვეყანაში და არც საქართველო წარმოადგენს ამ მხრივ გამონაკლისს.

საქართველოში არსებული საბადოებიდან, ამ თვალსაზრისით, ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესია კაზრეთის RMG-ის (ყოფილი "მადნეულის") საბადო, რომელიც მდებარეობს ბოლნისის რაიონში, მდინარე მამაკერას მარჯვენა ნაპირზე. აღნიშნული საწარმო იწვევს ნიადაგების დაბინძურებას. დაბინძურებული ნიადაგები კი ხშირად საშიშროებას უქმნის ადამიანების ჯანმრთელობას და ეკოსისტემებს, რომელსაც ჭირდება გაწმენდითი სახის ღონისძიებები. ფიტორემედიაცია კი ერთ-ერთი საუკეთესო გაწმენდითი მეთოდია, როდესაც მცენარეს შესწევს მძიმე მეტალების მაღალი აკუმულაციის უნარი.

კვლევის ფარგლებში განხორციელდა ბოლნისის რაიონის ნიადაგებში მცენარე ამარანდას გამოკვლევა და აკუმულაციის უნარის შესწავლა. კვლევის ფარგლებში შესწავლილ იქნა მძიმე მეტალების კადმიუმის (Cd), სპილენძის (Cu) და თუთიის (Zn) შეთვისების უნარი. კვლევის შედეგად დადგინდა მცენარე ამარანდას ფიტორემედიაციის შესაძლებლობები.

საკვანძო სიტყვები: კადმიუმი, სპილენძი, თუთია, მწვანე ამარანდა, დაბინძურებული ნიადაგი.

შესავალი

გარემოს დამაბინძურებლები ბოლო ერთი საუკუნეა ინტენსიურად განიცდის დაგროვებას გარემოში [1]. დამაბინძურებელი ნივთიერებების ხშირ შემთხვევაში საკმაოდ მაღალი რაოდენობა ხვდება ატმოსფეროში, ნიადაგში და წყალში, რაც საბოლოო ჯამში საკვების საშუალებით ადამიანსა და სხვა ცოცხალ არსებებში განიცდის დაგროვებას [2]. დამაბინძურებელ ნივთიერებებიდან გამოყოფენ ორგანულ და არაორგანულ დამაბინძურებლებს [3]. არაორგანული ნივთიერებებიდან აღსანიშნავია მძიმე ლითონები, რომელთაგან აღსანიშნავია კანცეროგენული თვისებების მქონე ლითონები [4]. მძიმე ლითონების გარემოში მოხვედრის ერთ-ერთ წყაროს ინდუსტრიული ქარხნები წარმოადგენს [5]. სასარგებლო წიაღისეულის ინტენსიური ამოღება იმდენად აბინძურებს გარემოს, რომ მის გარშემო არსებულ ნიადაგებზე მოყვანილი კვების პროდუქტები ხშირ შემთხვევაში ძალზე მავნებელია ადამიანის ორგანიზმისათვის [6, 7]. გარემოს ქიმიური დამაბინძურებლებიდან ყველაზე საშიშია მძიმე ლითონები და რადიონუკლიდები, მათი მაღალი კონცენტრაციები საფრთხეს წარმოადგენს იმ თვალსაზრისით, რომ ცოცხალი ორგანიზმის ბიოქიმიურ ციკლში ჩართვისას ძნელად გამოიღვენიან ორგანიზმიდან და იწვევენ

პათოლოგიურ ცვლილებებს [8].

საქართველოში არსებული საბადოებიდან, ამ თვალსაზრისით ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესია კაზრეთის RMG-ის (ყოფილი "მადნეულის") საბადო, რომელიც მდებარეობს ბოლნისის რაიონში, მდინარე მამაკერას მარჯვენა ნაპირზე. მადნეულის სპილენძ შემცველი სულფიდური საბადოს გადამუშავება ღია კარიერული წესით ხდება [9-10].

ფიტოქსტრაციის ტესტირების დროს აღმოჩნდა, რომ ამარანდა (*Amaranthus hypochondriacus*) არა მხოლოდ იზრდება სწრაფად არამედ იგროვებს Cd-ის მაღალ შემცველობას [11-13]. ამარანდას სხვადასხვა კულტურულ ჯიშებს ფართოდ გამოიყენებენ პირუტყვის საკვებად [14], ხოლო ბოლნისის რაიონში მწვანე ამარანდას (*Amaranthus viridis*) ადამიანები იყენებენ საკვებად და მისგან ამზადებენ სხვადასხვა სახეობის საჭმელებს [15,16]. მწვანე ამარანდა ამ რაიონში იზრდება ძალიან სწრაფად და წელიწადში რამდენჯერმე აღმოცენდება ნიადაგიდან [17] [18]. ჩვენ გამოვიკვლიეთ მწვანე ამარანდა, რომელსაც გააჩნია კადმიუმის ათვისების მაღალი პოტენციალი, დაბინძურებული ნიადაგებიდან [19].

მასალები და მეთოდები

თავდაპირველად ხდებოდა ნიადაგის ნიმუშების აღება ნიადაგის ზედაპირიდან 0-5 სმ-დან და 30-35 სმ-ის სიღრმეიდან. შემდეგ მიმდინარეობდა მათი გამრობა გასუფთავება და მასში მძიმე ლითონების განსაზღვრა. ნიადაგში არსებული მძიმე ლითონების განსაზღვრა ხდებოდა შემდეგი სახით: გამომშრალი ნიადაგის ნიმუშს ცილებოდა ფესვები, ქვები და ხორციელდებოდა 2 გ წონის ნიადაგის ნიმუშის აღება ოთხ ნაწილად დაყოფის მეთოდით.

სინჯის ფაიფურის ჯამში კარგად გასრესვის შემდეგ ხდებოდა მისი გაცრა 1 მმ ზომის ხვრელის მქონე კაპრონის საცერში.

ნიადაგის ნიმუშიდან ლითონების მკავერი ექსტრაქციის მიზნით 50 მლ მოცულობის კოლბაში იწონებოდა წინასწარ გამომშრალი ნიადაგი 2,00 გრ-ის ოდენობით და ემატებოდა 10 მლ ხუთმოლური აზოტმჟავას ხსნარი (თანაფარდობა ნიადაგი:მჟავა=1:5). კოლბა შიგთავსით უკუმაცივრის თანაობისას ცხელდებოდა წყლის აბაზანაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. ამ პროცედურის შემდეგ ხდებოდა ხსნარის გაცივება ოთახის ტემპერატურამდე და გაფილტვრა წითელ ან თეთრზოლიან ფილტრის ქაღალდზე. ფილტრზე დარჩენილი ნიადაგი ირეცხებოდა გამობდილი წყლით, ფილტრატის მოცულობის შევსება ხდებოდა 50 მლ-მდე გამობდილი წყლით. მიღებულ მჟავა ექსტრაქტში მძიმე ლითონები ისაზღვრებოდა ატომურ-აბსორბციულ სპექტრომეტრზე.

რაც შეეხება მცენარე ამარანდას, მისი დათესვა ხდებოდა ადრე გაზაფხულზე თებერვლის ბოლოს მარტის დასაწყისში. მისი აღმოცენებისა და გაზრდის შემდეგ აგვისტოსა და ოქტომბერში ხორციელდებოდა მწვანე ამარანდას ნიმუშების აღება და მათში მძიმე ლითონების განსაზღვრა.

მცენარეებში მძიმე ლითონთა განსაზღვრისათვის თავდაპირველად ხდებოდა მათი მშრალი მინერალიზაცია. მინერალიზაციის ჩასატარებლად ხდებოდა 20%-ზე ნაკლები ტენიანობის მქონე პროდუქტის ფაიფურის ჯამში აწონვა, ელექტროქურაზე მოთავსება, პროდუქტის დანახშირება ბოლის გამოყოფის შეწყვეტამდე. შემდეგ

დანახშირებული ნიმუშის დანაცრება ხორციელდებოდა ელექტროდუმელში 450 °C-მდე მიყვანით. მინერალიზაციის დასრულების შემდეგ (როცა ნაცარი ღებულობდა თეთრ ან ღია ნაცრისფერ შეფერილობას), ნაცარი იხსნებოდა შემკვაველ წყალში (3 სმ³ აზოტმჟავა გახსნილი 1 ღმ³ დისტილირებულ წყალში) და მიღებული ხსნარის სასურველ მოცულობამდე მიყვანის შემდეგ მიმდინარეობდა მძიმე ლითონების განსაზღვრა ატომურ აბსორბციულ სპექტრომეტრზე.

შედეგები და განსჯა

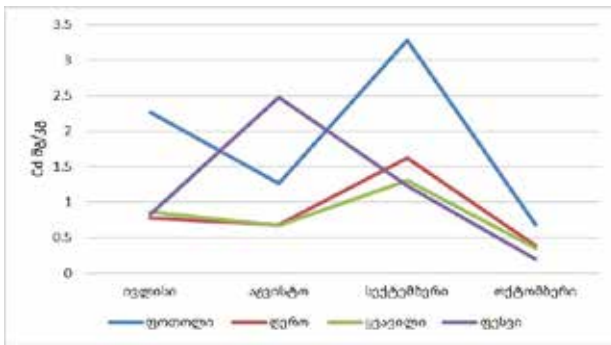
კვლევებმა გვიჩვენეს, რომ ბოლნისის რაიონის სოფელ ბალიჭში გვხვდება ატმოსფერული ჰაერით დაბინძურებული ნიადაგები, რომლებიც ვრცელდება ფართო მასშტაბებზე. ნიადაგებზე მონიტორინგი ტარდებოდა აგვისტოში, სექტემბერში და ოქტომბერში. მონაცემებმა აჩვენეს, რომ აღინიშნება Cd-ის და Cu-ის ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციაზე მეტი რაოდენობის შემცველობა. იხ. ცხრილი 1.

ჩვენს მიერ სოფელ ბალიჭში საპილოტური ტორიაზე გაზრდილი ამარანდას კვლევისას აღმოჩნდა, რომ იგი ავლენს მაღალ ფიტორემედიაციულ თვისებებს, რისი თქმის საშუალებასაც გვაძლევს მიღებული შედეგები. როდესაც აგვისტოში ნიადაგში კადმიუმის შემცველობა სიღრმეში 2.8 მგ/კგ და ზედაპირზე 2.65 მგ/კგ შეადგენდა მცენარე ამარანდამ აითვისა 5.085 მგ/კგ. იხ. სურ 1. მწვანე ამარანდას შესწავლა მოხდა მორფოლოგიურად, განისაზღვრა მძიმე ლითონების (Cd, Cu, Zn) შემცველობა ფოთოლში, ღეროში, ყვავილსა და ფესვში. აგვისტოს მონაცემების მიხედვით მცენარეში მძიმე ლითონების დაგროვების დინამიკა შემდეგნაირადაა წარმოდგენილი: ფესვი ითვისებს ყველაზე მეტი რაოდენობით Cd 2.47 მგ/კგ, Cu 11 მგ/კგ, Zn 18.7 მგ/კგ. შემდეგ ფოთოლი, ყვავილი და ღერო.

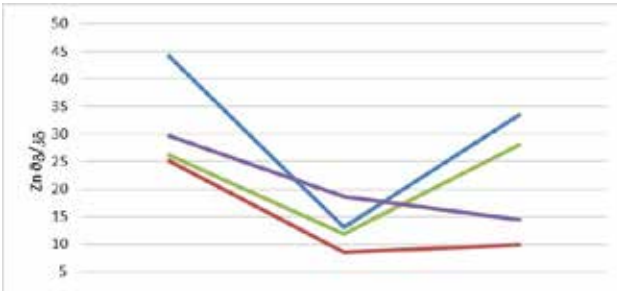
ოქტომბრის მონაცემების მიხედვით იხ. სურ 1. მცენარეში კადმიუმის შემცველობამ საგრძნობლად იკლო. აგვისტოში, თუ აითვისა 5 მგ/კგ, ოქტომბერში 1.2 მგ/კგ-ს აითვისა. რაც იმით არის განპირობებული, რომ ოქტომბერში მცენარე უკვე კვდება და მასში არსებული მინერალური ნივთიერებები და მათ შორის მძიმე ლითონებიც არის ნიადაგში გადამოდრავებული

ცხრილი 1. სოფელ ბალიჭის ნიადაგებში Cd, Cu, Zn-ის შემცველობა 2012-2013 წწ.

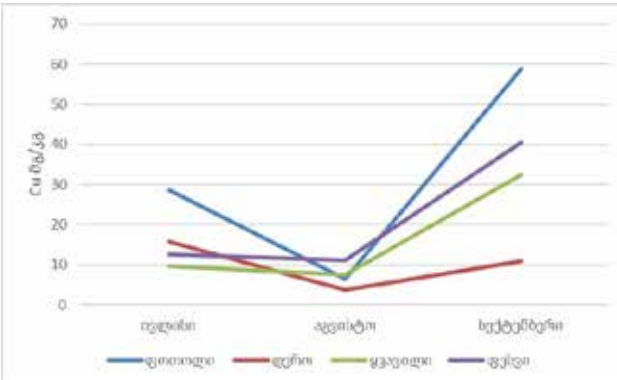
ნიმუში	B ჰორი- ზონტი აგვისტო	A ჰორი- ზონტი აგვისტო	B ჰორი- ზონტი სექტემბერი	A ჰორი- ზონტი სექტემბერი	B ჰორი- ზონტი ოქტომბერი	A ჰორი- ზონტი ოქტომბერი
pH	7.52	6.90	7.6	7.3	7.1	6.9
Cd მგ/კგ ზ.დ.კ. 2.0	2.85	2.65	2.7	2.82	0.99	1.05
Cu მგ/კგ ზ.დ.კ. 132	135.45	111.77	130,3	138,6	122.8	147.17
Zn მგ/კგ ზ.დ.კ. 220	121.07	106.6	115.04	109.36	94.96	108.8



ნახაზი 1. მწვანე ამარანდაში კადმიუმის შემცველობა, სოფელი ბალიჭი.



ნახაზი 2. მწვანე ამარანდაში თუთიის შემცველობა, სოფელი ბალიჭი.



ნახაზი 3. მწვანე ამარანდაში სპილენძის შემცველობა, სოფელი ბალიჭი.

მცენარეში არსებული ფლოემას უჯრედების საშუალებით. ოქტომბრის თვეში მცენარეში კადმიუმის ზრდის დინამიკა შემდეგნაირია: ფოთოლი, ღერო და ფესვი. რაც კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ მცენარე თითქმის დაცლილია ორგანული და მინერალური ნივთიერებებისგან და შესაბამისად მასში აღარაა მაღალი მძიმე ლითონთა შემცველობა.

კვლევების მიხედვით ივლისსა და სექტემბერში მაღალია სპილენძის და თუთიის ათვისება. თუ შევადარებთ აგვისტოს მონაცემებს აქ სპილენძი და თუთია 28.68 მგ/კგ-ს და 52.11 მგ/კგ-ს შეადგენდა, ხოლო სექტემბერში 56.94 და 99.1 მგ/კგ-ს, რაც თითქმის 50 %-იან ზრდას წარმოადგენს. რაც შეეხება კადმიუმს მისი შემცველობა გაიზარდა ფოთლებში ხოლო ფესვში იკლო. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ივლისსა და სექტემბერში ნიადაგებში Cd, Cu, Zn- ის

შემცველობა საგრძნობლადაა დაწეული იგი ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციასაც არ აღემატებოდა, მაგრამ მცენარე მინც დაიგროვა ამ ელემენტების ჭარბი რაოდენობა. რაც ცხადყოფს, რომ მცენარე ამარანდას შესწევს მძიმე ლითონების აკუმულაციის უნარი, როგორც ძლიერი დაბინძურების დროს ასევე შედარებით სუსტი დაბინძურებისას. ხოლო რაც შეეხება მის მორფოლოგიურ ელემენტებში მძიმე ლითონების განაწილებას შემდეგნაირია: ფოთოლი, ფესვი, ღერო.

სოფელ ბალიჭში გამოკვლეულ მწვანე ამარანდაში მძიმე ლითონების განაწილება ხდება ფოთოლში, ყვავილში, ფესვსა და ღეროში. (იხ. სურ 1, 2, 3.) ამ ნიადაგებშიც შედარებით დაბალი ნიადაგების დაბინძურებაა, მაგრამ მცენარეს შესწევს უნარი მისი ფესვთა სისტემით აითვისოს ნიადაგის უფრო ღრმა ფენებიდან მძიმე ლითონები და დაიგროვოს სხვადასხვა ორგანოში.

დასკვნა

კვლევებმა გვიჩვენეს რომ მწვანე ამარანდას გააჩნია ნიადაგიდან მძიმე ლითონების შთანთქმის უნარი. ეს თვისება შესაძლოა გამოყენებულ იქნას მცენარეების მიერ ნიადაგების გაწმენდის თვალსაზრისით. მისი გამოყენება შესაძლებელია, როგორც ნიადაგის ძლიერი დაბინძურებისას ასევე შედარებით მცირე დაბინძურებისას. ამ მცენარეს ძლიერი ფესვთა სისტემის წყალობით შესწევს უნარი ნიადაგის ღრმა ფენებიდან შთანთქმას ესა თუ ის დამაბინძურებლები და დაიგროვოს სხვადასხვა ორგანოში. დინამიკაში კვლევამ აჩვენა, რომ მძიმე ლითონთა დაგროვება ხდება შემდეგი თანმიმდევრობით: ფოთოლი, ფესვი, ყვავილი და ღერო. პირველადი კვლევების შედეგად შეიძლება ამ ფიტოტექნოლოგიის გამოყენება რეგიონში დაბინძურებული ნიადაგების აღსადგენად და გასაწმენდად.

მადლიერება

კვლევა შესრულებულია შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით, გრანტის ნომერი: YS-19-105.

ლიტერატურა

- Stephan R. Rieder, Ivano Brunner, Milena Horvatc, Anna Jacobs, Beat Frey, (2011) Accumulation of mercury and methylmercury by mushrooms and earthworms from forest soils. Environmental Pollution 159 (2011) 2861-2869.
- Stephan Raphael Rieder, Ivano Brunner, Otto Daniel, Bian Liu, Beat Frey. (2013) Methylation of Mercury in Earthworms and the Effect of Mercury on the Associated Bacterial Communities, PLOS ONE e61215.
- Brunner, I.; Luster, J.; Günthardt-Goerg, M.S.; Frey, B., 2008: Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential

- of tree fine roots in a contaminated soil. *Environ. Pollut.* 152: 559-568.
4. Chinmayee M.D., Mahesh B, Pradesh S, Mini I, Swapna T.S. (2012) The assessment of phyto-remediation potential of invasive weed *Amaranthus spinosus*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2012 Jul;167(6):1550-9. doi: 10.1007/s12010-012-9657-0.
 5. Roxana Moogouei, Mehdi Borghei, Reza Arjmandi, (2011) Phytoremediation of stable Cs from solutions by *Calendula alata*, *Amaranthus chlorostachys* and *Chenopodium album*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 74, Issue 7, October 2011, Pages 2036–2039.
 6. Majeti Narasimha Vara Prasad, (2003) Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *Electronic Journal of Biotechnology* ISSN: 0717-3458.
 7. Gzyl J., (1995), Ecological impact and remediation of contaminated sites around lead smelters in Poland. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 52, p. 251-258.
 8. Brunner I., Luster J., Günthardt-Goerg M. S., Frey B., (2008), Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. *Environmental Pollution*, vol. 152, p. 559-568.
 9. Avkopashvili M., Gongadze A., Matchavariani L., Avkopashvili G., Avkopashvili I., (2019) Soil, Water and Air Pollution by Amanganese Industry in the Imereti Region, Georgia. 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019, p. 417-424.
 10. Avkopashvili G., Avkopashvili M., Gongadze A. & Gakhokidze R., (2017), Eco-monitoring of Georgia's contaminated soil and water with heavy metals, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, vol. 12 (2), p. 595-604.
 11. Avkopashvili G., Avkopashvili M., Gongadze A., Tsulukidze M., Shengelia E., (2017), Determination of Cu, Zn and Cd in Soil, Water and Food Products in the Vicinity of RMG Gold and Copper Mine, Kazreti, Georgia. *Annals of Agrarian Science*. p. 1-4.
 12. Li N., Li Z., Fu Q., (2013) Agricultural Technologies for Enhancing the Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soil by *Amaranthus hypochondriacus* L., *Water, Air, & Soil Pollution*, p. 2-8.
 13. Moogouei R., Borghei M., Arjmandi R., (2011) Phytoremediation of stable Cs from solutions by *Calendula alata*, *Amaranthus chlorostachys* and *Chenopodium album*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 74, Issue 7, October 2011, p 2036–2039.
 14. Duarte P.A., Melo F.V., Brown G.G., Pauletti V., (2014) Earthworm (*Pontoscolex corethrurus*) survival and impacts on properties of soils from a lead mining site in Southern Brazil, *Biol Fertil Soils* vol. 50, p. 851–860.
 15. Narasimha M., Prasad V., (2003) Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *Electronic Journal of Biotechnology* ISSN: 0717-3458.
 16. Rahman M. A., Hasegawa H., (2011) Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes, *Chemosphere* vol. 83, p. 633–646.
 17. Marques A., Rangel A., Castro P., (2009) Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, p. 622–654.
 18. Avkopashvili G., Gongadze A., Gaxokidze R., Avkopashvili M., (2015), Phytoremediation of contaminated soils, contaminated with heavy metals from gold mine in Georgia. International conference "Applied ecology: Problems. Innovations" Proceedings ICAE- 2015. p. 154-157.
 19. Gongadze A., Matchavariani L., Avkopashvili M., Avkopashvili G., (2018), Accumulation and distribution of heavy metals in Soils from the explosions by mining-processing poly-metallic plant. 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM, vol. 18, p. 11-17.

PHITOREMEDITATION OF BOLNISI REGION FOLLUTED GRAUNDS BY USING OF PLANT ARAMANDA (AMARANTHUS VIRIDIS)

G. Avkofashvili^{1*}, A. Gongadze¹, R. Gakhokidze²

¹ Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, E. Andronikashvili Institute of Physics

² Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
guranda.avkopshvili@tsu.ge

Abstract: The world modernization, global development, maximum utilization of minerals and ruthless treatment of the environment by humans have created many environmental problems around the world, and Georgia is no exception.

One of the richest deposits in Georgia are in Bolnisi, where the RMG (formerly Madneuli) mine is functioning, located in Kazreti, on the right bank of the Mashavera River. An open-pit mining process causes soil and water contamination, which do harms to human health and ecosystem. Remediation projects are necessary to be implemented. One of the effective remediation techniques is Phytoremediation, this method, where hyperaccumulator plants are used for cleaning up contaminated soil or water, is safe and efficient. During the research greenhouse experiments were carried out in Bolnisi to study *Amaranthus Viridis* phytoremediation potential. Cd, Cu and Zn were analyzed in the plant. According to the results *Amaranthus Viridis* phytoremediation ability was determined.

Keywords: cadmium, copper, zinc, *Amaranthus Viridis*



ლითოფონის წარმოების პერსპექტივის შესახებ საქართველოში ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე

რ. დუნდუა

რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი,
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
r.dundua.@yahoo.com

რეზიუმე:

მინერალური რესურსების გეოეკონომიკური შეფასების მიხედვით, საქართველოს ზოგიერთ რესურსს აქვს სტრატეგიული ეროვნული მნიშვნელობა. ასეთ რესურსებს შორის განიხილება ბარიტი და ნახშირი. როგორც ცნობილია, ეს მინერალები წარმოადგენს ძირითად ნედლეულს მინერალური თეთრი პიგმენტის - ლითოფონის მისაღებად. ლითოფონის მსოფლიო ბაზრის განვითარების მზარდი ტემპი და სტრატეგიული მნიშვნელობის რესურსების ხელმისაწვდომობა წარმოაჩენს პერსპექტივას, საქართველოში შეიქმნას ლითოფონის წარმოება ადგილობრივი ნედლეულის გამოყენებით. წარმოდგენილი კვლევები მიზნად ისახავდა ადგილობრივი ნედლეულის - ჩორდის ბარიტისა და ტყიბულ-შაორის ნახშირის მადნების - ბაზაზე ლითოფონის წარმოების მიზანშეწონილობის დადგენას. ლაბორატორიულ პირობებში შესწავლილ იქნა ლითოფონის წარმოების ერთერთი ძირითადი პროცესი - ბარიუმის სულფიდის (BaS) მიღება ბარიტისაგან, პრაქტიკაში უკვე ცნობილი ტექნოლოგიური პარამეტრების გათვალისწინებით. გამოყენებული იქნა ბარიტის კონცენტრატი (BaSO₄ - 96,8%) და „გ“ მარკის ნახშირის კონცენტრატი (C-75-80%). ბარიტის აღდგენა ნახშირით ტარდებოდა მათი თანაფარდობისას 4:1 რკინის თავდახურულ ტიგელში 900-950 °C-ზე მუფელის ღუმელში 1-2 სთ-ს განმავლობაში. აღდგენის შედეგად მიღებული ნაღობი შეიცავს 58-63 % ბარიუმის სულფიდს; ბარიტის აღდგენის ხარისხი აღწევს 80-83 %-ს. მიღებული მონაცემები მიახლოებულია რეგლამენტით მოთხოვნილ მაჩვენებლებთან. მათი გაზრდა სტანდარტულ ნიშნულებამდე მოსალოდნელია ქარხნულ პირობებში. აქედან გამომდინარე, მივიჩნევთ, რომ ბარიტის და ნახშირის არსებული მადნების ბაზაზე მიზანშეწონილია საქართველოში თეთრი პიგმენტის - ლითოფონის წარმოება. მოსალოდნელია, მას ქვეყნის ეკონომიკური ზრდის საქმეში დიდი მნიშვნელობა ჰქონდეს.

საკვანძო სიტყვები: საქართველოს ბარიტის საბადო, საქართველოს ნახშირის საბადო, ბარიუმის სულფიდის მიღება, ლითოფონის წარმოება.

შესავალი

მინერალური რესურსების გეოეკონომიკური შეფასების მიხედვით, საქართველოს ზოგიერთ რესურსს აქვს სტრატეგიული ეროვნული მნიშვნელობა [1]. ამავე წყაროს თანახმად, არატრადიციულ რესურსებს შორის ობიექტური ეკონომიკური მაჩვენებლით (ფასის ინდექსით) ერთერთი პერსპექტიული ბარიტია და მისი გამოყენება მნიშვნელოვანი იქნება ქვეყნის ეკონომიკისათვის.

საქართველოში ბარიტის რამდენიმე მსხვილი საბადოა (ცხრილი 1) [1, 2]. მათგან სუფთა ბარიტის მადნები განთავსებულია ჩორდის საბადოში, ონის მუნიციპალიტეტში (სოფელ ჩორდის მიდამოებში). ბარიუმის სულფატის საშუალო შემცველობა ამ მადნებში 75 %-ზე მაღალია, ხოლო მარაგები, მიუხედავად გამომუშავებისა მრავალი წლის მანძილზე, 1 860 000 ტ-ზე მეტია.

ბარიტს ფართო გამოყენება აქვს [3]. მისგან ამზადებენ საბურღი ხსნარებს, გამოიყენება მედიცინაში, მინის წარმოებაში, გზების მშენებლობაში, ლაქ-საღებავების წარმოებაში, ცემენტის მრეწველობაში,

ცხრილი 1. ბარიტის შემცველობები (%) და მარაგები (ტ) საქართველოს საბადოებში

საბადო	ბარიტის შემცველობა
მადნულის საბადო	31.7 - 1 662000
დავით გარეჯის საბადო	19.6 - 1 948000
აფშრას საბადო	45.6 - 2 648000
ჩორდის საბადო	75.0 - 1 862000
პიტიკვარას საბადო	95.0 - 130000
ხაიშის საბადო	80.0 - 306000

ატომურ მრეწველობაში; ბარიტს იყენებენ ასევე ბარიუმის სულფიდის მისაღებად, რომლისგანაც შემდეგ აწარმოებენ მინერალურ საღებავს - ლითოფონს, და სხვა.

საქართველოში 1939 წლიდან 1990-იან წლებამდე მუშაობდა ქუთაისის ლითოფონის ქარხანა (სურათი 1) [4], რომელიც ბარიუმის სულფიდის მისაღებად იყენებდა შემოტანილი ბარიტის კონცენტრატს.

თავისი არსებობის ბოლო პერიოდში ქარხანა აწარმოებდა ≈ 40 000 ტ/წ ლითოფონს, რისთვისაც მოიხმარდა ≈ 30 000 ტ/წ ბარიტის კონცენტრატს.



სურ. 1. ყოფილი ლითოფონის ქარხანა ქუთაისში [5]

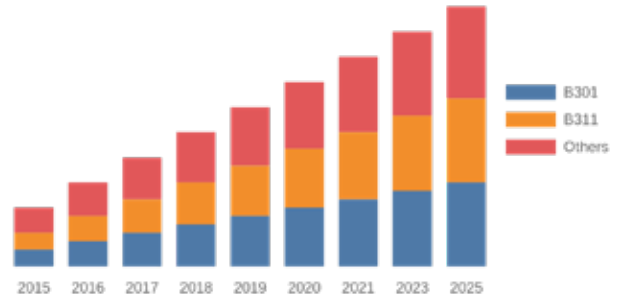
ქუთაისში წარმოებული ლითოფონით მარაგდებოდა სსრკ-ს რესპუბლიკები და ნაწილი იყიდებოდა საზღვარგარეთ [5].

ლითოფონის წარმოების აღდგენა საქართველოში ჩორდის ბარიტის გამოყენებით, ვეიქრობთ, რენტაბელური იქნება. ამ მოსაზრებას ამყარებს ის გარემოებაც, რომ აღმდგენი აგენტი, რომელიც საჭიროა ამ პროცესში, ნახშირი, მოიპოვება საქართველოში - ტყიბულ-შაორის საბადო, რომელიც ასევე ხასიათდება მაღალი გეოეკონომიკური შეფასებით [1, 2].

ლითოფონის მსოფლიო ბაზრის კვლევითი ანგარიშების თანახმად [6, 7], მსოფლიოში ინდუსტრიის მიმდინარე ტენდენციები და ზრდის ტემპები გავლენას ახდენენ ლითოფონის ბაზრის სამომავლო პერსპექტივებზე, რაც, იმავე წყაროს ცნობით, ზრდის ლითოფონის მსოფლიო ბაზარს მნიშვნელოვანი ტემპებით და, მოსალოდნელია, რომ მომდევნო ხუთი წლის განმავლობაში, 2026 წლისათვის, გაიზარდოს საშუალოდ დაახლოებით 2.7%-ით (სურ. 2).

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, უნდა ვივარაუდოთ, რომ საქართველოში ლითოფონის წარმოება ადგილობრივინდუსტრიის ბაზაზე პერსპექტიული იქნება. ბარიტისა და ნახშირის დღევანდელი შემცირებული მარაგებიც კი საკმარისი იქნება ადგილზე, საქართველოში, მინი-ქარხნების ამოქმედებისათვის გრძელვადიან პერიოდში შიგა მოთხოვნილების

Market share and forecast by product types (www.marketintellica.com)



სურ. 2. ლითოფონის ბაზარი 2015-2025 წლებში

დასაკმაყოფილებლად. თუ შეიქმნება ეკოლოგიურად სუფთა, მაღალტექნოლოგიური პროექტი მათი გადამუშავებისათვის, სწორედ მცირეტონაჟიანი ქიმიკატის ის პერსპექტივა, რაც უპასუხებს 21-ე საუკუნის მოთხოვნებს.

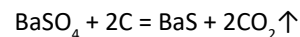
კვლევის მეთოდოლოგია და მასალების დახასიათება

წინამდებარე სამუშაოს მიზანია ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე ლითოფონის წარმოების მიზანშეწონილობის დადგენა.

კვლევებისათვის გამოყენებულ იქნა ჩორდის ბარიტისა და ტყიბულ-შაორის ნახშირის მადნების კონცენტრატები. შესწავლილ იქნა ბარიუმის სულფიდის BaS მიღების პროცესი არსებული ტექნოლოგიური რეგლამენტების მონაცემების გათვალისწინებით [8, 9]. ვისარგებლეთ აგრეთვე საავტორო მოწმობით [10], რომელიც გთავაზობს ბარიტის აღდგენის პროცესის მაჩვენებლების გაუმჯობესებას რკინის სულფატის Fe₂(SO₄)₃ თანაობისას.

მრეწველობაში ბარიუმის სულფიდი BaS მიიღება ბარიტის კონცენტრატის (სურ. 4) აღდგენით ნახშირის გამოყენებით. თუმცა ცნობილია სხვა აღმდგენლების (წყალბადის ან მეთანის) გამოყენებაც.

ნახშირით ბარიტის აღდგენის რეაქცია მიმდინარეობს 900-1100 °C-ზე შემდეგი განტოლების მიხედვით:



აღდგენას ატარებენ მბრუნავ ღუმელებში. ასეთი ღუმელები საშუალებას იძლევა, პროცესი წარიმართოს უწყვეტ რეჟიმში კაზმის მუდმივი შერევის პირობებში, რაც მნიშვნელოვანია ბარიტის აღდგენის ხარისხის გაზრდისათვის. წარმოებაში ბარიტისა და ნახშირის დოზირებას ახდენენ თეფშიანი მკვებავებით. 100 წონით წილ ბარიტზე იღებენ 25-28 წონით წილ ნახშირის ფხვნილს. ნაღობში BaS-ის შემცველობა მერყეობს 65-75

%-ს ფარგლებში. გარდა BaS-ისა, ნადნობი შეიცავს რეაქციაში შეუსვლელ ბარიტს და ნახშირს, მჟავაში ხსნად ბარიუმის მარილებს, რკინის და ალუმინის ოქსიდებს. პროცესის ხანგრძლივობა 1-1.5 საათია.

ჩორდის ბარიტის კონცენტრატის ტყიბულის ნახშირით აღდგენის პროცესის შესასწავლად შერჩეულ იქნა შემდეგი რეჟიმი: ტემპერატურა 900-950 °C, მორეაგირე ნივთიერებათა თანაფარდობა-ბარიტი : ნახშირი = 4 : 1 (წონით ერთეულებში), ხანგრძლივობა 1- 2 სთ. გარდა ამისა, კაზმს ემატებოდა რეაქტიული Fe₂(SO₄)₃ (სისუფთავის ხარისხი - „სუფთა ანალიზისათვის“) ბარიტის მასის 1%-ის ოდენობით.

ბარიტის კონცენტრატის აღდგენის პროცესის ჩასატარებლად გამოყენებულ იქნა ლაბორატორიული ჰორიზონტალური მუფელის ღუმელი. იგი აღჭურვილია პლატინაროდუმი-პლატინის თერმოწყვილით, ტემპერატურული რელეთი, რაც უზრუნველყოფს ტემპერატურული რეჟიმის დაცვას ± 5 °C-ს სიზუსტით 1000°C-მდე. კაზმი მზადდებოდა მორეაგირე ნივთიერებათა წინასწარ გათვლილი თანაფარდობით. შეერეოდა ერთმანეთს ერთგვაროვანი ნარევის მიღებამდე და იყრებოდა რკინის ტიგელში.

რკინის ტიგელს აქვს ცილინდრული ფორმა; მისი დიამეტრია 12.4 სმ, სიმაღლე - 4.0 სმ. ტიგელს აქვს სახურავი. კაზმის რაოდენობა ისეთი იყო, რომ მას დაეკავებინა ტიგელის მთლიანი მოცულობის არა უმეტეს 1/8 ნაწილისა, განფენილი ყოფილიყო ტიგელის ფსკერზე დაახლოებით 0.5 სმ სისქეზე, რათა აღდგენის პროცესში გამოყოფილ აირად ნივთიერებებს ადვილად მოეხდინა სარეაქციო მასის გაფაშრება და, შედეგად, საკონტაქტო ზედაპირის გაზრდა. ამით ნაწილობრივ ხდებოდა მიახლოება მბრუნავ ღუმელში კაზმის აღდგენის პირობებთან, სადაც, კაზმის მუდმივი არევის შედეგად, მორეაგირე ნივთიერებათა შეხების ზედაპირი ბევრად უფრო დიდია. საჭირო დროის განმავლობაში დაყოვნების შემდეგ, ღუმელიდან გამოტანილი ტიგელების გაცივება ოთახის ტემპერატურამდე ხდებოდა 4-5 წუთში სხვადასხვა ტექნიკური საშუალების გამოყენებით.

კვლევებისათვის მომზადებულ იქნა ჩორდის ბარიტისა და ტყიბულ-შაორის ნახშირის მადნებიდან მიღებული კონცენტრატები.

ჩორდის ბარიტის მადნიდან კონცენტრატი მიღებულია გამდიდრების სველი წესით. კონცენტრატის სიმსხო შეადგენს - 0.05 მმ. ბარიტის კონცენტრატის შედგენილობა წარმოდგენილია ცხრილში 2-ში.

ნახშირის კონცენტრატი მიღებულია ტყიბულ-შაორის მადნის გამდიდრებით მპს-ში „საქნახშირი (ჯი-აი-ჯი ჯგუფი)“. კვლევებში გამოყენებულია „გ“ მარკის ე.წ. რიგითი ნახშირი. მისი შედგენილობა მოცემულია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. „გ“ მარკის რიგითი ნახშირის შედგენილობა (%)
ცხრილი 2. ჩორდის ბარიტის კონცენტრატის შედგენილობა (%)

	კომპონენტის დასახელება	რაოდენობა
1.	ბარიუმის სულფატი (BaSO ₄)	96.8
2.	SiO ₂	2.5
3.	სულფატები (SO ₄)	0.14
4.	Fe ₂ O ₃	0.13
5.	Al ₂ O ₃	0.43

#	მაჩვენებლების დასახელება	მაჩვენებლები
1.	ნაცრიანობა	28.5
2.	სინესტე	3.47
3.	გოგირდი	0.9 - 1.65*
4.	აქროლადი ნივთიერებების გამოსავალი ნახშირის ელემენტური შედგენილობა	37-42*
5.	ნახშირბადი - C წყალბადი - H აზოტი და ჟანგბადი - N + O ნაცრის შედგენილობა დანაკარგები გახურების შედეგად	75 -80* 5 - 6* 11.2 – 13.5* 4.1
6.	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO MgO SO ₃	4.2 – 5.3* 24.3 – 34.1* 15.4 2.8 0.39 0.6 -5.2*

* „საქნახშირის“ ხარისხის სერტიფიკატის მონაცემები

ექსპერიმენტული ნაწილი

„გ“ მარკის ტყიბულის რიგითი ნახშირის გამოყენებით ჩორდის ბარიტის კონცენტრატის აღდგენის პროცესის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 4.

როგორც ცხრილი 4-დან ჩანს, ჩორდის ბარიტის აღდგენა ტყიბულის „გ“ მარკის რიგითი ნახშირის გამოყენებით ლაბორატორიულ პირობებში წარიმართა დამაკმაყოფილებელი მაჩვენებლებით. ბარიუმის სულფიდის შემცველობა ნადნობში მიიღწევა 58-69 %-ის ფარგლებში, ბარიტის აღდგენის ხარისხი კი შეადგენს 80-83 %-ს. მართალია, ეს მონაცემები დაბალია ქარხნულ მაჩვენებლებთან (65 -75 %) შედარებით, მაგრამ,

ცხრილი 4. ჩორდის ბარიტის კონცენტრატის აღდგენის მაჩვენებლები ტყიბულის ნახშირის კონცენტრატის გამოყენებით

#	კაზმის შედგენილობა, გ			t, °C	τ, წთ	BaS-ის შემცველობა ნაღობში, %	BaSO ₄ -ის აღდგენის ხარისხი, %
	ბარიტის კონცენტრატი	ნახშირის კონცენტრატი	Fe ₂ (SO ₄) ₃				
1	224	72	-	950	90	54.2	71.3
2	224	72	2.2	950	90	52.7	68.6
3	224	72	2.2	950	60	46.6	85.0
4	224	72	-	950	60	45.0	61.8
5	224	72	2.2	950	120	62.6	81.1
6	224	72	-	950	120	63.4	82.7
7	224	72	2.2	900	120	58.3	80.8

სავარაუდოა, რომ ლითოფონის წარმოების რეგლამენტის მოთხოვნების დაცვის პირობებში, ტყიბულის ნახშირით ჩორდის ბარიტის აღდგენისას მიღებული იქნება უფრო მაღალი ტექნოლოგიური მაჩვენებლები. კერძოდ, ტემპერატურის გაზრდა და კაზმის მორევის ინტენსივობის ამადლება, ვფიქრობთ, მნიშვნელოვანი ფაქტორებია სასურველი ტექნოლოგიური მონაცემების მისაღებად.

დასკვნა

ლაბორატორიული კვლევების საფუძველზე დადგენილია ჩორდის ბარიტისა და ტყიბულის ნახშირის საბადოების ბაზაზე საქართველოში ლითოფონის წარმოების რეალური პერსპექტივა. ბარიტისა და ნახშირის დღევანდელი შემცირებული მარაგებიც კი საკმარისი იქნება საქართველოში, მინი-ქარხნების ამოქმედებისათვის გრძელვადიან პერიოდში შიგა მოთხოვნის დასაკმაყოფილებლად, რაც არამარტო ლითოფონის წარმოებას უზრუნველყოფს, გადაჭრის რეგიონში დასაქმების პრობლემასაც.

ლიტერატურა

1. ა. თვალჭრელიძე, "საქართველოს მყარი მინერალური რესურსები," ბიულეტენი N9, საქართველოს სტრატეგიული კვლევებისა და განვითარების ცენტრი, თბილისი, 1998, გვ. 54.
2. Минеральные ресурсы Грузии и проблемы их рациональной разработки., Тбилиси: Академия Наук Грузии. , «Мецნიერება», 1991, с. 280.
3. В. Авдонин и В. Старостин, Геология полезных ископаемых., Москва: Академия Наук, 2010, с. 384.
4. "ბალახვანი," 29 03 2017. [Online]. Available: https://balakhvani.files.wordpress.com/2017/03/10636131_725497934164721_1431527304547694857_n1.jpg. [Accessed 10 06 2021].
5. ზ. ქაჯაია and ნ. ტულუში, "ქუთაისის ლითოფონის ქარხანა". ქართული საბჭოთა ენციკლოპედია, ტომი.

- 10, თბილისი, საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია, 1987, გვ. 572.
6. "Lithopone Market and is Expected to Reach USD 184.2 million, Growing at a CAGR of 2.8% During Forecast Period (2021-2027)," 03 06 2021. [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/lithopone-market-and-is-expected-to-reach-usd-1842-million-growing-at-a-cagr-of-28-during-forecast-period-2021-2027-2021-06-03>. [Accessed 10 06 2021].
7. "Lithopone Market Research: Global Status & Forecast by Geography, Type & Application (2016-2026)," 08 06 2020. [Online]. Available: <https://www.marketintellica.com/report/MI36554-lithopone-market-research-global-status-forecast#>. [Accessed 10 06 2021].
8. М. Позин, Технология минеральных солей., т. 1, Ленинград: Химия, 1974, с. 792.
9. G. M. Adhikari, J. J. Sudborough and H. E. Watson, "The Production of Barium Salts from Barytes," Journal of The Indian Institute of Science, vol. 5, pp. 83-105, 1922.
10. Ф. Стригунов, В. Алексеев, А. Малахов, М. Добровольская, С. Шило. „Способ получения сульфида бария“. Патент СССР 498260, 05.01.1976.

ABOUT THE PROSPECTS OF PRODUCTION OF LITHOPONE IN GEORGIA BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

R. Dundua

*Institute of inorganic chemistry and electrochemistry,
Ivane Javakishvili Tbilisi State University
r.dundua.@yahoo.com*

Abstract. According to geo-economic assessment of mineral resources, some resources of Georgia have strategic national significance. These resources include barite and coal. As it is known, these minerals are the main raw materials for obtaining mineral white pigment - lithopone. Growing rates of global market demand on lithopone and the availability of strategically important resources, provide an opportunity for Georgia to produce lithopone using local raw materials.

The presented research is aimed on identifying the feasibility of production of lithopone based on local raw materials - Chordi barite and Tkibuli-Shaori coal ore. In the laboratory, one of the main technological processes of lithopone production - the production of barium sulfide (BaS) from barite – was studied, taking into account the technological parameters known in practice.

There has been applied barite concentrate (BaSO_4 - 96.8 %) and coal concentrate (carbon - 75 -80%). Restoration of barite by coal was performed by the ratio of 4:1 in sealed iron crucible at 900-950 °C inside a muffle furnace during 1-2 hours. Composition obtained as a result of recovery contains 58-63 % of barium sulfide, the degree of barite extraction reaches 80-83 %. The obtained parameters are close to indicators of the regulation. In factory conditions, they are expected to increase upto standard indicators. Based on this, we believe that on the basis of existing barite and coal ores in Georgia, it is advisable to produce a white pigment – lithopone. This is expected to make a big difference to the country's economic growth.

Keywords: Georgian barite deposit, Georgian coal deposit, barium sulfide production, lithopone production.



JOINT PUBLICATION OF
GEORGIAN CHEMICAL SOCIETY & ASSOCIATION OF PROFESSIONAL CHEMISTS OF GEORGIA
WWW.CHEMISTRY.GE/PUBLICATION/JGCS