

ხათუნა გოგალაძე

სილიციუმშემცველი კომპოზიციური მასალის მოდიფიცირება
აზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით. სინთეზი თვისებები,
გამოყენება

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი - 0503

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის

მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური

უნივერსიტეტი თბილისი, 0175,

საქართველო

2018 წელი

საავტორო უფლება © 2018

ხათუნა გოგალაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის
ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ხათუნა გოგალაძის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: „სილიციუმშემცველი კომპოზიციური მასალის მოდიფიცირება აზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით. სინთეზი თვისებები, გამოყენება“ და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

ხელმძღვანელი: ასოც. პროფ. თამაზ ქარქუსაშვილი

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2018

ავტორი: გოგალამე ხათუნა

დასახელება: „სილიციუმშემცველი კომპოზიციური მასალის მოდიფიცირება აზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით. სინთეზი თვისებები, გამოყენება“

ფაკულტეტი : ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის

ხარისხი: ქიმიის დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: 2018

„ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.“

ავტორის ხელმოწერა

„ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.“

ვუძღვნი ჩემს ოჯახს

რეზიუმე

სამუშაო ეძღვნება კომპოზიციური მასალების მიღებას, მათი სპექტრული, ტექნიკური, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას და გამოყენებას სამხატვრო საღებავების ტექნოლოგიაში. კომპოზიციური მასალების მიღებისას სარჩულად აღებულია სილიკაგელი, ხოლო ზედაპირის მოდიფიკატორებად კი სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების მქონე ბენზიდინური აზოსაღებრები.

სინთეზური საღებრების ქიმიის შესწავლის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაა, აგრეთვე, საღებართა დესტრუქციული პროცესების შესწავლა, ვინაიდან სინთეზური საღებრები პირდაპირი თუ არაპირდაპირი გზით აღწევენ ადამიანის ორგანიზმში, განიცდიან მეტაბოლიზმს და ზემოქმედებენ ცოცხალი ორგანიზმის ფუნქციონირებაზე. გარდა ამისა, მეტად აქტუალურია სინთეზური საღებრების ეკოლოგიური ასპექტების შესწავლა, ვინაიდან საფეიქრო მრეწველობის (სამღებრო წარმოების) ჩამდინარე წყლები საკმაო რაოდენობით შეიცავს სინთეზურ საღებრებს, რომელიც, თავის მხრივ, იწვევს გარემოს მნიშვნელოვან დაბინძურებას.

წარმოდგენილ ნაშრომში ამოსავალ ნივთიერებას წარმოადგენს ანილინი და სილიკაგელი მარკით L100/250. ანილინის აცილირება და შემდგომი ბრომირება იძლევა 4-ბრომაცეტანილიდს, ამ უკანასკნელის აღდგენით მიიღება 1-ამინო-4-ბრომბენზოლი, ხოლო შემდგომი ლითირება კი გვამღვეს 1-ამინო-4-ლითიუმბენზოლს.

1-ამინო-4-ლითიუმბენზოლის ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე პარა (ან/და მეტა) მდებარეობით იმობილიზებული ანილინი.

აგრეთვე, სინთეზირებულია ბენზიდინშემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილის ურთიერთქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული ბენზიდინის ურთიერთქმედებით შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების პრეპარატული მეთოდები. ბენზიდინის აცილირება, ბრომირება, აღდგენა და შემდგომი ლითირება იძლევა 3,3'-დილითიუმბენზიდინს. ლითიუმირებული ბენზიდინის ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ბენზიდინი. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების დიაზო-კომპონენტი სინთეზირებულია სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული დიამინობენზიდინის დიაზოტირებით.

აზოშეუღლების რეაქცია განხორციელებულია ძლიერი და საშუალო აქტიურობის აზოკომპონენტებთან, როგორცაა: 2-ნაფტოლ; N,N-დიმეთილ-ანილინი; 2-ნაფთოლ-3,6-დისულფომჟავა; 2-ნაფთოლ-6-სულფომჟავა; 2-ნაფთოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა; სალიცილმჟავა.

აღნიშნული მეთოდით მიღებული დიაზოკომპონენტების ბაზაზე სინთეზირებულია სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული 18 ახალი პიგმენტი.

წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილი იქნა ორგანოსილიკაგელების ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმაზოტმემცველი ორგანული ნაერთებით. მათი ზედაპირის მოდერნიზება განხორციელდა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევით. ეს უკანასკნელები მიღებულ იქნენ დიმეთილდიქლორსილანისა და ამიაკის ურთიერთქმედებით ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის მოდიფიცირებით. სინთეზის შედეგად მიიღება ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანი და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანი 80% და 10%-იანი გამოსავლიანობით. ორგანოსილიკაგელები დამუშავებული იქნა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევით, სარეაქციო სისტემაში 60°C-ზე დამატებით შეტანილ იქნა დიბენზოილპეროქსიდი 5%-ის რაოდენობით. აღნიშნულ პირობებში დამუშავებული ორგანოსილიკაგელების მდგრადობა შემოწმებულ იქნა სველი დამუშავების მიმართ.

ორგანოსილიკაგელების მიღების იმობილიზაციურ-ფიქსაციურმა მეთოდმა საშუალება მოგვცა, ორგანული მოდიფიკატორის სწორად შერჩევას, მიგველო მაღალი ტექნიკური თვისებების პიგმენტი.

Abstract

This work considers the production of synthesized composites, the study of their spectral, technical, physical and chemical qualities and use in the technology of painting dyes. During production of composites, silica gel is used as a base material, but as the surface's modifier is used benzidine azopaints.

One of the main domain of the study of the synthesized dyestuffs is also the study of the destruction-formation processes – as the synthesized dyestuffs directly or not directly penetrate a human body, metabolize and influence on a living organism's functions. Besides, it is very actual to study the ecological aspects of the synthesized dyestuffs, as the sewage disposals of the textile industry (dye-works) contain enough synthesized dyestuffs, which, in its turn, involve a serious environmental pollution.

In this work the primary component is aniline and silicate with number L100/250. 4- bromo-acetanilide is obtained from the acylation of aniline and its further bromation. 1-amino-4-bromobenzol accrues from the recovery of 4- bromo-acetanilide, 1-amino-4-lithiobenzol accrues from the lithiation of 1-amino-4-bromobenzol.

The interaction of 1-amino-4-bromobenzol with previously chlorinated silicate provides the immobilization process resulting in immobilized aniline with para (and/or meta) position on inorganic matrix, also the silica gel containing benzidine are synthesized. By the interaction of the silica gel and lithiated benzidine, which are activated by the interaction of chlorinated thionyl, are elaborated the diazotation and nitrogen-fixing preparative methods in the organic fragments immobilized on inorganic matrix. The acylation, bromation, recovery and the further lithiation produce 3,3I-dilithiobenzidine. The interaction of lithiated benzidine with previously chlorinated silica gel provides the immobilization process, which results in obtaining the benzidine immobilized on inorganic matrix. The diazocomponent of the azopaints immobilized on the silica gel's surface is synthesized by the diazotization of the diaminobenzidine immobilized on the silica gel's surface.

The reaction of azohybrid is developed by an azocomponent of strong and medium action, such as: 2 - naphthol; N,N - dimethylaniline; 2- naphthol - 3,6 disulfide acid; 2- naphthol - 6 - sulfate acid; 2 - naphthol - 8 - amino -3,6 - disulphate acid; salicylic acid.

Using this method on the basis of diazocomponents are synthesized 18 new pigments immobilized on the surface of silica gel.

This work studies the modification of the surface of organic silica gel by means of the organic compounds containing silicon azote. The modernization of their surface was conducted by the mixture of hexamethylcyclotriazane and octamethylcyclotetrasilazane. These latter were prepared by the interaction of dimethyldichlorosilane and ammonia under modification of the method described in literature. In the result of the synthesis hexamethylcyclotriazane and octamethylcyclotetrasilazane with 8% and 10% productivity. Organic silica gel was solutioned with the mixture of

hexamethylsilyltriethylsilazane and octamethylsilyltetraethylsilazane, in the reaction system at 60°C was additionally added 5% of dibenzoylperoxide. The stability of organic silica gel in the above-mentioned conditions was checked towards the wet processing.

The immobilization and fixation methods of obtaining organic silica gel gave us the possibility to obtain a pigment with high technical qualities when choosing a correct organic modifier.

შინაარსი

შესავალი.....	18
1. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	22
1.1 იმობილიზებული ორგანული და არაორგანული მატრიცები.....	22
1.2 ნანოკომპოზიტების შექმნის პერსპექტივა ჰიბრიდული ორგანო-სილიკატური მატრიცის ფუძეზე.....	43
1.3 არილშემცველი საღებრები.....	47
1.4 ბენზიდინური საღებრები.....	52
1.5 სილიკატის ზედაპირის მოდიფიცირება პოლიმერული მასალებით.....	59
2. შედეგები და მათი განსჯა.....	65
2.1 სილიკატის ზედაპირზე დამყნობილი არომატული სისტემების სინთეზი.....	65
2.2 არილშემცველი სილიკატების სინთეზი.....	76
2.3 შეფერილი ორგანოფილური სილიკატების (16-21), (31-36) და (45-51) სინთეზი.....	82
2.4 სილიკატის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმ-აზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით.....	89
2.5 შეღებილი სილიკატების მიღება ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდით.....	96
3. ექსპერიმენტალური ნაწილი.....	105
3.1 1-ბრომ-3-ნიტრობენზოლის სინთეზი.....	107
3.2 ნიტროჯგუფის აღდგენის რეაქცია.....	108
3.3 1-ამინობენზოლის აცილირება.....	109
3.4 N-აცილ-4-ბრომბენზოლის სინთეზი.....	109
3.5 N-აცილ-4-ბრომბენზოლის ჰიდროლიზი.....	110
3.6 1-ამინო-3-ლითიბენზოლის და 1-ამინო-4-ლითიბენზოლის სინთეზი.....	111
3.7 ბენზიდინის აცილირება.....	111
3.8 N,N ¹ -დიაცეტილ-3,3 ¹ -ბრომბენზიდინის სინთეზი.....	112

3.9	N,N ¹ -დიაცეტილ-3,3 ¹ -ბრომბენზიდინი ჰიდროლიზი.....	113
3.10	3,3 ¹ -დილითიუმბენზიდინის სინთეზი.....	113
3.11	სილიკაგელის აქტივაცია.....	114
3.12	სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია.....	114
3.13	დიაზოტირების რეაქცია.....	115
3.14	აზოშეუღლების რეაქცია.....	115
4.	შეღებილი ორგანოსილიკაგელების გამოყენება.....	117
	დასკვნა.....	121
	გამოყენებული ლიტერატურა.....	123

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. სილიკაგელების ხვედრითი ზედაპირი და შესაბამისად SiOH ჯგუფების რაოდენობა	25
ცხრილი 2. სილიკაგელები ფორების ზომები	26
ცხრილი 3. ფორების დიამეტრსა და ხვედრით ზედაპირს შორის დამოკიდებულება.....	26
ცხრილი 4. ინდოლშემცველი პირდაპირი საღებრები ნაილონ 6,6-ისთვის.....	48
ცხრილი 5. სილიკაგელის ზედაპირზე სინთეზირებულ აზოპიგმენტებში შემავალი აზოკომპონენტები.....	71
ცხრილი 6. ნაერთი 8-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები.....	71
ცხრილი 7. ნაერთი 30-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები.....	73
ცხრილი 8. ნაერთი 45-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები.....	75
ცხრილი 9. -ამინო-3-ბრომბენზოლის (3), 4-ბრომაცეტანილიდს (24), N,N ¹ -დიაცეტილ-3,3 ¹ -ბრომბენზიდინის (39) სპექტრული მახასიათებლები.....	77
ცხრილი 10. აზოპიგმენტების წარმოქმნის დრო და სპექტრული მახასიათებლები.....	85
ცხრილი 11. ტალღის სიგრძის დამოკიდებულება საღებრის ფერზე.....	86
ცხრილი 12. მოდიფიცირებული და არამოდიფიცირებული სილიკაგელის ტენშთანქმის უნარი.....	92
ცხრილი 13. ციკლური სილაზანებით მოდიფიცირებული ორგანოსილიკაგელების ტენშთანქმის უნარი.....	95
ცხრილი 14. სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული სილიციუმშემცველი აზოსაღებრები, მათი ელექტრონული შთანქმის მაქსიმუმი, კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში და მოლეკულის დიამეტრი.....	97

ცხრილი 15. საღებრების მოლეკულის ზომები და დიპოლის მნიშვნელობა.....	103
ცხრილი 16. ექსპერიმენტში გამოყენებული რეაქტივები.....	106
ცხრილი 17. ექსპერიმენტში გამოყენებული გამხსნელები.....	107

ნახაზების ნუსხა

ნახ 1. მონოეთილამინით მოდიფიცირებული სილიკაგელის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი.....	38
ნახ 2. N,N ¹ -დიაცეტილ-3,3 ¹ -ბრომბენზიდინის (39) იწ-სპექტრი.....	78
ნახ 3. ნაერთი (44)-ის იწ სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი).....	82
ნახ 4. აზოპიგმენტის (16) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.....	86
ნახ 5. აზოპიგმენტის (18) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.....	87
ნახ 6. აზოპიგმენტის (20) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.....	87
ნახ 7. აზოპიგმენტის (47) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.....	88
ნახ 8. აზოპიგმენტის (47) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი.....	92

სქემების ნუსხა

სქემა 1. სარჩულის მიღების შემდეგ ამინოჯგუფთან კოვალენტური ბმის წარმოქმნა.....	31
სქემა 2. ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილიზაცია.....	32
სქემა 3. სილიკაგელის ფორმირების სტადიაზე სილიკაგელის ზედაპირზე საღებრების იმობილიზაცია.....	33
სქემა 4. მოდიფიცირებულ ორგანულნაერთებიანი სილიციუმის სტრუქტურა.....	35
სქემა 5. სილიკაგელის ზედაპირის მონოეთილენამინთ მოდიფიცირება.....	38
სქემა 6. ამინოთიოფენილის და 4-ამინოთიოფენილის სილიციუმი ზედაპირზე კოვალენტური დამაგრების სქემა.....	39
სქემა 7. სპილენძის იონების ამინოჯგუფებზე SiON-I, SiON-II და SiON-I2 სტაბილური კომპლექსის წარმოქმნა Cu^{2+} -ის SiON-I2-თან ურთიერთქმედებისას.....	40
სქემა 8. APTES-ის მოლეკულაზე OH-ჯგუფების წარმოქმნა.....	41
სქემა 9. ჰიდროლიზებული APTES-ის მოლეკულების რეაქციის სქემა სილიციუმის სილანოლურ ზედაპირზე, სადაც-კოვალენტური ბმაა, ----წყალბადური ბმა.....	41
სქემა 10. მანიხის რეაქციის მიმდინარეობის სქემა.....	42
სქემა 11. კონდენსაციის პროდუქტის გარდაქმნა შესაბამის ამინოწარმოებულეში.....	48
სქემა 12. მარკირებული მასალის ზედაპირზე აზოსაღებრების მიიღება.....	51
სქემა 13. ინდოლშემცველი საღებრების დესტრუქციული პროცესები.....	52
სქემა 14. 2,4,6-ტრი-N-მეთილ-1,3,5-ტრიმეთილციკლოტრისილაზანის სინთეზი.....	61
სქემა 15. 2,6-დი-N-მეთილ-1,3,5,7-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილაზანის სინთეზი.....	61

სქემა 16. მიზნობრივი სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი.....	66
სქემა 17. მ-ლითიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე.....	66
სქემა 18. პ-ლითიანილინის სინთეზი.....	67
სქემა 19. პ-ლითიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე.....	68
სქემა 20. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული მიზნობრივი არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი.....	68
სქემა 21. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრები.....	69
სქემა 22. ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანის და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის მიღება.....	90

დისერტაციაში გამოყენებული აბრევიატურები

МПС	მერკაპტოპროპილური
ДПДСС	დიპროპილდისულფიდური
АПТС	ამინოპროპილტრიეთოქსისილანი
3-APTMS	3-ამინოპროპილტრიმეტოქსისილანი
MSDS	N-[3(ტრიმეთოქსისილილ)პროპილ]-ეთილენდიამინი
APTES	3-ამინოპროპილტრიეთოქსისილანით
TAH	1-(2-თიაზოლილაზო)-2-ნაფთოლი
ATAH	1-(4-ადამანტილ-2-თიაზოლილაზო)-2-ნაფთოლი

მადლიერება

ავტორი მადლობას უცხადებს საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის, ორგანული ქიმიის მიმართულების თანამშრომლებს, იმ გაწეული დახმარებებისათვის, რაც მოხმარდა თეორიული სპეციალური კურსებისა და სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების შესრულებას.

შესავალი

აზოსაღებრების ქიმია სინთეზური საღებრების ქიმიის სფეროებს შორის ერთ–ერთი ყველაზე კარგად განვითარებული დარგია. მიუხედავად იმისა, რომ აღნიშნული კლასის ნაერთებს ბუნებრივი ანალოგები არ მოეძებნებათ, მათ სამრეწველო ბაზარზე დომინანტის როლი უკავიათ. თანამედროვე ეტაპზე სინთეზური საღებრების, მათ შორის აზოსაღებრების, გამოყენების არეალი გასცდა ბოჭკოებისა და სხვა მასალების ღებვას და მოიცვა ისეთი თანამედროვე ტექნოლოგიები, როგორცაა ლაზერების, ფერადი დისკლების დამზადება, ელექტრონიკა, კიბერნეტიკა და სხვა.

აქედან გამომდინარე, თანამედროვე ეტაპზე სინთეზური საღებრების ქიმიის მკვლევართა ძირითადი აქცენტი მიმართულია შემდეგი სახის პრობლემების გადაწყვეტაზე:

- აზოსაღებრების სინთეზი ისეთი დიაზო– და აზოკომპონენტების გამოყენებით, რომლებსაც საღებრის ორგანიზმში მოხვედრის შემდეგ (მეტაბოლიზმამდე თუ მეტაბოლიზმის შემდგომ) არ ექნებათ მავნე ზემოქმედება ადამიანის ორგანიზმზე. აღნიშნული პრობლემის გადაჭრის ერთ–ერთი საუკეთესო საშუალებაა აზოშეუღლების რეაქციებში ფიზიოლოგიურად და ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის ძირითადი სტრუქტურული ფრაგმენტის შემცველი დიაზო– და აზოკომპონენტების გამოყენება;
- სინთეზური საღებრების ცოცხალ ორგანიზმში „გადასვლის“ შესაძლებლობის შემცირების მიზნით, მასალის შესაღებად ხშირად გამოიყენება არა უშუალოდ საღებრის „შიშველი“ მოლეკულა, არამედ ინერტულ მასალაზე იმობილიზებული სინთეზური საღებარი. მაგალითად, უალკოჰოლო სასმელების წარმოებაში აქტიურად იხმარება ე.წ. „კვების საღებრები“, რომლებიც სინთეზური წარმოშობისაა და რომელთა რიცხვიც დღითიდღე მცირდება გამოვლენილი პათოლოგიური

მოვლენების გამო. ამიტომ აწარმოებენ საღებრის იმობილიზაციას მიკროზომის ინერტულ მასალაზე, რომელთაც არ გააჩნიათ ორგანიზმში გაწოვის უნარი და შესაბამისად, მცირდება საღებრის ორგანიზმში მოხვედრის ალბათობა.

უკანასკნელ პერიოდში მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტერესი არაორგანული მატრიცების, კერძოდ სილიკაგელის ზედაპირის ორგანული ფრაგმენტებით მოდერნიზაციის პროცესისადმი. იმობილიზებული სილიკაგელები, როგორც ცნობილია, აფართოებენ მათი გამოყენების სფეროს, ქმნიან ქიმიური ნარევების ქრომატოგრაფიული დაყოფის სრულყოფის შესაძლებლობებს, ადსორბციული შთანთქმის პროცესში ინდივიდუალური ნაერთების სტერეოსპეციფიურობისა და რეგიოსელექტიურობის გათვალისწინებით. გარდა ამისა, არაორგანულ მატრიცაზე ორგანული რადიკალების, მათ შორის შეღებლისაც, იმობილიზაცია და არა ადსორბცია, ამ ფრაგმენტებს ხდიან არაორგანული მასალის შემადგენელ ნაწილად და პრაქტიკულად მისგან არ ჩამოირეცხება, რაც მკვეთრად აუმჯობესებს არაორგანული მატრიცების ტექნიკურ თვისებებს და შესაბამისად აფართოებს მათი გამოყენების სფეროს.

თანამედროვე ეტაპზე მიმდინარეობს სინთეზური საღებრების სისტემური კვლევების ციკლი, რომელიც მოიცავს ახალი აზოსაღებრებისა და აზოპიგმენტების სინთეზს, მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური თვისებების შესწავლას. გარდა ამისა, ხორციელდება ბუნებრივი და სინთეზური ჰიდროსილიკატების ზედაპირზე სხვადასხვა არომატული ნახშირწყალბადის ფრაგმენტების იმობილიზაცია და ორგანოსილიკატების საფუძველზე მიღებულია იმობილიზებული აზოსაღებრები და აზოპიგმენტები, რომლებიც სხვადასხვა ფრად ღებავენ არაორგანულ მასალებს და ხასიათდებიან კარგი ტექნიკური თვისებებით.

სამუშაოს მიზანი: წარმოდგენილი სამუშაო ეძღვნება კომპოზიციური მასალების მიღებას, მათი სპექტრული, ტექნიკური, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას და გამოყენებას სამხატვრო საღებავების

ტექნოლოგიაში. კომპოზიციური მასალების მიღებისას სარჩულად აღებულია სილიკაგელი, ხოლო ზედაპირის მოდიფიკატორებად კი სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების მქონე აზოსაღებრები.

მეცნიერული სიახლე: წარმოდგენილ ნაშრომში სინთეზირებულია ბენზოლშემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილის ურთიერთქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული ნიტრობენზოლის ურთიერთქმედებით შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში ნიტროჯგუფის აღდგენის, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების პრეპარატული მეთოდები. აგრეთვე სინთეზირებულია ბენზიდინშემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილის ურთიერთქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული ბენზიდინის ურთიერთქმედებით შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების პრეპარატული მეთოდები. აღნიშნული მეთოდით სინთეზირებულია 18 ახალი პიგმენტი.

განხორციელებულია არაორგანული მასალის (სილიკაგელის) ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმის ნიტრიდითა და ციკლოსილაზანებით. შესწავლილია აღნიშნული მასალის ტექნიკური თვისებები, კერძოდ, ტენზიანთქმა და მექანიკური სიმტკიცე.

განხორციელებულია აზოსაღებრებით დამყნობილი სილიკაგელების ზედაპირის მოდიფიცირება ციკლოსილაზანებით და შესწავლილია მიღებული პიგმენტების მდგრადობა შუქმდედგობაზე და სველი (წყალი, ორგანული გამხსნელები, მჟავა და ტუტე ხსნარები) დამუშავების მიმართ. განხორციელებულია სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება აზოსაღებრებით ადსორბციულ–ფიქსაციური მეთოდით და შესწავლილია მათი ფიზიკურ–ქიმიური და ტექნიკური თვისებები.

პრაქტიკული მნიშვნელობა: სილაზანებით მოდიფიცირებული პიგმენტების ბაზაზე დამზადებულია სამხატვრო საღებავები, რომლის ძირითად აფსკწარმომქმნელ მასალად აღებულია ეკოლოგიურად სუფთა,

ადგილობრივი ნედლეული – სოიოს ზეთი. შესწავლილია მათი ტექნიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები (ფერი, დაფარვისუნარიანობა, შრობის სიჩქარე, დანაფარის ხარისხი) და მონაცემები შედარებულია სამრეწველო საღებავის თვისებებთან.

ორგანოსილიკაგელების მიღების იმობილიზაციურ-ფიქსაციური და ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდი საშუალებას იძლევა, ორგანული მოდიფიკატორის სწორად შერჩევის შემთხვევაში მიღებულ იქნას მაღალი ტექნიკური თვისებების მქონე პიგმენტები, რომელთა ბაზაზე შესაძლებელია დამზადებულ იქნას ფერწერული და ესკიზურ-დეკორატიული დანიშნულების საღებავები.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 133 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, მიღებული შედეგების განხილვას, ექსპერიმენტულ ნაწილს, დასკვნებს, ციტირებული ლიტერატურის ნუსხას (119 დასახელება), 8 ნახაზს, 22 სქემას, 17 ცხრილს.

ლიტერატურის მიმოხილვა მოიცავს ბოლო წლებში ორგანული ნაერთებით (საღებრები, პოლიმერები) არაორგანული მასალების მოდიფიცირების მეთოდების, ტექნოლოგიისა და გამოყენების შესახებ ჩატარებული კვლევის შედეგების ანალიზს.

ამდენად, საღებრების იმობილიზაციის პროცესების შესწავლაც ერთერთი აქტუალური საკითხია დღეისათვის.

1.ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1 იმობილიზებული არაორგანული და ორგანული მატრიცები

აზოსაღებრების ასეთი დიდი გავრცელება განპირობებულია მთელი რიგი ფაქტორებით, რომელთა შორის უნდა აღინიშნოს მიღების მარტივი მეთოდები, მოქნილი ტექნოლოგიური ხაზები, ქიმიური და ტექნიკური თვისებების ფართო სპექტრი. აზოსაღებრების სინთეზი დაფუძნებულია პ. გრისის მიერ აღმოჩენილ დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების რეაქციაზე. მართალია, მან აღმოჩენის მომენტიდან მრავალჯერ განიცადა მოდიფიცირება, მაგრამ ტექნოლოგიურად წამყვანი მეთოდი კვლავ დაფუძნებულია პირველადი არომატული ამინის ურთიერთქმედებაზე აზოტოვან მჟავასთან (ნატრიუმის ნიტრიტისა და მინერალური მჟავას ნარევი) დაბალ ტემპერატურაზე, მიღებული დიაზონიუმის მარილის აზოშეუღლებაზე გააქტიურებული არომატული ბირთვის მქონე ნაერთთან. დიაზო- და აზო-კომპონენტების მარტივი ვარირება საშუალებას იძლევა ერთი და იმავე ტექნოლოგიური ხაზის საშუალებით წარმოებულ იქნას სხვადასხვა ფერის (ღია ყვითელიდან შავ ფერამდე), სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური და განსაკუთრებით ტექნიკური თვისებების (პირდაპირი, მჟავური, დისპერსული, კატიონური, კუბური და სხვა) მქონე საღებრები. როგორც ცნობილია, სხვა კლასის საღებრებისათვის ფერთა და ტექნიკურ თვისებათა ასეთი ფართო დიაპაზონი არ არის დამახასიათებელი.

უძველესი დროიდან, როდესაც მღებავი ნივთიერებების რაოდენობა ცოტა იყო, საღებრების კლასიფიკაცია ეყრდნობოდა მათ წარმოშობას. მათ ყოფდნენ როგორც მინერალური, მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის საღებრებად[1-6].

ორგანული ქიმიის დამოუკიდებელ მეცნიერებად გამოყოფამ, ორგანული ნაერთების აღნაგობის თეორიის შექმნამ და ფერთა თეორიის შემუშავებამ გამოიწვია ორგანული საღებრების კლასიფიკაციის ქიმიური სისტემის ჩამოყალიბება [7-9]. საღებრებში სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფის არსებობიდან გამომდინარე საღებრები იყოფა: დამოუკიდებელ კლასებად:

ნიტროზოსალებრები, ნიტროსალებრები, აზოსალებრები, აზომეთინური სალებრები, ოქსაზინური და სხვ. ზოგიერთი სალებრების დაყოფა მიმდინარეობს ქიმიური აღნაგობის მსგავსებიდან გამომდინარე. ასე წარმოიქმნა ტრიარლმეთანური, ინდიგოიდური, ამინოანთრაქინონური და სხვ. კლასის სალებრები, მაგრამ სალებრების ნაწილი გაერთიანებული იქნა მათი მიღების მეთოდების და გამოყენების მსგავსებიდან გამომდინარე. ასეთი მიდგომით გამოყოფილი იქნა მაგ. გოგირდოვანი სალებრები [10].

თანმიმდევრული კლასიფიკაცია შექმნილი იქნა პორაი-კოშიცეს მიერ, რომელიც ეყრდნობა ფერთა ქინოიდურ თეორიას. პორაი-კოშიცე სალებრებს განიხილავს, როგორც ქინონურ ნაწარმებს. მან სალებრები დაყო, ქინოიდური (რომლებიცაა ანთრაქინონური, ინდიგოიდური და ოქსიკეტონური სალებრები), ქინონოქსიმური (ნიტროზო და ნიტროსალებრები, ქინონჰიდრაზონული (აზოსალებრები), ქინონიმინო-იდური (არილმეთანური და ფთალოციანიდური) [11–14].

ფერთა თეორიის ძირითადი მდგომარეობიდან გამომდინარე, რომელიც ეყრდნობა ქიმიური ბმის და მოლეკულათა აღნაგობის თანამედროვე წარმოდგენას, საშუალებას ქმნის, შეუქმნას ორგანული სალებრების ახალი კლასიფიკაციის სისტემა. ამ კლასიფიკაციის თანახმად, სალებრები დაყოფილია კლასებად, რომელთაც საერთო ქრომოფორული სისტემა (ანუ ფერის მიმნიჭებელი ჯგუფები) აქვთ. მათი თანმიმდევრობა განპირობებულია ქრომოფორული ჯგუფების სირთულის მიხედვით.

უმარტივესი ქრომოფორული სისტემაა ღიაჯაჭვიანი, ანუ შეკრული ციკლური ორმაგბმისანი შეუღლებული ნახშირბად-ნახშირბადული ბმები. ამიტომაც ქრომოფორული სისტემის სირთულის მიხედვით მიზანმიმართულია მივიჩნიოთ პოლიმეთინური სალებრების კლასი, რომელთა საფუძველია ღიაჯაჭვიანი ნახშირბად-ნახშირბადული შეუღლებული სისტემები. ქრომოფორული სისტემის სირთულის მიხედვით, შემდეგ კლასს სალებრებში წარმოადგენს პოლიცილური ქინონები-შეკრული ნახშირბად-ნახშირბადული შეუღლებული სისტემები,

რომლებიც როგორც წესი, შეიცავენ მხოლოდ ელექტროაქცეპტორულ ჩამნაცველებლებს, რომელთაც აქვთ კარმონილური ჯგუფის სახე. შემდეგ მოდის ნიტრი - და ნიტროზოსაღებრები, რომელთა შეკრული შეუღლებული სისტემები მოიცავს, როგორც ელექტრონოდონურულ, ისე ელექტრონოაქცეპტორულ ჩამნაცველებლებს. არილმეთანური საღებრების ქრომოფორული სისტემები უფრო მეტად რთულია. რომელთა შეუღლებული სისტემა მოიცავს შეუღლებულ ჩაკეტილ უბნებს, რომლებიც შეერთებულია ცენტრალური ნახშირბადის ატომით [15,16].

სხვადასხვა ბუნების მოდიფიცირებული ორგანული და არაორგანული ნაერთებისადმი სულ უფრო მზარდი ინტერესი, როგორც სამეცნიერო, ისე პრაქტიკულ ასპექტში, აიხსნება მათი უნიკალური თვისებების კომპლექსით, რომლებიც მოიცავენ მყარი ტანის ფიზიკურ და დამყნობილი ნაერთის ქიმიურ თვისებებს [17-20].

ლიტერატურაში აღწერილი იმოზილიზებული ზედაპირული ნაერთების რაოდენობა, ამასთან ერთად მათზე წაყენებული ტექნიკური მოთხოვნები და მოთხოვნილება უწყვეტად იზრდება და ფართოვდება [21-23].

არაორგანული და ორგანული ბუნების მატარებლებიდან დიდ პრაქტიკულ ინტერესს წარმოადგენს არაორგანული, რადგანაც იგი ხასიათდება ამაღლებული მდგრადობითა და სტაბილურობით სხვადასხვა ბუნების გამხსნელებისა და რეაგენტების, თერმო-და რადიაციული დამუშავების მიმართ [24].

უნდა აღინიშნოს, რომ იმოზილიზებული ნაერთები არაორგანულ მატრიცას შეიძლება დაუკავშირდეს ქიმიური ბმით, ვინაიდან მოცემულ პროცესს, ხშირად თან-სდევს მარტივი ადსორბცია. ამასთან, არ შეიძლება უარყოფილი იქნას ადსორბირებული მოლეკულის არაორგანული მატრიცის თავისუფალ რეაქციის უნარიან ჯგუფებთან მათი ქიმიური ზემოქმედების შესაძლებლობა. უმეტეს შემთხვევაში რთული დასადგენია, რომ დასამყნობი ნაერთი ადსორბირებულია ჰემისორბირებული ნაერთებითა თუ დისპერგირებული კრისტალებით.

მოდიფიცირებულ არაორგანულ მატრიცად უფრო ხშირად გამოიყენება ქაჟმიწის სხვადასხვა სახე: სილიკაგელი, სილოქრომი, ფორებიანი თიხა და სხვ. რომლებსაც მკაცრი სტრუქტურა და შედარებით კარგად შესწავლილი ზედაპირი (მინარეების არსებობა, ადსორბციული წყალი, ჰიდროქსილირების ხარისხი) აქვთ.

კაჟმიწები მყარი ნივთიერებებია, რომელთა ხვედრითი ზედაპირი არა ნაკლებ 5 მ² / გ სიდიდისაა. ასეთი ნივთიერებები, თავიანთი აღნაგობიდან გამომდინარე, მეტისმეტად სხვადასხვაგვარია. მათ ზოგად თავისებურებას წარმოადგენს ის მძიმე, რომ შედგებიან კოლოიდური ზომის პირველადი კაჟმიწის ნაწილაკებისაგან, რომელთა დიამეტრი 1:100 ნმ-მდეა. კაჟმიწის გელის სტრუქტურა შეიძლება წარმოადგენილ იქნას ერთმანეთთან შეხებაში მყოფი კაჟმიწის კოლოიდური ნაწილაკების ხისტად შეკრული სამგანზომილებიანი სადის სახით.

სილიკაგელების ძირითად ფიზიკურ მახასიათებლებს ფონ ბუზადის მიხედვით წარმოადგენს:

1. პირველადი ნაწილაკების ფორმა და ზომა;
2. ნაწილაკების სივრცითი განაწილება ჩაწყობის რიგისა და სიმჭიდროვის ჩათვლით;
3. ნაწილაკებს შორის კავშირის სიმჭიდროვე (კოალესცენცია).

სილიკაგელების ხვედრითი ზედაპირი საყურადღებო პრაქტიკულ მახასიათებლებს წარმოადგენს, რომელიც საიმედოდ იზომება აზოტის ან სხვა აირებისა და ორთქლის ადსორბციის ფართოდ გავრცელებული მეთოდებით.

ცხრილი 1. სილიკაგელების ხვედრითი ზედაპირი და შესაბამისად SiOH ჯგუფების რაოდენობა

დეჰიდრატაციის ტემპერატურა C ⁰	ხვედრითი ზედაპირი, მ ² / გ	SiOH ჯგუფების რაოდენობა 1 მ ² - ზე
120	182	10
620	170	3
810	141	2

ჟურავლიოვის და კისოლიოვის ნაშრომებში ზედაპირული-OH ჯგუფების კონცენტრაციის გაზომვები განხორციელებულია დეიტეროცვლის მეთოდით, რომლის დროსაც - OH ჯგუფის რაოდენობა შეადგენდა 5,0 ჯგუფი ნმ²-ზე.

კაჟმიწის ფორიანობა ხასიათდება რიგი ცვალებადი სიდიდეებით რომელთაგანაც წინამდებარე გამოკვლევაში გამოყენებულია შემდეგი:

1. ხვედრითი ზედაპირი (განზომილება მ²/გ). ამ სიდიდეში შედის ცნება მყარი ფაზის შეჯამებული ზედაპირის შესახებ. სუბმიკრონული ზომის მეტისმეტად მომცრო აგრეგატების გამორიცხვით, გარეგანი ზედაპირი უმნიშვნელოა ფორის კედლების ზედაპირულ ფართობთან შედარებით;

2. ფორების ხვედრითი მოცულობა v% გაზომილი (მლ/გ), წარმოადგენს 1 გრამი ალბუმი მყარი ნივთიერების ფორების შეჯამებულ მოცულობას;

3. ფორების საშუალო დიამეტრი (იზომება ანგსტრემებში).

ცხრილი 2. სილიკატები ფორების ზომები

ფორების ტიპი	დიამეტრი, A
მიკრო _	10-12-დან 26-38-მდე
მეზო _	30-32-დან 2000-4000-მდე
მაკრო _	2000-4000-ზე მეტი

ცხრილი 3. ფორების დიამეტრსა და ხვედრით ზედაპირს შორის დამოკიდებულება

ფორების ტიპი	ფორების დიამეტრი A	ხვედრითი ზედაპირი მ ² /გ
მიკრო _	20	500
მეზო _	20-2000	500-10
მაკრო _	2000-ზე მეტი	10-ზე ნაკლები

ორგანული და არაორგანული მასალების მოდიფიცირება საინტერესოა როგორც სამეცნიერო, ისე პრაქტიკული მიზნებისათვის, რადგან ისინი

ხასიათებიან უნიკალური თვისებების კომპლექსით, რომელიც მოიცავს მყარი ტანისა და დამყნობილი ნაერთის ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებს [25-27].

დღეისათვის მოდიფიცირებული ზედაპირის მქონე არაორგანული და ორგანული მატრიცები გამოიყენება ისეთ სფეროებში, როგორცაა მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფია, ჰეტეროგენული კატალიზი, მედიცინა, პლასტიკური ქირურგია, ელექტრონიკა, მშენებლობა და ხელოვნება[28].

ლიტერატურაში გამოქვეყნებული მასალების ანალიზიდან გამომდინარე შეიძლება თამამად ითქვას, რომ იმობილიზებული ნაერთებისადმი ინტერესი დღითიდღე იზრდება და ამავდროულად მუდმივად იცვლება ის მოთხოვნები, რომელიც აღნიშნული ტიპის მასალების წინაშე არის წაყენებული [29-31].

კაჟმიწებზე იმობილიზაციის პროცესებში მონაწილეობენ ზედაპირზე არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფები, რომელთა რაოდენობის დადგენა ხორციელდება დეიტერომიმოცვლის მეთოდით. დადგენილია, რომ სილიკაგელებისათვის იგი საშუალოდ შეადგენს 5 ჯგუფი/ნმ²-ზე და მათი რაოდენობა განპირობებულია დეჰიდრატაციის ტემპერატურით.

იმობილიზებული თუ ადსორბირებული ორგანული ფრაგმენტების მოცილების მიზნით, სინჯს რამოდენიმე საათის განმავლობაში ათავსებენ 70 %-იან აზოტმჟავაში, ხოლო შემდეგ თანდათანობით აცხელებენ 400 °C-მდე. კაჟმიწების უმეტესობა აღნიშნული ზემოქმედების მიმართ მდგრადია და არ განიცდის რაიმე გარდაქმნას.

გ. ლისიჩკინის მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტის თანახმად, აეროსილის ზედაპირზე სილანოლური ჯგუფები განლაგებულნი არიან თანაბრად სილიციუმის ყოველ მეორე ატომთან, რაც, თავის მხრივ, ადასტურებს ამორფული კაჟმიწის ზედაპირზე მოცულობითი პირველადი კრისტალების განლაგებას ($\varnothing \approx 0.1 \text{ \AA}$), აგრეგირებული სფერული ფორმის მტევნის სახით [32].

ვაკუუმში 500 °C–ზე აეროსილის ზედაპირზე სილანური ჯგუფების კონცენტრაცია განსაზღვრულია გრავიმეტრიულადაც SiCl₄-ის ჰემოსორბციის სიდიდით. სილანურ ჯგუფებს შორის მანძილი კაჟმიწისათვის (180 მ²/გ) არის 6.5–6.9 Å.

დადგენილია, რომ სილიკაგელის ზედაპირზე სილიციუმის ატომები რეგულარულ გეომეტრიულ რიგში უწყესრიგოდ მდებარეობენ, რის შედეგადაც შესაბამის სილიციუმის ატომთან მიერთებული ჰიდროქსილის ჯგუფები ერთმანეთისაგან არათანაბარ მანძილზე მდებარეობენ. ამის გამო კი ყველა ჰიდროქსილის ჯგუფი არაეკვივალენტურია თავისი მოქმედებით ადსორბციულ მოვლენებთან და ქიმიურ რეაქციებთან მიმართებაში.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ სილანოლური ჯგუფების კონცენტრაცია (ზედაპირის ერთეულოვან ფართობზე არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფების რაოდენობა) მრავალი კვლევისა და ცხარე დისკუსიის საგანია.

ამ დროისათვის არსებული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ ამორფული სილიკაგელის თერმულად სტაბილიზებული ზედაპირი ნამდვილად მოგვაგონებს ოქტაედრულ წახნაგს და –OH ჯგუფების კონცენტრაციის მნიშვნელობა შეადგენს 4.6 ჯგუფი/ნმ²–ს, რაც ჩვეულებრივი მაჩვენებელია „გასწორებული“ და მაღალ ტემპერატურაზე გავარვარებული, ხოლო შემდგომ მთლიანად დეჰიდრატირებული და გამომშრალი კაჟმიწის ნიმუშისათვის. მიღებულ ორგანოსილიკაგელებში ნივთიერების შემცველობა ელემენტური ანალიზის მონაცემებზე დაყრდნობით გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$W = \frac{P_c(M-1)}{a}$$

სადაც: M დამყნობილი ნაერთის მოლეკულური მასაა, P_c,% - ნახშირბადის შემცველობა ელემენტური ანალიზის მონაცემებით, a- ნახშირბადის ატომების მასა დამყნობილ ნაერთში.

განსაზღვრულ ინტერესს იწვევს საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრაზე ჩატარებული გამოკვლევები – ბუნებრივი ჰიდროსილიკატების ზედაპირზე სხვადასხვა ბუნების არომატული ნახშირწყალბადების ფრაგმენტების იმობილიზაცია [33-38].

სამუშაოს კვლევით ციკლში პირველად იქნა შესწავლილი სხვადასხვა ორგანული ფრაგმენტის იმობილიზაციის კანონზომიერებები ბუნებრივი ჰიდროსილიკატების ზედაპირზე და შემუშავებულ იქნა დამცნობის პრეპარატული მეთოდები. განხორციელებულია არომატული ნახშირწყალბადების – ბენზოლი, ნაფთალინი, პირენი, ფლუორენი, თიოფენი და ფლუორანტენის იმობილიზაცია და შესწავლილია შესაბამისი ორგანოკაჟმიწის ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტზე განხორციელებულია თანმიმდევრული ქიმიური გარდაქმნები. ორგანული ნაერთებით აქტივირებული ეს არაორგანული მატარებლები შეიძლება გამოყენებულ იქნან ქრომატოგრაფიულ მშთანქმელებად (რომლებიც ხასიათდებიან მთანქმის სელექტიურობით) და საწყის ნაერთებად შეღებილი ჰიდროსილიკატების მიღებისათვის [39-44].

უნდა აღინიშნოს, რომ მიღებული ადსორბენტების სელექტიურობა, ასევე შეღებილი ნაერთების ფერი და შეფერილობა, შედარებით შეზღუდულია, რაც დაკავშირებულია დამცნობილი ორგანული ფრაგმენტების ბუნების მსგავსებასთან.

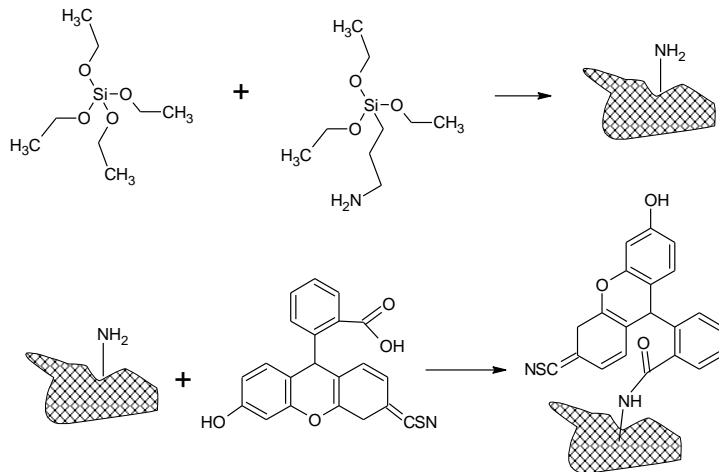
ჩ. ჰიუს მიერ ზედაპირული ბმებით შეერთებული TiO_2/SiO_2 მიღებული იქნა გაჟღენთვის მეთოდით. მიღებული მასალის ფოროვნება შესწავლილ იქნა სხვადასხვა სპექტრული მეთოდით, როგორცაა X-სხივების დეფრაქცია, X-სხივების ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპია, კომბინირებული განზნევის სპექტროსკოპია და ასევე ე.წ. BET მეთოდი (ლენგმიურის მოდელის ბრუნერის, ემეტისა და ტელერის მიერ გაუმჯობესებული მეთოდი). გაზომვების შედეგები ავტორებს საშუალებას აძლევს ივარაუდონ, რომ ადგილი აქვს Ti-O-Si ბმების წარმოქმნას. საყურადღებოა ის ფაქტი, რომ ზემოაღნიშნული მოდიფიცირებული სილიკატული შედარებულ იქნა ბორით მოდიფიცირებულ ტიტანის ოქსიდთან და აღმოჩნდა, რომ მას 30%-ით უფრო მეტი კატალიზური აქტიურობა გააჩნია. მიღებულ მოდიფიცირებულ სილიციუმის ოქსიდზე ასევე განხორციელდა სინ-

თეზური საღებრების ადსორბცია. მასზე ადსორბირებული მასალები მთელი რიგით უფრო სწრაფ დეგრადაციას განიცდიან, ვიდრე B-TiO₂-ზე ადსორბირებული. აქედან შეიძლება დავასკვანთ, რომ ტიტანით მოდიფიცირებული სილიკაგელი უფრო გაზრდილი ფოტოაქტიურობითაც ხასიათდება [45].

სილიციუმის ოქსიდი, როგორც ინერტული მასალა, ხშირად გამოიყენება ზედაპირების დასაფარად. აღნიშნულ დანაფარებს ასევე, არც თუ იშვიათად, აქვთ გარკვეული შეფერილობა, რომელიც მინიჭებულია სინთეზური საღებრების ადსორბციით. ლ. დიაზ-ფლორესისა და მისი თანაავტორების მიერ შემოთავაზებულია სხვადასხვა ტიპის საღებრების შემცველი სილიციუმის დიოქსიდის დანაფარების მიღება სითხე-გელ მეთოდით. როგორც ავტორები იუწყებიან, დანაფარების ოპტიკური სიმკვრივე დამოკიდებულია როგორც საღებრის კონცენტრაციაზე, ისე მის აგლომერაციაზე. დანაფარების, რომელშიც საღებრის მოლეკულები წარმოქნიან დიდ აგლომერატებს, ოპტიკური აქტიურობა მნიშვნელოვნად ჩამორჩება იმ მასალების ოპტიკურ აქტიურობას, რომლებშიც საღებრის მოლეკულები თანაბრად არის განაწილებული (დისპერგირებული). ეს უკნასკნელი კი მიღწეულია ბურთულებიანი წისქვილის გამოყენებით [46].

ბ. ჰეს და მისი თანაავტორების მიერ სილიკაგელის ნანონაწილაკებზე განხორციელებულია ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილიზაცია [47]. მიღებული ახალი ორგანოსილიკაგელები გამოყენებულია ღვიძლის HepG სიმსივნის უჯრედების აღმოჩენისათვის. თვით აღნიშნული მარკერების სინთეზი წარმოებს ე.წ. „წყალი-ცხიმში“ მიკროემულსიური ტექნიკის გამოყენებით. სილიციუმიანი სარჩულის სინთეზი წარმოებს ტეტრაეთოქსისილანისა და 3-ამინოპროპილტრიეთოქსისილანის სინქრონული კონტროლირებადი ჰიდროლიზით. სარჩულის მიღების შემდეგ ამინოჯგუფთან კოვალენტური ბმის წარმოქმნით მასში ჩართულია იზოთიოციანატფლუორესცენინი, რომელიც, თავის მხრივ, განკუთვნილია ფლუორესცენციული სიგნალის გენერირებისათვის. როგორც ავტორები

აღნიშნავენ, მიღებული ფლუორესცენციული საღებრის მატარებელი სილიციუმის შემცველი ნანონაწილაკები ხასიათდებიან ძლიერი ლუმინესცენციის უნარით და ამჟღავნებენ მდგრადობას გამორეცხვისა და ფოტოდეგრადაციის მიმართ.



სქემა1. სარჩულის მიღების შემდეგ ამინოჯგუფთან კოვალენტური ბმის წარმოქმნა

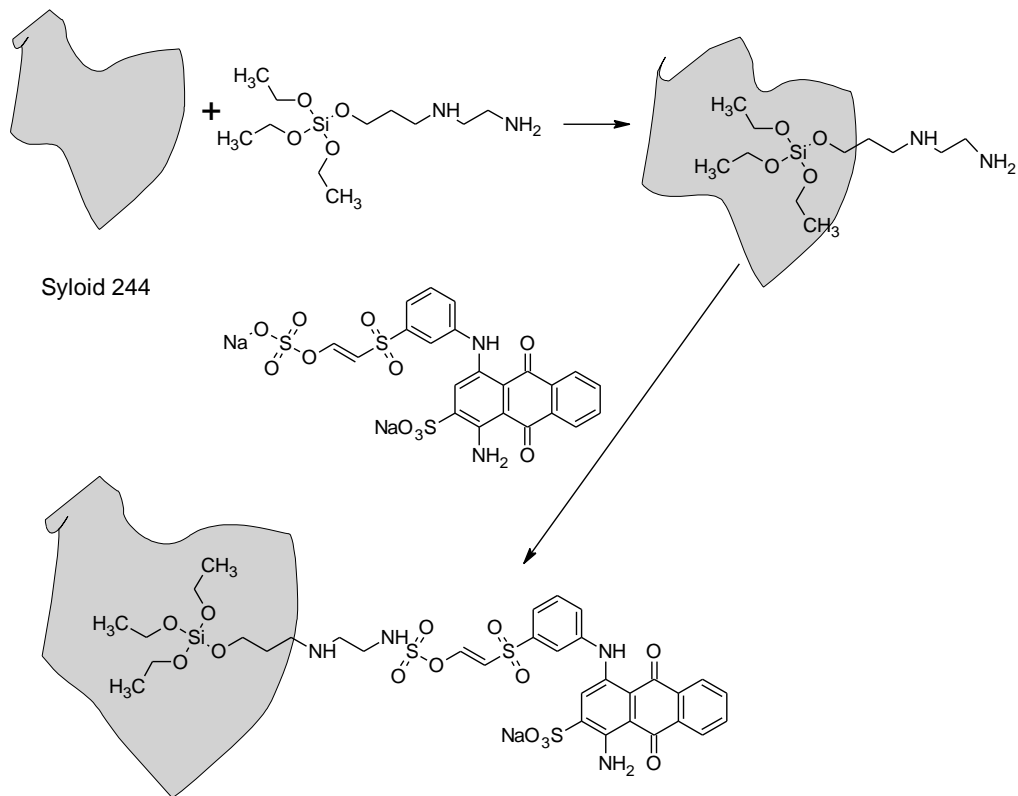
3. კიმისა და მისი თანაავტორების მიერ ჰემიციანინური საღებრებით მოდიფიცირებული სილიკატური ფირფიტების საშუალებით შექმნილია მეორადი ჰარმონიული გენერატორები. 400 ნმ სისქის სილიკატური თხელი ფირფიტა მაგრდება მინის ფირფიტის ორივე მხარეს. სილიკატების გაჟღენთვა ჰემიციანინური საღებრით წარმოებს მისი მოთავსებით სხვადასხვა სიგრძის ალკილის შემცველი ჰემიციანინური საღებრის მეთანოლურ ხსნარში და მისი შემდგომი დამუშავებით მარილმჟავას ხსნარში. დადგენილია ალკილის რადიკალის ოპტიმალური სიგრძე – ალკილური ჩონჩხის დაგრძელებით მასალის ოპტიკური აქტიურობა ჯერ იზრდება, ხოლო შემდგომ იწყებს კლებას [48].

სილიკატის ზედაპირზე საღებრების უკეთ ფიქსირებისათვის ზოგჯერ მიმართავენ სილიკატის ზედაპირის დამუშავებას – გააქტიურებას, რისთვისაც მას ამუშავებენ აქტიური ფუნქციური ჯგუფის შემცველი ნაერთებით. ა. კრიშტაფკიევიჩის მიერ ამორფულ სილიკატზე Syloid 244–ზე აქტიური საღებრის იმობილიზაცია განხორციელებულია არაორგანული მა-

ტრიცის წინასწარი გააქტიურებით მისი N-2-(ამინოეთილ)-3-ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანში დამუშავებით. საღებრის ადსორბციის პროცესი ჩატარებულია სილიკაგელის წყლიან სუსპენზიაში [49].

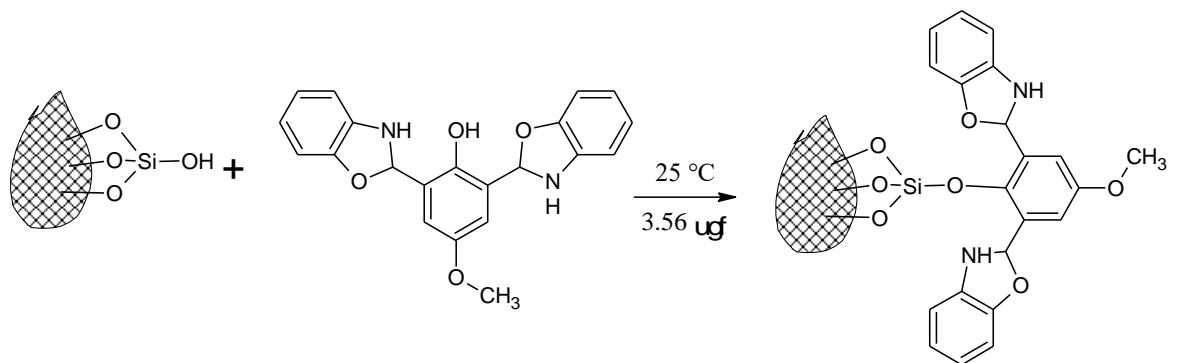
ადსორბციის ოპტიმალური პირობები დადგენილია მიღებული სინჯების ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური სპექტრომეტრული გამოკვლევის მეთოდებით. პროდუქტის სტრუქტურული და მიკროსკოპული თვისებების დადგენისათვის განსაზღვრული იქნა Z-პოტენციალი და ნაწილაკების ზომების განაწილება. მიღებულ ნიმუშებში საღებარსა და მატრიცას შორის სიმტკიცე დადგენილია, აგრეთვე, საღებრის ელუირებითაც. მიღებული შედეგები ავტორებს საშუალებას აძლევს დაასკვნან, რომ ამგვარი მეთოდით მიღებული პიგმენტები შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან აკრილური საღებავების დამზადებისას.

ა. ჯონსტონის მიერ სილიკაგელის ზედაპირზე განხორციელებულ იქნა ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილიზაცია. მიღებული ახალი ფოროვანი შედეგილი მასალები შემოთავაზებულია ოპტიკური შტრიხ-კოდების ტექნოლოგიისათვის [50].



სქემა 2. ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილიზაცია

ტ. კოსტასა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ მიღებულია სილიკაგელები მაღალი წნევის პირობებში ოთახის ტემპერატურაზე სითხე-გელ ტექნიკის გამოყენებით. ავტორებს სილიკაგელის ფორმირებისას სარეაქციო მასაში შეჰყავთ ბენზოქსაზოლური ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრები (2,5-ბის(ბენზოქსაზოლ-2-ილ)-4-მეთოქსიფენოლი და მისი წარმოებულები). მიღებული ახალი შეღებილი სილიკაგელების გამოკვლევამ აჩვენა, რომ მათ გააჩნიათ მაღალი ოპტიკური და მექანიკური თვისებები. კერძოდ, ისინი ხასიათდებიან შუქმედგობითა და გამჭვირვალობით, არ შეენიშნებათ ბზარები, აქვთ მაღალი სიმტკიცე (3.56 ± 0.07 გპა) და სიმკვრივე (1.95 ± 0.03 გ/სმ³). მოცემული ტექნიკური პარამეტრების გამო აღნიშნული მასალები შეიძლება გამოყენებულ იქნან მოსახვეწი და მოსაპრიალებელი სამუშაოების შესრულებისას. ამასთანვე აღსანიშნავია, რომ ფლუორესცენციული საღებრებისათვის სტოქსის წანაცვლება 100 ნმ შეადგენს, რაც, თავის მხრივ, მიუთითებს ალგუნებული მდგომარეობიდან მოლეკულათშორის ფოტონის გადატანაზე [51].



სქემა 3. სილიკაგელის ფორმირების სტადიაზე სილიკაგელის ზედაპირზე საღებრების იმობილიზაცია

სილიკაგელის ფორმირების სტადიაზე სილიკაგელის ზედაპირზე საღებრების იმობილიზაცია აგრეთვე განხორციელებულია თეოფილ ჯესიონოვსკის მიერ კერძოდ, ავტორები იღებენ ნატრიუმის მეტასილიკატს და გოგირდმჟავას ნარევს, ამატებენ არაიონურ ემულგატორსა და ციკლოჰექსანში განხსნილ ორგანულ პიგმენტს. სილიკაგელის გამოლექვის შემდეგ მიიღება

არაორგანული პიგმენტი, რომელმაც თავისი პარამეტრებით შეიძლება შეცვალოს „კლასიკური“ არაორგანული პიგმენტები [52].

იგივე ავტორების მიერ საღებრების აქტიური ლურჯი 19–სა და მჟავური წითელი 18–ის იმობილიზაციის მიზნით სილიკაგელის ზედაპირი წინასწარ გააქტიურებულია N-2–(ამინოეთილ)–3–ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანით.

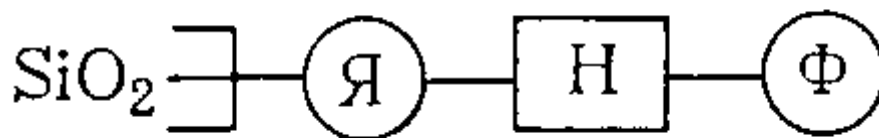
თანამედროვე პირობებში გააქტივებული ორგანული და არაორგანული მატრიცები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა სახის ქრომატოგრაფიული დამყოფის, მათ შორის მაღალეფექტურ თხევად ქრომატოგრაფიაში, ახალი თაობის ჰეტეროგენული კატალიზატორების (მეტალკომპლექსური და სხვ.) მისაღებად, იმობილიზებული ფერმენტებისა და სხვა ბიოპოლიმერების მოდიფიცირებული ელექტროდებისა და სენსორების ჰიდროფობიზირებული სამშენებლო და კონსტრუქციული მასალების და სხვ. დასამზადებლად. ისინი აგრეთვე გამოიყენებიან როგორც ეფექტური, სელექციური სორბენტები, შემავსებლები, შემასქელებლები, არაგაჯირჯებადი იონმიმომცველები [53-56].

ექსპერიმენტული ანალიზის მონაცემები ადასტურებენ, რომ აეროსილის ზედაპირზე სილანოლული ჯგუფები განლაგდებიან თანაბრად კაჟბადის ყოველ მეორე ატომთან, რაც თავის მხრივ, ადასტურებს ამორფული კაჟმიწის ზედაპირზე მოცულობითი პირველადი კრისტალების (დიამეტრში მეათედამდე ანგსტრემი) განლაგებას. აგრერირებული სფერული ფორმის ტენის სახით [57-59].

მატარებლების სტრუქტურის გასაუმჯობესებლად დამაგრების წესით კომპლექსწარმომქმნელი რეაგენტების ზედაპირზე ისინი თავისთავად ამალღებს სელექტიურობას და მგრძნობელობას განსაზღვრული მეტალების ამოღებას. თვისობრივ მყარფაზურ მატარებლებად ყველაზე ხშირად გამოიყენება იონიტები, ხელატოწარმოქმნილი ფისები,

სილიკაგელი, ცელულოზა, სილიციუმი, ფენოპოლიურეთანი და ორგანოპოლიმერული სორბენტი.

ფორმაზანური--აზოჰიდრაზონური ფრაგმენტი მკვეთრ გამოხატულ კოორდინაციულ თვისებას იძენს ბევრ მეტალთან ურთიერთობისას, რომელიც სილიკაგელს პერსპექტიული ეკოტოქსიკანტების სორბენტად აქცევს. მოცემული ქიმიურად მოდიფიცირებული სილიკაგელის შესწავლა ვარაუდების გამოთქმის თესადლებლობას იძლევა კონცენტრირებულ მულტიელემენტურ სინთეზურ მატერიალში გამოკვლეული მეტალებით. სილიციუმის კოვალენტური იმობილიზებული დაჯგუფებების ორგანულ ნაერთებზე კოვალენტური ბმით დამაგრების შესადლებლობა უპირატესად განპირობებულია სილანოლური ჯგუფის (Si-OH) სილიციუმის ზედაპირის არსებობით. ნაკლებად რეაქციისუნარიან სილოქსანურ ჯგუფებს (Si-O-Si) შეუძლიათ ურთიერთქმედება მოდიფიკატორების მოლეკულებთან. სილიციუმის ზედაპირის ქიმიური აქტიურობის გაძლიერება შესადლებელია სილანოლური ჯგუფის Si-Cl, Si-Oli ჯგუფებში გარდაქმნით ან ფიზიკური დამუშავების გზით (დაფქვა, დასხივება) [60]. ქიმიური მოდიფიცირებისას გათვალისწინებულია ის, რომ სილიციუმის ზედაპირი გეომეტრიულად და ენერგეტიკულად არაერთგვაროვანია, ე.ი. დამყნობილი მოლეკულის მატარებლის ზედაპირზე თანაბარი განაწილების მიღწევა შეუძლებელია. მოდიფიცირებულ ორგანულნაერთებიანი სილიციუმის სტრუქტურა შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:



სქემა 4. მოდიფიცირებულ ორგანულნაერთებიანი სილიციუმის სტრუქტურა

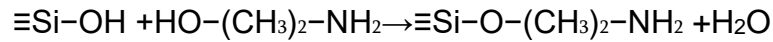
სქემა 4-ზე მოცემულია ფუნქციონალური დაჯგუფების მიმაგრების სილიციუმის ზედაპირზე, სადაც A- ღუზისებური ჯგუფი, დამყნობილი მოლეკულის ზედაპირის ფიქსაციაზე პასუხისმგებელი; H-დაჯგუფება, უზრუნველყოფს ღუზასა და ფუნქციონალურ ჯგუფს შორის კავშირს.

სილიციუმი იმობილიზებული გოგირდშემცველი დაჯგუფებით ბოლო წლებია ინტერესს იწვევს სინთეზისთვის და მათი თვისებების შესწავლა შესამჩნევად გაიზარდა. ეს აიხსნება მაღალი სელექტიურობით, გოგირდშემცველი სორბენტების დამოკიდებულებით ძვირფას და მძიმე მეტალების იონებთან ჟანგბად და აზოტშემცველ ანალოგებთან სედარებით. გოგირდშემცველი დაჯგუფების სახით ხშირად გამოიყენება მერკაპტოპროპილური ჯგუფი და თიონაწარმები. შრომებში მეტალთა კონცენტრირებისთვის იყენებენ სილიკაგელს კოვალენტურ-მოდირებული მერკაპტოპროპილური (MPC) ჯგუფებით. მოცემულია ოსმიუმის და პალადიუმის განსაზღვრის სორბციულ-ფოტომეტრული მეთოდი მჟავა არეში. ანალიტიკურ პრაქტიკაში დღეს ელემენტების დაყოფისა და კონცენტრირებისათვის იყენებენ ქიმიურად მოდიფიცირებულ სილიკაგელებს, შედარებით ინერტულ მატრიცებს, რომლებიც მაღალი სიჩქარით ამყარებენ სორბციულ წონასწორობას და არ აქვთ საკუთარი ფერი. ოსმიუმის გამოსაყოფ სამუშაოში MPC ჯგუფთან მოდიფიცირებულ სილიკაგელთან ერთად შემოთავაზებულია დიპროპილდისულფიდური (DPPDS) ჯგუფით იმობილიზებული სილიკაგელი, რომლის გამოყენებაც საკმაოდ ზრდის წონასწორობის დამყარებისათვის დროს. ეს აიხსნება დაბალი კოორდინირების მქონე დისულფიდური ჯგუფით მერკაპტოჯგუფებთან შედარებით [61-67] .

აზოტშემცველ ჯგუფებით იმობილიზებული სილიციუმით ამინოორგანოსილიციუმის სინთეზი შედარებით გავრცელებული მეთოდია, უშუალოდ საწყისზე დაფუძნება აქტიური ჯგუფის ზედაპირის შრეზე ამინოსპირტების და ამინოშემცველი ალკოქსილანების დახმარებით ხდება. ერთის მხრივ, საფარის ჰიდროლიტური მდგრადობა ეთერიფიკაციით მიღებული

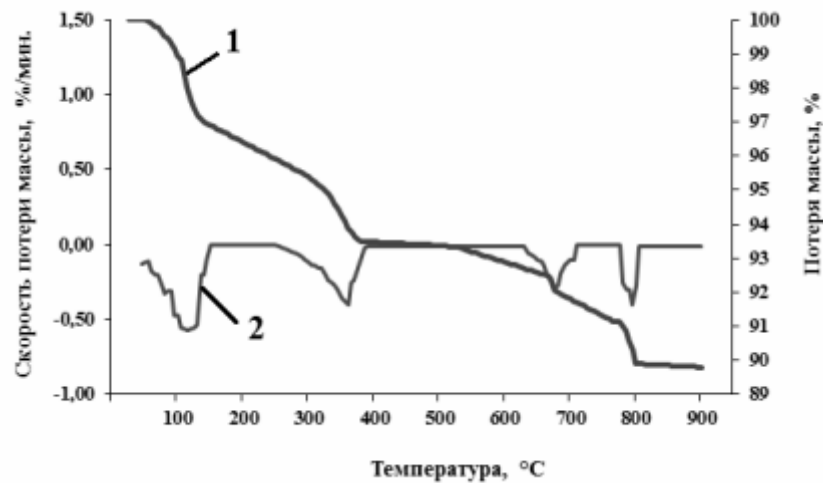
სტრუქტურული სილანოლური ჯგუფის ამინოსპირტებიდან სილიციუმის ზედაპირზე სუსტია [68]. ამინოორგანოსილიციუმების გამოყენება Si-O-C ბმის თანაობისას არსებითად უსაზღვროა. თუ ქიმიური მოდიფიცირებისათვის იყენებენ ამინოშემცველ ალკოქსისილანებს, შედეგად დამცნობილი ფუნქციონალური ჯგუფები მოიაზრება სილიციუმის ზედაპირზე ჰიდროლიტური მდგრადი ბმით. ამინოორგანოსილიციუმის პირველი მიღება სილიციუმის ოქსიდის γ -ამინოპროპილტრიეთოქსისილანთან (γ -APTC) ურთიერთქმედებით აღწერილია შრომაში [69]. ИК-სპექტროსკოპული მეთოდით ნაჩვენებია, რომ γ -APTC-ს ადსორბციისას სილიციუმის ზედაპირზე შესაძლებელია დაკვირვება სილანოლური ჯგუფის სილანის ამინოჯგუფის ურთიერთქმედებაზე [70]. ხსნარებიდან ადსორბციისას ნეიტრალურ გარემოზე ზემოთ წყალბადური ბმები ისეთი ძლიერია, რომ სილანოლური ჯგუფის პროტონი გადადის ამინოჯგუფისკენ ცვიტერიონის წარმოქმნით. შედარებით სუსტი წყალბადური ბმები წარმოიქმნება როცა $\text{PH} < 7$. სილიციუმის ზედაპირზე γ -APTC-ს ქიმიური ურთიერთქმედება მიმდინარეობს ერთი ან ორი ეთოქსისილანის მოლეკულით. ტემპერატურის დახმარებით წინასწარი დამუშავება უფრო მეტად მოსალოდნელია ერთი მოლეკულა ეთოქსიჯგუფის γ -APTC ერთი სილანოლური ჯგუფით სილიციუმის დიოქსიდის ზედაპირზე, რომელიც მოცემულია შრომაში [71]. ამინოპროპილსილიციუმის ჰაერთან ან გამხსნელთან ხანგრძლივი კონტაქტისას, გარკვეული ოდენობის წყლის თანაობისას, რეაქციაში შეუსვლელი ეთერული ჯგუფი თანდათან ჰიდროლიზდება [72], ხოლო 300°C -მდე გაცხელებისას წარმოიქმნება სილოქსანური ბმა მეზობელ მეზობელ დამცნობილ ამინოპროპილენურ რადიკალებს შორის [73]. ამის გამო ამინოპროპილენური ჯგუფები 450 - 500°C -ზეც კი არ ირღვევა [73,74]. სილიკაგელების ზედაპირს სუსტმჟავური ხასიათი აქვს, ამიტომ დიდ ინტერესს იწვევს სილიკაგელის მოდიფიცირებული ზედაპირი ამინოჯგუფების შემცველი

ნაერთებით. ასეთი მოდიფიცირება საშუალებას იძლევა მივიღოთ სორბენტი ჩამოყალიბებული თვისებების ზედაპირით [75].



სქემა 5. სილიკაგელის ზედაპირის მონოეთილენამინით მოდიფიცირება

ასე რომ, მონოეთლამინით მოდიფიცირებული სილიკაგელი წყლით ჩარეცხვის შემდეგ 60°C ტემპერატურაზე გამრობისას ფხვიერდება, ხოლო მის თერმოგრაფიმეტრულ მრუდზე (ნახ 1) 60-150°C ინტერვალში მნიშვნელოვანი დაკვირვება შეიძლება. მოდიფიცირებული სილიკაგელის დიფერენციული თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეორე მინიმუმი მრუდზე, 270⁰-400⁰C-ზე, დამოკიდებულია დამყნობილი ამინოეთოქსიჯგუფის დაშლაზე. 670°C ტემპერატურაზე მაქსიმუმს აღწევს სილანოლური ჯგუფის გამოყოფილ წყალთან დამყარებული წყალბადური ბმის რღვევის პროცესი. დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს 790-800°C ტემპერატურაზე და კავშირშია თავისუფალი სილანოლური ჯგუფის ზედაპირის რღვევასთან.



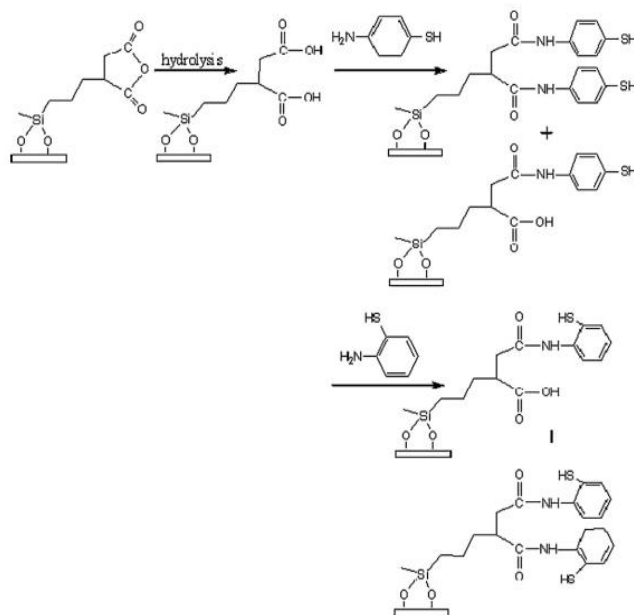
ნახ 1. მონოეთილამინით მოდიფიცირებული სილიკაგელის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი

მოცემული ჩატარებული ანალიზი ამტკიცებს, რომ სილიკაგელის ზედაპირზე დამყნობილი ამინოჯგუფის თერმული მდგრადობა 250°C-მდეა, რომელიც მიუთითებს მონოეთანოლამინის მოლეკულის მტკიცე

კავშირზე ზედაპირის ჰიდროქსიჯგუფებთან. დადგენილია, რომ მონოეთილენამინით მოდიფიცირებული სორბენტი საწყისის მსგავსად წარმართავს თავს და წყალხსნარში ამაღლებს PH-ს წონასწორობის დამყარების შემდეგ, პროტონების დაკავშირებისას.

ინფრაწითელი სპექტრით საწყისი და მონოეთანოლამინით მოდიფიცირებული სილიკაგელები მარკით KCKF (მსხვილი სილიკაგელი მსხვილმარცვლოვანი გრანულირებული) და KCMF (მსხვილი სილიკაგელი წვრილმარცვლოვანი გრანულირებული) [76-79] ემსახურება მონოეთანოლამინის მონაწილეობით სილანოლური ყველა ჰემინალური და ვიცინალური ჯგუფის ადსორბციის ქიმიური მექანიზმის დამტკიცებას [76-79].

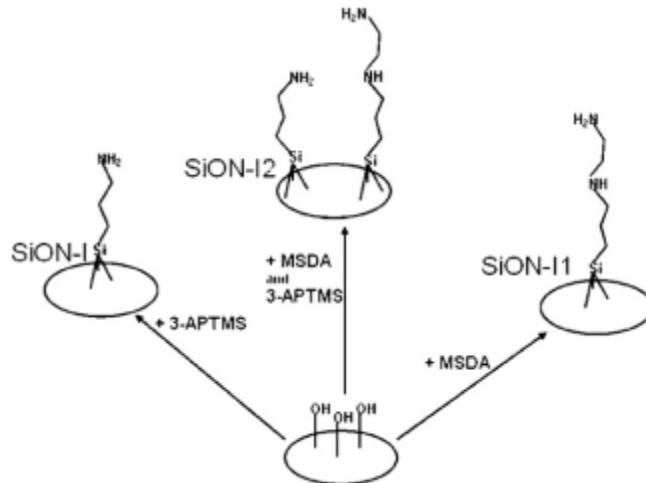
ამინოსპირტის ჰიდროქსიჯგუფის ზედაპირზე ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება შთანთქმის ახალი ზოლი KCMF სილიკაგელზე, გამოწვეული N-H ბმის სიმეტრიული და არასიმეტრიული ვალენტური ($3390, 3330 \text{ სმ}^{-1}$) და დეფორმაციული (1660 სმ^{-1}) რხევით ამინოჯგუფებში. სპექტრალური დახასიათება აჩვენებს მონოეთანოლამინის სილიკაგელის ზედაპირზე კოვალენტური ბმით წარმოქმნილ რთულეთერულ Si-O-C ბმას.



სქემა 6. ამინოთიოფენილის და 4-ამინოთიოფენილის სილიციუმი ზედაპირზე კოვალენტური დამაგრების სქემა.

4-ამინოთიოფენოლური ჯგუფით იმობილიზებული სილიკაგელის შემთხვევაში, თავისუფალი SH ჯგუფის არსებობა შესაძლებელს ხდის იოლად დაიკავშიროს იონები. 1-(2-ამინოეთილ)-3-ფენილით მოდიფიცირებული სილიკაგელი(SG – AEP) გამოიყენება სელექტიურ მყარფაზურ ექსტრაქციაში და Sc (III)-ის კონცენტრირებისთვის.

სორბციის 95% 2 წთ-ზე ცოტა დროს მოიცავს. PH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობა 4 ერთეულია[20]. სილიციუმის სახეობები ერთმანეთისგან განსხვავდება ზედაპირის ფართობი და მოცულობით[79-81]. მიღებულია 3-ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანი(3-APTMS) და N-[3(ტრიმეთოქსისილილ)პროპილ]-ეთილენდიამინი (MSDA), რომლებიც დაამყნეს სილიციუმზე.

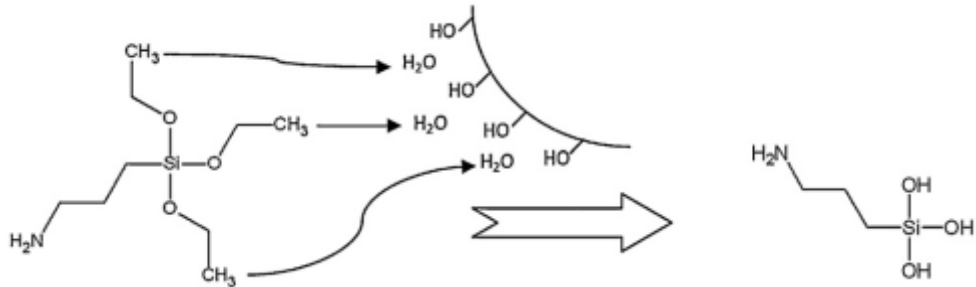


სქემა 7. სპილენძის იონების ამინოჯგუფებზე SiON-I, SiON-I1 და SiON-I2 სტაბილური კომპლექსის წარმოქმნა Cu^{2+} -ის SiON-I2-თან ურთიერთქმედებისას.

სპილენძის იონების ამინოჯგუფებზე SiON-I, SiON-I1 და SiON-I2 ურთიერთქმედებამ აჩვენა, რომ ყველაზე სტაბილური კომპლექსი წარმოიქმნება Cu^{2+} -ის SiON-I2-თან ურთიერთქმედებისას.

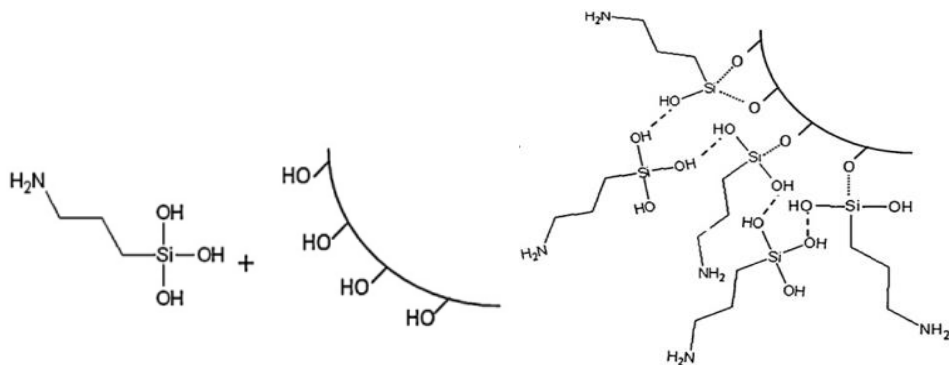
შრომაში შეისწავლეს ამინოორგანოსილიციუმის წყლისა და ტოლუოლის გარემოში მიღების მეთოდი. სილიციუმი მოდიფიცირებული იყო 3-ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანით (APTMS). სილიციუმის ზედაპირის აქტივაცია ჩაატარეს წყალში და ტოლუოლში.

სილიციუმის ზედაპირზე ადსორბირებული წყლის მოლეკულები APTES-ის მოლეკულების ჰიდროლიზებას ახდენს, შესაბამისად APTES-ის მოლეკულაზე წარმოიქმნება OH-ჯგუფები [81].



სქემა 8. APTES-ის მოლეკულაზე OH-ჯგუფების წარმოიქმნა

ტოლოლოლში APTES მოლეკულის ჰიდროლიზისას რამოდენიმე OH-ჯგუფს შეუძლია სილანოლური სილიციუმის ზედაპირზე რეაგირება და კოვალენტური, წყალბადური ბმის წარმოქმნა ან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება APTES-ის სხვა ჰიდროლიზებულ მოლეკულებთან.



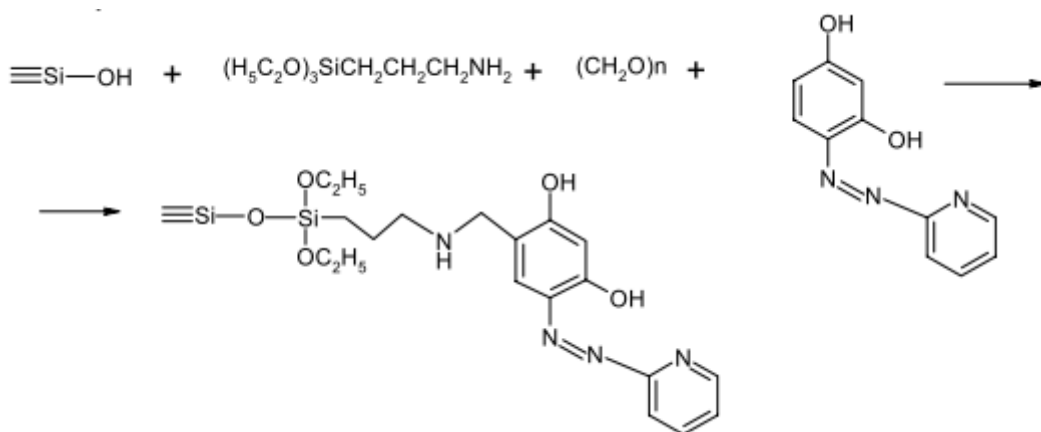
სქემა 9. ჰიდროლიზებული APTES-ის მოლეკულების რეაქციის სქემა სილიციუმის სილანოლურ ზედაპირზე, სადაც-კოვალენტური ბმა, -----წყალბადური ბმა.

სილიციუმზე ქიმიურად მიმაგრებული აზოტმემცველი ციკლური ნაერთის ადსორბციული თვისება გამოკვლეულია 4-(2-პირიდილაზო)რეზორცინით სილიკაგელზე მანიხის რეაქციის დახმარებით Pb (II), Cd (II) და Hg (II) -ის მცირეოდენობის იონებთან ურთიერთობისას ნეიტრალურ წყალხსნარებში. არაორგანული ადსორბენტების ზედაპირზე იმობილიზებული ჰეტეროციკლური აზო-ნაერთები, მათ რიცხვში 4-(2-პირიდილაზო)რეზორცინი (PIAP), შეიძლება

გამოყენებულ იქნას მძიმე მეტალების იონების ამოფრქვევისა და ქრომატოგრაფიული დაყოფისათვის.

ამინომეცველი ორგანოალკოქსისილანისა და პარაფორმალდეჰიდის (როგორც მამეთილირებელი აგენტი) მონაწილეობით სრულდება ერთსტადიანი მარტივი ექსპერიმენტული მეთოდი ამინომეთილირება (მანიხის რეაქცია) [83]. როგორც გაირკვა, ამ შემთხვევაში მიიღება მეტად მაღალი კონცენტრაციის, სილიციუმის ზედაპირზე დამცობილი, ჰეტეროციკლური აზონაერთი (ოქსინი, პირიდილაზონაფთოლი და ΠΑΡ), ვიდრე მრავალსტადიანი პროცესების მიმდინარეობისას.

მანიხის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სქემა 10. მანიხის რეაქციის მიმდინარეობის სქემა

სორბენტები, მოდიფიცირებული ქრომოფორული რეაგენტებით გამოიყენება ვიზუალურ - ტესტურ მეთოდებში, რომლებიც შეუცვლელია ობიექტების ექსპრესს-ანალიზის ჩატარებისას, განსაკუთრებით წინასწარი ანალიზისას.

სამუშაო [84,85] მიძღვნილია სილიკაგელზე ქრომოფორული რეაგენტების დამაგრების შესწავლაზე.

სილიციუმის დამუშავება წყლიანი ან წყალორგანული ნაერთების ხსნარებით მიდის არასაკმარისი დამაგრებით სილიციუმის ზედაპირზე. სხვადასხვა ობიექტის ანალიზში ფართოდ გამოიყენება ჰეტარილაზონაერთი. მგრძობელობითა და რეაგენტების გამორჩევის უნარით ხასიათდება 1-(2-თიაზოლილაზო)-2-ნაფთოლი (TAH). მეტად

პერსპექტიულია სორბენტის ზედაპირზე რეაგენტის დამაგრების მტკიცე უნარით 1-(4-ადამანტილ-2-თიაზოლილაზო)-2-ნაფთოლი (ATAH), რომლის მოლეკულაშიც არსებობს მოცულობითი ჰიდროფობური ჩამნაცვლებელი[85]. რეაგენტ 1-(4-ადამანტილ-2-თიაზოლილაზო)-2-ნაფთოლის მიმაგრება, ისე როგორც TAH-ის შემთხვევაში, მიმდინარეობს მისი დონორული ატომების და სილიკაგელის ზედაპირის OH-ჯგუფების მონაწილეობით. მოდიფიცირებული სილიკაგელისთვის ოპტიმალური გამხსნელის შერჩევის მიზნით, ATAH-ის სორბცია შეისწავლეს აცეტონის, ჰექსანის და აცეტონჰექსანის ხსნარებში. აღმოჩნდა, რომ შედარებით ეფექტურად სორბირდება რეაგენტი ჰექსანის ხსნარიდან და შესაბამისად, წონასწორობა სისტემაში მიიღწევა 5-7 წუთის განმავლობაში.

1.2 ნანოკომპოზიტების შექმნის პერსპექტივა ჰიბრიდული ორგანო-სილიკატური მატრიცის ფუძეზე

ახალი ორგანომინერალური ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტების სინთეზს და თვისებების გამოკვლევას დიდი მნიშვნელობა აქვს. ჩვენს დროში, ასეთი კვლევების საფუძველზე შევძელით გადაგვიწყვიტა ბევრი კონკრეტული ტექნოლოგიური დავალება. არსებობს რთული, მრავალბირთვიანი და მრავალფუნქციური ალკოქსიდების სხვადასხვა მეტალით გამოყენების პერსპექტიული მეთოდები. ნანოკომპოზიციები ფიზიკურ და ქიმიურ ფუნდამენტურ პრობლემად რჩება დამოკიდებულება „სტრუქტურა-თვისებები“. ამ პრობლემის გადაჭრის შესაძლებლობას იძლევა გადასვლა მასალის გამოკვლევიდან მათ მიზანმიმართულ დაგეგმვაზე. შევეცადეთ დაწვრილებით გაგვეანალიზებინა ისეთი საჭირო საკითხი, როგორცაა ორგანოსილიკატების ფუძეზე არსებული ნანოკომპოზიციების ჰიბრიდული მასალა [87].

სილიკატური ნანოკომპოზიციების შემადგენლობაში მოდიფიცირებული პოლიმერული დანამატების არსებობა შეძლებს გადაწყვიტოს შემდეგი პრობლემები:

- მეტალის ზედაპირზე იზოლირებული მასალის დამაგრებისას წებოვანი შრის გამაგრება, აგრეთვე კონსტრუქციის მონტაჟისას პროცესების მართვა;
- კომპოზიციის საშუალო სიმკვრივის შემცირება;
- დაბალ ტემპერატურაზე კომპოზიციის დამაგრების უნარის შენარჩუნება;
- წებოვანი ნაერთის სიმტკიცის შენარჩუნება მაღალი დონის გარეგანი ზემოქმედებისადმი;
- ელასტიურობის მომატება და წებოვანი ზოლის წყალმდეგობა.

ცნობილია, რომ წყლიანი პოლიმერის დისპერსია თერმოდინამიკურად არამდგრად სისტემას წარმოადგენს. პოლიმერი ნაწილაკების ზომით 100—300 ნმ, ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებად სტაბილიზდება. ელექტროლიტების მოქმედებით, სტაბილიზატორები დისპერსიული ნაწილაკის ზედაპირზე შეძლებენ დესორბირებას, რომ წარმოქმნან მკვრივი კოაგულანტები - პოლიმერის გუნდები. ასეთ ელექტროლიტებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ზოლები, რომელიც მიიღება თხევადი მინისა და ნატრიუმის ან კალიუმის სილიკატების წყალხსნარებით. კოაგულაცია შეიძლება ავიცილოთ, მაგალითად, თხევადი მინის მოდიფიცირებით, საწყის ეტაპზე კოლოიდური აგენტი 0,5-1% იქნება. მიღებული ეფექტი განპირობებულია ჰიდროგელში კოლოიდური ნაწილაკების სტრუქტურაზე მოქმედი დანამატებით, როგორცაა ნატრიუმის სილიკატი, ან იონიზაციის ხარისხის ცვლილებით ორთოსილიციუმმჟავას ჰიდროქსილ-ჯგუფის კონდესაციის შესაძლებლობა. ამის გამო ხსნარის PH მცირდება 0,2-0,4 ერთეულით. შესწავლილია მოდიფიცირებული თხევადი მინა შეთავსებული სხვადასხვა წყლიან პოლიმერულ დისპერსიებთან თანაფარდობით 99-1-

დან 75—25-მდე. ეს დიაპაზონი წარმოადგენს ხანძარსაწინააღმდეგო დამცავის შექმნისათვის გამოყენებული წებოვანი კომპოზიციის მახასიათებელს [88].

ახალი მაღალი სიმტკიცის ორგანომინერალური პროდუქტი მიღებულ იქნა საზიარო გელწარმოებული პოლიიზოციანატებისაგან, ტუტიანი სილიკატების წყალხსნარებისა და ცემენტისაგან. ეს პროდუქტები, ჩვეულებრივ პოლიურეთანებისა და ტუტე მეტალების სილიკატებთან შედარებით განსხვავდება მეტად სწრაფი გამაგრებით, ამალღებული სიმაგრით და უწყადობით, მათი მიღებიდან გამომდინარე [89,90]. მათი გამოყენება შეიძლება როგორც მაკავშირებელი აგენტები, თერმო და ბგერა-იზოლაციური მასალები, აგრეთვე ჰიდროიზოლატორები. ადრინდელი ცნობილი პროდუქტებისგან ისინი განსხვავდება მაღალი მექანიკური გამძლეობით.

ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ პოლიიზოციანატები ტუტის წყალხსნარში, SiO_2 -ის შემცველობით, მიდრეკილია განივი მიკერებისკენ. გარდა ამისა, ისინი საგრძნობლად ინჰიბირებს NCO / წყალთან რეაქციისას, ამის გამო წარმოიქმნება კონტროლირებადი რაოდენობა აიროვანი CO_2 , რომელიც გამოიყენება თხევად მინაზე ზემოქმედებით, ერთდროულად იძლევა ორ ურთიერთ გადაკვანძურ პოლიმერულ კარკასს [89].

ორგანული პოლიმერი არაორგანული ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტები კვლევითი ინტერესის მხრივ აქტუალურია, რადგან ისინი ფლობენ გაუმჯობესებულ მექანიკურ, ელექტრონულ და ოპტიკურ თვისებებს [96]. არაორგანულ ნანონაწილაკებს შორის, ყველაზე ფართოდ გამოიყენება სილიციუმი შემავსებელი ან გამააქტიურებელი აგენტის სახით პოლიმერულ მატრიცებში. სილიციუმის დიოქსიდის ქიმიურად მოდიფიცირებული ნაწილაკები პოლიმერის დახმარებით აუმჯობესებს ხსნადობას, სტაბილურობას და დისპერგირებას სხვადასხვა გამხსნელში. ქიმიური მეთოდები შემდეგი

სახის ჩანართებს რთავს; „ჩანართზე“ („Grafting onto“) და „ჩანართიდან“ („Grafting from“) [97,98]. „Grafting from“-ხერხი იწყება ინიცირებული ჯგუფების ფიქსირებით ნაწილაკების ზედაპირზე შემდგომი პოლიმერიზაციით „insitu“.

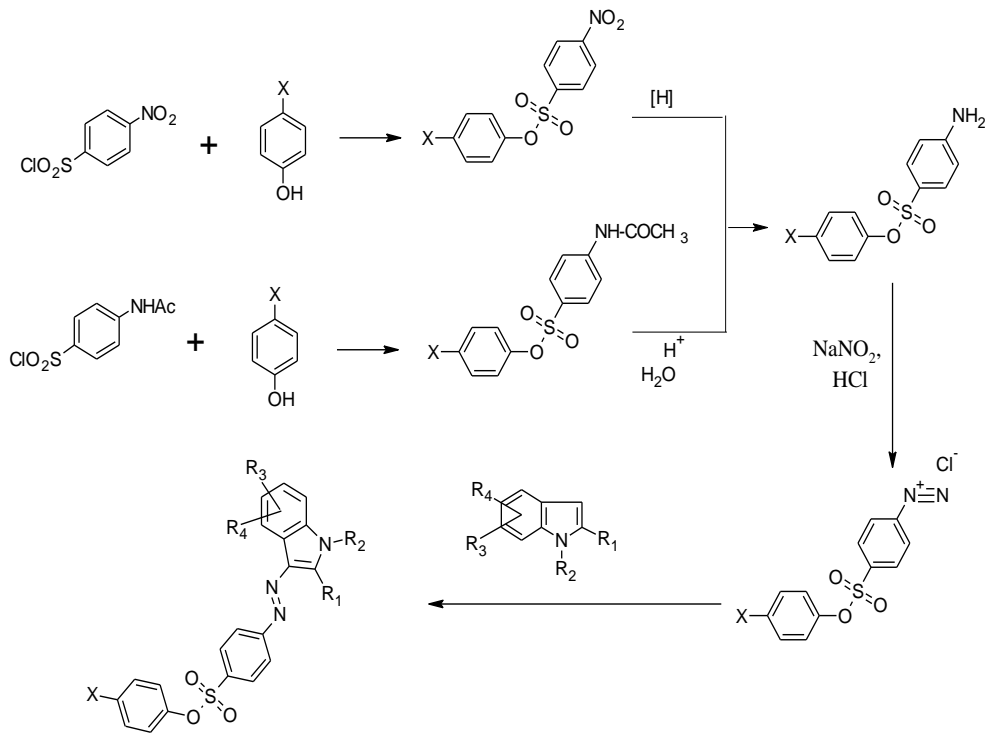
ორგანოფუნქციონალური სილანები, როგორცაა 3-(ტრიმეთოქსი-სილილ) პროპილმეტაკრილატი (TMSPMA) ფართოდ გამოიყენება „ჩანართიდან“ მეთოდისთვის, რადგან ის შეიცავს ერთდროულად ალკოსილიციუმის ფუნქციონალურ ჯგუფს და ორმაგ ბმას. ასე, რომ თავისუფალი ორმაგი ბმა შეიძლება იყოს ნაწილაკების ზედაპირზე კონდენსაციური ჯგუფების დახმარებით $-\text{Si}(\text{OMe})_3\text{C}=\text{Si}-\text{OH}$. პოლიმერული ჯაჭვის გასაზრდელად არაორგანული მაგარი ზედაპირის ნაწილაკად გამოყენებული იყო პოლიმერიზაციის სხვადასხვაგვარი ხერხი, მათ რიცხვშია ჩვეულებრივი თავისუფალ-რადიკალური, კათიონური, ანიონური, ციკლის გახსნა და რეგულარული რადიკალური პოლიმერალიზაცია (CRP). „ჩანართზე“ წარმოადგენს კიდევ ერთ ეფექტურ მეთოდს. ის ერთვება რეაქციაში ფუნქციური ჯგუფის დაბოლოებიან პოლიმერებს, რომლებიც მოთავსებულია კაჟმიწის ნანონაწილაკებზე და შეიცავს რეაქციისუნარიან ჯგუფებს [96]. ამ სტატიაში წარმოდგენილი იყო ფტორირებული სილიციუმის დიოქსიდის ნანონაწილაკების მიღების ახალი მეთოდი. თავისუფალ ორმაგ ბმას რეაქციისუნარიანს ხდიან პოლიმერიზაციის პროცესში. ფტორირებულ სილიციუმის დიოქსიდის ნანონაწილაკებს დებულობენ ზოლი-გელ პროცესის დახმარებით. პერფტორალკილური დი-ან ტრიალკოსილანის [94] გამოყენებით ან პერფტორალკილ დი ან ტრიალკოსილანის კონდენსაციით წინასწარ ფორმირებულ სილიციუმის დიოქსიდზე [95].

1.3 არილშემცველი საღებრები

დიაზონიუმის კატიონი საკმაოდ სუსტი ელექტროფილი და თერმულად არამდგრადი ნაერთია. ამიტომ აზომეულების რეაქციებში აზოკომპონენტის ზუსტად შერჩევას ექცევა უდიდესი ყურადღება. კერძოდ, ისინი უნდა იყვნენ ნაერთების გამოყენებასთან, როგორცაა პირაზოლონები, იმინოპირაზოლები, პირიდინები, ამინოპირიმიდინები, ამინოპირიდინები, ჰიდროქინოლინები, ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლებით გააქტიურებული ბირთვის მქონე არომატული ნაერთები, რათა სუსტმა დიაზონიუმის კატიონმა $0-5^{\circ}\text{C}$ -ზე მოახერხოს ელექტროფილური შეტევა და არომატულ ბირთვში ჩანაცვლება. ამიტომ, ძირითადად აზოკომპონენტებად გამოიყენება ფენოლის, ნაფთოლის, ანილინისა და სხვა არომატული ნაერთების წარმოებულები.

გასული საუკუნის 80-იანი წლებიდან აზოსაღებრების ქიმიის პროგრესი გარკვეულწილად დაკავშირებული იყო აზოკომპონენტებად ისეთ ჰეტეროციკლური ამინოთიაზოლები. მათდამი დაინტერესება განპირობებულია როგორც წმინდა ტექნიკური, ისე ქიმიური თვისებების თვალსაზრისით [99,100].

დიაზოკომპონენტის სინთეზი წარმოებს 4-ნიტრობენზოლსულფომჟავაქლორანჰიდრიდის ან 4-აცეტილამინობენზოლსულფომჟავას ქლორანჰიდრიდის კონდენსაციით ფენოლთან ან მის წარმოებულებთან. კონდენსაციის პროდუქტის გარდაქმნა შესაბამის ამინოწარმოებულებში ხორციელდება ალდგენით ან ჰიდროლიზის რეაქციით [101].



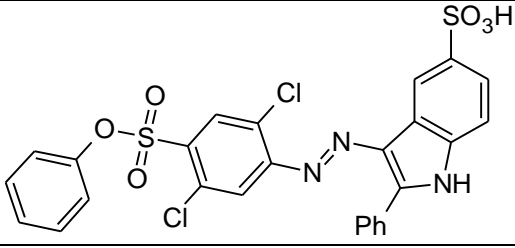
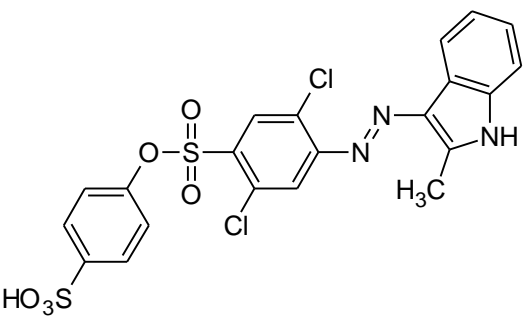
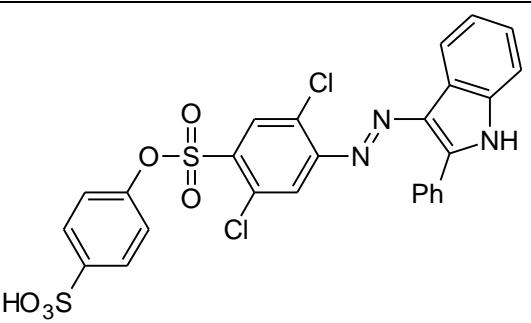
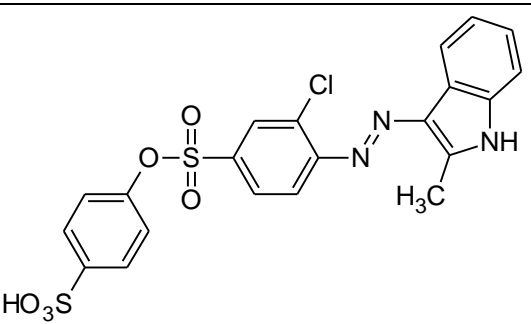
X= H, COOH, SO₃H

სქემა 11. კონდენსაციის პროდუქტის გარდაქმნა შესაბამის ამინოწარმოებულეში
 მიღებული ამინის დიაზოტირება წარმოებს NaNO₂-ისა და HCl-ის საშუალებით, ხოლო აზოშეუღლების რეაქცია ჩატარებულია სუსტ ტუტე არეში. აზოშეუღლების პროცესი საკმაოდ ხანგრძლივია და 20 სთ-ზე მეტ ხანს გრძელდება.

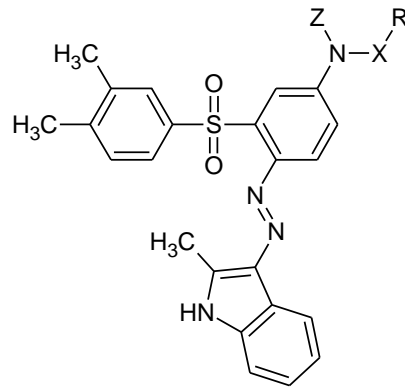
მიღებული საღებრები, ძირითადად, გამოიყენება ნაილონ 6,6-ის ღებვისათვის ყვითელ და ნარინჯისფერში. სინთეზირებული ინდოლშემცველი საღებრების სტრუქტურები და ფერი მოცემულია ცხრილის სახით

ცხრილი 4. ინდოლშემცველი პირდაპირი საღებრები ნაილონ 6,6-ისთვის

N	საღებარი	ფერი
1.		ყვითელი
2.		მოწითალო-ყვითელი

N	საღებარი	ფერი
3.		ყვითელი
4.		მოწითალო-ყვითელი
5.		ნარინჯისფერი
6.		მოწითალო-ყვითელი

რ. ჰარტერის მიერ დიფენილსულფონის საფუძველზე სინთეზირებული იქნა მონოაზოსაღებრები, რომელშიც აზოკომპონენტებად გამოყენებულია სხვადასხვა არომატული ნაერთი, მათ შორის ინდოლი [102]. პატენტში აღწერილია შემდეგი სახის მონოაზოსაღებრები:

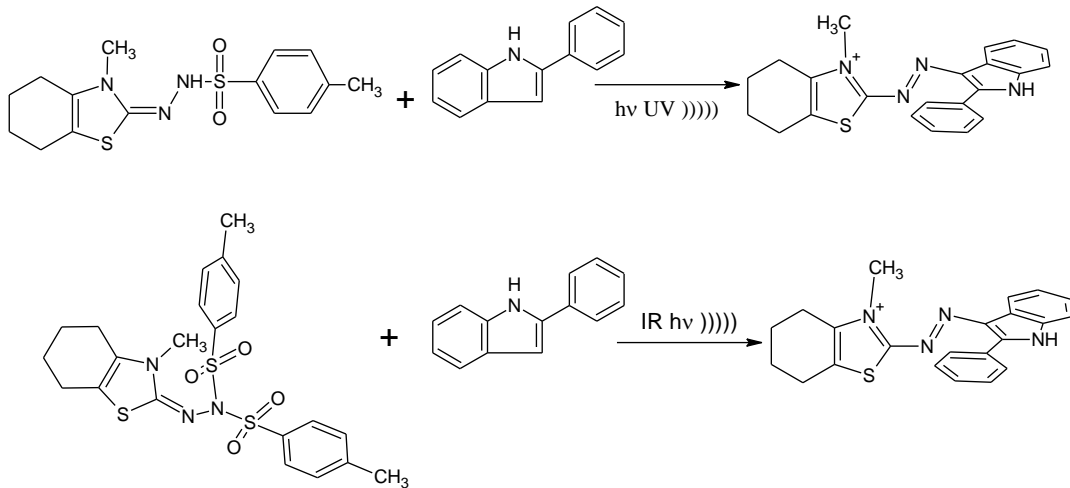


სადაც: X- არის -CO-, -SO₂-, -COO⁻, R არის ჩანაცვლებული ან ჩაუნაცვლებელი C₁-C₄ ალკილი, ციკლოალკილი, არალკილი ან არილი. Z არის წყალბადი ან C₁-C₄ ალკილი.

ინდოლშემცველი საღებრები გამოიყენება ინფრაწითელი მარკერების წარმოებაშიც. ინფრაწითელი მარკერები, როგორც ცნობილია, შედგებიან ორი ძირითადი კომპონენტისაგან: შემაკავშირებელისა და ფერის გენერატორისაგან. პირველი მათგანის დანიშნულებაა ფერის მატარებელი კომპონენტის დაფიქსირება გარკვეული მასალის (ქაღალდი, პოლიმერი, რეზინი და სხვ.) ზედაპირზე, ხოლო მეორესი – სინათლის ზემოქმედებით ფერის გენერირება.

ფერის გენერატორებად, ანუ ლეიკოსაღებრებად, შეიძლება გამოყენებული იქნას მდგრადი დიაზონიუმის მარილები, რომლებიც დასხივებისას აზოშეუღლებაში შევლენ აზოკომპონენტებთან და წარმოქმნიან შეფერილობის მქონე ნაერთს – აზოსაღებარს.

ი. ვიელსტრას მიერ განხორციელებულია აზოსაღებრების სინთეზი ჟანგვითი აზოშეუღლების რეაქციის საშუალებით [100]. კერძოდ, დიაზოშემადგენლად აღებულია ჰეტეროციკლური ჰიდრაზონი, რომელიც აქტიურდება Fe(III) მარილების ჟანგვითი ზემოქმედების შედეგად, შედის აზოშეუღლების რეაქციაში აზოკომპონენტებთან, მათ შორის ინდოლთან და სხვა ჰეტეროციკლურ ნაერთებთან. აქედან გამომდინარე, მარკირებული მასალის ზედაპირზე აზოსაღებრები მიიღებიან *in situ*, რომელიც სქემატურად შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად



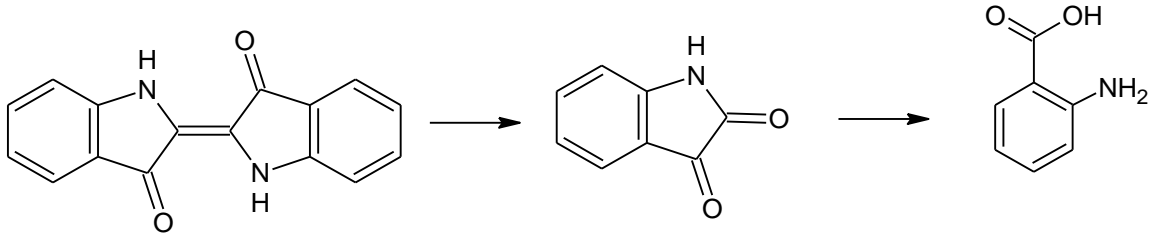
სქემა 12. მარკირებული მასალის ზედაპირზე აზოსაღებრების მიიღება

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ წარმოდგენილ მეთოდს აქვს მრავალი დადებითი მხარე. კერძოდ, ჰეტეროციკლური ფრაგმენტის ვარირებით შესაძლებელია მთელი ფერთა გამის მიღება. მაგალითად, აზოკომპონენტად 2-ფენილინდოლის გამოყენებისას მიიღება იისფერი შეფერილობა, 2-ნაფთოლის შემთხვევაში - წითელი და ა.შ.

სინთეზური საღებრების, მათ შორის ინდოლშემცველის, ჭარბი რაოდენობით არსებობა ჩამდინარე წყლებში, შესაძლებელია გახდეს მრავალი უარყოფითი მოვლენის მიზეზი. იაპონელი მკვლევარები კ. ნაკანო, კ. სიოი-მა და სხვები აღნიშნავენ, რომ ჩამდინარე, მათ შორის საყოფაცხოვრებო, წყლებში ინდოლშემცველი ნაერთები ჰარმანი (1-მეთილ-9H-პირიდო[3,4-b]ინდოლი) და ნორჰარმანი (9H-პირიდო[3,4-b]ინდოლი) წარმოიქმნებიან დისპერსული საღებრებიდან და ხასიათდებიან მკაფიოდ გამოხატული თანა-მუტაგენური აქტიურობით არამუტაგენური თვისებების ანილინისა და ო-ტოლუიდილის თანაარსებობისას. ამასთანავე, აღნიშნული სისტემის მუტაგენური ხასიათი მნიშვნელოვნად იზრდება მისი ნატრიუმის ჰიპოქლორიტით დამუშავებისას (ამ უკანასკნელს ხშირად მიმართავენ საღებრინ-ფენქციო სამუშაოების ჩატარებისას), ვინაიდან, ამ დროს ადგილი აქვს ჰარმანისა და ნორჰარმანის ჰალოგენწარმოებულების წარმოქმნას [101].

შესწავლილია, აგრეთვე, ინდოლშემცველი საღებრების დესტრუქციული პროცესები. მაგალითად, ინდიგო სოკოებიდან *Trametes hirsuta* (THL1

და THL2) და *Sclerotium rolfsii* (SRL1) გამოყოფილი ლაკაზის ზემოქმედებით განიცდის შემდეგი სახის დეგრადაციას:



სქემა 13. ინდოლშემცველი საღებრების დესტრუქციული პროცესები

როგორც სქემიდან ჩანს, ლაკაზის საშუალებით ადგილი აქვს ინდოლის ჟანგვით დაშლას. როგორც ავტორები [103] ვარაუდობენ, ფერმენტების დანიშნულებაა ელექტრონების მიერთება, რის შედეგადაც ინდიგო იჟანგება ჯერ იზატინის მოლეკულაში, ხოლო საბოლოოდ გადადის ანთრანილ-მჟავაში (2-ამინობენზომჟავა) [103].

ზემოაღნიშნულიდან გამოიძინარე, შეიძლება ითქვას, რომ გარკვეულ ინერტულ მასალაზე იმობილიზებული საღებრები შედარებით უფრო „უსაფრთხოები“ არიან ეკოლოგიური თვალსაზრისით, ვიდრე არაიმობილიზებული ნაერთები.

1.4 ბენზიდინური საღებრები

ფლობდეს ფერს- ეს არ არის საკმარისი, რომ ორგანული ნაერთი გახდეს საღებარი. ერთი საჭირო პირობაა -თავად მღებავი ნივთიერება მტკიცედ დამაგრდეს შესაღებ მასალაზე. ღებვის ყველაზე მარტივი საშუალებაა პირდაპირი საღებრების გამოყენება.

პირდაპირი საღებრები პირველად იქნა მიღებული 1884 წელს ბეტიგერის მიერ ბენზიდინიდან ნაფტილის მჟავიდან. ე.წ. „კონგო წითელი“ შეიცავს სულფოჯგუფს, რაც უზრუნველყოფს ნაერთის წყალში ხსნადობას.

პირდაპირ აზოსაღებარს უნარი აქვს უშუალოდ წყლის ავზიდან შეღებოს ცელულოზის ბოჭკო ელექტროლიტის თანაობისას. ამიტომ მიიღო მან ეს სახელი, სხვანაირად კი სუბსტანტური. მათი დახმარებით შესაძლებელია მივიღოთ საღებრების ფერთა ფართო გამმა- ყვითლიდან შავამდე. პირდაპირმა საღებრებმა ფერთა სიკაშკაშითა და გაჯერებულობით ჩამოიტოვა კუბური და მჟავური საღებრები. მათი საერთო რიცხვის 70%-ს აზოსაღებარი წარმოადგენს.

ქიმიური აღნაგობისა და მიღების მეთოდების მიხედვით პირდაპირი აზოსაღებრები იყოფა შემდეგ ქვეჯგუფებად: მონოაზოსაღებრები, დის- და პოლიაზოსაღებრები (ფოსგენირებული, პირველადი, მეორეული, დიამინების ნაწარმი და საღებრები ტრიაზინური ბირთვით), მეტალშემცველი აზოსაღებრები.

მონოაზოსაღებრები. მონოაზოსაღებრებში საყურადღებოა მოლეკულის არც ისე დიდი ზომა, რომელიც იწყება ამიდური ჯგუფით ან ჰეტეროციკლური ბირთვით.

ამიდური ჯგუფებით აზოსაღებრის მისაღებად იყენებენ ამინოჰიდროქსინაფტალინსულფომჟავას N-აცილირებას, ან უფრო ხშირად ბენზოილირებას. ჩვეულებრივ N-ბენზოლ-H-მჟავის ლებვის უნარი ტუტე გარემოში გამოირჩევა ფერის სისუფთავით. ამის გამო პარა- მდგომარეობაში ჰიდროქსილჯგუფთან შეთავსებას მოითხოვს საშუალო სიძლიერის დიაზონაერთი და პროცესი მიდის სუსტ ტუტე არეში.

მრავალბირთვიანი არომატული ნაერთები მოლეკულაში შეიცავენ ორ ან რამოდენიმე ბენზოლის ბირთვს. განასხვავებენ ასეთ ორი ტიპის ნაერთს [105,106].

- 1) არაკონდენსირებული ბირთვებით
- 2) კონდენსირებული ბირთვებით

ბენზიდინიდან მიღებულ დიაზოსაღებრები ბენზიდინურ საღებრებს წარმოადგენენ, ისინი როგორ წესი გამოიყენება პირდაპირი შეღებვისთვის.

ფერის წარმომქმნელად, როგორც წესი, გამოიყენება აზონაერთი, რომელიც არ შეიცავს სულფოჯგუფს და სხვა ჩამნაცვლებლებს, საღებრის ამალღებული ხსნადობა გამოიხატება ბოქკოზე. ნარინჯისფერი, წითელი, ბორდოს და ლურჯი ფერის მისაღებად გამოიყენება 2-ნაფთოლი, ყვითელი და მწვანე ფერისთვის- 3-მეთილ-1-ფენილპირაზოლონ-5, ყავისფერი, სერი და შავისათვის - მ-ფენილენ- და მ-ტოლუილენდიამინი.

საღებრის მოღეკულაში ამიღური ჯგუფების რაოდენობის გაზრდა ამღიერებს მათ თავისებურებას ცელულოზაზე. პირდაპირი დიაზო-ალისფერი {7-[4-(4-ამინობენზოილამინო)ბენზოილამინო]-4ჰიდროქსი-3-(2-მეთოქსიფენილაზო)ნაფთალინ-2-სულფონატნატრიუმი; დიაზომემცველი-ო-ანიზიდინი} წარმოიქმნება ბოქკოზე საღებრის დიაზოტირებით და 2-ჰიდროქსინაფთალინთან შეთავსებით, წარმოდგენილი შეფერვა გამოირჩევა დიდი მდგრადობით სველი დამუშავებისადმი. დიაზოსაღებრების მისაღებად ყველაზე ხშირად გამოიყენება ისეთი დიამინები, როგორიცაა: ბენზიდინი, ო-ტოლიდინი, ო-დიანიზიდინი, 4,4¹-დიამინოსტილბენ-2,2¹-დისულფომჟავა, 4,4¹-დიამინოდიფენილამინ-2-სულფომჟავა, 4,4¹-დიამინო-ბენზანილიდი.

დიამინების სხვადასხვა ბირთვში არსებული ამინოჯგუფის დიაზოტირება პრაქტიკულად ერთდროულად მიმდინარეობს, ე.ი. სწრაფად მიიღება როგორც სიმეტრიული, ისე არასიმეტრიული დიაზონაერთი. საღებრების ყველაზე მრავალრიცხოვან ჯგუფს წარმოადგენს დიფენილის რიგის საღებრები, კერძოდ ბენზიდინური, რომლის წარმოებაც თანდათან მცირდება მისი კანცეროგენობიდან გამომდინარე.

ბენზიდინური საღებრების ფერი ყოველთვის ღრმაა, ვიდრე მონაზოსაღებრის, მაგალითად,- ანილინის და H-მჟავის საღებარი (ტუტე არეში) ხასიათდება $\lambda_{\text{max}}=545,3$ ნმ სიგრძით, ხოლო ბენზიდინის შესაბამისი საღებარი- ცისფერი K [4,4¹-ბის(8-ამინო-1-ჰიდროქსი-3,6-დისულფონაფთილ-2-აზო)დიფენილი] სიგრძით $\lambda_{\text{max}}=580$ ნმ.

ბენზიდინის ურთიერთქმედებით მჟანგავებთან ბენზიდინი გადადის ლურჯ საღებავში. ამიტომ ის შეიძლება გამოვიყენოთ, მაგალითად როგორც რეაქტივი პეროქსიდაზისთვის. ბენზიდინი ასევე გამოიყენება წვეთოვან ანალიზში სხვადასხვა ელემენტებისათვის დაჟანგვის ხარისხის განსაზღვრად.

გასულ საუკუნეში ბენზიდინური საღებრების წარმოება შეკვეცილი იყო, მისი მავნებლობის გამო. დიდი მნიშვნელობით კი მას შემდეგ სარგებლობს, რაც 4,4 - დიამინოდიფენილამინისაგან მიიღეს პირდაპირი შავი და სხვა პირდაპირი საღებრები.

განსაზღვრის მეთოდიკა. საღებავს წონით (0,05—0,1 გ) ხსნიან 15 – 30 მლ წყალში, გამხსნელს აცხელებენ 50° და ამატებენ ჭარბად 0,1 N მარილმჟავური ბენზიდინის გამხსნელს. ბენზიდინური საღებრის მარილის ნალექს ფილტრავენ, ფილტრის მასა კი არის სიჭარბე მარილმჟავური ბენზიდინის.

ბენზიდინურ დიაზოსაღებარს მიეკუთვნება კონგო-წითელი, [ბენზიდინ-ნაფთონური მჟავა] და მისი წარმოებული ბენზოპურპურინი; [ო-დიანიზიდინ-ნაფთონური მჟავა] და ო-ტოლიდინ-ნაფთოლური მჟავა. ეს სამი საღებარი ინდიკატორების სახით გამოიყენება ანალიზურ ქიმიაში. მაგალითად, მჟავების მოქმედებით სწრაფად იცვლიან ფერს წითლიდან ლურჯისკენ.

პირდაპირი დიაზოსაღებრები, როგორცაა გამოირჩევა ფერის სუსტი მდგრადობით სველი დამუშავებისას. ამიტომ ფერის გამძლეობის ასამაღლებლად იყენებენ აზონაერთებს, რომლებიც წარმოქმნიან კომპლექსს მეტალებთან. მაგალითად, ბენზიდინიდან, სალიცილის და γ-მჟავისგანღებულობენ არასიმეტრიულ დიაზოსაღებარს პირდაპირ ყავისფერ [4-(7-ამინო-1-ჰიდროქსი-3-სულფონაფთილ-2-აზო)-4¹-(4-ჰიდროქსი-3-კარბოქსიფენილაზო)დიფენილი], გამოხატული ფერი, განმტკიცებულია ქრომის მარილით. სველი დამუშავებისდმი საღებრის მაღალი მდგრადობა სხვა გზითაც მიიღწევა, კერძოდ, საღებრის სინთეზით (ბოჭკოზე

დიაზოტირება). მაგალითად, პირდაპირი დიაზო-შავი C [4-(8-ამინო-1-ჰიდროქსი-3,6-დისულფონაფთილ-2-აზო)-4¹-(7-ამინო-1-ჰოდროქსი-3-სულფონაფთილ-2 აზო)დიფენილი], ბენზიდინიდან, H- და γ-მჟავისგან მიღებული (ტუტე არე). საღებარი ცელულოზას აფერადებს ლურჯ- შავში, ხოლო დიაზოტირების და ბოჭკოზე მ-ფენილდიამინთან შეთავსებისას გადადის ღრმა შავში. პირდაპირი დიაზო-შავი გამოიყენება დიდი ოდენობით ბამბისა და ვისკოზური ბოჭკოს ღებვისთვის.

სინათლისადმი ფერის მდგრადობის გასაზრდელად ბენზიდინს ცვლიან დიანიზიდინით და აზოტმემცველ ნაერთს იყენებენ ორთომდგომარეობაში ჩანაცვლებული ჰიდროქსიჯგუფით. წარმოდგენილი ო-ჰიდროქსი-ო¹-მეთოქსიაზოსაღებარი ბოჭკოზე დამუშავების დროს სპილენძის მარილის თანაობისას შედის კომპლექსშესაბამისობაში, რაც საგრძნობლად ამაღლებს ფერის შუქმედეგობას. ასე, რომ დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობის პირდაპირი სუფთა-ცისფერი საღებართ [4,4¹-ბის(8-ამინო-1-ჰიდროქსი-5,7-დისულფონაფთილ-2-აზო)-3,3¹-დიმეთოქსი-დიფენილი; დიანიზიდინი-4-ამინო-5-ჰიდროქსინაფთალინ-1,3-დისულფო-მჟავა] ღებავენ ბამბას და ვისკოზურ ბოჭკოს ნათელ ცისფრად. სპილენძის მარილით დამუშავებისას საღებარი შუქმედეგი ხდება, სამწუხაროდ კი ტონის სისუფთავე და სიმკვეთრე სუსტდება.

კონგო წითელი -აზოსაღებარი ბენზიდინურ ფუძეზე, რომელიც შეიცავს რეაქციისუნარიან ამინოჯგუფებს დამახასიათებელია ბევრი ჯგუფის საღებრებისათვის. ხოლო ტექნიკურად მის პროდუქტს წარმოადგენს პრეპარატი რეაქტიული სისუფთავით რაც საგრძნობლად ამარტივებს მასთან მუშაობას [104].

ბენზიდინისა და მისი ნაწარმების დახმარებით მიღებული პოლიაზოსაღებრები ხასიათდება მეტად ღრმა ფერით: ლურჯი, მწვანე, ყავისფერი და შავი. საღებარი პირდაპირი შავი ყველაზე მეტად გავრცელებული პოლიაზოსაღებარია, გამოიყენება ბამბის, ნახევრად შალის, ტყავის, ქაღალის და სხვათა ღებვისას. საღებარი მიიღება შემდეგნაირად M--

C—D—K , სადაც M- ანილინი, C-H-მჟავა, D-ბენზიდინი, K-მ-ფენილენდიამინი

რიგითობა და შეთავსების პირობა განისაზღვრება იმით, რომ H-მჟავასთან პირველი შეთავსება მოითხოვს მჟავა გარემოში წარმართვას, ხოლო აქტიური აზოტშემცველი მ-ფენილენდიამინი ბოლოს შედის რეაქციაში. ასეთვე სქემით ღებულობენ პირდაპირ შავ, მხოლოდ მ-ფენილენდიამინის ნაცვლად იყენებენ მ-ტოლუიდიინდიამინს.

ორივე საღებრისთვის შიდამოლეკულური ფერთა ცვლისათვის რეზულტატს წარმოადგენს შავი ფერი--ყვითელ-ნარინჯისფერი მუქი ლურჯი, რამდენადაც ამ ფერის საღებრები წარმოიქმნება მოლეკულის გახლეჩვით გადაძაბული დიფენილური კავშირის ადგილას. აზოტშემცველი ფენილის ნაცვლად გამოყენებულიმ-დიამინი წარმოქმნის პირდაპირ მუქ მწვანე საღებარს. ამ შემთხვევაში ფერის ცვლა ხდება ლურჯიდან არა ნარინჯისფერთი, არამედ ყვითელში. K—D—A—K¹ სადაც: D-ბენზიდინია, A-5-ამინო- და 8- ამინონაფტალინ-2-სულფომჟავას ნარევი, K და K¹ -სალიცილის მჟავა.

საღებარს იყენებენ ბამბისა და ვისკოზური ბოჭკოს, ტრიკოტაჟისა და წინდების ნაკეთობის ღებვისას.ფერის რეცხვისადმი მდგრადობის გასაზრდელად საღებარს ამუშავებენ ქრომის მარილით, სინათლისადმი მდგრადობის გასაზრდელად კი სპილენძის მარილით.

სალიცილის მჟავის ფენოლით შეცვლა იწვევს პირდაპირი ყავისფერი შუქმდეგი საღებრის 2ЖX წარმოქმნას გამორჩეული საკმაოდ სუფთა ყვითელი ტონებით.

პირდაპირი მწვანე ЖX საღებრის მისაღებად აუცილებელია დამზადდეს მონოსაღებარი (4-ნიტროანილინი--H-მჟავა, მჟავა არეში) და შემდეგ ხდება მეორე შეთავსება ბის(დიაზო) ნაერთთან; ე.ი. საღებარი მიიღება K-D-[C-M] სადაც: D-ბენზიდინი, C-H-მჟავა, M-4-ნიტროანილინი, K-სალიცილის მჟავა.

პირდაპირი მწვანე KX გამოიყენება ბამბის, შალის და აბრეშუმის შესაღებად. ფერის მდგრადობის გასაუმჯობესებლად საღებარს ამუშავებენ სპილენძის და ქრომის მარილებით. (სპილენძის მარილის გამოყენებით ელფერი უარესდება და წარმოიქმნება ზეთისხილის ფერი).

თუ სალიცილის მჟავას ცვლიან ფენოლით, წარმოიქმნება პირდაპირი მწვანე. ამ შემთხვევაში ფენოლთან შეთავსება როგორც აქტიურ აზონაერთთან ხდება ბოლო ეტაპზე. ასეთივე სქემით იღებენ პირდაპირ ყავისფერს KX -ს; სალიცილის მჟავა-ბენზიდინი-სულფოქრიზოიდინი (მ-ფენილენდიამინი-სულფანილური მჟავა). ძირითადად საღებარი გამოიყენება ბამბეულის ტრიკოტაჟის ღებვაში. სინატლისადმი მდგრადობა არც ისე მაღალია, მაგრამ რეცხვის მიმართ გამძლეობა (საღებრის აუცილებელი მახასიათებელი) მაღლდება ბოჭკოზე ქრომისმარილით დამუშავებისას.

სტილბენური საღებრების რიგიდან შედარებით მარტივი - ბრილიანტის მწვანე [4,4¹-ბის(4-ჰიდროქსიფენილაზო)სტილბენ-2,2¹-დისულფონატ ნატრიუმი; 4,4¹-დიამინოსტილბენ-2,2¹-დისულფომჟავა-ფენოლი]-გამოიყენება როგორც ინდიკატორი: იონიზაციისას ტუტე არეში იგი წითლდება. ტუტის ჰიდროქსილჯგუფისადმი მგრძნობელობის აღმოსაფხვრელად ბრილიანტის მწვანეს ეთილირებას ახდენენ ქლორიანი ეთილით და წარმოიქმნება ნათელი ლამაზი ოქროსფერ-ყვითელი საღებარი [4,4¹-ბის(4-ეთოქსიფენიაზო)სტილბენ-2,2¹-დისულფონატნატრიუმი, რომელიც ფართოდ გამოიყენება ბამბის, ვისკოზური ბოჭკოს და ქადადის ღებვისათვის. პირდაპირი საღებრების მარკების 70% წარმოადგენს აზოსაღებრები.

ბენზიდინური საღებრების ფერი ყოველთვის უფრო ღრმაა ვიდრე მონოაზოსაღებრების რომლებიც ჩამოყალიბდებოდა მოლეკულის გახლეჩვისას ბიფენილური კავშირის ადგილას [106].

1.5 სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება პოლიმერული მასალებით

კერამიკული და სხვა არაორგანული მატრიცების მოდიფიცირებისათვის ზოგჯერ მიმართავენ მათ დამუშავებას პოლიმერული მასალებით. ამ მხრივ ერთ–ერთ ყველაზე აქტიურად გამოყენებად ორგანულ ნართებს წარმოადგენენ სილიციუმ–, აზოტ– და ბორშემცველი ჰეტეროციკლური თერმორეაქტიული მონომერები, რომელთაც შესწევთ უნარი მაღალ ტემპერატურაზე განიცადონ პოლიმერიზაცია. აღნიშნული მეთოდით მოდიფიცირებული მასალები ხასიათდებიან შედარებით გაზრდილი მექანიკური სიმტკიცით. ამასთანავე, მნიშვნელოვნად მცირდება მათი ტენშთანთქმის უნარი. ეს უკანასკნელი კი ყოველთვის არის დამახასიათებელი წვრილდისპერსული ფოროვანი მასალებისათვის და ზოგჯერ ძლიერ უარყოფითად მოქმედებს მათ ტექნიკურ თვისებებზე.

ლიტერატურულ წყაროებში მოიძიება მრავალი პატენტი და სტატია, რომელშიც აღწერილია სილაზანებით მოდიფიცირებული არაორგანული მასალების (კერამიკა, სილიკაგელი და სხვა) გამოყენება ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში. კერძოდ, ისინი გამოიყენებიან მიკროფოროვანი კერამიკული მასალების [107], მათ შორის გაზრდილი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე [108], ავტოკალმებისა და ჭავლური პრინტერების თავების ბურთულების [109], კერამიკული პოლიმერებისა [110-117] და სხვა მასალების წარმოებაში.

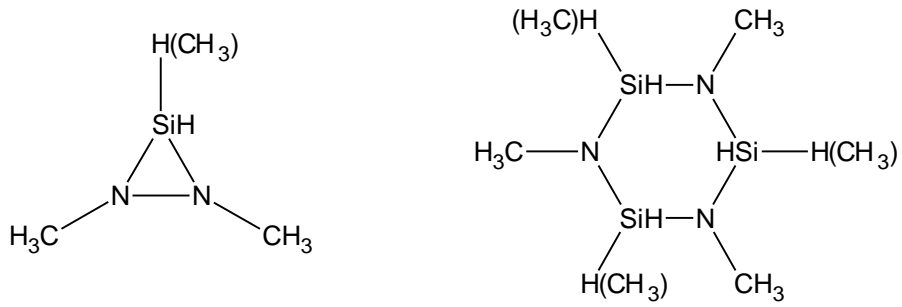
როგორც ცნობილია, სილაზანები ერთ–ერთი მნიშვნელოვანი დამცავი აფსკწარმომქმნელი ნაერთებია. ისინი წარმოქმნიან მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე დანაფარებს, რომლებსაც იყენებენ მიკროელექტრონიკის მოწყობილობებისათვის. იგი აგრეთვე ხასიათდება დიდი თბომედეგობით და ხშირად გამოიყენება სითბოამრეკლ დანაფარად. გარკვეულ მასალაზე დამცავი ფენის წარმოქმნა დაკავშირებულია ამიაკსა

(ან ამინების) და სილანებს შორის მიმდინარე პოლიმერიზაციის რეაქციასთან.

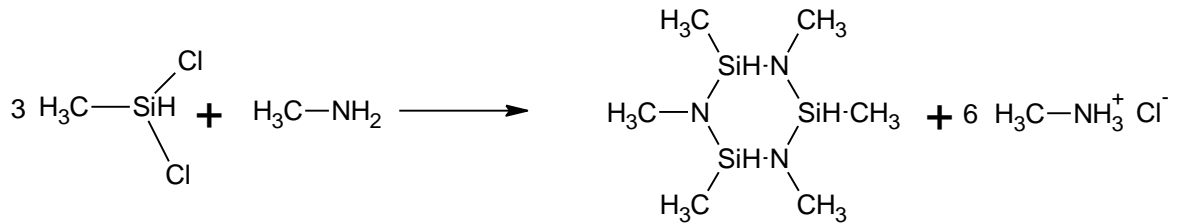
ამიაკისა და ჩაუნაცვლებელი სილანის თერმოლიზის ტემპერატურა ძლიერ მაღალია და დღეისათვის მათ გამოყენებას უკვე იშვიათად მიმართავენ. აღნიშნული პრობლემა გადაწყვეტილ იქნა მას შემდეგ, როდესაც ამიაკი შეცვლილ იქნა ამინებით, ხოლო სილანი კი სილანის ალკილწარმოებულებით. ა. რეინბერგის [118] მიერ კი შემოთავაზებულ იქნა მეტად საინტერესო მიდგომა. მან სილიციუმის ნიტრიდის მიღება ორკომპონენტური სისტემიდან დაიყვანა ერთ კომპონენტურ სისტემამდე. კერძოდ, სილიციუმის ნიტრიდის მისაღებად გამოიყენა ტრისილილამინი $(SiH_3)_3N$, რომელიც მასალაზე დაიტანება შეფრქვევით და შედარებით უფრო მარტივ პირობებში (დაბალი ტემპერატურა) პოლიმერიზდება. თუმცა, აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ მისი კონსერვაცია შესაძლებელია მხოლოდ ინერტული აირის გარემოში. ამ გარემოებების გამო, მთელი რიგი მკვლევარები ისევ ორ კომპონენტურ სისტემებს ანიჭებენ უპირატესობას, რაზეც მეტყველებს გამოქვეყნებული პატენტების და შრომების რაოდენობა. ა. სეიფერთი [119] პრაქტიკულად იმეორებს ვ. გერჰარდის მიერ შემოთავაზებულ მეთოდს, რომლის თანახმადაც სილიციუმის ნიტრიდული დანაფარის მისაღებად გამოიყენება ამიაკისა და ქლორსილანის ნალღობი ან ხსნარი, შემდგომი $800^{\circ}C$ -დან $2000^{\circ}C$ -მდე გამოწვით [120].

მეორე ალტერნატიული გზა სილიციუმის ნიტრიდის მიღებისა არის ციკლური და პოლიმერული დიორგანოსილაზანების თერმული დაშლა, რომელიც პირველად შიშკინის მიერ იქნა მოწოდებული.

ციკლური სილაზანების გამოყენება აღწერილი აქვს აგრეთვე კ. ბარისაც [121]. იგი სილიციუმის ნიტრიდული დანაფარის მისაღებად იყენებს 3- და 6-წევრიან ალკილციკლოსილაზანებს, რომელთა ზოგადი ფორმულებიც შეიძლება შემდეგი სახით იქნას წარმოდგენილი:

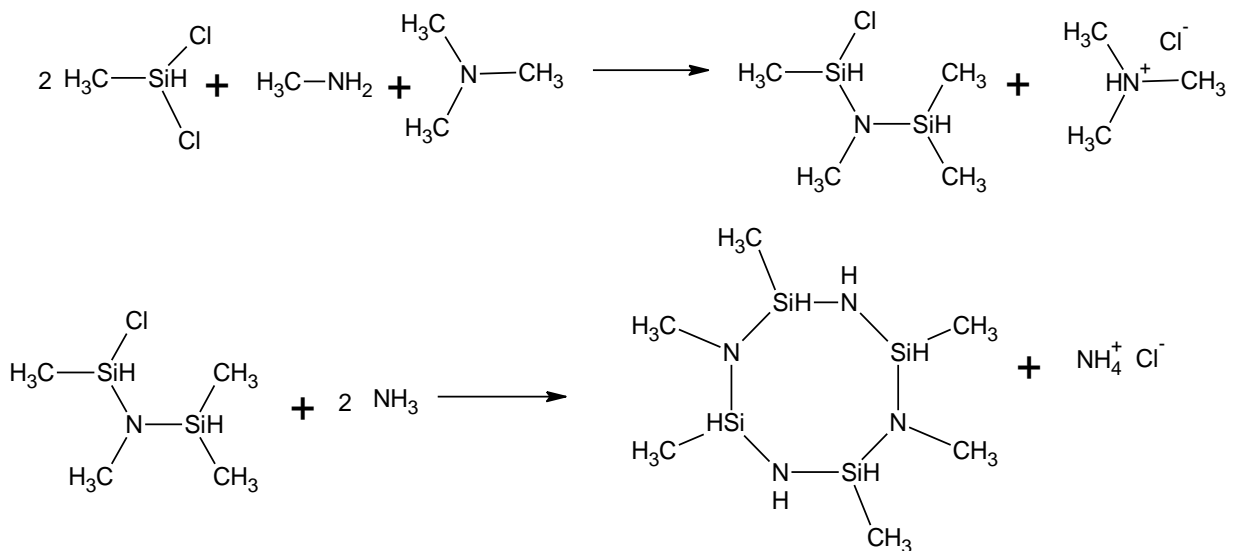


პოლიმერული 2,4,6-ტრი-N-მეთილ-1,3,5-ტრიმეთილციკლოტრისილაზანის სინთეზი შესაძლებელია განხორციელდეს შემდეგი გარდაქმნებით:



სქემა 14. 2,4,6-ტრი-N-მეთილ-1,3,5-ტრიმეთილციკლოტრისილაზანის სინთეზი

2,6-დი-N-მეთილ-1,3,5,7-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილაზანი კი - შესაძლებელია მიღებულ იქნას შემდეგი ორ საფეხურიანი გარდაქმნით:



სქემა 15. 2,6-დი-N-მეთილ-1,3,5,7-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილაზანის სინთეზი მოყვანილი რეაქციები საკმაოდ გამართივებული სახით არის წარმოდგენილი და მხოლოდ სტექიომეტრიულ წონასწორობას წარმოადგენს. ამავდროულად, აქცენტი გაკეთებულია მხოლოდ ძირითადი პროდუქტის წა-

რმოქმნაზე, მაშინ, როდესაც რეალურად პროცესი საკმაოდ რთულია და სქემებზე წარმოდგენილ ძირითად პროდუქტებთან ერთად წარმოიქმნება სხვა მრავალი თანამდევი, თუ გვერდითი რეაქციების მიმდინარეობის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტი. მაგრამ აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ აქცენტის გაკეთება მხოლოდ ძირითად გამოსავალ ციკლოსილაზანებზე შემთხვევით არ ხდება. როგორც მრავალი ავტორი აღნიშნავს, წარმოქმნილი თანაური პროდუქტების თანაარსებობა პიროლიზის პროცესს პრაქტიკულად ხელს არ უშლის.

გამოქვეყნებული მასალების ანალიზიდან შეიძლება ითქვას, რომ ციკლოსილაზანებში თერმოლიზის ტემპერატურაზე გავლენას ახდენს ციკლის ზომა. როგორც წესი, ციკლის ზომის ზრდა დაშლის ტემპერატურას ამცირებს, თუმცა, პრაქტიკულად ყველა ციკლური სილაზანის სილიციუმის ნიტრიდში გარდაქმნის ტემპერატურა გაცილებით მცირეა, ვიდრე არაციკლური სილაზანებისა და არ აღემატება 350–400°C.

ედვინ კროკეს მიერ შესწავლილი იქნა კერამიკული მასალების სინთეზი არაოქსიდურ სილიციუმის ბაზაზე პოლისილაზანებიდან და სილაზანებიდან [122]. ნაშრომში განხორციელებულია სრული ანალიზი Si-N-Si ბმების შემცველი სამრეწველო ნაერთების შესახებ, რომლებიც შეიძლება გამოყენებულ იქნენ როგორც ამოსავალი ნაერთები ანუ მონომერები კერამიკული მასალების ზედაპირის მოდიფიცირებისათვის.

მკვრივი კერამიკული ფილების დამზადება Si/E/C/N სისტემაში მოიცავს კერამიკული მასალის მონომერული ნაერთებით გაჯერებას, რომლის დროსაც ადსორბციასთან ერთად ადგილი აქვს მის იმობილიზაციას. ორგანული წარმოშობის მონომერებით მოდიფიცირებული კერამიკული მასალები ექვემდებარებიან ისეთი გადამუშავების სახეებს, როგორცაა დაფქვა, შეკუმშვა და პიროლიზი. აღნიშნული პროცესების განხორციელების შემდეგ კი მიიღება მკვრივი უდანამატო ამორფული სილიციუმკარბონიტრიდული მონოლითი ან ისეთი პოლიკრისტალური კომპოზიტები, რომლებიც უძლებენ ოქსიდაციის პროცესს 1600°C-ზე. უფრო მეტიც, მიმოხილვაში აღწერი-

ლია სილაზანით მოდიფიცირებული ფხვნილებისა და დანაფარების წარმოება, რომელიც მოიცავს ე.წ. „ქიმიური ორთქლით გაჯერების“ მეთოდს. მოკლედ არის მიმოხილული, აგრეთვე, აღნიშნული მასალების ბაზაზე ბოჭკოს დართვისა და სხვა გადამუშავების პროცესების განხორციელება. ნაშრომის დასასრულს ავტორების მიერ გამოთქმულია მოსაზრება მის დადებით მხარეებზე და რეკომენდირებულია აღნიშნული მეთოდის საწარმოო მასშტაბით დანერგვა.

პოლისილაზანების, როგორც ერთ-ერთი ამოსავალი ნაერთების გამოყენება Si-B-C-N მინების ტექნოლოგიაში, აღწერილია აგრეთვე შრომაში [123].

მარკო შიავანის მიერ შესწავლილი იქნა პოლიციკლური სილაზანების სინთეზი, თერმული ჯვარედინი დაქსელვისა და პიროლიზის პროცესები. აღნიშნული მასალები წარმოადგენენ ამოსავალ ნაერთებს სილიციუმის კარბონიტრიდული (Si-C-N) მინებისათვის. აღნიშნული პოლიმერული ნაერთები სინთეზირებულია 1,3,5-ტრიმეთილ-1',3',5'-ტრივინილციკლოსილაზანებიდან თავისუფალ რადიკალური პოლიმერიზაციის რეაქციით რადიკალური ინიციატორის დიკუმპეროქსიდის თანაობისას [124]. კონვერსია პოლიმერი → კერამიკა შესწავლილია ^{29}Si და ^{13}C -ბმრ სპექტრომეტრიის საშუალებით, X-სხივების დეფრაქციით, თერმოგრაფიმეტრული და დიფერენციალური თერმული ანალიზის საშუალებით. მიღებული მონაცემების საფუძველზე, ამოსავალი პოლიმერული ნაერთი შეიძლება განხილულ იქნეს როგორც პოლიციკლური სილაზანური ბადე, რომელიც მოიცავს ალიფატური ნახშირბადის სეგმენტებს ვინილური ფრაგმენტების პოლიმერიზაციის გამო. აღნიშნული ამოსავალი ნაერთებისათვის ^{29}Si - და ^{13}C -ბმრ სპექტრომეტრული ანალიზი ჩატარებულია, აგრეთვე, სხვადასხვა ტემპერატურაზე. მიღებული შედეგებიდან შეიძლება ვიმსჯელოთ, რომ სხვადასხვა ტემპერატურაზე გვერდითი რეაქციების მიმდინარეობა განსხვავდება ერთმანეთისაგან. SiCN მინები მიღებული იქნა 1400 °C-ზე ამორფული ნაერთების სახით. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს კერამიკული პროდუქტის კრისტალიზაციის პროცესს, რომელიც გამოწვეულია

სხვადასხვა Si-ქსელების გადაჯგუფებით ამორფულ ჯაჭვში. 1600 °C-ზე გაცხელება აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ იძლევა კერამიკას, რომელიც შეიცავს 85% სილიციუმის კარბიდს (SiC) და 15% სილიციუმის ნიტრიდს (SiN). მიღებული კერამიკის შედგენილობა დადგენილი იქნა ^{29}Si და ^{13}C -ბმრ სპექტრომეტრული ანალიზით [125-129].

გვერდით ჩონჩხში ციანოეთილის ფრაგმენტის შემცველი პოლიოქსი-სილოქსანების თერმული ქცევა შესწავლილია დიფერენციალური სკანირების კოლორიმეტრით. საანალიზო სინჯებს ყინავენ -165 °C-ზე და შემდგომ ხელახლა აცხელებენ სხვადასხვა სიჩქარით. როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა, ადგილი ჰქონდა მინის გარდაქმნას – კრისტალების ეგზოთერმულ წარმოქმნას (ცივი კრისტალიზაცია) და კრისტალური წარმონაქმნების ენდოთერმულ ლღობას. სპექტროგრამაზე 20 K/წთ გაცხელების სიჩქარისას შეინიშნება ცივი კრისტალიზაციისა და ლღობის შესაბამისი პიკები. 5 K/წთ სიჩქარით გაცხელებისას კი შეინიშნება ცივი კრისტალიზაციის მახვილი პიკი და სამი ენდოთერმული პიკი. აქედან გამომდინარეობს, რომ მიღებული მასალები მგძნობიარენი არიან ტემპერატურის – კერძოდ, გაცივება-გაცხელების რეჟიმის-მიმართ.

სილაზანური პოლიმერების დეგრადაცია შესწავლილ იქნა თერმოგრაფიმეტრული მეთოდით, რომლის მიხედვითაც შეიძლება ვიმსჯელოთ, რომ დეგრადაცია სამ ეპატად მიმდინარეობს. დეგრადაციის სტადია შეინიშნება თერმული დაშლის პერიოდში. მიღებული შედეგების შეჯამება ავტორებს საშუალებას აძლევს, დაასკვნან რომ პიროლიზური პროდუქტების გამოსავლიანობა იზრდება გაცხელების სიჩქარის შემცირებით [130].

ამრიგად, სინთეზური საღებრების დამზადება ინერტულ მასალებზე იმობილიზებული სახით (მით უფრო თუ ისინი „მყარად“ არიან ფიქსირებულინი), წარმოადგენს მეტად საინტერესო, პერსპექტიულ და დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობის მქონე მიმართულებას თანამედროვე სინთეზური საღებრების ქიმიაში.

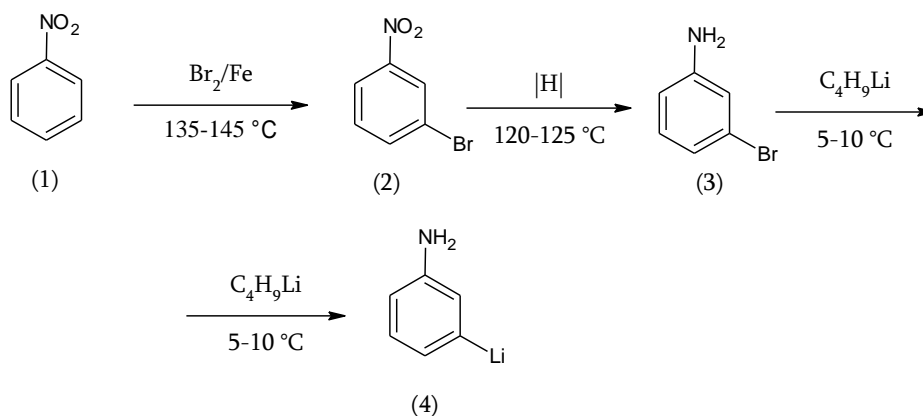
2. შედეგები და მათი განსჯა

2.1 სილიკაგელის ზედაპირზე დამყნობილი არომატული სისტემების სინთეზი

წარმოდგენილი სამუშაო ეძღვნება კომპოზიციური მასალების მიღებას, მათი სპექტრული, ტექნიკური, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას და გამოყენებას სამხატვრო საღებავების ტექნოლოგიაში. კომპოზიციური მასალების მიღებისას სარჩულად აღებულია სილიკაგელი, ხოლო ზედაპირის მოდიფიკატორებად კი სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების მქონე აზოსაღებრები.

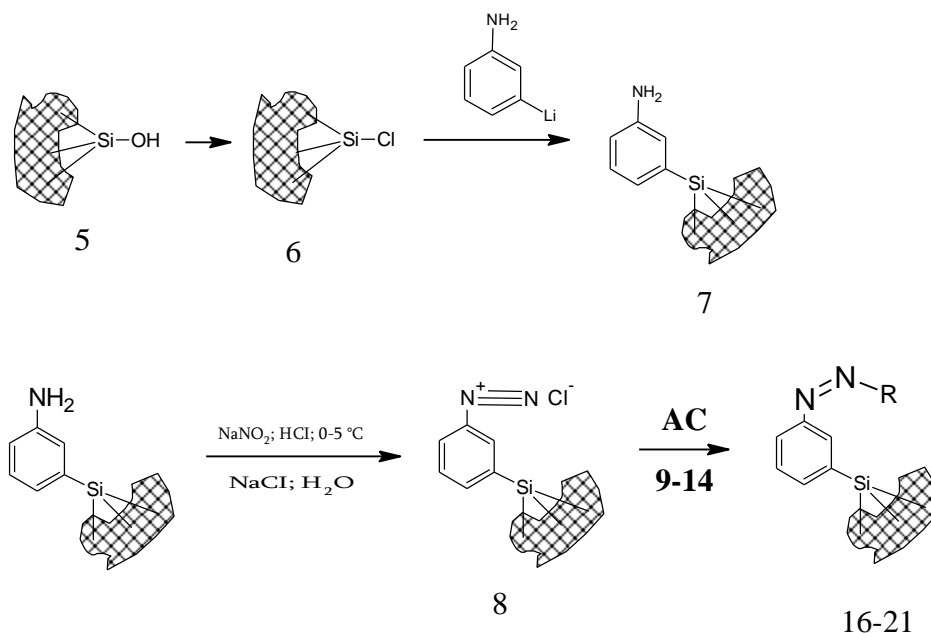
წარმოდგენილ ნაშრომში სინთეზირებულია ბენზოლშემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილის ურთიერთქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული ნიტრობენზოლის ურთიერთქმედებით შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში ნიტროჯგუფის აღდგენის, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების პრეპარატული მეთოდები. აღნიშნული მეთოდით სინთეზირებულია 18 ახალი პიგმენტი.

მიზნობრივი სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი განხორციელდა სქემა 6 და სქემა 9-ის მიხედვით. ამოსავალ ნაერთს სქემა 6-ზე წარმოადგენს ნიტრობენზოლი და სილიკაგელი მარკით L100/250. ნიტრობენზოლის ბრომირება და შემდგომი აღდგენა იძლევა 1-ამინო-3-ლითიუმბენზოლს (3), ბრომირებული ამინობენზოლის ლითირებით მიიღება 1-ამინო-3-ლითიუმბენზოლი (4)



სქემა 16. მიზნობრივი სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი, მ-ლითიანილინი

ლითიუმირებული ანილინის (4) ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ანილინი (7). სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების (16-21) დიაზოკომპონენტი (8) სინთეზირებულია ნაერთი (7)-ის დიაზოტირებით.



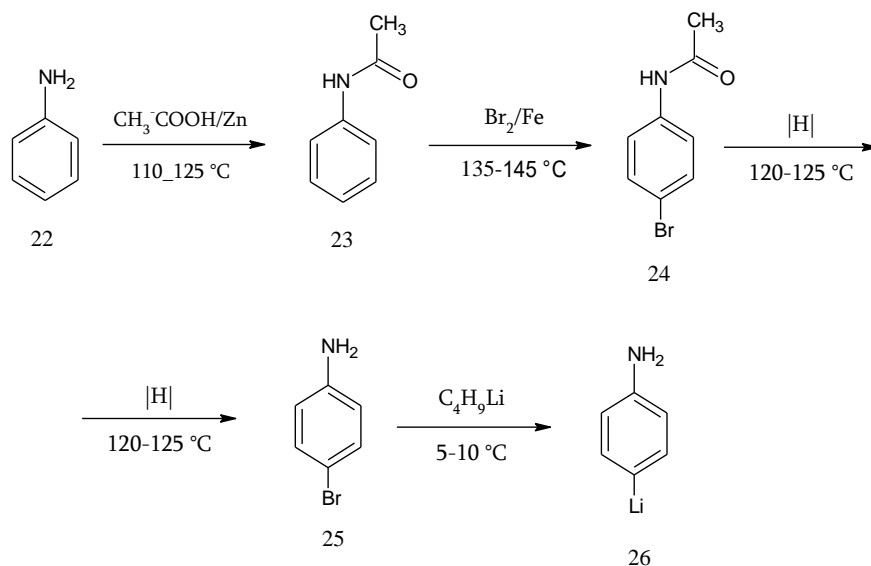
AC არის აზოკომპონენტი

სქემა 17. მ-ლითიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე

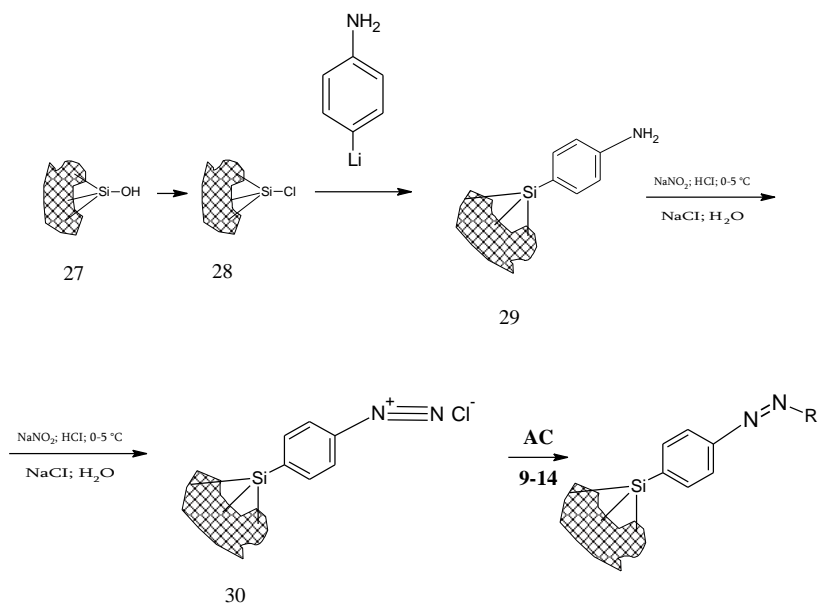
აზოშეუღლების რეაქცია განხორციელებულია ძლიერი და საშუალო აქტიურობის აზოკომპონენტებთან, როგორცაა: 2-ნაფტოლ (9); N,N-დიმეთილანლინი (10); ინდოლი (11); 2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა (12); 2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფთოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

სქემა 8-ზე ამოსავალ ნივთიერებას წარმოადგენს ანილინი და სილიკაგელი მარკით L100/250. ანილინის აცილირება და შემდგომი ბრომირება იძლევა 4-ბრომაცეტანილიდს(24), ამ უკანასკნელის აღდგენით მიიღება 1-ამინო-4-ბრომბენზოლი (25) ხოლო შემდგომი ლითირება კი გვაძლევს 1-ამინო-4-ლითიუმბენზოლს (26).

1-ამინო-4-ლითიუმბენზოლის ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე პარა მდებარეობით იმობილიზებული ანილინი. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსადებრების (31-36) დიაზოკომპონენტი სინთეზირებულია ნაერთი (29)-ის დიაზოტირებით.



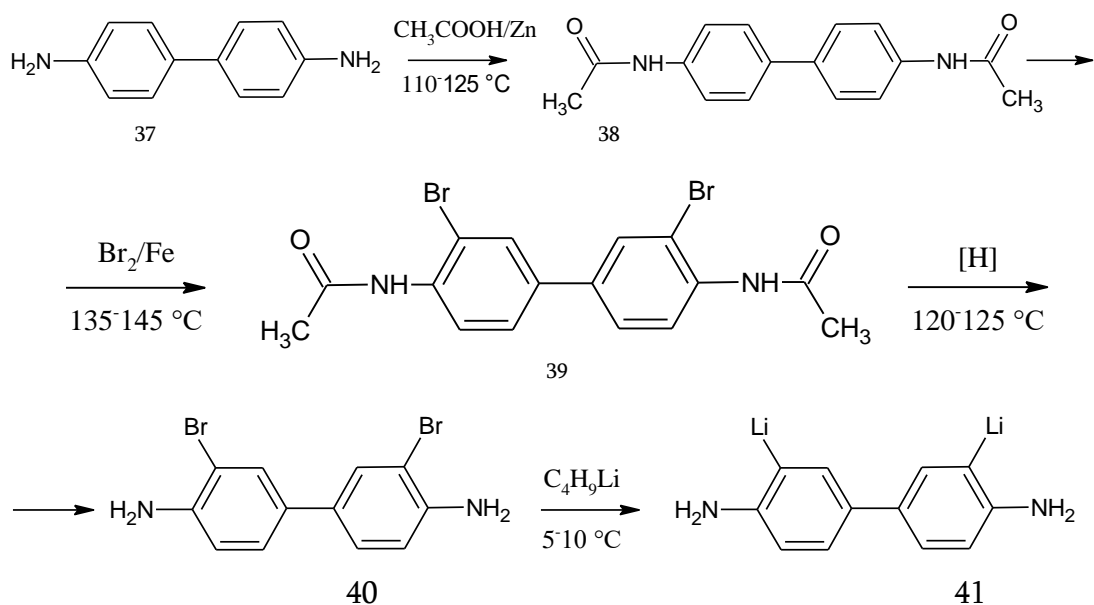
სქემა 18. 3-ლითანლინის სინთეზი



AC არის აზოკომპონენტი

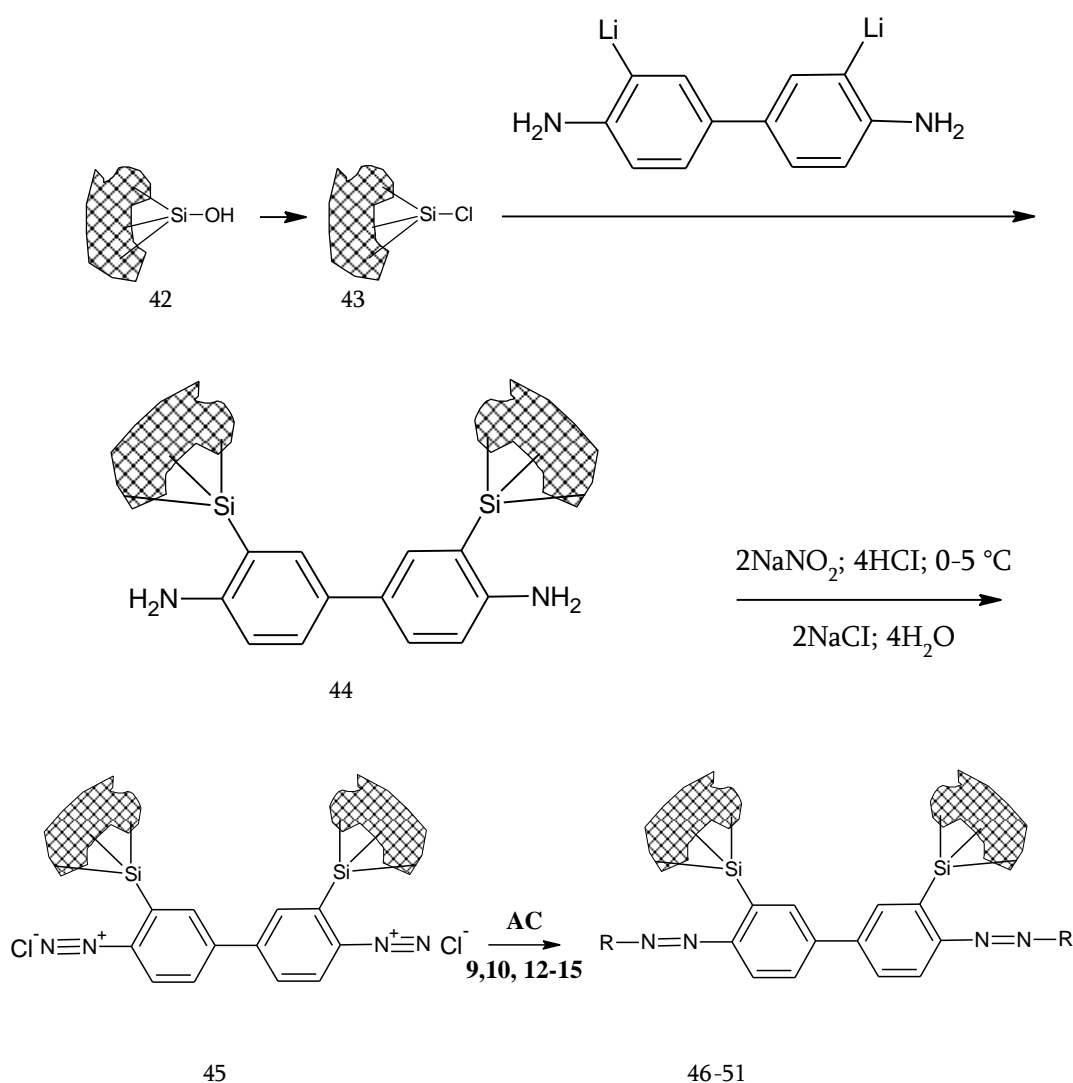
სქემა 19. 3-ლითიიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ამინების სინთეზი აგრეთვე განხორციელდა მოცემული სქემის მიხედვით. ამოსავალ ნაერთს წარმოადგენს ბენზიდინი და სილიკაგელი მარკით L100/250. ბენზიდინის აცილირება, ბრომირება, აღდგენა და შემდგომი ლითირება იძლევა 3,3'-დილითიუმბენზიდინს (41)[156].



სქემა 20. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული მიზნობრივი არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი

ლითიუმირებული ბენზიდინის (41) ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ბენზიდინი (44). სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების (46-51) დიაზოკომპონენტი (45) სინთეზირებულია ნაერთი (44)-ის დიაზოტირებით.



AC არის აზოკომპონენტი

სქემა 21. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრები

აზომუდლების რეაქცია განხორციელებულია ძლიერი და საშუალო აქტიურობის აზოკომპონენტებთან, როგორცაა: 2-ნაფტოლ (9); N,N-დიმეთილანლინი (10); ინდოლი (11); 2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა (12); 2-

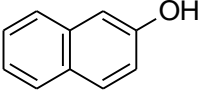
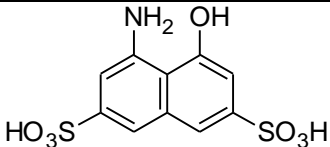
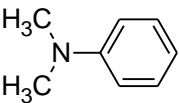
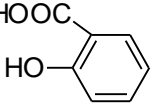
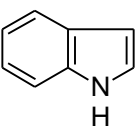
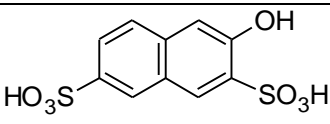
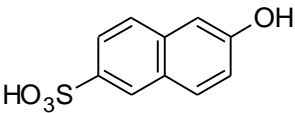
ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფტოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

აზოშეუღლების რეაქცია მიმდინარეობდა 2-3 სთ-ის განმავლობაში აზოკომპონენტების მიხედვით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ მიღებული შედეგილი ორგანოსილიკაგელები გამოიყოფოდა ფილტრაციით და ირეცხებოდა რამოდენიმეჯერ (ნეიტრალურ რეაქციამდე) წყლის დიდი რაოდენობით. შემდეგ ჩარეცხვა წარმოებდა სხვადასხვა პოლარობის ორგანული გამხსნელებით, რათა მოცილებული ყოფილიყო სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული ორგანული ნაერთები. დესორბციის პროცესი დამთავრებულად ითვლებოდა მაშინ, როდესაც პირიდინით ჩარეცხვის შემდეგ ფილტრატი იქნებოდა უფერული.

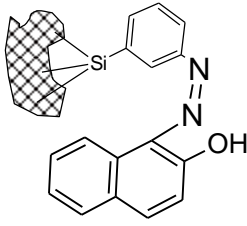
ორგანოსილიკაგელების შრობა წარმოებდა 50-70 °C-ზე ვაკუუმის პირობებში, რისთვისაც გამოიყენებოდა გამშრობი პისტოლეტი, რომელშიც ცხელ თბომატარებელს წარმოადგენდა პეტროლეინის ეთერი აღნიშნული დუდილის ტემპერატურით [157].

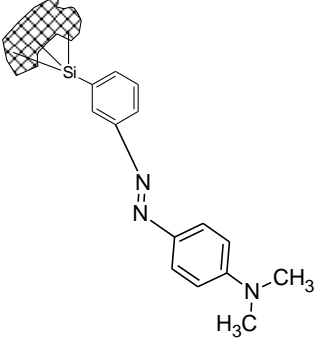
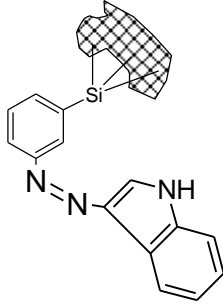
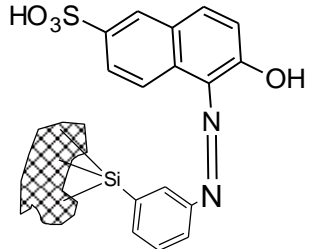
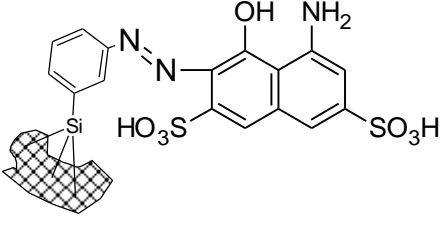
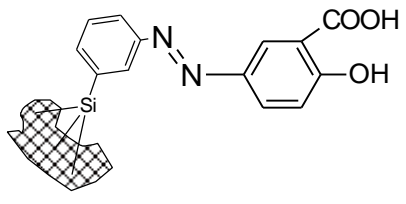
შედეგილი სილიკაგელების მიღების დრო, მათი ელექტრონული შთანთქმის ზოლები და კრისტალების ფერი მოცემულია

ცხრილი 5. სილიკატის ზედაპირზე სინთეზირებულ აზოპიგმენტებში შემავალი აზოკომპონენტები

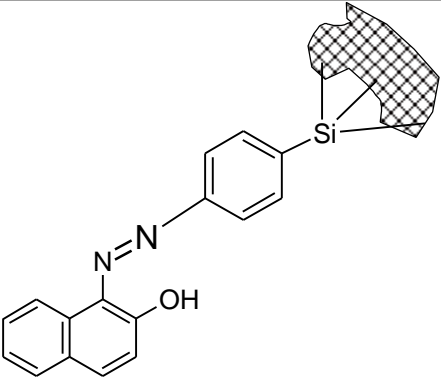
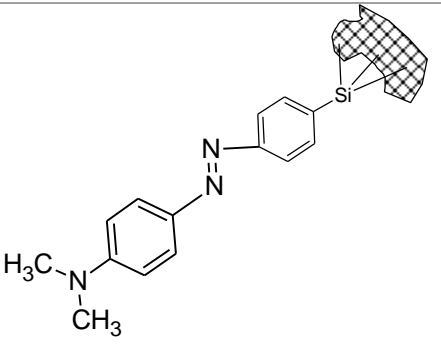
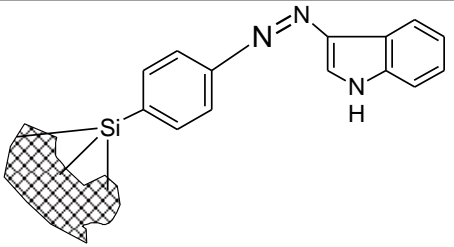
საღებარი	R	საღებარი	R
16,31,46	 2-ნაფტოლი	20,35,49	 2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა
17,32,47	 N,N-დიმეთილანილინი	21,36,50	 სალიცილმჟავა
18,33	 ინდოლი	51	 2-ნაფთოლ-3,6-დისულფომჟავა
19,34,48	 2-ნაფთოლ-6-სულფომჟავა		

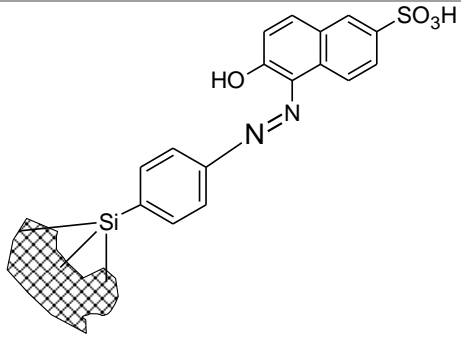
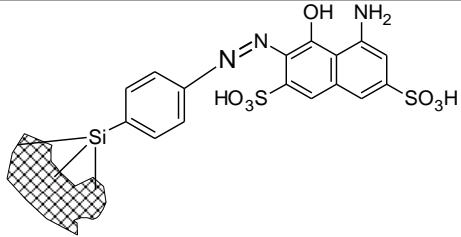
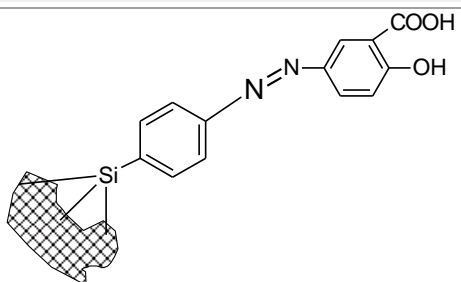
ცხრილი 6. ნაერთი 8-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

№	ნომერი სქემა 17-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
1.	16		68	44	71

№	ნომერი სქემა 17- ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
2	17		57	50	65
3	18		54	75	57
4	19		49	73	60
5	20		29	64	-101
6	21		95	-14	87

ცხრილი 7. ნაერთი 30-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

№	ნომერი სქემა 19-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
7.	31		93	-10	89
8.	32		63	45	60
9.	33		51	75	60

№	ნომერი სქემა 19-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
10.	34		54	75	56
11.	35		29	60	-102
12.	36		89	-4	85

ცხრილი 8. ნაერთი 45-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

№	ნომერი სქემა 21- ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
13	46		68	44	71
14	47		57	50	65
15	48		54	75	57
16	49		49	73	60
17	50		29	64	-101

№	ნომერი სქემა 21- ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
18	51		95	-14	87

2.2 არილშემცველი სილიკაგელების სინთეზი

როგორც ცნობილია, არომატული ბირთვი დამახასიათებელ ელექტროფილურ ჩანაცვლების რეაქციებში საკმაოდ რბილ პირობებში შედის. ეს საშუალებას იძლევა ბენზოლის ბაზაზე სინთეზირებულ იქნას მთელი რიგი წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე ნაერთები.

პ-ნიტრობრომბენზოლის მიღებისათვის 0,1 მოლი ნიტრობენზოლი თავსდება სარეაქციო არეში და ემატება 0,2 მოლი ბრომისა და 0,022 მოლი რკინის ნაქლიბის ნარევი რეაქციის დამთავრების შემდეგ ემატება 26%-იანი ნატრიუმის ბისულფიდის ხსნარი, მიიღება რომბისებური კრისტალები. ნიტრო ჯგუფის აღდგენისათვის გამოიყენება ნატრიუმის სულფიდის ხსნარი, აღდგენის შედეგად მიიღება 1-ამინო-3-ბრომბენზოლი. ანილინის აცილირება, ამინო ჯგუფის დაცვის მიზნით განხორციელდა კლასიკური მეთოდით, კერძოდ 0,2 მოლი ანილინი თავსდება სარეაქციო არეში და აცილირებას ახდენენ 0,2 მოლი ძმარმჟავა ანჰიდრიდით (Tლლ=122-124⁰). მიღებული აცეტანილიდის ბრომირება წარმოებს 0,02 მოლ აცეტანილიდზე 0,03 მოლი ბრომის მოქმედებით. ჰიდროლიზის შემთხვევაში სარეაქციო არის დუღილი მიმდინარეობს 20%-იანი ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარით. ბენზიდინის წარმოებულებს დებულობენ შემდეგნაირად: ამინო ჯგუფის დაცვის მიზნით ახდენენ ბენზიდინის აცილირებას, 0,2 მოლ ბენზიდინს ათავსებენ სარეაქციო არეში

და 0,2 მოლ ძმარმჟავანჰიდრიდთან ერთად ადულებენ, სემდგომ ახდენენ აცილირებული ბენზიდინის ბრომირებას, კერძოდ, 0,02 მოლ N,N¹-დიაცეტილბენზიდინის ემატება 0,03 მოლი ბრომი, ხოლო მიღებული N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინის ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 20%-იანი ხსნარით (Tლლ=128-131⁰).

გამოყოფილი პროდუქტები შესწავლილი იქნა სპექტრალური (იწ-სპექტრომეტრია) ანალიზის საშუალებებით. 1478 და 1323 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც მიეწერება ნიტროჯგუფის ვალენტურ სიმეტრიულ და არასიმეტრიულ რხევებს. 1399 სმ⁻¹ უბანში ინტენსიური შთანქმის ზოლის არსებობა ცალსახად მიუთითებდა მეთილის ფრაგმენტის არსებობაზე (ცხრილი 9). ამასთანავე, ალკანური C-H ბმების ვალენტური რხევები სუსტი შთანქმის ზოლების სახით იყო გამოვლენილი ასევე 2911 სმ⁻¹ ტალღის სიგრძეზე. ამასთანავე, ალკანური C-H ბმების ვალენტური რხევები სუსტი შთანქმის ზოლების სახით იყო გამოვლენილი ასევე 2911 სმ⁻¹ ტალღის სიგრძეზე.

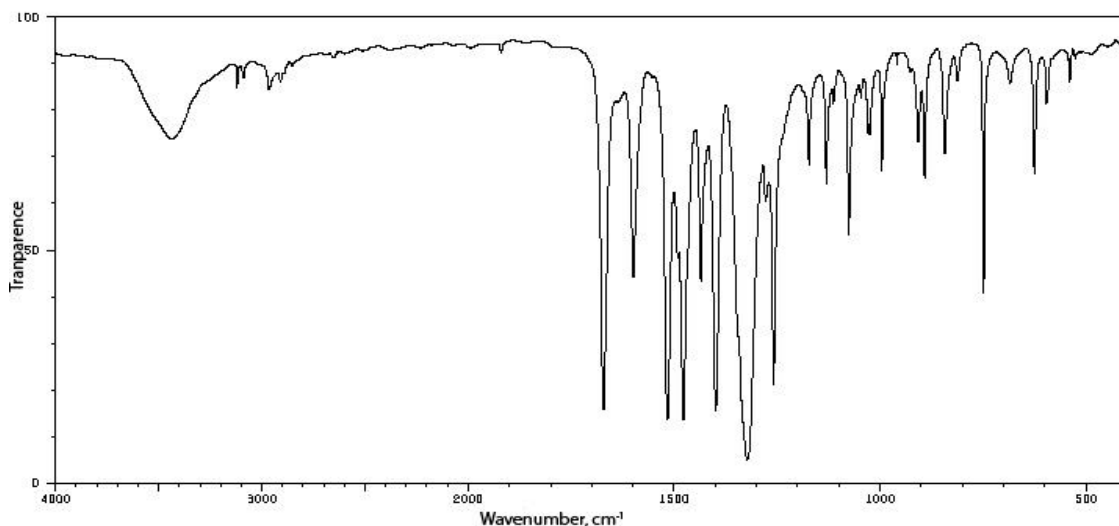
1690 სმ⁻¹ შთანქმის ზოლი მიუთითებდა C=O ბმის არსებობაზე, რომლის თანახმადაც შეიძლება დავადასტუროთ, რომ წარმოქმნილი პროდუქტები მოიცავენ აცეტილის ჯგუფს. C-Br ბმის რხევები შეინიშნება 685-680 სმ⁻¹ უბანში, რაც თავის მხრივ, რა თქმა უნდა ადასტურებს წარმატებულ ჰალოგენირების რეაქციას. გარდა ამისა, როგორც მოსალოდნელი იყო, იწ სპექტრები მოიცავენ C_{ar}-H და C|C ბმების შთანქმის ზოლებს 3089, 1616, 1491 სმ⁻¹ (საშუალო ინტენსიურობის ზოლები) უბანში.

ცხრილი 9-ამინო-3-ბრომბენზოლის (3), 4-ბრომაცეტანილიდს (24), N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინის (39) სპექტრული მახასიათებლები

ნაერთი	ლღობის ტემპერატურა, °C	იწ სპექტრი, სმ ⁻¹
3	142-144	3089, 1616, 1491, 685
24	167-168	3090, 1685, 1610, 1490, 680
39	188-191	3095, 1690, 1617, 1495, 687

ამდენად შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ ანილინის, აცეტანილიდის და N,N¹-დიაცეტილბენზიდინის ბრომირებას მივყავართ შესაბამის ბრომწარმოებულებამდე.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არაორგანული მატრიცების, მათ შორის სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაციის პროცესი შეიძლება განხორციელდეს ორი მეთოდით, რომელიც პირობითად შეიძლება განხილულ იქნას როგორც პირდაპირი და არაპირდაპირი მეთოდები. პირველი მათგანის დროს სილიკაგელის დამუშავება წარმოებს ციანურქლორიდით, რომელიც შემდგომში ასრულებს ხიდის როლს მატრიცასა და მოდიფიკატორს შორის. მეორე მეთოდის მიხედვით წინასწარ ახდენენ სილიკაგელის აქტივაციას, რისთვისაც მას ამუშავებენ ქლორიანი თიონილით. ქლორიანი თიონილით დამუშავებისას ადგილი აქვს სილიკაგელის ზედაპირზე არსებული გარკვეული რაოდენობის ჰიდროქსილის ჯგუფების ჩანაცვლებას ქლორის ატომებით. ქლორირებულ სილიკაგელს კი შესწევს უნარი შევიდეს რეაქციაში ლითირებულ ორგანულ ფრაგმენტთან.



ნახ 2. N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინის (39) იწ-სპექტრი

წარმოდგენილ ნაშრომში სილიკაგელის ზედაპირზე არილ შემცველი ფრაგმენტის იმობილიზაციისათვის შერჩეულ იქნა მეორე მეთოდი. ამიტომ

ნაერთები (3), (25) და (40) გადაყვანილ იქნა შესაბამის ლითიუმორგანულ ნაერთებში (4), (26) და (41) მესამეული-ბუტილლითიუმის მოქმედებით აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ. ლითიუმორგანული ნაერთები (4), (26) და (41) სარეაქციო სისტემიდან გამოყოფის გარეშე იქნა გამოყენებული იმობილიზაციის სტადიაზე.

სილიკაგელის აქტივაცია განხორციელდა წინასწარ გარეცხილ და მუდმივ მასამდე გამომშრალ სილიკაგელზე ბენზოლისა და ახლად გამოხდილი ქლორიანი თიონილის ნარევის დამატებით და შემდგომი სამ საათიანი დუღილით. აქტივაციის დასასრულს სარეაქციო სისტემიდან ჭარბი ქლორიანი თიონილი მოცილებულ იქნა გამოხდით, რომელიც სცილდება ბენზოლიანი აზეოტროპის სახით. დარჩენილი მყარი მასა გამშრალი იქნა როტაციულ ამორთქლებელზე ორი საათის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში 60°C-ზე 2.7 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

ცნობილია, რომ 1 ნმ² სილიკაგელის ზედაპირი შეიცავს 4.6 ჰიდროქსილის ჯგუფს, ხოლო სილიკაგელის ხვედრითი ზედაპირი კი არის 600 მ²/გ (6×10²⁰ ნმ²/გ). აქედან გამომდინარე, 1 გ სილიკაგელის ზედაპირზე ჰიდროქსილის ჯგუფის რაოდენობა შეადგენს [7]:

$$n = 6 \times 10^{20} \times 4.6 = 2.76 \times 10^{21}$$

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ჰიდროქსილის ჯგუფი ქლორირებისას ქლორის ატომით ჩაინაცვლება და სათანადოდ სილიკაგელის წონის ნამატი ქლორირების შემდეგ გაიანგარიშება ქლორისა და ჰიდროქსილის ჯგუფის მასების სხვაობით.

1 გ სილიკაგელის ყველა ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩაინაცვლებისას მასის ნამატი იქნება:

$$x_1 = \frac{2.76 \cdot 10^{21} \cdot (35.5 - 17)}{6.023 \cdot 10^{23}} = 0.0848u$$

ანუ

$$x_2 = \frac{0.0848 \cdot 100}{1.0} = 8.48\%$$

წარმოდგენილ ნაშრომში სილიკაგელის ქლორირებისას წონის ნამატი ძირითადად შეადგენდა 6.5-6.8%-ს, საიდანაც შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ სილიკაგელის ზედაპირზე არსებული ჰიდროქსილის ატომთა ჯგუფი 75-80% ექვემდებარება ქლორის ატომით ჩანაცვლებას.

ლითიუმორგანული ნაერთების იმობილიზაციისათვის ქლორირებულ სილიკაგელზე ყინულის აბაზანით გაცივების პირობებში ემატებოდა ლითიუმორგანული ნაერთის (4, 24 ან 41) ტეტრაჰიდროფენანთრენის ხსნარი. ხსნარის დამატების შემდგომ სარეაქციო ხსნარს ვაცხელებდით 60-65°C-ზე უწყვეტი მორევის პირობებში. რეაქციის დასასრულს ჭარბი ლითიუმორგანული ნაერთის დაშლისათვის ემატებოდა ეთილის სპირტი. დარჩენილი მყარი მასის გასუფთავების მიზნით იგი ირეცხებოდა სპირტით, წყლითა და აცეტონით. დასასრულს ნაშთს აშრობენ ვაკუუმ-საშრობ კარადაში 50-60°C-ზე 2.7 კპა ნარჩენი წნევის ქვეშ.

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული სისტემების შედგენილობა დადასტურებულია ელემენტური და იწ სპექტრომეტრული ანალიზის საშუალებებით.

ელემენტური ანალიზის შედეგების საფუძველზე არაორგანული მატრიცის ზედაპირზე იმობილიზებული არილ და ბენზიდინ შემცველი მატრიცების (7,29 და 44) რაოდენობრივი განსაზღვრა განხორციელდა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდების მიხედვით [57,58].

ელემენტური ანალიზის მონაცემებით ნაერთში (8) ნახშირბადის ატომის შემცველობა 1.98%-ია. ორგანოსილიკაგელებში ორგანული ფრაგმენტის შემცველობა გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$W\% = \frac{C(M-1)}{a}$$

სადაც W% არის ორგანოსილიკაგელში იმობილიზებული ნაერთის რაოდენობა, C- ელემენტური ანალიზის მიხედვით ნახშირბადის შემცველობა %-ში, M- დამყნობილი ნივთიერების მოლეკულური მასა, a- დამყნობილ ნივთიერებაში ნახშირბადის ატომების მასა.

$$W = \frac{1.98 \cdot (205 - 1)}{120} = 3.37\%$$

ქიმიურად მოდიფიცირებული სილიკაგელის ხვედრითი ზედაპირი S_{fd}° (m^2/g) გამოითვლება ფორმულით:

$$S_{fd} = S_{fd}^{\circ} \times \left(1 - \frac{P_c \cdot M}{1200n_c} \right)$$

სადაც S_{fd}° არის სილიკაგელის ხვედრითი ზედაპირი და შეადგენს $650 m^2/g$ -ს. $P_c M / 1200n_c$ დამცნობილი ფენის მოლური წილია მოდიფიცირებულ სილიკაგელში.

აქედან გამომდინარე

$$S_{fd} = 650 \times (1 - 0.0337) = 628.1 v^2/u$$

იმობილიზებული ორგანული ნაერთის რაოდენობა შესაძლებელია გაანგარიშებულ იქნას შემდეგი ფორმულებით:

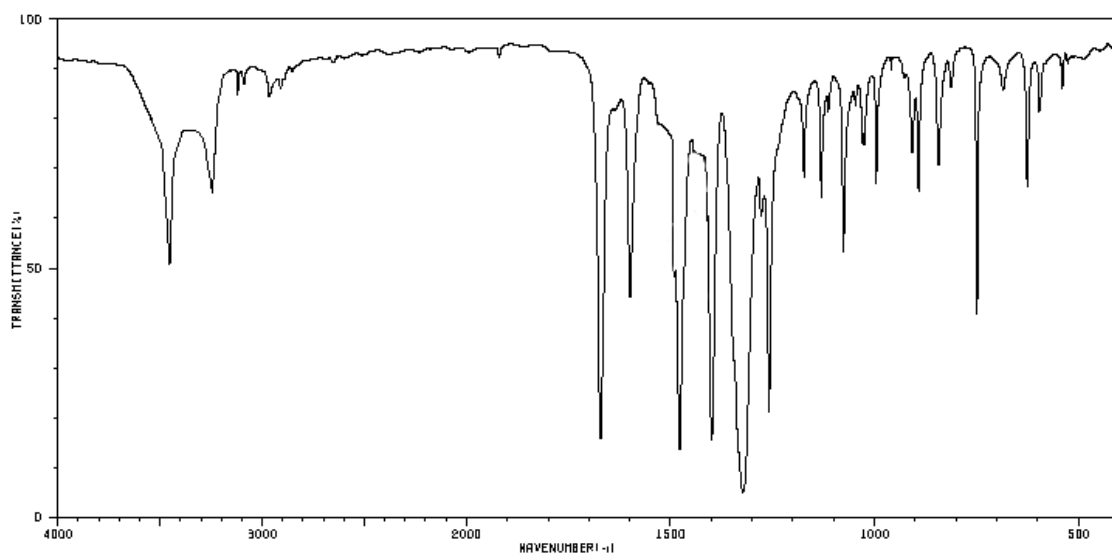
$$N_1 = \frac{10^6 P_c}{1200n_c - P_c M} \times \frac{1}{S_{fd}^{\circ}} = \frac{10^6 \cdot 1.98}{1200 \cdot 10 - 1.98 \cdot 205} \times \frac{1}{650} = 0.263 \left(\frac{v r v j k b}{v^2} \right)$$

$$N_2 = \frac{6.023 \cdot 10^5 P_c}{1200n_c - P_c M} \times \frac{1}{S_{fd}^{\circ}} = \frac{6.023 \cdot 10^5 \cdot 1.98}{1200 \cdot 10 - 1.98 \cdot 205} \times \frac{1}{650} = 0.699 \left(\frac{] u e a b}{y v^2} \right)$$

სადაც P_c არის ნახშირბადის შემცველობა (%), n_c – ნახშირბადის ატომების რაოდენობა დამცნობილ ფრაგმენტში, M – მოდიფიკატორის მოლეკულური მასის შესწორება (გ).

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ანილინი მეტა და პარა მდებარეობით, აგრეთვე ბენზიდინი 3,3'- მდებარეობით (7, 29 და 44) შესწავლილი იქნა იწ სპექტრომეტრული მეთოდით. ჩაწერილი სპექტრის ინერპრეტირებისათვის იწ სპექტრები გადაღებულ იქნა, აგრეთვე, სილიკაგელისათვის. ზემოაღნიშნული იწ სპექტრების ურთიერთშედარებიდან ჩანს, რომ ნაერთების (7, 29 და 44) იწ სპექტრზე ჩნდება დამატებითი შთანთქმის ზოლები $1090-1040 cm^{-1}$ და $930-840 cm^{-1}$ უბნებში, რაც ცალსახად მიუთითებს Si-C ბმების წარმოქმნას.

მიღებული ამინოწარმოებულების იწ სპექტრებზე თავს იჩენს შთანქმის ზოლები 3450 და 3230 cm^{-1} უბანში, რაც განპირობებულია პირველადი ამინოჯგუფის N-H ბმების სიმეტრიული და არასიმეტრიული ვალენტური რხევებით. იწ სპექტრში შესაბამისად აღარ შეინიშნება შთანქმის ზოლები 1450 და 1340 cm^{-1} უბანში, რაც ცალსახად მიუთითებს ნიტროჯგუფის აღდგენაზე ამინოჯგუფში. ამასთან, იწ სპექტრზე შენარჩუნებულია Si-C ბმების შესაბამისი შთანქმის ზოლები 1090-1040 cm^{-1} და 840 cm^{-1} უბნებში, საიდანაც შეიძლება დავასკვნათ, რომ შემუშავებული აღდგენის მეთოდი საშუალებას იძლევა სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ნიტრონაერთები ისე იქნას აღდგენილი შესაბამის ამინოწარმოებულებში, რომ არ მოხდეს Si-C-ბმის გახლეჩა.



ნახ 3. ნაერთი (44)-ის იწ სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი)

2.3 შეფერილი ორგანოფილური სილიკაგელების (16-21), (31-36) და (45-51) სინთეზი

აზონაერთების სინთეზისათვის გამოიყენება პირველადი არომატული ამინების დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების რეაქციები. პირველი

მათგანი წარმოადგენს პირველადი არომატული ამინის ურთიერთქმედებას თავისუფალ აზოტოვან მჟავასთან, რომელიც მიიღება *in situ* ნატრიუმის ნიტრიტისა და მინერალური მჟავას ურთიერთქმედებით 0-5 °C-ზე. დიაზოტირების რეაქციის შედეგად მიიღება არილდიაზონიუმის მარილები, რომელნიც ასევე ნაკლებ მდგრადობით ხასიათდებიან და ამიტომ, როგორც წესი, მაშინვე გამოიყენებიან შემდგომ გარდაქმნებში, მათ შორის აზოშეუღლების რეაქციაში. აზოშეუღლების რეაქცია წარმოადგენს არომატულ ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების კლასიკურ რეაქციას, რომელშიც ელექტროფილურ ნაწილაკად გვევლინება არილდიაზონიუმის კატიონი. ამ უკანასკნელის სუსტი ელექტროფილურობისა და შემცირებული თერმოდგრადობის გამო, მორეაგირე კომპონენტი – აზოშემადგენელი – უნდა იყოს გააქტიურებული არომატული ბირთვის შემცველი ნაერთი. ამიტომ, წარმოდგენილ ნაშრომში აზოკომპონენტებად აღებულია ისეთი არომატული ნაერთები, რომელიც მოიცავს ძლიერ ელექტრონოდონორულ ჩამნაცვლებლებს. აზოკომპონენტებად აღებული იქნა: 2-ნაფტოლ (9); N,N-დიმეთილანლინი (10); ინდოლი (11); 2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა (12); 2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფტოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

დიაზოტირების რეაქციის ჩატარებისათვის ახდენდნენ მოდიფიცირებული სილიკაგელების (7, 29 და 44) სუსპენდირებას 2N მარილმჟავას ხსნარში ინტენსიური მორევის საშუალებით. სარეაქციო სისტემის 0-8 °C-ზე გაცივების შემდგომ წარმოებდა ნატრიუმის ნიტრიტის 8%-იანი წყალხსნარის დამატება ისეთი ინტენსიურობით, რომ ტემპერატურა არ აწეულიყო 8°-ზე ზევით. დიაზოტირების პროცესის დამთავრება მოწმდებოდა იოდსახამებლიანი ქაღალდით. დიაზოტირების რეაქციის დამთავრების შემდგომ, შარდოვანას მცირე რაოდენობის დამატებით წარმოებდა ჭარბი თავისუფალი აზოტოვანი მჟავას მოცილება. მიღებული დიაზონიუმის მარილი (8, 30 და 45) მაშინვე გამოიყენებოდა აზოშეუღლების რეაქციაში ზემოჩამოთვლილ აზოკომპონენტებთან (9-15).

აზოშეუღლების პროცესი წარმოებდა მჟავა და ტუტე არეში იმისდა მიხედვით, თუ რომელი აზოკომპონენტი იყო გამოყენებული. აზოშეუღლების რეაქცია N,N-დიმეთილანილინთან წარმოებდა მჟავა არეში, რომლის დროსაც დიაზოკომპონენტის სუსპენზიას ემატებოდა აზოკომპონენტის მარილმჟავიანი ხსნარი. ინდოლისა (11) გამოყენების შემთხვევაში დიაზოტირება და აზოშეუღლება ჩატარებულ იქნა ძმარმჟავას არეში. დანარჩენი აზოკომპონენტების (10, 12-15) გამოყენებისას კი აზოშეუღლების პროცესი მიმდინარეობდა სუსტ ტუტე არეში ($\text{pH} \approx 9-10$), რომლის დროსაც აზოკომპონენტის ტუტე ხსნარს ემატებოდა დიაზოკომპონენტის სუსპენზია. ამასთანავე, დიაზოკომპონენტის ყოველი ახალი ულუფის დამატების შემდეგ მოწმდებოდა სარეაქციო არის pH -ის მნიშვნელობა და საჭიროების შემთხვევაში წარმოებდა კორექცია 2N ნატრიუმის ჰიდროქსიდის დამატებით. აზოშეუღლების რეაქცია მიმდინარეობდა 2-3 სთ-ის განმავლობაში აზოკომპონენტების მიხედვით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ მიღებული შედეგილი ორგანოსილიკაგელები გამოიყოფოდა ფილტრაციით და ირეცხებოდა რამოდენიმეჯერ (ნეიტრალურ რეაქციამდე) წყლის დიდი რაოდენობით. შემდეგ ჩარეცხვა წარმოებდა სხვადასხვა პოლარობის ორგანული გამხსნელებით, რათა მოცილებული ყოფილიყო სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული ორგანული ნაერთები. დესორბციის პროცესი დამთავრებულად ითვლებოდა მაშინ, როდესაც პირიდანით ჩარეცხვის შემდეგ ფილტრატი იქნებოდა უფერული.

ორგანოსილიკაგელების შრობა წარმოებდა 50-70 °C-ზე ვაკუუმის პირობებში, რისთვისაც გამოიყენებოდა გამშრობი პისტოლეტი, რომელშიც ცხელ თბომატარებელს წარმოადგენდა პეტროლეინის ეთერი აღნიშნული დუდილის ტემპერატურით.

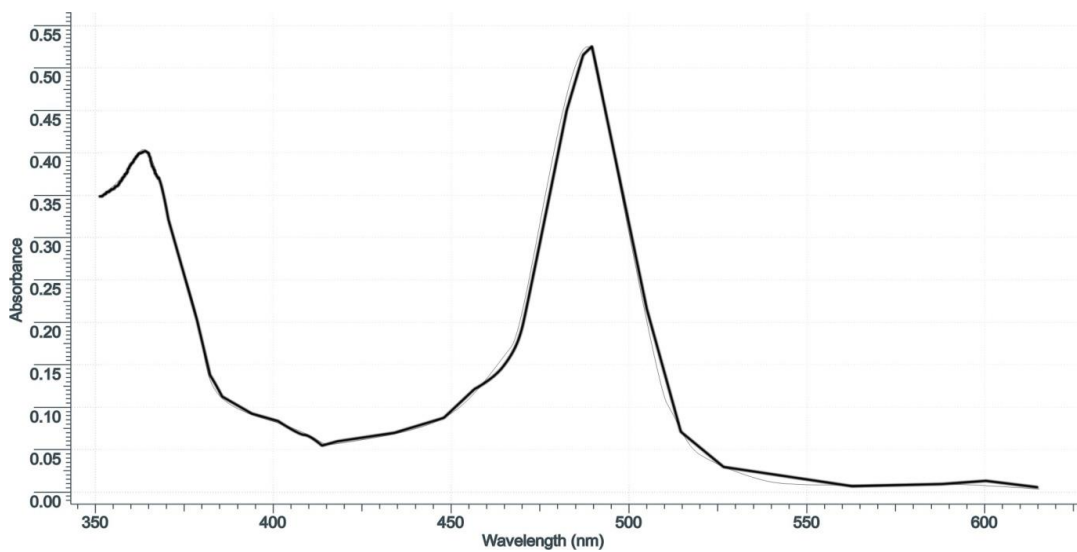
შედეგილი სილიკაგელების მიღების დრო, მათი ელექტრონული შთანთქმის ზოლები და კრისტალების ფერი მოცემულია ცხრილში.

ცხრილი 10. აზოპიგმენტების წარმოქმნის დრო და სპექტრული მახასიათებლები

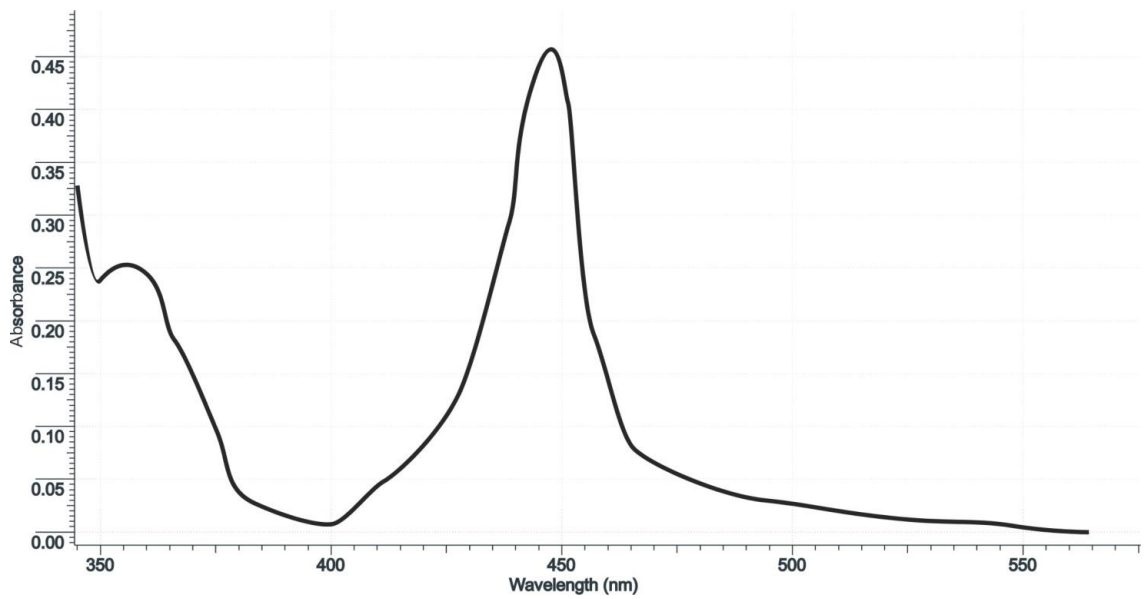
N	აზოპიგმენტი	რეაქციის დრო, სთ	λ_{max} , ნმ	კრისტალის ფერი
1.	16	2	485	ნარინჯისფერი
2.	17	2	605	მომწვანო-ლურჯი
3.	18	2	445	ღრმა ყვითელი
4.	19	3	490	ღია წითელი
5.	20	2	510	მეწამული
6.	21	2.5	440	ღია ყვითელი
7.	31	2	488	ნარინჯისფერი
8.	32	2	600	მომწვანო-ლურჯი
9.	33	2	440	ღრმა ყვითელი
10.	34	3	485	ნარინჯისფერი
11.	35	2	515	მეწამული
12.	36	2,5	455	ყვითელი
13.	46	2	485	ნარინჯისფერი
14.	47	2	605	ლურჯი
15.	48	2	485	ღია წითელი
16.	49	3	490	ღია წითელი
17.	50	2	510	მეწამული
18.	51	2.5	440	ღია ყვითელი

ცხრილი 11. ტალღის სიგრძის დამოკიდებულება საღებრის ფერზე

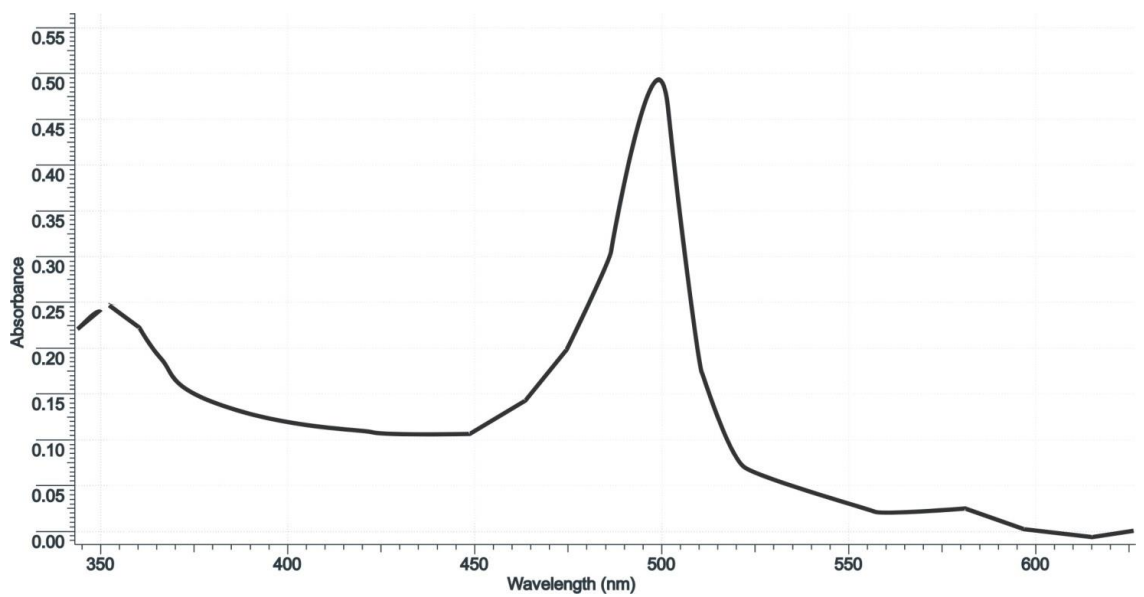
ტალღის სიგრძე, ნმ	სპექტრალური ფერი	დამატებითი ფერი (ფერი, რომელსაც ჩვენ ვხედავთ)
400-435	იისფერი	მომწვანო-ყვითელი
435-480	ცისფერი	ყვითელი
480-490	მომწვანო-ლურჯი	ნარინჯისფერი
490-500	მოლურჯო-მწვანე	წითელი
500-560	მწვანე	მეწამული
560-580	მოყვითალო-მწვანე	იისფერი
580-595	ყვითელი	ლურჯი
595-605	ნარინჯისფერი	მომწვანო-ლურჯი
605-730	წითელი	მოლურჯო-მწვანე
730-760	მეწამული	მწვანე



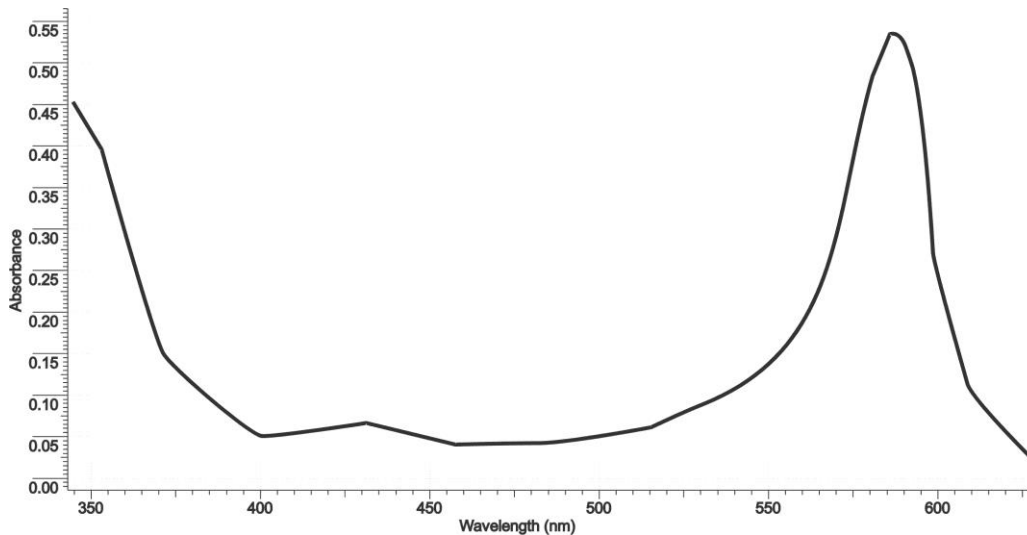
ნახ 4. აზოპიგმენტის (16) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ 5. აზოპიგმენტის (18) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ 6. აზოპიგმენტის (20) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ 7. აზოპიგმენტის (47) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

შედებილი სილიკაგელები შესწავლილ იქნა ელექტრონული სპექტრომეტრის საშუალებით. სპექტრები ჩაწერილ იქნა სპექტროფოტომეტრზე CΦ-26. სპექტრის ჩაწერისათვის გამოყენებული იქნა სპეციალური ტექნიკა [142]. ვინაიდან სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული მასალები უხსნადნი არიან და გამხსნელში შეტანისას ადგილი აქვს სედიმენტაციას, ამიტომ სტანდარტულ პირობებში სპექტრის ჩაწერა შეუძლებელია. წარმოდგენილ ნაშრომში სპექტრის ჩაწერისათვის დისპერსულ გარემოდ გამოყენებული იქნა სპექტროსკოპული სისუფთავის გლიცერინი. მისი სიბლანტის მაღალი მნიშვნელობის ($\mu=0.01$ სმ) გამო სედიმენტაციის პროცესი იმდენად შენელებულია, რომ სპექტრის ჩაწერისას შეიძლება უგულვებელყოფილ იქნას კონცენტრაციული ცვლილება კიუვეტის სიმაღლის მიხედვით. გლიცერინის შერჩევა დისპერსულ გარემოდ განპირობებულია იმ ფაქტორითაც, რომ მისი გარდატეხის მაჩვენებელი ($n_D^{20} = 1.474$) ახლოა სხვადასხვა ფორმის SiO_2 -ის გარდატეხის მაჩვენებელთან ($n_D^{20} = 1.41-1.55$).

აზოპიგმენტების ფერის დამოკიდებულება აღნაგობასთან სრულ თანხვედრაშია ფერთა თეორიასთან და ინარჩუნებენ არაიმობილიზებული აზონაერთების თვისებებს. შეუძლებელი ორმაგი ბმების სისტემის დაგრძელებასთან ერთად ფერი უფრო ღრმავდება. როგორც წესი, ნაფთა-

ლინის ფრაგმენტის შემცველი საღებრები უფრო გრძელტალღოვან უბანში შთანთქვენ (იხ. ცხრილი 5). ამასთანვე, დიდი გავლენა აქვს აზოკომპონენტის ფრაგმენტში არსებულ ჩამნაცვლებლების ბუნებასა და რაოდენობას. ძლიერი ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლები იწვევენ ბატოქრომულ წანაცვლებას.

2.4 სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმაზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით

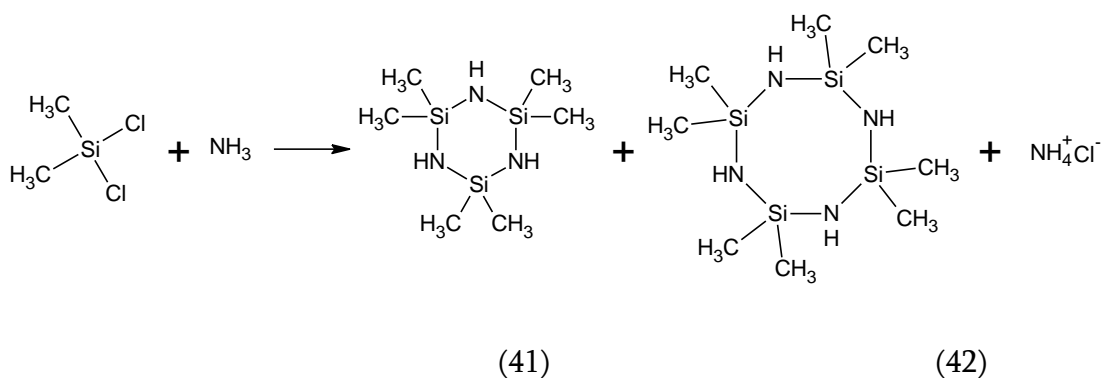
იმობილიზებული ნაერთებისადმი ინტერესი, როგორც ლიტერატურის მიმოხილვაში იყო აღნიშნული, დღითიდღე იზრდება და იცვლება სამომხმარებლო ბაზარზე გაჩენილი ახალი მოთხოვნის შესაბამისად. სილიკაგელისა და სხვა მსგავსი მასალების ტექნიკურ თვისებებზე ზოგჯერ უარყოფით გავლენას ახდენს ე.წ. „ნარჩენი ზედაპირული ფართი“*, ვინაიდან ეს ზედაპირული ფართი მასალის ექსპლუატაციისას აგრძელებს სხვადასხვა ნაერთის (წყალი, ნახშირორჟანგი და სხვ.) ადსორბირებას. აღნიშნულმა ნაერთებმა კი შეიძლება აგრესიულად იმოქმედონ ძირითად მოდიფიკატორზე და გამოიწვიონ მისი დეგრადაცია, ან ფიზიკურ–ქიმიური თვისებების შეცვლა. ამდენად, ერთ–ერთ აქტიურ პრობლემას წარმოადგენს სილიკაგელისა და სხვა ფოროვანი მასალების ზედაპირის მოდიფიცირება ისეთი მასალებით, რომლებიც წინ აღუდგებიან ზემოაღნიშნულ არასასურველ მოვლენებს.

წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილი იქნა, აგრეთვე, კერამიკული და სხვა ფოროვანი მასალების, მათ შორის სილიკაგელისა და ორგანოსილიკაგელების ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმაზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით. ვინაიდან ორგანოსილიკაგელები შედარებით ფაქიზი მასალებია სილიკაგელთან და კერამიკულ მასალებთან შედარებით,

* ნარჩენი თავისუფალი ზედაპირული ფართი, რომელიც რჩება მოდიფიკატორის შეყვანის შემდეგ

ამიტომ მოდელურ ნაერთებად აღებული იქნა კერამიკული კეცი და არამოდულიცირებული სილიკაგელი L100/250.

მათი ზედაპირის მოდიფიცირება განხორციელდა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა (41) და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის (42) ნარევით, რომელიც მიღებული იქნა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის მოდიფიცირებით დიმეთილდიქლორსილანისა და ამიაკის ურთიერთქმედებით:



სქემა 22. ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანის და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის მიღება

სინთეზის შედეგად მიიღება ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანი და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანი 80% და 10%-იანი გამოსავლიანობით შესაბამისად. რეაქციის შედეგად მიღებულ დანარჩენ პროდუქტებს, რომელთა რაოდენობა 10%-ს არ აღემატება, წარმოადგენს თანაური და გვერდითი რეაქციების პროდუქტები. სინთეზირებული ციკლური სილაზანები შესწავლილი იქნა ელემენტური ანალიზისა და იწ სპექტრომეტრული მეთოდებით. ელემენტური ანალიზის შედეგები სრულ თანხვედრაშია მიზნობრივ პროდუქტებთან. იწ სპექტრზე N-Si-N ბმის შთანთქმის ზოლები შეინიშნება 820, 800 და 775 სმ⁻¹ უბანში. შთანთქმის ზოლები 1130 და 1105 სმ⁻¹ უბანში შეიძლება განხილულ იქნას როგორც C-N-ის დეფორმაციული რხევა. N-H ბმის ვალენტური და დეფორმაციული რხევები კი ვლინდება 3434 სმ⁻¹ და 1070 სმ⁻¹ უბნებში შესაბამისად [143].

მიღებული ნაერთები ხასიათდებიან შედარებით არამდგრადობით და ადვილად განიცდიან დეციკლიზაციისა და პოლიმერიზაციის

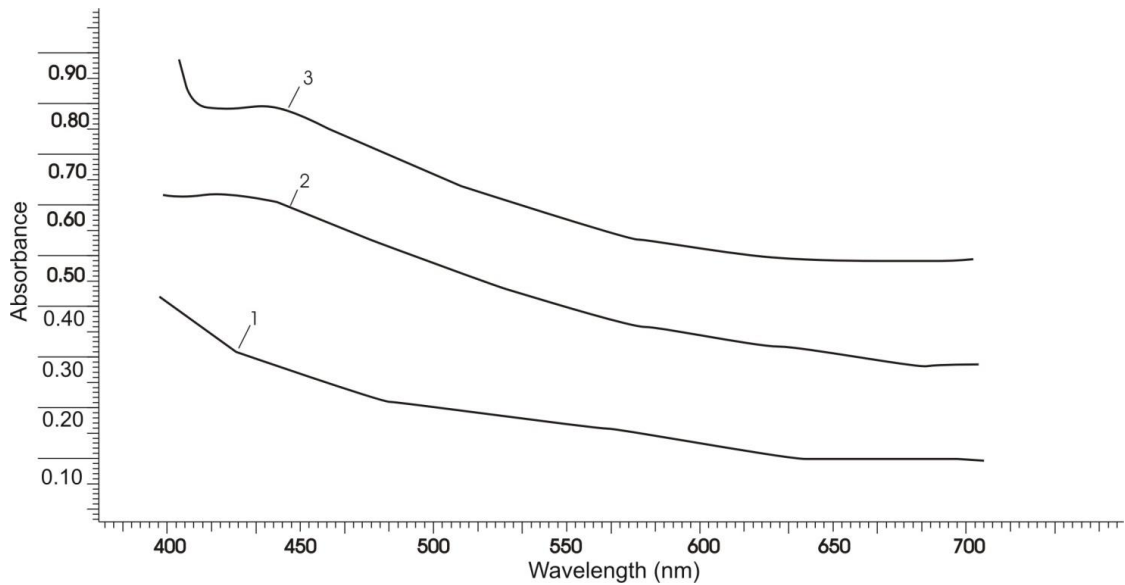
რეაქციებს. ამას ადასტურებს ნაერთების (41) და (42) 0.1 ნორმალობის ბენზოლური ხსნარების γ -სხივებით დასხივება. დასხივება ჩატარებული იქნა 400 და 800 გრეი სიმძლავრით. დასხივებული სინჯებისათვის შეინიშნება შთანთქმის ინტენსიურობის გაზრდა ხილულ უბანში, რაც მიუთითებს მონომერული ციკლური სილაზანების გარდაქმნაზე პოლიმერში ამასთან, დასხივების ენერჯის გაზრდით იზრდება გარდაქმნის ხარისხიც[144-147].

კერამიკული კეცის მოდიფიკაციისათვის იგი თავსდებოდა ნაერთების (41) და (42) ნარევი 36 სთ-ის განმავლობაში ნორმალურ პირობებში (ოთახის ტემპერატურა, ატმოსფერული წნევა), ხოლო შემდეგ 20 სთ-ის განმავლობაში 6 ატმ (588402 პა) წნევის ქვეშ. აღნიშნულ პირობებში კერამიკული კეცის ფორები ივსება სილიციუმაზოტმემცველი ორგანული მოდიფიკატორით. მისი ფიქსაციისათვის საკვლევ მასალას აშრობენ და გამოწვავენ 800-1000 °C-ზე. მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელებით ნაერთები (41) და (42) განიცდის თერმულ გარდაქმნას, რის შედეგადაც კერამიკული კეცის ფორები ივსება სილიციუმის ნიტრიდით.

მიღებული კერამიკული კეცი შემოწმებულ იქნა ტენშთანთქმაზე და მედეგობაზე დარტყმის მიმართ.

ტენშთანთქმის შემოწმებისათვის არამოდიფიცირებული და მოდიფიცირებული საკვლევი ნიმუშები თავსდებოდა წყალში 12 სთ-ის განმავლობაში და ისაზღვრებოდა მასის ნამატი.

ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევი ანალოგიურ პირობებში დამუშავებულ იქნა სილიკაგელი. სილაზანებით გაჟღენთვის შემდეგ ნიმუშები გამომწვარი იქნა 850 °C-ზე. მიღებული მასალა შემოწმდა ტენშთანთქმაზე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში:



ნახ 8. ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანის (41) 0.1 N ბენზოლის ხსნარის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი: (1) – საკონტროლო სინჯი, (2) – 400 გრეი დასხივებული სინჯი, (3) – 800 გრეი დასხივებული სინჯი

მიღებული მონაცემები საშუალებას იძლევა დავასკვნათ, რომ სილიკაგელის ფორები, შესაბამისი დამუშავების შემდეგ, ივსება სილიციუმის ნიტრიდით, რაც იწვევს ტენშთანთქმის შემცირებას და სხვა თვისებების შეცვლას. უნდა აღინიშნოს, რომ სასურველი შედეგის მიღწევისათვის სილიციუმაზოტ-შემცველი ორგანული მოდიფიკატორის რაოდენობა არ აღემატება 2.39 %-ს.

ცხრილი 12. მოდიფიცირებული და არამოდიფიცირებული სილიკაგელის ტენშთანთქმის უნარი

N	სილიკაგელის მასა, გ					
	საწყისი ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანთქმა, %	მოდიფიცირებული ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანთქმა, %
1	5.0214	5.5517	10.56	5.2140	5.2594	0.87
2	10.2547	11.5222	12.36	10.2470	10.3136	0.65
3	13.5447	15.4694	14.21	13.4789	13.5355	0.42
4	8.1235	9.1991	13.24	8.9040	8.9565	0.59
საშუალო			12.5925	საშუალო		0.6325

ორგანოსილიკაგელები, რომელთა ზედაპირი მოდიფიცირებულ იქნა არილშემცველი აზონაერთებით, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ხასიათდებიან მგრადობით სველი დამუშავების მიმართ. მიღებული პიგმენტები ექვემდებარება წყლითა და მრავალი ორგანული გამხსნელით (ნახშირ-

წყალბადები, ჰალოგენწარმოებულები, რთული ეთერები, პირიდინი, დიმეთილფორამიდი, 1,4-დიოქსანი) დამუშავებას. აღნიშნული გამხსნელებით ხანგრძლივი დამუშავებისას საღებრის მოლეკულის ელიმინირება სილიკაგელის ზედაპირიდან პრაქტიკულად არ შეინიშნება, მაგრამ Si-C ბმის ბუნებიდან გამომდინარე აღნიშნული მასალები შედარებით სუსტნი არიან აგრესიული გარემოს მიმართ. კერძოდ, 5%-იან მარილმჟავას ხსნარში დამუშავებისას შეინიშნება ორგანოსილიკაგელის თანდათანობითი გაბაცება, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ მჟავა არეში ადგილი აქვს Si-C ბმის გახლეჩას და საღებრის გამორეცხვას სილიკაგელის ზედაპირიდან. წარმოდგენილ ნაშრომში აღწერილი ახალი ორგანოსილიკაგელები უფრო მგძნობიარენი არიან ტუტის მიმართ. 5%-იანი ნატრიუმის ჰიდროქსიდის წყალხსნარში სინჯების მრავალჯერადი დამუშავება ასევე იწვევს მათ გაბაცებას. ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ უკანასკნელ შემთხვევაში გაბაცების სიჩქარე უფრო მეტია, ვიდრე მჟავით დამუშავებისას, რაც ლოგიკურია. როგორც ცნობილია, Si-C ბმა ტუტის ზემოქმედების მიმართ ლაბილურია.

შეღებილი სილიკაგელის მდგრადობის გაზრდის მიზნით, მოდიფიცირებული სილიკაგელები (16-21, 31-36, 46-51) დამუშავებული იქნა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევით, კერამიკული კეცის და არამოდიფიცირებული სილიკაგელის ანალოგიურად. კერამიკული კეცის შემთხვევაში, სილაზანების პოლიმერიზაციის პროცესი წარმოებდა მაღალ ტემპერატურაზე. ცხადია, იმავე პირობებში (800-1000 °C) ორგანული ფრაგმენტები ვერ გაუძლებდნენ დამუშავებას. ამიტომ, საჭირო გახდა ციკლური სილაზანების პოლიმერაციის პროცესის მოდიფიცირება.

ციკლური სილაზანების დეგრადაცია-დეციკლიზაცია-პოლიმერიზაციის პროცესის ინიცირებისათვის გამოცდილი იქნა სხვადასხვა თავისუფალი რადიკალების ინიციატორი (წყალბადის პეროქსიდი, ნატრიუმის პეროქსიდი, ძმარმჟავას პეროქსიდი). საუკეთესო შედეგები მოგვცა დიბენზოილპეროქსიდმა. ორგანოსილიკაგელები (16-21, 31-36, 46-51) 24 სთ-ის

განმავლობაში თავსდებოდა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევი, რომელშიც დამატებით შეტანილი იყო 5% დიბენზოილპეროქსიდი. 24 სთ-ის შემდეგ სინჯებს სცილდებოდა ჭარბი სილაზანი და თავსდებოდა მუფელში 60 °C-ზე 5 სთ-ის განმავლობაში.

დიბენზოილპეროქსიდი 60°-ზე იწყებს დაშლას და წარმოქმნის ბენზოილის რადიკალებს, რომელიც თავის მხრივ ინიცირებას უწევს ციკლური სილაზანების დეციკლიზაცია-პოლიმერიზაციას.

აღნიშნულ პირობებში დამუშავებული ორგანოსილიკაგელების მდგრადობა შემოწმებულ იქნა სველი დამუშავების მიმართ, რისთვისაც გამოყენებული იყო როგორც დისტილირებული და სასმელი წყალი, ისე 5%-იანი მარილმჟავასა და ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარები. უნდა ითქვას, რომ მჟავასა და ტუტის მიმართ ორგანოსილიკაგელების მდგრადობა გაიზარდა დაახლოებით 100-ჯერ. აღნიშნული დასკვნის გაკეთების საშუალებას იძლევა ის გარემოება, რომ სილაზანში დაუმუშავებელი მასალის გაუფერულების ხარისხის მიღწევას სილაზანში დამუშავების შემდგომ ესაჭიროება დაახლოებით 100-ჯერ უფრო დიდი რაოდენობის HCl-სა და NaOH-ის 5%-იანი ხსნარები. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ციკლური სილაზანები ავსებენ ორგანოსილიკაგელების ფორებს და ეკვრიან ზედაპირს და იწვევენ საღებრის დამატებით ფიქსაციას. ივარაუდება, რომ ციკლური სილაზანები სილიკაგელის ზედაპირულ OH- ჯგუფებთან ურთიერთქმედების, აგრეთვე ჰიდროლიზისა და შემდგომი გარდაქმნების შედეგად წარმოქმნიან გამჭვირვალე ზედაპირულ აფსკს, რომელიც იმავდროულად იწვევს საღებრის დამატებით ფიქსაციას სილიკაგელის ზედაპირზე.

აღნიშნული ვარაუდის დამატებითი დადასტურების მიზნით, სილაზანებით მოდიფიცირებული ორგანოსილიკაგელები გამოცდილი იქნა ტენშთანქთმაზე კერამიკული კეცისა და არამოდიფიცირებული სილიკაგელების ანალოგიურად. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში:

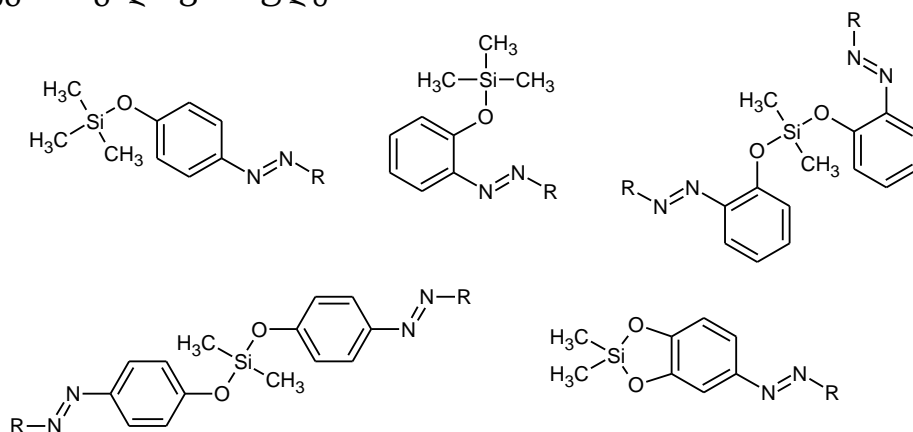
ცხრილი 13. ციკლური სილაზანებით მოდიფიცირებული ორგანოსილიკაგელების ტენშთანქმის უნარი

N	ორგანოსილიკაგელის მასა, გ					
	საწყისი ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %	მოდიფიცირებული ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %
1	5.2364	5.7789	10.36	6.2300	6.3079	1.25
2	10.2154	11.4658	12.24	10.5000	10.7111	2.01
3	8.3214	9.4481	14.54	7.5235	7.6627	1.85
4	15.5486	17.7752	13.32	15.4582	15.7272	1.74
საშუალო			12.615	საშუალო		1.7125

როგორც მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, ორგანოსილიკაგელებში ციკლური სილაზანებით მოდიფიცირების შემდეგ ტენშთანქმის უნარი 12.6%-დან 1.71%-მდე მცირდება. ეს კი, თავის მხრივ, მიუთითებს სილაზანური აფსკის წარმოქმნას. ამით აიხსნება აღნიშნული მასალების მდგრადობის მნიშვნელოვანი გაზრდა აგრესიული გარემოს მიმართ. მაგრამ, ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ დაბალტემპერატურული პოლიმერიზაციის პირობებში მოდიფიცირებული ორგანოსილიკაგელებში ტენშთანქმის უნარი რამდენადმე მეტია, ვიდრე პიროლიზური მეთოდით მოდიფიცირებულში, რაც ასევე ლოგიკურია. პიროლიზის შედეგად (800-1000 °C) ციკლური სილაზანები უფრო ღრმა და საფუძვლიან გარდაქმნებს განიცდის, ვიდრე დაბალ ტემპერატურაზე.

2.5 შეღებილი სილიკაგელების მიღება ადსორბციულ- ფიქსაციური მეთოდით

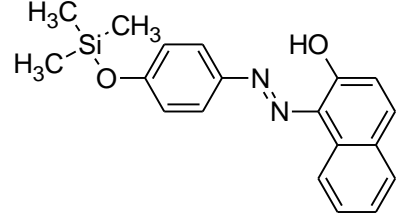
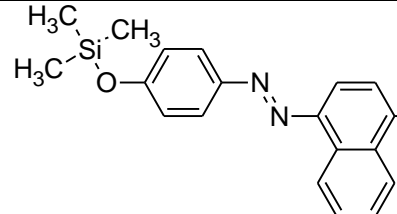
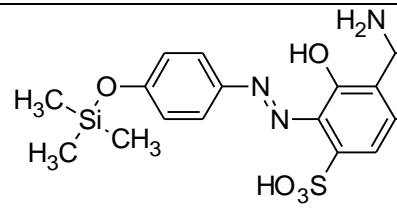
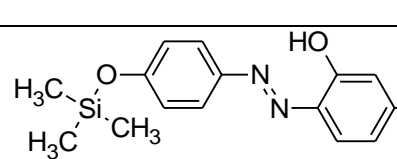
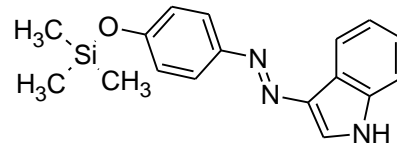
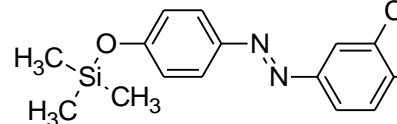
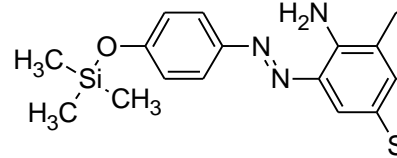
მოდIFIკატორებად შერჩეული სილიციუმმცველი საღებრები წარ-
მოდგენილია აღნიშნული საღებრები შესაძლებელია დაჯგუფებულ იქნას
შემდეგი ზოგადი ფორმულების სახით:

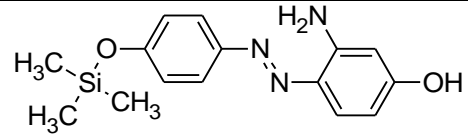
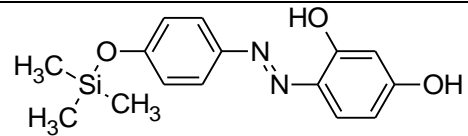
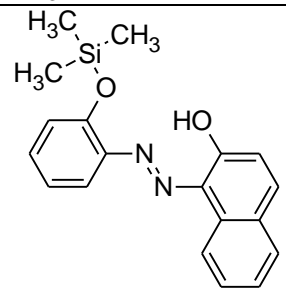
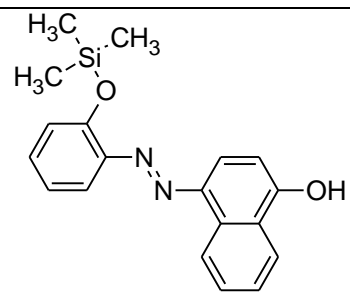
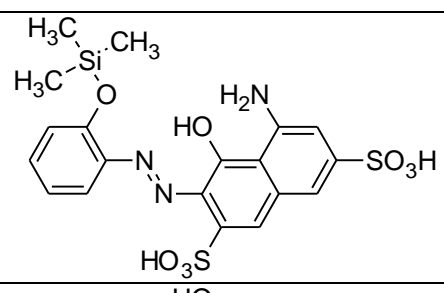
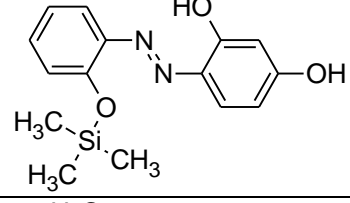
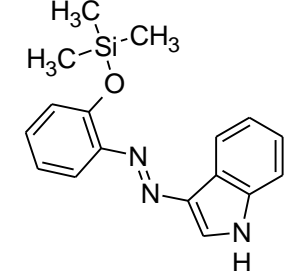


სადაც R არის 2-ნაფთოლის, 1-ნაფთოლის, H-მჟავას, რეზორცინის, სალიცილმჟავას,
ინდოლის, პიროკატეჟინის, ნაფთონმჟავას, 3-ჰიდროქსიანილინის ნაშთები.

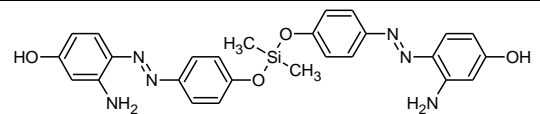
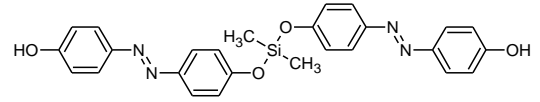
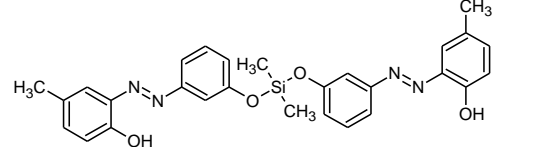
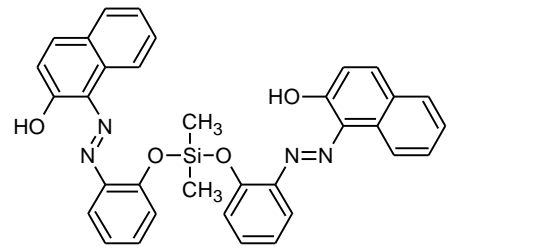
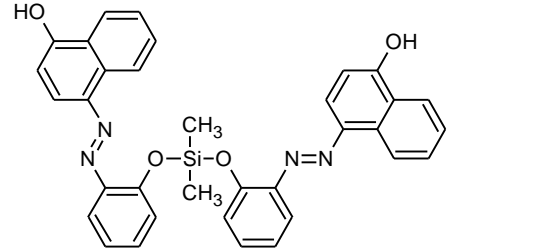
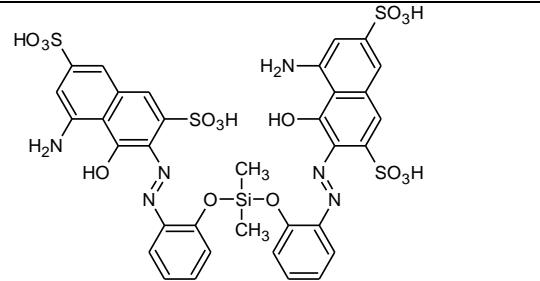
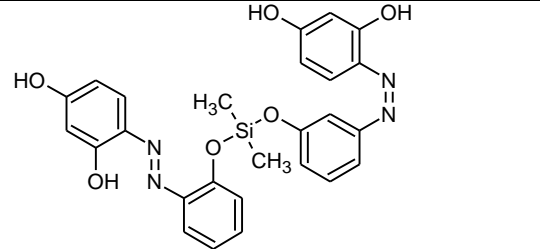
აღნიშნული საღებრების სინთეზი განხორციელებულია ქლორსილანების
კონდენსაციით ერთ და ორატომიან ფენოლებთან, მათი შემდგომი
ნიტრირებით, მიღებული ნიტრონაერთების აღდგენით, დიაზოტირებითა
და აზოშეუღლებით სხვადასხვა აზოკომპონენტთან. აზოკომპონენტებად
აღებულია: 2-ნაფთოლი, 1-ნაფთოლი, ინდოლი, 1,3- და 1,2-დიჰიდროქსი-
ბენზოლი, 2-ჰიდროქსიბენზომჟავა, H-მჟავა და სხვა [45,18].

ცხრილი 14. სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული სილიციუმმცველი აზოსაღებრები, მათი ელექტრონული შთანთქმის მაქსიმუმი, კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში და მოლეკულის დიამეტრი

N	საღებარი	λ _{max} , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
1.		430	97	-7	29	ეთანოლი აცეტონი
2.		420	94	-14	90	ეთანოლი აცეტონი
3.		420	92	-14	87	ეთანოლი წყალი
4.		390	76	-1	63	ეთანოლი აცეტონი
5.		430	60	60	40	ეთანოლი აცეტონი
6.		390	97	3	21	ეთანოლი აცეტონი წყალი
7.		410	55	19	47	ეთანოლი აცეტონი

N	საღებარი	λ _{კუჭ} , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
8.		445	88	0	11 0	ეთანოლი აცეტონი
9.		400	47	8	25	ეთანოლი აცეტონი
10.		500	40	69	-3	ეთანოლი აცეტონი
11.		450	80	21	10 2	ეთანოლი აცეტონი
12.		570	27	38	-48	ეთანოლი წყალი
13.		430	80	21	10 2	ეთანოლი აცეტონი
14.		500	52	75	57	ეთანოლი აცეტონი

N	საღებარი	λ _{max} , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
15.		440	92	-11	88	ეთანოლი აცეტონი
16.		450	75	28	31	ეთანოლი აცეტონი
17.		460	46	12	13	ეთანოლი
18.		460	96	-12	89	ეთანოლი აცეტონი
19.		420	71	33	67	ეთანოლი აცეტონი
20.		420	93	6	5	ეთანოლი აცეტონი
21.		555	56	84	4	ეთანოლი აცეტონი
22.		390	95	-12	92	ეთანოლი აცეტონი

N	საღებარი	λ _{max} , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
23.		460	68	50	4	ეთანოლი აცეტონი
24.		360	95	-20	87	ეთანოლი აცეტონი
25.		413	78	28	57	ეთანოლი აცეტონი
26.		520	55	73	37	ეთანოლი აცეტონი
27.		-	65	59	15	ეთანოლი აცეტონი
28.		560	73	21	-19	ეთანოლი წყალი
29.		420	78	28	57	ეთანოლი აცეტონი

N	საღებარი	λ _{max} , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
30.		460	44	25	47	ეთანოლი აცეტონი
31.		490	93	-8	67	ეთანოლი აცეტონი
32.		440	72	50	18	ეთანოლი აცეტონი
33.		560	65	34	-35	ეთანოლი წყალი
34.		380	80	12	60	ეთანოლი აცეტონი
35.		440	71	45	55	ეთანოლი აცეტონი
36.		410	89	0	74	ეთანოლი აცეტონი

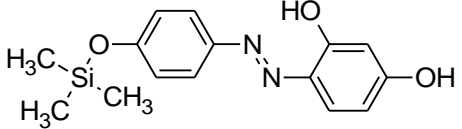
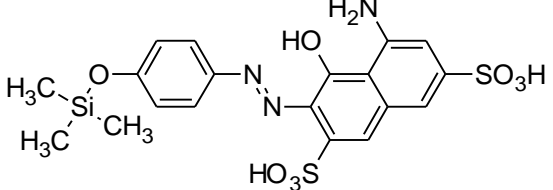
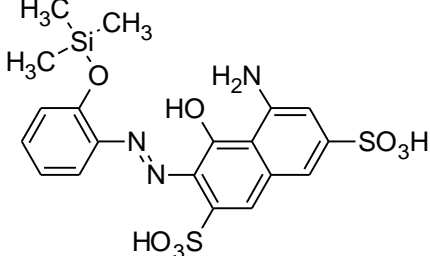
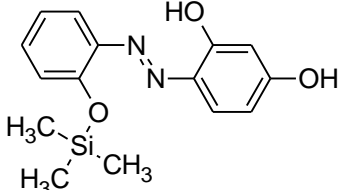
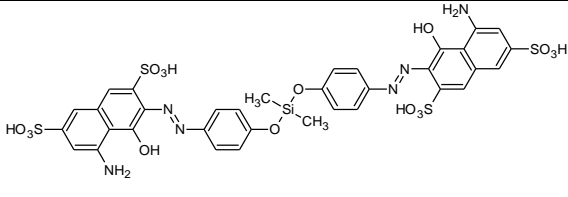
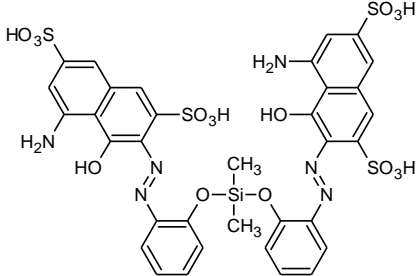
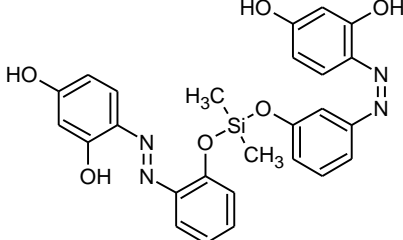
აღნიშნული საღებრების შერჩევა განპირობებული იყო რამოდენიმე მიზეზით. როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა, სილიციუმის ატომის ჩართვამ

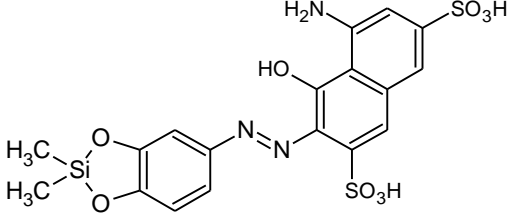
აზოსაღებრის შეუღლებულ სისტემაში, დადებითად იმოქმედა ამ უკანას-
კნელთა შუქმდეგობაზე [149]. ივარაუდება, რომ სილიციუმის ატომი
ასრულებს ჭარბი ენერჯის აქცეპტორის როლს, რის გამოც საღებარზე (ან
შეღებულ მასალაზე) დასხივება ნაკლებად იწვევს მის დეგრადაციას. მეორეს
მხრივ, ღებვის ტექნოლოგიაში ცნობილია, რომ სრულყოფილი ღებვის
პროცესის ჩატარებისათვის საღებარს აუცილებლად უნდა ჰქონდეს
შესაღები მასალის მსგავსი აღნაგობა. სილიკაგელში, როგორც ცნობილია,
საკმაოდ დიდი რაოდენობით არის Si-O ბმები. ამიტომ მათ შესაღებად აღე-
ბულ სტრუქტურებში უპირატესობა მიენიჭა სილოქსანური ბმების მატარე-
ბელ აზოსაღებრებს.

როგორც ცნობილია, აღსორბირებული საღებარი (და არა მარტო საღებარი)
სილიკაგელის ზედაპირზე მაგრდება სხვადასხვა მოლეკულათმორისი
ურთიერთქმედების ძალებით (ვან-დერ ვალსის, ელექტროსტატიკური,
დიპოლ-დიპოლი, მუხტი-დიპოლი, მუხტი-მუხტი და სხვა). ეს ძალები კი
მხოლოდ მცირე მანძილზე ურთიერთქმედებენ და ამდენად, საღებრის სილი-
კაგელზე შეკავების უნარი ძლიერ არის დამოკიდებული სილიკაგელის
ფორებისა და საღებრის მოლეკულის გარე დიამეტრების მნიშვნელობაზე.

მოდელიზატორად აღებული სილიციუმშემცველი საღებრების გარე
მოლეკულური დიამეტრი გაანგარიშებული იქნა მოლეკულური მექანიკის
საშუალებით. გაანგარიშება უშუალოდ განხორციელებულ იქნა ChemOffice
Ultra – verdion 8.07-ის პაკეტში შემავალი პროგრამის Chem3D-ს
საშუალებით. გაანგარიშების შედეგები სილიციუმშემცველი აზო-
საღებრების თითოეული ჯგუფის ყველაზე დიდი და პატარა მოლეკული-
სათვის მოცემულია როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, მოდიფი-
კატორებად შერჩეული საღებრების გარე დიამეტრის მნიშვნელობა მცირედ
ჩამორჩება სილიკაგელის მიკროფორების შიგა დიამეტრის მნიშვნელობას.
ამასთანავე, საღებრების დიპოლის მნიშვნელობა საკმაოდ მაღალია. ეს კი
საშუალებას იძლევა, საღებარი აღსორბცის შემდეგ „მტკიცედ“ შეკავდეს
სილიკაგელის ზედაპირზე.

ცხრილი 15. საღებრების მოლეკულის ზომები და დიპოლის მნიშვნელობა

N	საღებარი	ზომები, Å	დიპოლი
1.		15.778×4.87×11.756	1.190
2.		20.190×8.80×4.87	4.582
3.		15.912×11.909×3.828	5.265
4.		11.945×8.27×3.818	1.751
5.		30.855×7.688×7.562	10.380
6.		14.796×9.785×14.178	10.961
7.		11.898×8.909×9.389	2.917

N	საღებარი	ზომები, Å	დიპოლი
8.		18.383×9.615×4.87	6.369

უკანასკნელ შემთხვევაში შეღებილი სილიკაგელების მიღებისათვის სილიკაგელი თავსდებოდა სილიციუმშემცველი საღებრის კონცენტრირებულ ხსნარში და ყოვნდებოდა 10–15 წთ–ის განმავლობაში. შემდეგ იფილტრებოდა და შრებოდა ოთახის ტემპერატურაზე ატმოსფერული წნევის პირობებში. გამომშრალი სილიკაგელი ხელახლა იტვირთებოდა ციკლური სილაზანების ნარევი, ემატებოდა 5% დიბენზოილპეროქსიდი, ყოვნდებოდა 24 სთ–ის განმავლობაში, რის შემდეგაც თავსდებოდა მუფელში 60°C–ზე 5–6 სთ–ის განმავლობაში. აღნიშნულ ტემპერატურაზე ციკლური სილაზანები განიცდიან პოლიმერიზაციას და წარმოქმნიან სილიციუმის ნიტრიდულ აფსკს, რომლის ქვეშაც ექცეოდა სინთეზური საღებარი. სილიციუმის ნიტრიდის აფსკის წარმოქმნა ადსორბირებულ საღებარს აფიქსირებს სილიკაგელის ზედაპირზე და საშუალებას აძლევს მას დესორბირდეს ელუენტების ზემოქმედებით.

ამგვარად, მიღებული შეღებილი სილიკაგელები ხასიათდებიან პრაქტიკულად ისეთივე მდგრადობით გამხსნელებისა და აგრესიული გარემოს მიმართ, როგორც წინა აღწერილ მაგალითში მიღებული ორგანოსილიკაგელები. ამასთანავე, უკანასკნელ შემთხვევაში თითქმის ერთნაირი წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც წყალში ხსნადი (პირდაპირი და მჭავური), ისე დისპერსული საღებრები.

3 ექსპერიმენტული ნაწილი

ცდების შედეგების დამუშავებისა და ექსპერიმენტით მიღებული შედეგების იდენტიფიკაციისათვის ჩატარდა სხვადასხვა გაზომვათა სერია, რომლისთვისაც გამოყენებული იყო შემდეგი ხელსაწყოები და მეთოდები: საწყისი და მიღებული ნაერთების ლღობის ტემპერატურა გაზომილი იქნა სპეციალურ ლღობის აპარატში ПТП. სინჯები თავსდებოდა მინის კაპილარებში, რომლის შიგა დიამეტრი არ აღემატებოდა 0.2 მმ-ს. გაზომვა ჩატარდა სახელმწიფო სტანდარტის მიხედვით [153].

თხევადი ნაერთების დუღილის ტემპერატურა განსაზღვრული იქნა სახელმწიფო სტანდარტის მიხედვით [154].

სინთეზირებული მიზნობრივი ნაერთებისა და მათი შუალედური პროდუქტების იწ სპექტრები ჩაწერილია ინფრაწითელ სპექტრომეტრებზე UR-10W, UR-80M და Specord-75-ზე. საანალიზო სინჯები მომზადებულია KBr-ის აბებისა და ვაზელინის ზეთის პასტის სახით (საკვლევი ნაერთის 1÷3% შემცველობით). ვაზელინის ზეთის გამოყენების შემთხვევაში 4000-2000 სმ^{-1} და 1600-1300 სმ^{-1} შთანთქმის უბნების ჩაწერა წარმოებდა ხელახლა ჰექსაქლორბუტადიენ-1,3-ის ხსნარის საშუალებით [155]. საღებრების ელექტრონული სპექტრები გადაღებულია უი სპექტროფოტომეტრზე СФ-26 10^{-4} ÷ 10^{-5} მოლი/ლ კონცენტრაციის ინტერვალში. გამხსნელებად გამოყენებულია ქლოროფორმი, გლიცერინი, ბენზოლი.

რეაქციის მიმდინარეობა და მიღებული ნაერთების სისუფთავე შემოწმებულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდით „Silufol UV 254“ (ჩეხეთი) ფირფიტაზე. გამხსნელები შერჩეულია ტრაპესა და ელუოტროპული რიგებში გამხსნელების პოლარობის გათვალისწინებით. გამოყენებულია გამხსნელები: ტოლუოლი,

დიეთილის ეთერი, ეთანოლი, ეთილაცეტატი და მათი ნარევები. ლაქები გამჟღავნებულია უი დასხივებით (Спектроскоп 3) და იოდის ორთქლით.

ექსპერიმენტში გამოყენებული მზა რეაქტივებისა და გამხსნელების ნუსხა, სისუფთავე და გასუფთავების მეთოდები მოცემულია ცხრილი-16 და ცხრილი 17-ში. ექსპერიმენტის ჩატარების წინ თხევადი ნაერთებისათვის შემოწმებულია დუდილის ტემპერატურა, ხოლო მყარი ნაერთებისათვის – ლღობის ტემპერატურა. საჭიროების შემთხვევაში ნაერთების გასუფთავებულია შესაბამისი მეთოდებით.

ცხრილი 16. ექსპერიმენტში გამოყენებული რეაქტივები

№	ნივთიერება	სისუფთავის კვალიფიკაცია	გასუფთავების მეთოდი	მომწოდებელი
1.	1,3-დიჰიდროქსიბენზოლი	ქს	f	სამრეწველო
2.	1-ჰიდროქსინაფთალინი	ქს	f	სამრეწველო
3.	2-ნაფთოლი	ქს	f	სამრეწველო
4.	5-ამინო-6-ჰიდროქსი-2,7-ნაფთალინდისულფომჟავა	ქს	f	სამრეწველო
5.	N,N-დიმეთილანილინი	ქს	£	სამრეწველო
6.	აზოტმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
7.	ამონიუმის ქლორიდი	ტექ	-	სამრეწველო
8.	აცეტილ ქლორიდი	ქს	£	სამრეწველო
9.	ბრომი	ას	-	სამრეწველო
10.	გოგირდმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
11.	დიბენზოილპეროქსიდი	-	f	[1]
12.	ინდოლი	ქს	£	სამრეწველო
13.	კალის (II) ქლორიდი	ს	-	სამრეწველო
14.	მარილმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
15.	მესამეული-ბუტილითიუმი	-	-	[2]
16.	ნატრიუმის კარბონატი	ს	-	სამრეწველო
17.	ნატრიუმის ნიტრიტი	ას	-	სამრეწველო
18.	ნატრიუმის ჰიდროქსიდი	ს	-	სამრეწველო
19.	პინენი	-	-	სამრეწველო
20.	პირიტი	ტექ	-	სამრეწველო
21.	ჟელატინი		-	სამრეწველო
22.	სილიკაგელი L100/250	-	-	სამრეწველო
23.	ქლორიანი თიონილი	ქს	-	სამრეწველო
24.	შარდოვანა	ს	-	სამრეწველო
25.	ძმარმჟავა ანჰიდრიდი	ას	£	სამრეწველო

ცხრილი 17. ექსპერიმენტში გამოყენებული გამსხნელები

№	დასახელება	სისუფთავის კვალიფიკაცია	გასუფთავების მეთოდი
1.	აცეტონი	ქს	გამოხდა
2.	ბენზოლი	ქს	გამოხდა
3.	გლიცერინი	ტექ	-
4.	დიეთილის ეთერი	ქს	გამოხდა
5.	ეთანოლი (96%)	ტექ	გამოხდა
6.	პენტანი	ქს	გამოხდა
7.	ტოლუოლი	ქს	გამოხდა
8.	ძმარმჟავა	ქს	-
9.	ნ-ჰექსანი	ქს	-

3.1 1-ბრომ-3-ნიტრობენზოლის სინთეზი

სამუშაო ტარდება გამწოვ კარადაში. 100 მლ-იან სამყელა მრგვალძირა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სავეით, უკუმაცივრითა და საწვეთი ძაბრით, ათავსებენ 10 მლ ნიტრობენზოლს. კოლბას აცხელებენ ზეთის აბაზანაზე 135 ... 145 °-ზე. მუდმივი მორევის პირობებში კოლბაში შეაქვთ სამჯერ 0.5 გრამობით რკინის ნაქლიბი (არასავსე საწვეთძაბრიანი საცობის ამოღებით) და 3 მლ-ობით ბრომი. რკინის ნაქლიბისა და ბრომის ყოველი ახალი ულუფა სარეაქციო მასაში შეაქვთ მხოლოდ წინა ულუფის შეტანიდან ერთსაათიანი გაცხელების შემდეგ. ბრომის მთლიანად დამატების შემდეგ გაცხლებას კიდევ ერთ საათს აგრძელებენ, რის შემდეგაც მოაცილებენ ზეთის აბაზანას, კოლბას ცოტათი აცივებენ, ასუფთავებენ ზეთისაგან და სარეაქციო ნარევის უმატებენ 75 მლ წყლისა და 4 მლ 36%-იანი ნატრიუმის ბისულფიტის ხსნარს. ნარევი გადააქვთ 500 მლ-იან კოლბაში და გამოხდიან წყლის ორთქლით. კოლბას ათავსებენ ბადეზე – დაბალ ალზე. დისტილატის პირველ ფრაქციას, რომელიც რეაქციაში შეუსვლელ ნიტრობენზოლს შეიცავს, ცალკე აგროვებენ. შემდეგ გამოიხდება მ-ნიტრობრონბენზოლი.

გამოხდის პროცესში ყურადღება უნდა მიექცეს, რათა კრისტალებმა არ გაჟედოს მაცივარი. ასეთ შემთხვევაში წყალს გამორთავენ და კრისტალებს ალბობენ ორთქლით. მ-ნიტრობრომბენზოლის ყვითელ კრისტალებს გაფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე და აშრობენ ჰაერზე.

გამოსავალი - 65... 70 %

მ-ნიტრობრომბენზოლი რომბისებრი კრისტალებია, იხსნება ბენზოლში, ეთილის სპირტში, ლლობის ტემპერატურა 65° დუდილის ტემპერატურა 265°

3.2 ნიტროჯგუფის აღდგენის რეაქცია

500 მლ-იან ორყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს სარეველა და თერმომეტრი, ათავსებენ 80 გ ნატრიუმის სულფიდს და 50 მლ წყალს. კოლბას აცხელებენ ზეთის აბაზანაზე, როდესაც გაღობილი მასის ტემპერატურა მიაღწევს 110° C-ს, მორევის პირობებში მას თანდათან უმატებენ 20,4 გ 1-ბრომ-3-ნიტრობენზოლს; მიმდინარეობს ნარევის თვითგაცხელება და ტემპერატურა აიწევს 120° C-მდე. 1-ბრომ-3-ნიტრობენზოლის მთლიანად დამატების შემდეგ სარეაქციო მასას კიდევ აცხელებენ 3 საათის განმავლობაში $120-125^{\circ}$ C ტემპერატურის შენარჩუნებით (თერმომეტრი ჩაშვებულია გაღობილ მასაში). შემდეგ სარეაქციო მასას აცივებენ, ანზავებენ 80 მლ წყლით და ფილტრავენ. ფილტრატს ამატებენ ნატრიუმის ბისულფიტის ხსნარს და ხდიან წყლის ორთქლით (ჰაერმაცივრის გამოყენებით). მიღებული დისტილატიდან გამოყოფენ მ-ბრომანილინის ფენას, დარჩენილი მასიდან დიეთილის ეთერით ახდენენ გამოწვლილვას შემდეგ ხდიან ეთერს და გაერთიანებულ მასას გასუფთავების მიზნით კიდევ ხდიან.

გამოსავალი - 50... 55 %

მ-ბრომანილინი იხსნება ეთერში, ეთილის სპირტში, ლლობის ტემპერატურა $18,5^{\circ}$ C დუდილის ტემპერატურა $18,5^{\circ}$ C

3.3 1-ამინობენზოლის აცილირება

150 მლ-იან მრგვალძირა მშრალ კოლბაში ათავსებენ 18,2, მლ ახლად გამოხდილ ანილინს და 18,6 მლ ძმარანჰიდრიდს. კოლბას უერთებენ უკუმაცივარს და 2 საათის განმავლობაში აცხელებენ სილის აბაზანაზე. შემდეგ სარეაქციო ნარევი გადმოაქვთ 400 მლ. ცივ წყალში, რომელშიც წინასწარ ჩამატებულია 3 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავა.

ხსნარის გაცივების შემდეგ გამოყოფილ აცეტანილიდის კრისტალებს გაფილტრავენ და გადაკრისტალებას ახდენენ 20 %-იანი სპირტით.

გამოსავალი _ 90-95%.

ღვობის ტემპერატურა გადაკრისტალების შემდგომ არის 112-114 °C.

3.4 N-აცილ-4-ბრომბენზოლის სინთეზი

სამუშაო ტარდება გამწვავ კარადაში. 500 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში ათავსებენ 250... 300 მლ წყალს და ყრიან გაფხვიერებულ, 2,5 გ აცეტანილიდს. კოლბას უკეთებენ ორხვრელიან საცობს, რომელშიც ათავსებენ 2 მოხრილ მილს (90°-ით). ერთ-ერთი მილის ერთი ბოლო საცობთანვე მთავრდება, მეორე ბოლო კი შეერთებულია წყალჭავლიან ტუმბოსთან. მეორე მოხრილი მილი ჩაშვებულია კოლბის ძირამდე, ამ მილის მეორე ბოლო რეზინის მილით უკავშირდება ვულფის ჭურჭელს, რომელშიც ჩასხმულია 1,3 მლ ბრომი. ბრომი დაფარულია წყლის თხელი ფენით. როცა ხელსაწყო აწყობილია, ჩართავენ ტუმბოს და ჰაერს უშვებენ ისეთი სიჩქარით, რომ გამოიწვიოს აცეტანილიდის ენერგიული არევა. საჭიროა თვალყურის დევნა, რომ ბრომის ორთქლი არ მოხვდეს ტუმბოში. კოლბაში მოთავსებული ნარევი, თანდათანობით იცვლის სახეს და როცა ბრომირების პროცესი დამთავრდება, კოლბაში

მოთავსებული მასა შეიფერება ყვითელ-ნარინჯისფრად, რომელიც ინარჩუნებს ფერს კოლბის რამდენიმე წუთით ნჯღრევის შემდეგაც. ამის შემდეგ წყვეტენ ჰაერის გაწოვას და ნალექს ფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე. ჩარეცხავენ წყლით და გადააკრისტალებენ 2-ჯერ მდულარე სპირტით.

გამოსავალი 75...80%

ბრომაცეტანილიდი კრისტალდება თეთრი ნემსისებრი კრისტალების სახით, ლობის ტემპერატურით 167-168°. ძნელად იხსნება ცივ სპირტში და თითქმის არ იხსნება წყალში, იხსნება ეთერში, ბენზოლში, ქლოროფორმში.

3.5 N-აცილ-4-ბრომბენზოლის ჰიდროლიზი

ტუტე ჰიდროლიზი. 2 გ ბრომაცეტანილიდს ადულებენ 1 საათის განმავლობაში 25 მლ 20 %-იან NaOH-ის ხსნართან და 25 მლ სპირტთან. ნარევს აცივებენ, მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ და გადააკრისტალებენ სპირტით.

მჟავური ჰიდროლიზი. გაუსუფთავებელ 3 – ბრომაცეტანილიდს ყრიან 500 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში, უმატებენ 150 მლ წყალს და 50 მლ კონცენტრირებულ HCL-ს. უკეთებენ უკუმაცივარს, ადულებენ 0,5 საათს (გამწოვ კარადაში), შემდეგ აცივებენ, უმატებენ NaOH-ის 20%-იან ხსნარს ტუტე რეაქციამდე და მიღებულ 3-ბრომანილინს ხდიან წყლის ორთქლით. 3-ბრომანილინი მაცივარში ცივდება, ამიტომ პერიოდულად მაცივარში წყვეტენ წყლის მიწოდებას და უშვებენ ორთქლის ძლიერ ნაკადს წარმოქმნილი კრისტალების გასაღლობად. მიმდებში შეგროვილ 3-ბრომანილინის კრისტალებს ფილტრავენ ძაბრზე და აშრობენ. გამოსავალი – 60%.

3-ბრომანილინის გასუფთავება შეიძლება აგრეთვე იზოპროპილის სპირტიდან გადაკრისტალებით.

3-ბრომანილინი მყარი ნივთიერებაა, წყალში არ იხსნება, ადვილად იხსნება სპირტში და ეთერში. ლღობის ტემპერატურა 64-65° C.

3.6 1-ამინო-3-ლითიბენზოლის და 1-ამინო-4-ლითიბენზოლის სინთეზი

500 მლ სამყელა მრგვალძირა კოლბას არგებენ მექანიკურ სარევს, თერმომეტრს და 50 მლ-იან საწვეთ ძაბრს. საწვეთი ძაბრის თავზე არგებენ სამსვლიან ონკანს, რომელიც შეერთებულია აზოტის ბალონთან. აზოტი სისტემას მიეწოდება გამომშრალი სახით. კოლბაში ტვირთავენ 4 მოლ ნაერთს (2) ან (13). სარეაქციო სისტემაში ატარებენ აზოტს და პარალელურად ტვირთავენ 200 მლ ახლადგამოხდილ დიეთილის ეთერს. სარეაქციო მასას აცივებენ მშრალი ყინული/აცეტონის აბაზანაზე -60°C-მდე. აღნიშნული ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან ამატებენ წინასწარ იგივე ტემპერატურამდე გაცივებულ მესამეული-ბუტილლითიუმის 33 მლ 2.3 M ხსნარს, განზავებულს 75 მლ პენტანში. დამატება წარმოებს დაახლოებით 1 სთ-ის განმავლობაში ტემპერატურის მუდმივი კონტროლის ქვეშ. ტემპერატურამ არ უნდა აიწიოს -60 °C-ზე ზევით. 1 სთ-ის შემდეგ ლითირების პროცესი დამთავრებულად ითვლება და მიღებულ ნაერთს იყენებენ მაშინვე.

3.7 ბენზიდინის აცილირება.

150 მლ-იან მრგვალძირა მშრალ კოლბაში ათავსებენ 36,8 გ ახლად ბენზიდინს და 18,6 მლ ძმარანჰიდრიდს. კოლბას უერთებენ უკუმაცივარს და 4 საათის განმავლობაში აცხელებენ სილის აბაზანაზე. შემდეგ სარეაქციო ნარევი გადმოაქვთ 400 მლ. ცივ წყალში, რომელშიც წინასწარ ჩამატებულია 3 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავა.

ხსნარის გაცივების შემდეგ გამოყოფილ N,N¹-დიაცეტილ ბენზიდინის კრისტალებს გაფილტრავენ და გადაკრისტალებას ახდენენ 20 %-იანი სპირტით.

გამოსავალი _ 90-95%.

3.8 N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინის სინთეზი

სამუშაო ტარდება გამწოვ კარადაში. 500 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში ათავსებენ 250... 300 მლ წყალს და ყრიან გაფხვიერებულ, 5,9 გ N,N¹-დიაცეტილ ბენზიდინს. კოლბას უკეთებენ ორხვრელიან საცობს, რომელშიც ათავსებენ 2 მოხრილ მილს (90⁰-ით). ერთ-ერთი მილის ერთი ბოლო საცობთანვე მთავრდება, მეორე ბოლო კი შეერთებულია წყალჭავლიან ტუმბოსთან. მეორე მოხრილი მილი ჩაშვებულია კოლბის ძირამდე, ამ მილის მეორე ბოლო რეზინის მილით უკავშირდება ვულფის ჭურჭელს, რომელშიც ჩასხმულია 1,3 მლ ბრომი. ბრომი დაფარულია წყლის თხელი ფენით. როცა ხელსაწყო აწყობილია, ჩართავენ ტუმბოს და ჰაერს უშვებენ ისეთი სიჩქარით, რომ გამოიწვიოს აცეტანილიდის ენერგიული არევა. საჭიროა თვალყურის დევნა, რომ ბრომის ორთქლი არ მოხვდეს ტუმბოში. კოლბაში მოთავსებული ნარევი, თანდათანობით იცვლის სახეს და როცა ბრომირების პროცესი დამთავრდება, კოლბაში მოთავსებული მასა შეიფერება ყვითელ-ნარინჯისფრად, რომელიც ინარჩუნებს ფერს კოლბის რამდენიმე წუთით ნჯღრევის შემდეგაც. ამის შემდეგ წყვეტენ ჰაერის გაწოვას და ნალექს ფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე. ჩარეცხავენ წყლით და გადააკრისტალებენ 2-ჯერ მდუღარე სპირტით.

გამოსავალი 75...80%

N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინი კრისტალდება თეთრი ნემსისებრი კრისტალების სახით, ლღობის ტემპერატურით 167-168⁰.

ძნელად იხსნება ცივ სპირტში და თითქმის არ იხსნება წყალში, იხსნება ეთერში, ბენზოლში, ქლოროფორმში.

3.9 N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინი ჰიდროლიზი

ტუტე ჰიდროლიზი. 4,5 გ N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინი ადუღებენ 1 საათის განმავლობაში 25 მლ 20 %-იან NaOH-ის ხსნართან და 25 მლ სპირტთან. ნარევს აცივებენ, მიღებულ პროდუქტს ფილტრავენ და გადააკრისტალებენ სპირტით.

მჟავური ჰიდროლიზი. გაუსუფთავებელ N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინი ყრიან 500 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში, უმატებენ 150 მლ წყალს და 50 მლ კონცენტრირებულ HCL-ს. უკეთებენ უკუმაცივარს, ადუღებენ 0,5 საათს (გამწოვ კარადაში), შემდეგ აცივებენ, უმატებენ NaOH-ის 20%-იან ხსნარს ტუტე რეაქციამდე და მიღებულ 3-ბრომანილინს ხდიან წყლის ორთქლით. N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინი მაცივარში ცივდება, ამიტომ პერიოდულად მაცივარში წყვეტენ წყლის მიწოდებას და უშვებენ ორთქლის ძლიერ ნაკადს წარმოქმნილი კრისტალების გასაღლობად. მიმდებში შეგროვილ 3,3¹-ბრომბენზიდინი კრისტალებს ფილტრავენ ძაბრზე და აშრობენ. გამოსავალი – 60%.

3,3¹-ბრომბენზიდინი გასუფთავება შეიძლება აგრეთვე იზოპროპილის სპირტიდან გადაკრისტალებით.

3,3¹-ბრომბენზიდინი მყარი ნივთიერებაა, წყალში არ იხსნება, ადვილად იხსნება სპირტში და ეთერში. ლღობის ტემპერატურა 128-131°C.

3.10 3,3¹-დილითიუმბენზიდინის სინთეზი

500 მლ სამყელა მრგვალძირა კოლბას არგებენ მექანიკურ სარევს, თერმომეტრს და 50 მლ-იან საწვეთ ძაბრს. საწვეთი ძაბრის თავზე არგებენ

სამსვლიან ონკანს, რომელიც შეერთებულია აზოტის ბალონთან. აზოტი სისტემას მიეწოდება გამომშრალი სახით. კოლბაში ტვირთავენ 4 მოლ ნაერთს (3). სარეაქციო სისტემაში ატარებენ აზოტს და პარალელურად ტვირთავენ 200 მლ ახლადგამოხდილ დიეთილის ეთერს. სარეაქციო მასას აცივებენ მშრალი ყინული/აცეტონის აბაზანაზე -60°C -მდე. აღნიშნული ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან ამატებენ წინასწარ იგივე ტემპერატურამდე გაცივებულ მესამეული-ბუტილლითიუმის 33 მლ 2.3 M ხსნარს, განზავებულს 75 მლ პენტანში. დამატება წარმოებს დაახლოებით 1 სთ-ის განმავლობაში ტემპერატურის მუდმივი კონტროლის ქვეშ. ტემპერატურამ არ უნდა აიწიოს -60°C -ზე ზევით. 1 სთ-ის შემდეგ ლითირების პროცესი დამთავრებულად ითვლება და მიღებულ ნაერთს იყენებენ მაშინვე.

3.11 სილიკაგელის აქტივაცია

მექანიკური სარეველით, უკუმაცივრითა და საწვეთი ძაბრით აღჭურვილ სამყელა კოლბაში ათავსებენ 20 გ გამომშრალ სილიკაგელს მარკით L 100/250. მუდმივი მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 500 გ (6.5 მოლ) ბენზოლსა და ახლადგამოხდილ ქლორიან თიონილს. სარეაქციო ნარევის 3 სთ-ის განმავლობაში აცხელებენ წყლის აბაზანაზე მუდმივი მორევის პირობებში. შემდეგ უკუმაცივარს ცვლიან პირდაპირი მაცივრით და გამოხდიან ბენზოლისა და თიონილის ნარევის. მიღებულ ქლორირებულ სილიკაგელს აშრობენ როტაციულ ამორთქლებელზე 2 სთ-ის განმავლობაში მუდმივ მასამდე 60°C -ზე 2.5 კპა ნარჩენ წნევაზე.

3.12 სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია

სამყელა კოლბას, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარევი, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი, ათავსებენ 20 გ ქლორირებულ

სილიკაგელს. კოლბას ათავსებენ ყინულიან აბაზანაზე და წვეთ-წვეთობით ამატებენ ნაერთის (4)-ის ხსნარს. მიღებულ სარეაქციო მასას 1 სთ-ის განმავლობაში აცხელებენ 60-65°-ზე უწყვეტი მორევის პირობებში, შემდეგ ნარევეს ამატებენ 250 მლ ეთანოლს ჭარბი ლითიუმორგანული ნაერთის (4) დასაშლელად. სარეაქციო ხსნარს ფილტრავენ და გულმოდგინედ ჩარეცხავენ 100 მლ ეთილის სპირტით, წყლითა და 100 მლ აცეტონით. მიღებული ორგანოსილიკაგელები (7) გამომშრალია ვაკუუმ-კარადაში 60°C-ზე 2.5 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

3.13 დიაზოტირების რეაქცია

ქიმიურ ჭიქაში ათავსებენ 10 გ დიამინოდიფენილსილიკაგელს (7) და ამატებენ 125 მლ 2 ნორმალობის მარილმჟავას ხსნარს. მიღებულ სუსპენზიას მორევისა და გაცივების პირობებში ამატებენ წინასწარ მომზადებულ და 0°-მდე გაცივებულ ნატრიუმის ნიტრიტის 2 ნორმალობის ხსნარს ისეთი სიჩქარით, რომ ტემპერატურამ არ აიწიოს 0-5°C-ზე ზევით. სარეაქციო ნარევეს ურევენ 20-30 წთ-ის განმავლობაში. იოდსახამებლიანი ქაღალდით ამოწმებენ დიაზოტირების რეაქციის დამთავრებას. ჭარბ აზოტოვან მჟავას აცილებენ მცირე რაოდენობის შარდოვანას დამატებით, ხოლო pH-ის მაჩვენებელი დაჰყავთ 5-მდე ნატრიუმის აცეტატის დამატებით.

მიღებული დიაზონიუმის მარილები აზომუელლების რეაქციაში გამოყენებული იქნა მიღებისთანავე.

3.14 აზომუელლების რეაქცია

აზოკომპონენტების ბუნებიდან გამომდინარე აზომუელლების რეაქციები ჩატარებულ იქნა მჟავა და ტუტე არეში.

აზომუელლება ტუტე არეში. 0.01 მოლ აზოკომპონენტს ხსნიან 0.02 მოლ 2N ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში და აცივებენ 0-5°-მდე.

მიღებულ აზოკომპონენტის ხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში მცირე ულუფებით ამატებენ დიაზონიუმის მარილის ხსნარს. ხსნარის pH-ის მაჩვენებელს აკონტროლებენ ინდიკატორის ქაღალდით და ტუტე რეაქციის შესანარჩუნებლად საჭიროების შემთხვევაში pH-ის კორექციას ახდენენ 2N ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის დამატებით. სარეაქციო ნარევეს ურევენ 2 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ამატებენ 100 მლ აცეტონს, ფილტრავენ, ჩარეცხავენ წყლით pH=6÷7-ის მნიშვნელობის მიღწევამდე. შემდეგ რეცხავენ მცირე რაოდენობის აცეტონით. მიღებულ პროდუქტს აშრობენ 1 სთ-ის განმავლობაში 60°-ზე 2.5 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

აზოშეუღლებას აწარმოებენ შემდეგ აზოკომპონენტებთან: 2-ნაფტოლ; N,N-დიმეთილანილინი; 2-ნაფთოლ-3,6-დისულფომჟავა; 2-ნაფთოლ-6-სულფომჟავა; 2-ნაფთოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა; სალიცილმჟავა

აზოშეუღლება მჟავა არეში. 0.01 მოლ აზოკომპონენტს ხსნიან 1N მარილმჟავას ხსნარში. მუდმივი მორევისა და 0-5°-მდე გაცივების პირობებში ამატებენ დიაზონიუმის მარილის სუსპენზიას მცირე ულუფებით. დამატება წარმოებს ტემპერატურის მკაცრი კონტროლით 2 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ფილტრავენ, ჯერ ჩარეცხავენ წყლის დიდი რაოდენობით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ხოლო შემდეგ აცეტონით. მიღებულ პროდუქტს აშრობენ 1 სთ-ის განმავლობაში 60°-ზე 2.5 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში. აზოშეუღლება მჟავა არეში განხორციელდა N,N-დიმეთილანილინით.

4. შეღებვითი ორგანოსილიკაგელების გამოყენება

საღებავებისა და ლებვისადმი ადამიანის დაინტერესება უკავშირდება არქაულ პერიოდს. საგულისხმოა, რომ ჩვენამდე მოღწეულ წერილობით ცნობებზე ადრეული ასაკის არის სახვითი ნიმუშები – პირველყოფილი ადამიანის საცხოვრებელი გამოქვაბულის კედლებზე შესრულებულია და ჩვენამდე საკმაოდ „კარგ“ მდგომარეობაში შემორჩენილია ენკაუსტიკურ ტექნიკაში შესრულებული კედლის მხატვრობის ნიმუშები. ყველაზე უძველესი ნიმუში თარიღდება 15000 წლით ადრე ჩვენს წელთაღრიცხვამდე. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, მღებავი ნივთიერებების ანუ საღებრების გამოყენება იყო ერთ–ერთი პირველი აღმოჩენა ცივილიზაციის გარიჟრაჟზე. ფერადი დანაფარების შესრულებისათვის პირველყოფილი ადამიანი ცხოველურ ცხიმში ურევდა ჭვარტლს და მიწის ზედაპირზე მოპოვებულ ფერად მინერალებს. მიღებულ მასას დიდხანს სრესდნენ ქვებს შორის, რათა წარმოქმნილიყო ერთგვაროვანი მასა პასტის სახით. მიღებული პასტებით კი წარმოებდა „მხატვრული“ ნიმუშების შესრულება კედლებზე. მიღებული საღებავები დიდხანს რჩებოდა „სველ“ მდგომარეობაში, ვინაიდან ცხოველური ცხიმები მიეკუთვნება ე.წ. „არაშრობად ცხიმებს“.

უნდა აღინიშნოს, რომ ეს პირველყოფილი პრიმიტიული საღებავები ძალიან გვანან იმ საღებავებს, რომლებსაც იყენებდნენ შუასაუკუნეების, რენესანსის და თუნდაც გამოიყენება თანამედროვე ეპოქაში. სამხატვრო საღებავების ტექნოლოგიაში არსებითი ცვლილება პრაქტიკულად განიცადა მხოლოდ აფსკწარმომქმნელმა ნაერთებმა. ცხოველური ცხიმები შემდგომში შეცვლილ იქნა შრობადი მცენარეული ცხიმებით, როგორცაა სელის, მზესუმზირის,

სოიოს (გარკვეული დამუშავების შემდგომ) და სხვა ზეთები [20]. დღეისათვის ძვირადღირებული მცენარეული ზეთები ნაწილობრივ ან სრულად ჩანაცვლებულია სინთეზური აფსკწარმომქმნელი ნაერთებით. მაგრამ რაოდენ გასაკვირიც არ უნდა იყოს, საღებავების ძირითად და უმნიშვნელოვანეს კომპონენტებად – პიგმენტებად – კვლავ უწინდებურად გამოიყენება ბუნებრივი წარმოშობის პიგმენტები. მართალია, ისინი ხასიათდებიან ფერის საკმაოდ დიდი მდგრადობით (ორგანული პიგმენტები მათ მდგრადობას ბევრად ჩამორჩებიან), მაგრამ მათი მოპოვების არეალის სიმცირე, გადამუშავების სპეციფიკა, ფერთა გამის სიმწირე და უშუალო დამოკიდებულება მოპოვების ადგილისადმი, სამხატვრო საღებავების ტექნოლოგიაში მთელ რიგ პრობლემებს წარმოშობს. ერთადერთი ორგანული წარმოშობის პიგმენტი, რომელიც ფერწერული საღებავების წარმოებაში გამოიყენება, არის კრაპლაკი. იგი წარმოადგენს ალუმინის შემცველ ფერმჭერ აზოსაღებარს, რომლის ტექნიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები (უხსნადობა, ფერის სიმკვეთრე, ექსტინქციის დიდი მაჩვენებელი, შეფერილობის დიდი შუქმდეგობა, დაფარვისუნარიანობა) მისაღები აღმოჩნდა სამხატვრო საღებავებისადმი წაყენებული მკაცრი მოთხოვნებისათვის. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ სწორედ ამ მკაცრი მოთხოვნების გამო სამხატვრო საღებავების ღირებულება ძლიერ მაღალია და რამოდენიმე ათეულჯერ (ზოგიერთ შემთხვევაში კი ასეულჯერ) აღემატება სხვა დანიშნულების საღებავების ღირებულებას [151-152].

აქედან გამომდინარე, მეტად აქტუალურია ისეთი სინთეზური პიგმენტების შექმნა, რომელთაც ექნება უნარი ჩანაცვლონ მინერალური წარმოშობის ძვირად ღირებული ნაერთები.

წარმოდგენილ ნაშრომში სინთეზირებული ორგანოსილიკაგელები გამოყენებულ იქნა სამხატვრო საღებავების დასამზადებლად.

როგორც ცნობილია, საღებავების ინგრედიენტებს წარმოადგენს შემდეგი კომპონენტები:

- პიგმენტი

- შემავსებელი
- აფსკწარმომქმნელი ნაერთი
- სინთეზური ფისები
- გამხსნელები
- დამატებითი კომპონენტები (სიკატივები, ზედაპირულად აქტიური ნაერთები და სხვა)

შემავსებლების დანიშნულება, როგორც წესი, არის ძვირადღირებული პიგმენტის ეკონომია, მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში, ისინი მზა საღებავებს ანიჭებენ ახალ დამატებით თვისებას. სინთეზური ფისები კი გამოიყენება ძვირადღირებული ბუნებრივი აფსკწარმომქმნელი ნაერთების ჩასანაცვლებლად. დამატებითი კომპონენტების დანიშნულებაა კორექციის შეტანა საღებავების შრობის პროცესის ტემპში, ზედაპირზე მასალის დატანაში, თანაბარ განაწილებაში და სხვ.

წარმოდგენილ ნაშრომში შემუშავებულ იქნა სამხატვრო საღებავის მეტად მარტივი ფორმულა, რომელიც არ შეიცავს ზემოჩამოთვლილ მრავალ კომპონენტს. კერძოდ, საღებავები მომზადებულ იქნა მხოლოდ პიგმენტის, სოიოსა და სელის ზეთის ბაზაზე. პიგმენტებად აღებულ იქნა აზოსაღებრებით მოდიფიცირებული ორგანოსილიკატები. პიგმენტების ბუნებიდან გამომდინარე, საღებრების დამზადებისათვის გამოირიცხა დამატებითი შემავსებლების გამოყენების აუცილებლობა. ძირითად აფსკწარმომქმნელ ნაერთად აღებული იქნა სოიოს ზეთი, ვინაიდან იგი საქართველოში არსებული ერთ–ერთი იაფი ნედლეულია. მისი შრობის სიჩქარის დასაჩქარებლად საღებავში შეყვანილი იქნა მცირე რაოდენობით წინასწარ დამუშავებული სელის ზეთი. მიღებული სოიოსა და სელის ზეთის ნარევის შრობის სიჩქარე აბსოლუტურად აკმაყოფილებს მოთხოვნებს და ამიტომ საღებავში დამატებით სიკატივი არ იქნა შეტანილი. თუმცა, ამ უკანასკნელის შეტანა ყოველთვის არის შესაძლებელი საღებავის გამოყენების წინ. განმაზავებლად აღებულია პინენი, რომელიც ემსახურება პიგმენტის შესვლებას და ასევე ხელს უწყობს შრობის პროცესს. მისი არსებობა აგრეთვე

ემსახურება ნაშრომში წარმოდგენილი ფორმულით დამზადებული საღებავების შერევის გაადვილებას სხვა „კლასიკურ“ საღებავებთან.

ორგანოსილიკატების ბაზაზე დამზადებული სამხატვრო საღებავების ზოგადი ფორმულა მოცემულია მიღებული საღებავების გამოცდა ჩატარებულია ფერის შეფასებაზე, შუქმდეგობაზე და დაფარვისუნარიანობაზე [154]. მოდელურ მასალად აღებულია სამრეწველო სამხატვრო საღებავი თუთიის თეთრა, წარმოებული სანკტ-პეტერბურგის სამხატვრო მასალების კომბინატში. საღებავების გამოცდის ტექნოლოგია და შედეგები მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ წარმოდგენილი პიგმენტები და მათ ბაზაზე დამზადებული საღებავები აკმაყოფილებენ როგორც სამხატვრო საღებავებისადმი, ისე ესკიზური და დეკორატიულ-გამომსახველობითი სამუშაოების შესრულებისათვის გამიზნული საღებავების ტექნიკურ თვისებებს [155].

დასკვნა

1. სინთეზირებულ ბენზიდინირებულ სილიკაგელის ზედაპირზე თანამიმდევრული ქიმიური გარდაქმნებით განხორციელებულია სხვადასხვა შედგენილობის აზონაერთების სინთეზი და მიღებულია შეღებილი სილიკაგელი. დადგენილია ბენზიდინსილიკაგელების აზოშემადგენლებად გამოყენების შესაძლებლობა აზოშეუღლების რეაქციაში.
2. შემუშავებულია გააქტიურებულ სილიკაგელზე ბენზიდინის და არომატული ბირთვის იმობილიზაციის მეთოდი, რომელიც მოიცავს წინასწარ ქლორიანი თიონილის ზემოქმედებით გააქტიურებულ სილიკაგელის ურთიერთქმედებას ლითირებულ არომატულ ამინთან.
3. შეღებილი არაორგანული მატრიცები ხასიათდება ფერთა ფართო სპექტრით, მაღალი შუქმდევობითა და კარგი მდგრადობით სხვადასხვა სველი დამუშავების (ტენი, ტუტე, მჟავა, ორგანული გამხსნელები, სინთეზური სარეცხი საშუალებების ხსნარი და სხვ.) მიმართ.
4. შემუშავებულია სილიციუმშემცველი აზოსაღებრებით სილიკაგელის მოდიფიცირების მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია სილიკაგელის ზედაპირის აზოსაღებრის ადსორბციაზე.
5. გამოყენებულია არომატული ნაერთების, ჩანაცვლებული ბენზოლის, ასევე ბენზოლ და ბენზიდინ შემცველი აზოსაღებრებისა და აზოპიგმენტების იმობილიზაციის მეთოდი: ფრაგმენტების პირდაპირი მიერთება არაორგანულ მატრიცაზე მნიშვნელოვნად ამარტივებს დამყნობის პროცესს. ამრიგად, არაორგანულ მატრიცაზე შესაძლებელია ნებისმიერი შუალედური ნაერთების, საღებრების იმობილიზაცია.
6. შეღებილი არაორგანული მატრიცებისა და სინთეზირებული მოდელოური ბენზოლ და ბენზიდინ შემცველი საღებრების შედარება გვიჩვენებს, რომ მატრიცის სილიციუმის ატომები უმნიშვნელო გავლენას ახდენს დამყნობილი საღებრისა და პიგმენტების შედგენილობაზე, ფერის მდგრადობაზე სხვადასხვა სველი დამუშავების მიმართ.

7. შემუშავებულ იქნა სამხატვრო საღებავების ფორმულა, რომელშიც პიგმენტებად გამოყენებულია მოდიფიცირებული ორგანოსილიკატები, ხოლო აფსკწარმომქმნელ ძირითად მასალად აღებულია ეკოლოგიურად სუფთა, საქართველოში ფართოდ გავრცელებული სოიოს ზეთი. მიღებული საღებავები აკმაყოფილებენ წაყენებულ მოთხოვნებს და შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან როგორც ფერწერაში, ისე ესკიზურ-დეკორატიული სამუშაოების შესრულებისას.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Введение в химию и технологию органических красителей. Степанов Б.И.-3-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1984. -С.304-438.
2. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Ворожцов Н.Н. -М.: ГНТИ, хим. лит., 1955. -С.419-458.
3. Химия азокрасителей. Цоллингер Г.Пер. с нем. -Л.:ГНТИ хим. лит., 1960. -364 с.
4. Химия синтетических красителей. Венкатараман К. Пер. с англ. -Л.: ГНТИ хим. лит., 1956. -Т.1. -С. 250-283, 458-5-653.
5. Химия и технология промежуточных продуктов. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Л.: Химия, 1980, 535 с.
6. Химия и технология полупродуктов и красителей. Амиантов Н.И. М-Л.: ГНТИ Хим. лит., 303 с.
7. Rangmekar D.W. Chemistry and manufacture of dyes. Colourage, 1990, v.36, No. 6, p. 38-40.
8. Serpegano R., Savarino O., Viscardi G., Barni E. Lightfastness properties modeling of azo dyes bearing heteroatomic substituents. J. Chem. Soc., 1961, No. 3, p. 1209-1212.
9. Промежуточные продукты, органические красители и химикаты для полимерных материалов. Гуревич Я.А., Кумок С.Т. М.: Высшая школа, 1989, 304 с.
10. 0. Основные процессы синтеза красителей. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л. М.: ИЛ, 1957. с. 217-232.
11. Органическая химия красителей. Гордон П., Грегори П. М.: Мир, 1987, 344 с.
12. Химия синтетических красителей. Венкатараман К. Л.: Химия, 1974, т. 2, с. 1250-1654.
13. Химия синтетических красителей. Венкатараман К. Л.: Химия, 1974, т. 3, 1870-2094.
14. Химия синтетических красителей. Венкатараман К. Л.: Химия, 1977, т. 5, 17-429.
15. Robards K., Worsfold P.J. Analytical applications of liquid-phase chemiluminescence. Anal. Chim. Acta. 1992. -V. 266. -P.147-173.
16. Sengupta S. An opticpolar near-IR dye with triphenylamine donors: preparation and absorption properties. Tetrahedron Lett. 2003, v. 44, Is. 2, p. 307-310.
17. Schwander H.R. Heterocyclic azo coupling components. Dyes and Pigments. 1982, v. 3, Is. 2-3, p. 133-160.
18. Основы химии гетероциклических соединений. Джоул Дж., Смит Г. М.: Мир, 1975. с. 290-292.

19. Herbert J.A.L. Water-soluble monoazo dyes of the benzeneazo indole series, their preparation and their application for the coloration of polyamide textile materials. EP 0013609 A1, 23.07.80, Appl.No. 80300042.1, Filed 04.01.80.
20. Hurter R. Monoazo dyes containing a 4'-methyl-3'-sulfo-5-acetylamino-2-azo-1,1'-diphenylsulfone components. US Pat. 4843151, 27.06. 1989, Appl.No. 36423, Filed 9.04.1987.
21. 2. Wielstra Y. Method of marking a surface of an object by means of a laser light. US Pat. 5554196, 10.09.1996, Appl. No. 509808, Filed 1.08.1995.
22. Nakano K., Suyama K., Fukazawa H., Uchida M., Wakabaiashi K., Shiozawa T., Terao Y. Chlorination of Harman and Normarman with sodium hypochlorite and co-mutagenicity of chlorinated products. Mutation research. Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. 2000, v. 470, Is. 2, p. 141-146.
23. Campos R., Kandelbauer A., Robra K.H., Cavaco-Paulo A., Gübitz G.M. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes versicolor* and *Sclerotium rolfsii*. Journal of biotechnology, 2001, v.89, Is. 2-3, p. 131-139.
24. Tundo P. Silica Gel as a Polymeric Support for Phase-Transfer Catalysis //J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1977. -P.641-642.
25. Abd El Azim W.M. Application of azo disperse dyes on protein fibres. The Indian textile journal, 1989, February, p. 114-117.
26. Шония Н.К., Староверов С.И., Лисичкин Г.В. Адсорбционные свойства кремнеземов, химически модифицированных длинноцепочечными функциональными органическими соединениями. ЖФХ, 1984, т. 8, с. 702-707.
27. John S.A., Ramaraj R. Electrochemical and stereo electrochemical studies of phenothiazine dyes immobilized in nafilon film. Longmuir., 1996, v. 23, No. 12, p. 5689-5695.
28. გელიაშვილი ზ. თიოფენისა და მისი ზოგიერთი წარმოებულის რეაქციისუნარიანობის გამოყენების ახალი შესაძლებლობები. დის. ... ქიმ. მეცნ. კანდ. – თბილისი, 1998. –138 გვ.
29. Чиракадзе Г.Г., Сагинашвили Л., Хомасуридзе Ж. Синтез азопигментов на поверхности креснесодержащих соединений. Известия АН ГССР, сер. хим., 1986, т.12, с.
30. Чиракадзе Г.Г., Сагинашвили Л., Вардосанидзе Г., Мхеидзе Н.П., Лонгурашвили Н.Т. Способ получения окрашенного креснесодержащих соединений. А.С. № 1310410, Б.И. 18. 15. 05. 87.
31. Чиракадзе Г.Г., Мхеидзе Н.П. Окрашивание природных гидросиликатов азопигментами. Труды конференций. Чехословакия, Пардубице. 1988, с.162-164.
32. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. ЖВХО, 1989, т. 34, №3, с. 291-297.

33. Чиракадзе Г.Г., Апхазავა П.Н., Абу-Хелал Т. Способ получения кремнийсодержащих азокрасителей или азопигментов. А.с. 1684296 СССР, МКИ С 09 В 39/00, 12 с.
34. ჭირაქაძე გ. ახალი მასალები: სინთეზური საღებრები და მოდერნიზებული სამშენებლო მასალები. სტუ-ს საერთაშორისო კონფერენციის „ქიმია და ქიმიური ტექნოლოგია. მიღწევები და პერსპექტივები“ თეზისები. თბილისი, 1997, 6-7 ივლისი, გვ. 4-5.
35. Мхеидзе Н.П., Апхазავა П.Н., Чиракадзе Г.Г. Флуорантенсодержащие азокрасители и азопигменты на поверхности кремнезема. XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл., М.: Наука, 1989, с.583.
36. Чиракадзе Г.Г., Сагинашвили М.Г., Мхеидзе Н.П., Лонгурашвили Н.Т. Способ получения окрашенного кремнеземсодержащего соединения. А.с. 1310413 СССР, МКИ С 09 В 39/00 С 01 В 33/00, 12 с.
37. Мхеидзе Н.П., Апхазავა П.Н., Чиракадзе Г.Г. Полиядерные ароматические органо кремнеземы и азокрасители на их основе. Изв. АН ГССР, хим. сер., 1990, т. 16, №2, с.98-103.
38. ჭირაქაძე გ., ცაგარეიშვილი ნ., გელიაშვილი ზ., ჩართოლანი ქ. ბუნებრივი სილიკაგელის ღებვის ხერხი. საქართველოს პატენტი №000365, პრიორ. 2.06.93, სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი, 1997, №3 (12), გვ. 35-36.
39. Chirakadze G.G., Apkhazava P.N., Chachua N.D., Elizbarashvili E.N. Silica containing azo dyes and pigments: synthesis, properties and application. Colorchem-94, Proceedings of V international conference on dyes and pigments. Czech. Rep., 1994, p. 8-9.
40. Апхазავა П.Н., Мхеидзе Н.П., Хитаришвили М.Л., Чиракадзе Г.Г. Кремнийсодержащие ароматические соединения - модификаторы неорганических носителей. VII Всес. Конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийсодержащих соединений. Тез. докл. Тбилиси, 1999. с.225.
41. ჭირაქაძე გ.გ., აფხაზავა ფ.ნ., ელიზბარაშვილი ე.ნ. ახალი სილიციუმმესცველი სინთეზური საღებრების მიღების მეთოდი. მეთოდი. საქ. პატ. N 736, პრ. 2. 06. 93. სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი , 1997, N 3, გვ. 36-37.
42. Чиракадзе Г.Г., Чачუა Н.Д. Кремнийсодержащие азокрасители и азопигменты. Андриановские чтения. Тез. докл. Москва, 1995. с. 153.
43. ჭირაქაძე გ.გ., გელიაშვილი ზ.ე. ზოგიერთი ახალი სილიციუმმესცველი ორგანული მასალა. მოხსენებათა თეზისები. პროფესორ-მასწავლებელთა ღია სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. თბილისი, სტუ, 1997, გვ. 122-123.
44. ჭირაქაძე გ.გ. ახალი მასალები: სინთეზური საღებრები და მოდერნიზებული სამშენებლო მასალები. სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენციის „ქიმია და ქიმიური ტექნოლოგიის მიღწევები და პერსპექტივები“, მოხსენებათა თეზისები. თბილისი, თსუ, 1998, გვ. 4.

45. Hu Ch., Wang Y., Tang H. Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photo catalysis for azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, v. 163, Is. 1-2, p. 281-287.
46. Diaz-Flores L.L., Perez-Bueno J.J., Vorobiev Y.V., Nartinez J.R., Ruiz F., Perez-Robles F., Gonzalez-Hernandes J. The effects of ball milling dispersion on the optical properties of organic dyes trapped in silica films by sol-gel method. *Materials Letters*, 2000, v. 42, No.1-2, p.25-32.
47. He X., Duan J., Wang K., Tan W., Lin X., He C. A novel fluorescent label based on organic dye-doped silica nanoparticles for HepG liver cancer cell recognition. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2004, v. 6, No. 4, p. 585-589.
48. Kim H.S., Lee S.M., Ha K., Lee Y.J., Chun Y.S., Kim D., Rhee B.K., Yoon K.B. Aligned inclusion of hemi cyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, No.2, p. 673-682.
49. Krisztafkiewicz A., Binkowski S., Dec A. Application of silica-based pigments in water-borne acrylic paints and in solvents-borne acrylic paints. *Dyes and pigments*, 2004, v. 60, Is. 3, p. 233-242.
50. Johnston A.P., Battersby B.J, Lawrie G.A., Trau M. Porous functionalized silica particles: a potential platform for bimolecular screening. *Chem. Commun (Camb.)*, 2005, v. 7, p.848-850.
51. Costa T.M.H., Stefani V., Gallas M.R., Balzaretti N.M., da Jordana J.A.H. Fluorescent compacts prepared by the entrapments of benzoxazole type dyes into a silica matrix at high pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, v.333, Is.2, p. 221-225.
52. Jesionowski T., Bankowski S., Krysztakiewicz A. Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. *Dyes and pigments*. 2005, v. 65, Is. 3, p. 267-279.
53. Модифицирование поверхности минеральных веществ – пути к ковым материалам и прогрессивным технологиям // *Ж. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева*. – 1989. – Т, XXXIV. – №3. – С. 291 – 412.
54. John S. A., Ramaraj R. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Phenothiazine Dyes Immobilized in Nafion Film // *Langmuir*. – 1996. – V. 23. – No. 12. – p. 5689 – 5695.
55. Айлер Р. Химия кремнезема: Перевод с англ. _ М.: Мир, 1982.
56. Nair B.N., Ando Y., Taguchi H., Nagaya Sh. Komura K. Method for making micro porous ceramic materials. US Pat. No. 6903039, 7.07.2005. Appl. No. 367713, Filed 19.02.2003.
57. Г. В. Кудряцев. А. А. , Сердан. С.М. Страроверов. Юффе А. Я. Под ред. В.Г. Лисичкина. Модифицированные кремнеземы в сорбции Катализе и хроматографии М. химия, 1986, 248 с.
58. Лисичкин Г. В. Достижения, проблемы и Перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ // *ж. Всесоюз. хим. общ. им. Д.и. Менделеева*. _ 1989. Т.XXXIV. _ №3. _ С. 291 - 297.

59. Tundo P. Silica Gel as a Polimeric Support for Phase-Transfer Catalysis //J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1977. –P.641-642.
60. Harrison C.R., Hodge P. Oxidation of Some Penicillins and other Sulfides by Use of a Polymer Supported Peroxy Acid //J. Chem. soc. Perk. I. -1976. –P.2252-2254.
61. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А, Староверов С.М., Юффа А. Я. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализ и хроматография. // М.: Химия 1986.
62. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А. К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами. // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. - №8. – С.796-799.
63. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А. К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами. // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. - №2. – С.146-150.
64. Яновская Э.С., Карманов В.И., Слободняк Н.С., Особенности рентгенофлуоресцентного определения следов токсичных металлов с предварительным извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами. // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62. - №6. – С.611-615.
65. Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Елсуфьев Е.В. Трофимчук А. К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами. // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57. - №7. – С.721-725.
66. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Аленникова Ю.В., Трофимчук А. К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами. // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. - №3. – С.269-272.
67. Лосев В.Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N'пропилмочевинными группами. // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. - №9. – С.926-932.
68. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Метелица С. И., Бойченко И. Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)N'пропилмочевинными группами. // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. - №4. – С.360-364.
69. Тертых В.А.//Адсорбция и адсорбенты -1983.- Вып.11. – С.3-11 Тертых В.А., Чуйко А.А., Неймарк И.Е.// Теоритическая и экспериментальная химия - 1965.- 1,№3. – С.400-405

70. Culler S.R., Ishida H., Koenig J.L. //Ibid. - 1985.- 106,№2. – P.334-346
Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.//Оптические методы в адсорбции и катализе. – Иркутск.-1980-С.34-41.
71. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И.//Химическая технология-1987.- Вып.2. – С.3-10.
72. Белякова Л.А., Варварин А.М., Мельникова Л.С., Бондаренко Л. И.// Химическая технология-1988.- Вып.3. – С.70-72.
73. Salah A. Idris, Khalid Alotaibi, Tanya A. Peshkur, Peter Anderson, Lorraine T. Gibson. Preconcentration and selective extraction of chromium species in water samples using amino modified mesoporous silica // Talanta. – 2012. – V386.-P.344-349.
74. Диденко Т. А., Вережкина О. А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами.// Омский научный вестник-2003-№3-С.44-47.
75. Шаров А.В., Филистеев О.В. Структура и взаимодействие с растворами металлоиндикаторов силикагелей, модифицированных моноэтаноламинолом.// Вестник Курганского государственного университета -2010- Вып.№3-С. 74-80.
76. Salah A. Idris, Khalid Alotaibi, Tanya A. Peshkur, Peter Anderson, Lorraine T. Gibson. Preconcentration and selective extraction of chromium species in water samples using amino modified mesoporous silica // Talanta. – 2012. – V386.P.344-349.
77. Amer A.G., Al Abdel Hamid , Sofian Kanan. An infrared study of adsorbed metal ions on modified silica: Comparative chelation between mercury,cadmium, and Lead divalent ions to silica functionalized with ortho- and para-aminothiophenoles./ Vibrational Spectroscopy. -2011-№57-P.254-260.
78. Zhifeng Tu, Zheng Hu, Xijun Chang, Lijun Zhang, Qun He, Jianping Shi, Ru Gao. Silica gel modified with 1-(2-aminoethyl)-3-phenylurea for selective solid-phase extraction and preconcentration of Sc(III) from environmental samples // Talanta. – 2010. – V80.P.1205-1209.
79. Dang Viet Quang, Jong Kil Kim, Pradip B. Sarawade, Dang Huu Tuan, Hee Taik Kim. Preparation of amino-functionalized silica for copper removal from an aqueous solution.// Journal of Industrial and Engineering Chemistry.-2012. - №12. – P.83-88.
80. Fabrice Cuoq, Armand Masion, Jérôme Labille, Jérôme Rose, Fabio Ziarelli , Benedicte Prelot c, Jean-Yves Bottero. Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions.// Applied Surface Science. – 2003.-№266.- P.155-160.
81. Яновская Э. С. , Тертых В. А, Карманов В. И. , Дадашев А. Д. , Одинец Е.В., Кичкирук О. Ю. Высокочувствительное сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение свинца, кадмия и ртути в природной воде с использованием модифицированного силикагеля

- //Вісник Харківського національного університету.- 2008.- № 820. -С.168-174.
82. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu. Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation. // J. Therm. Anal. Cal. – 2000. – 62- №2. – P.545–549.
 83. Запорожец О.А., Билоконь С.Л. Визуальный тест-метод определения селена (IV) иммобилизованным на кремнеземе индиокармином. // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62. - №3. – С.208-212.
 84. Girdinic V., Luterotti S., Stefanini-Oresic L. Analytical Profile on the Resin Sport Test. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.,-1990. - P.12 .
 85. Брыкина Г.Д., Лебедева Г. Г.,Агапова Г. Ф.// Журнал аналитической химии. – 1990. – Т.45. - №9. – С.1838.
 86. Запорожец О. А., Линник Р. П., Воловенко О. Б., Радзиевская Т. М. Иммобилизованный на кремнеземе 1-(-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол в анализе сосуществующих форм меди в природных водах// Методы и объекты химического анализа. -2007. –Т.2.- №3.- С. 40-50.
 87. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.:Scientific Israel - Technological Advantages, 2015, 17, 7.
 88. Anisimova S.V.:[http://www.rusnauka.com/15 NPN 2013_/Stroitelstvo/4_136374.doc.htm](http://www.rusnauka.com/15_NPN_2013_/Stroitelstvo/4_136374.doc.htm).
 89. Willich F.:Pat. EP 0636154 A1, Publ. Apr.16, 1992.
 90. Bode H. Pat.RF, 2135526, Publ. Apr. 15, 1993.
 91. Zou H., Wu S., Shen J. Chem. Rev., 2008, **108**, 3893.
 92. Taniguchi Y., Shirai K., Saitoh H., *et al.*:Polymer, 2005, **46**, 2541.
 93. Yeh J.-M., Weng C.-J., Liao W.-J., Mau Y.-W. Surface Coatings Technol. 2006, **201**, 1788.
 94. Sawada, H., Sasaki, A., Sasazawa, K., *et al.*: Polym. Adv. Technol., 2008, **19**, 419.
 95. Sheen, Y.-C., Huang, Y.-C., Liao, C.-S., *et al.*: J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 2008, **46**, 1984.
 96. Busseron E., Ruff Y., Moulin E., Giuseppone N.: Nanoscale, 2013, **5**, 7098.
 97. Zou H., Wu S., Shen J. Chem. Rev., 2008, **108**, 3893.
 98. Taniguchi Y., Shirai K., Saitoh H., *et al.*:Polymer, 2005, **46**, 2541.
 99. Schwander H.R. Heterocyclic azo coupling components. Dyes and Pigments. 1982, v. 3, Is. 2-3, p. 133-160.
 100. Основы химии гетероциклических соединений. Джоул Дж., Смит Г. М.: Мир, 1975. с. 290-292.
 101. Herbert J.A.L. Water-soluble monoazo dyes of the benzeneazo indole series, their preparation and their application for the coloration of polyamide textile materials. EP 0013609 A1, 23.07.80, Appl.No. 80300042.1, Filed 04.01.80.
 102. Hurter R. Monoazo dyes containing a 4'-methyl-3'-sulfo-5-acetylamino-2-azo-1,1'-diphenylsulfone components. US Pat. 4843151, 27.06. 1989, Appl.No. 36423, Filed 9.04.1987.

103. Wielstra Y. Method of marking a surface of an object by means of a laser light. US Pat. 5554196, 10.09.1996, Appl. No. 509808, Filed 1.08.1995.
104. <http://chem21.info/info/29190/>.
105. <http://www.ngpedia.ru/id117124p1.html>.
106. http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6148/.
107. Nair B.N., Ando Y., Taguchi H., Nagaya Sh. Komura K. Method for making micro porous ceramic materials. US Pat. No. 6903039, 7.07.2005. Appl. No. 367713, Filed 19.02.2003.
108. Aoki T., Shimizu Y. Porous silica coating with low dielectric constant, semiconductor device and coating compositions. US Pat. No. 6746714, 2003, Appl. No. 370588, Filed 24.02.2003.
109. Nishikawa T., Takakuwa A. Inc jet recording head. US Pat. No. 6869171, 22.03.2005, Appl. No. 315847. Filed 9.12.2002.
110. Takeda Y., Hayashida A., Ishihara T. Method for preparing organic silazane polymers and method for preparing ceramics from the polymers. US Pat. No. 5210058, 11.05.1993, Appl. No. 726578. Filed 8.07.1991.
111. Takeda Y., Hayashida A., Ishihara T. Method for preparing organic silazane polymers and method for preparing ceramics from the polymers. US Pat. No. 5200371, 6.04.2003, Appl. No. 631272. Filed 20.12.1990.
112. Takeda Y., Takamizawa M., Takeno Ts. Process for manufacturing organic silazane polymers and ceramics therefrom. US Pat. No. 4954596, 4.09.1990, Appl. No. 283316. Filed 12.12.1998.
113. Takeda Y., Takamizawa M., Takeno Ts. Process for manufacturing organic silazane polymers and ceramics therefrom. US Pat. No. 5145813, 8.09.1992. Appl. No. 527109. Filed 22.05.1990.
114. Takamizawa M., Umemura M., Kanari M., Takeda Y., Hayashida A. Process for manufacturing organic silazane polymers and process for manufacturing ceramics from the polymers. US Pat. No. 4870035. 26.09.1989. Appl. No.: 212438. Filed: 28.07.1988.
115. Takeda Y., Takamizawa M., Hayashida A. Process for manufacturing organic silazane polymers and ceramics therefrom. US Pat. No. 4869854. 26.09.1989. Appl. No.: 903409. Filed: 3.09.1986.
116. Takeda Y., Takamizawa M., Hayashida A. Process for manufacturing organic silazane polymers and ceramics therefrom. US Pat. No. 4869854. 26.09.1989. Appl. No.: 114111. Filed: 27.10.1987.
117. Takamizawa M., Takeda Y., Hayashida A., Takeno Ts. Process for manufacturing organic silazane polymers and ceramics therefrom. US Pat. No. 4847345. 11.07.1989. Appl. No.: 159315. Filed: 23.02.1988.
118. Reinberg A.R. Single compound monomer for silicon nitride deposition. US Pat. No. 4200666, 26.04.1980. Appl.No. 930452, Filed 2.08.78.
119. Seitherth A. A liquid silazane precursor to silicon nitride. Communications of the american ceramic society. 1983, January, p. C-13.

120. Gerhard W.W., Verbeek M.M. Production of the shaped articles of silicon carbide and silicon nitride. US Pat. No. 3892583, 1.06.1975. Appl. No. 390450, Filed 22.08.1973.
121. Barry C.A. N-methylhydrosilazanes, polymers thereof, methods of making same and silicon nitrides produced therefrom. US. Pat. No. 4595775, 7.01.1986. Appl.No. 587328. Filed 6.04.1984.
122. Kroke E., Li Y-L.,Konetschny Ch., Lecomte E., Fasel C., Riedel R., Silazane derived ceramics and related materials. Materials Science and Engineering. R. Reports. 2000, v. 23, Is. 4-6, p. 97-199.
123. Schiavon M.A., Sorara G.D., Yoshida I.V.P. Poly(borosilazanes) as precursors of Si-B-C-N glasses: Synthesis and high temperature properties. Journal of Non-Crystalline Solids. 2004, v.348, p.156-161.
124. Shiavon M.A., Soraru G.D., Yoshida I.V. Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. Journal of Non-Crystalline Solids. 2002, v.304, Is.1-3, p. 76-83.
125. Liew L-A., Saravanan R.A., Gright V.M., Dunn M.L., Daily J.W., Raj R. Processing and characterization of silicon carbon-nitride ceramics: application of electrical properties towards MEMS thermal actuators. Sensors and Actuators. A: Physical. 2003, v. 103, No. 1-2, p.171-181.
126. Bernard S., Weinmann M., Cornu D., Miele P., Aldinger F. Preparation of high temperature stable Si_B_C_N fibres from tailored single source polyborosilazanes. Journal of the European Ceramic Society. 2005, v.25, No. 2-3, p. 251-256.
127. Kumar N.V.R., Mager R., Cai Y., Zimmermann A., Aldinger F. High temperature deformation behaviour of crystallized Si-B-C-N ceramics obtained from a boron modified poly(vinyl)silazane polymeric precursor. Scripta Materialia. 2004. v. 51, No. 1. p.65-69.
128. Nghiem Q. D., Jeon J-K., Hong L-Y., Kim D-P. Polymer derived Si-C-B-N ceramics via hydroboration from borazine derivatives and trivinylcyclo-trisilazane. Journal of Organometallic Chemistry. 2003, v. 688, No. 1-2, p. 27-35.
129. Zhu Q., Guan R., Meng F., Feng Sh. The application of heating rate to studies of polysiloxanes with cyanoethyl substituents and silazane polymers. 2003, v. 402, No. 1-2, -p. 193-197.
130. Zhu Q., Guan R., Meng F., Feng Sh. The application of heating rate to studies of polysiloxanes with cyanoethyl substituents and silazane polymers. 2003, v. 402, No. 1-2, -p. 193-197.
131. Акобия М.М., Арабули Н.М., Каркусашвили Т.Г. Синтез индолил-кремнезёма. Республиканская конференция молодых учёнов и специалистов. Тез. Докл. Тбилиси, 1986. с.82.
132. Терентьев А.П., Преображенская М.Н., Бобков А.С., и др. ЖОХ, 1959, 29, с. 2541.
133. Препаративная химия индола. Жунгиету Г.И., Будылин В.А., Кост А.Н. Кишенев, 1975. 264 с.

134. Чиракадзе Г.Г., Каркусашвили Т.Г., Акобия М.М., Лонгурашвили Н.Т. Синтез индолилсодержащих азопигментов на поверхности природных гидросиликатов. Первая всесоюзная конференция «Химия, биохимия и фармакология производных индола». Тез. докл. Тбилиси, 1986. с. 168.
135. Soxton T.E. The reaction indole and acetic anhydride. J.Chem. Soc. 1952, No. 9, p. 3592-3594.
136. Чиракадзе Г.Г., Гелиашвили З.Э., Размадзе Т.О. Иммобилизация тиенилсодержащих азопигментов на поверхности силикагеля. ЖОрХ, 2001, т.37, Вып. 7, с. 1063-1066.
137. Чиракадзе Г.Г., Апхазова П.Н., Хелал Т.А. Кремнийсодержащие азокрасители и их светостойкость. Строение и реакционная способность. Кремнийсодержащие соединения. Иркутск, 1989. с.248.
138. Мхеидзе Н.П., Чиракадзе Г.Г. Полядерные органокремнеземы и азокрасители на их основе. Известия АН ГССР, сер. химия, 1990, т.16, №2, с. 98-103.
139. Модифицирование кремнезёма в сорбции, катализе и хроматографии. Кудрявцев Г.В., Сердан А.А., Староверов С.М., Юффе А.Я. М.: Химия, 1986. 248 с.
140. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1989, Т.34. № 3, с.291-297.
141. Родионов В.М., Богословский В.М., Федорова А.М., Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. М-Л.: ГНТИ хим. лит. 1948, с. 41-42.
142. Мхеидзе Н.П. Синтез азокрасителей и азопигментов на поверхности кремнезема: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Тбилиси, 1990., 31с.
143. Каркусашвили Т.Г., Гелиашвили З.Э., Гонгадзе Н.П., Чиракадзе Г.Г., Элизбарашвили Э.Н. Новые кремнийорганические композиционные материалы. Грузинский химический журнал. 2005, №5(5), 512-515.
144. Чиракадзе Г.Г., Вардосанидзе Г.О., Каркусашвили Т.Г. Изучение радиационно-химических свойств некоторый кремнийсодержащих соединений и их практическое применение. Всесоюзная конференция в теоретической и прикладной химии. Тезисы докладов. Обнинск. 1990, с. 290-291.
145. Чиракадзе Г.Г., Тушурашвили Р., Вардосанидзе Г.О., Каркусашвили Т.Г. Гамма-излучение в производстве разных химических и нефтехимических продуктов. Семинар-заседание пользователей и производителей химических реактивов. Тезисы докладов. Ереван, 1989. с.67.
146. Каркусашвили Т.Г., Суладзе И., Чиракадзе Г.Г., Хананашвили Л. Модификация свойств гипса и керамического черепка кремнийсодержащими соединениями. IV Всес. конф. «Строение и реакционная способность кремнийсодержащих соединений». Тез. докл. Иркутск. 1989, 16-20 Октября. с. 251.

147. Вардოსანიძე Г.О., Каркусашвили Т.Г., Чиракадзе Г.Г. Радиационо-химические превращения кремнийазотсодержащих органических соединений. VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1990, 20-23 Ноября. Ч. 2. Тез. докл. с.48.
148. Вардოსანიძე Г.О., Хелал Тамух Абу, Чачუა Н.Д., Апхაзава П.Н., Каркусашвили Т.Г., Чиракадзе Г.Г. Синтез кремнийсодержащих азокрасителей. Известия АН ГССР, Сб. статей, Мецниереба, 1988. с. 125-129.
149. Chirakadze G.G., Apkhazava P.N., Karkusashvili T.G. Trimethylsilyloxyphenyl containing azo dyes. Synthesis and properties. Proceedings of Academy of Science of Georgia, Chemical Series. 1992, v.18. N 1, p. 38-43.
150. Foster A.A., Viscione J. Soybean oil paint base. US Pat. No. 5320670, 14.07.1994. Appl. No. 994654. Filed: 22.12.1992.
151. Технология лаков и красок. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. М.: Химия, 1990. с. 384.
152. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. Л.: Химия, 1978. с.219.
153. Лакокрасочные материалы: Технические требования и контроль качества. Сост.: Карякина М.И., Майорова Н.В., Викторова М.И. М.: Химия, 1984. 118-154 с.
154. Лабораторный практикум по техническому анализу и контрол, производств лакокрасочных материалов и покрытий. Карякина М.И. М.: Химия, 1989. 208 с.
155. Каркусашвили Т.Г., Гелиашвили З.Э., Гонгадзе Н.П., Чиракадзе Г.Г., Элиზбарашвили Э.Н. Экологически чистые художественные краски на базе органосиликагелей. GEN, 2005, 162-165 с.
156. გოგალაძე ხ.ვ. ქარქუსაშვილი თ.გ. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.136-138.
157. გოგალაძე ხ.ვ., შენგელია თ.ა., გელიაშვილი ზ.ე., ქარქუსაშვილი თ.გ. არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ბენზიდინური აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.139-141.
158. ხ.ვ. გოგალაძე., გ.გ. ქუთათელაძე., თ.გ. ქარქუსაშვილი. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების მოდიფიცირება სილიციუმაზოტმემცველი ორგანული ნაერთებით. სინთეზი, თვისებები, გამოყენება. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. (იბეჭდება).
159. Kh. V. Gogaladze, G. G. Kutateladze, T.G. Karkusashvili. The Modernization of The Immobilized of The Azo Deyes on The Silica Surface By The Silicium Nitride. Filth Causion International Symposium on Polimers and Advansed Materials. Tbilisi 2-5 july, 2017, p. 129.

-
1. Органические перекиси. Карножицкий В. М. ИЛ, 1961. с. 61.
 2. Practical Organic Chemistry. Vogel A.I. London: Longmans, 1964, p. 932.