

თამაზ ქარქუსაშვილი

მოდულიზებული სილიციუმშემცველი  
კომპოზიციური მასალები. სინთეზი,  
თვისებები, გამოყენება

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად  
წარდგენილი დისერტაცია

02.00.03– ორგანული ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

გიორგი ჭირაქაძე

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

ელიზბარ ელიზბარაშვილი,

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი, დოცენტი

შესავალი .....	4
1. ლიტერატურის მიმოხილვა .....	9
1.1. ინდოლშემცველი საღებრები .....	9
1.2. იმობილიზებული არაორგანული და ორგანული მატრიცები .....	16
1.3. არაორგანული მატრიცების პოლიმერული მასალებით მოდიფიცირება.....	26
2. ძირითადი შედეგები და მათი განსჯა .....	33
2.1. ინდოლინსილიკაგელების სინთეზი.....	40
2.2. შეფერილი ორგანოფილური სილიკაგელების (23-31) სინთეზი.....	53
2.3. სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით .....	59
2.4. შეღებილი სილიკაგელების მიღება ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდით .....	67
2.5. შეღებილი ორგანოსილიკაგელების გამოყენება .....	77
3. ექსპერიმენტული ნაწილი .....	82
3.1. 1-აცეტილ-5-ნიტროინდოლინის (3) სინთეზი .....	85
3.2. 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინისა (4) და 1-აცეტილ-6- ბრომ-5-ნიტროინდოლინის (5) სინთეზი .....	86
3.3. (1-აცეტილ-5-ნიტრო-2,3-დიჰიდრო-1H-ინდოლ-7-ილ)ლითიუმისა (6) და (1-აცეტილ-5-ნიტრო-2,3-დიჰიდრო-1H-ინდოლ-6- ილ)ლითიუმის (7) სინთეზი.....	87
3.4. სილიკაგელის აქტივაცია .....	87
3.5. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია .....	88
3.6. ნიტროჯგუფის აღდგენის რეაქცია .....	88
3.7. დიაზოტირების რეაქცია (12, 13).....	89
3.8. აზოშუღლების რეაქცია .....	90
3.9. 2,6-დი-N-მეთილ-1,3,5,7-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილაზანის სინთეზი .....	91
3.10. კერამიკული კვცის მოდიფიცირება ციკლოსილაზანებით.....	92
3.11. ორგანოსილიკაგელების მოდიფიცირება ციკლოსილაზანებით.....	93
3.12. საღებავების მომზადება .....	93
3.13. საღებავების გამოცდა ხარისხზე და შრობაზე.....	93
3.14. საღებავების ფერის განსაზღვრა .....	94
3.15. პიგმენტების შემოწმება შუქმედგობაზე.....	94

3.16. საღებავების დაფარვისუნარიანობის შემოწმება.....	95
დასკვნები .....	96
ამოყენებული ლიტერატურა .....	98

## 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 [1-6]. აზოსაღებრების ასეთი დიდი გავრცელება განპირობებულია მთელი რიგი ფაქტორებით, რომელთა შორის უნდა აღინიშნოს მიღების მარტივი მეთოდები, მოქნილი ტექნოლოგიური ხაზები, ქიმიური და ტექნიკური თვისებების ფართო სპექტრი [7-9]. 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 [10]. დიაზო- და აზოკომპონენტების 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 [11-14]. როგორც ცნობილია, სხვა კლასის საღებრებისათვის ფერთა და ტექნიკურ თვისებათა ასეთი ფართო დიაპაზონი არ არის დამახასიათებელი.

თანამედროვე ეტაპზე სინთეზური საღებრების, მათ შორის აზოსაღებრების, გამოყენების არეალი გასცდა ბოჭკოებისა და სხვა მასალების

ლებვას და მოიცვა ისეთი თანამედროვე ტექნოლოგიები, როგორცაა ლაზერების, ფერადი დისკლებების ტექნოლოგია, ელექტრონიკა, კიბერნეტიკა და სხვა [15, 16].

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. 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“ მოლე-

კულა, 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.

ამდენად, საღებრების იმობილიზაციის პროცესების შესწავლაც ერთერთი აქტუალური საკითხია დღეისათვის.

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 ინდოლილ-, სილიციუმშემცველი აზო-საღებრები და ციკლური ალკილსილაზანები.

წარმოდგენილ ნაშრომში პირველად არის სინთეზირებული ინდოლინშემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული აცეტილნიტროინდოლინის ურთიერთქმედებით. შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში ნიტროჯგუფის აღდგენის, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების პრეპარატიული მეთოდები. აღნიშნული მეთოდით სინთეზირებულია 18 ახალი პიგმენტი.

განხორციელებულია არაორგანული მასალების (კერამიკული კეცი, სილიკაგელი) ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმის ნიტრიდითა და სილაზანური პოლიმერული აფსკით. შესწავლილია აღნიშნული მასალების ტექნიკური თვისებები, კერძოდ, ტენშთანთქმა და მექანიკური სიმტკიცე.

განხორციელებულია აზოსაღებრებით დამყნობილი სილიკაგელების ზედაპირის მოდიფიცირება სილაზანური პოლიმერული აფსკით და შესწავლილია მიღებული პიგმენტების მდგრადობა შუქმედეგობაზე და სველი (წყალი, ორგანული გამხსნელები, მჟავა და ტუტე ხსნარები) დამუშავების მიმართ.

განხორციელებულია სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმმემცველი აზოსაღებრებით ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდით და შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური თვისებები.

სილაზანებით მოდიფიცირებული პიგმენტების ბაზაზე დამზადებულია სამხატვრო საღებავები, რომლის ძირითად აფსკარმოქმნელ მასალად აღებულია ეკოლოგიურად სუფთა, ადგილობრივი ნედლეული სოიოს ზეთი. შესწავლილია მათი ტექნიკური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები (ფერი, დაფარვისუნარიანობა, შრობის სიჩქარე და დანაფარის ხარისხი) და მიღებული შედეგები შედარებულია სამრეწველო საღებავის თვისებებთან.

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

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 112 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, მიღებული შედეგების განსჯას, ექსპერიმენტულ ნაწილს, დასკვნებს, ციტირებული ლიტერატურის ნუსხას (119 დასახელება), დანართს (9 გვერდი) 10 ნახაზს, 8 სქემას, 13 ცხრილს.

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

# 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

## 1.1. ინდოლშემცველი საღებრები

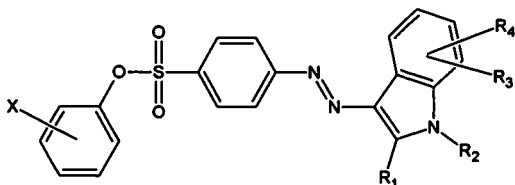
დიაზონიუმის კატიონი საკმაოდ სუსტი ელექტროფილი და თერმულად არამდგრადი ნაერთია. ამიტომ აზოშეუღლების რეაქციებში აზოკომპონენტის ზუსტად შერჩევას ექვევა უდიდესი ყურადღება. კერძოდ, ისინი უნდა იყვნენ ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლებით გააქტიურებული ბირთვის მქონე არომატული ნაერთები, რათა სუსტმა დიაზონიუმის კატიონმა  $0-5^{\circ}\text{C}$ -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 პეტეროციკლური ნაერთების გამოყენებასთან, როგორცაა პირაზოლონები, იმინოპირაზოლოები, პირიდინები, ამინოპირიმიდინები, ამინოპირიდინები, ჰიდროქინოლინები, ამინოთიაზოლოები. მათდამი დაინტერესება განპირობებულია როგორც წმინდა ტექნიკური, ისე ქიმიური თვისებების თვალსაზრისით [17, 18].

ცნობილია, რომ ინდოლი გამოირჩევა ფიზიოლოგიური აქტიურობით [19-23]. ინდოლის ბირთვის რეაქციისუნარიანობა საშუალებას იძლევა, იგი გამოყენებულ იქნას აზოკომპონენტად [24, 25]. სამწუხაროდ, ლიტერატურაში საკმაოდ მწირია მონაცემები ინდოლშემცველი სინთეზური საღებრების შესახებ.

ინდოლუმცველი საღებრებიდან ერთ-ერთი ყველაზე ცნობილი ნაერთია ინდიგო, რომელიც აქტიურად გამოიყენება ცელულოზური ბოჭკოების ღებვისათვის, ვინაიდან იგი მიეკუთვნება კუბურ საღებრებს.

ჯ. ჰერბერტის მიერ ინდოლი, როგორც აზოკომპონენტი, გამოყენებულია შემდეგი სახის წყალში ხსნადი აზოსაღებრების სინთეზში [26]:



სადაც X არის H, COOH, ან SO<sub>3</sub>H

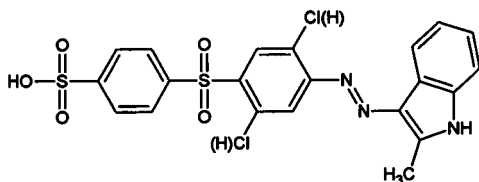
R<sub>1</sub>= Alk (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

R<sub>2</sub>= H, Alk (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

R<sub>3</sub>=H, Hal, Alk (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), AlkO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CN, COOH

R<sub>4</sub>= H, Cl, Alk (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), SO<sub>3</sub>H

ავტორები აღნიშნავენ, რომ პრაქტიკული მნიშვნელობის მქონე ინდოლუმცველი საღებრებიდან შეიძლება დასახელდეს საღებარი

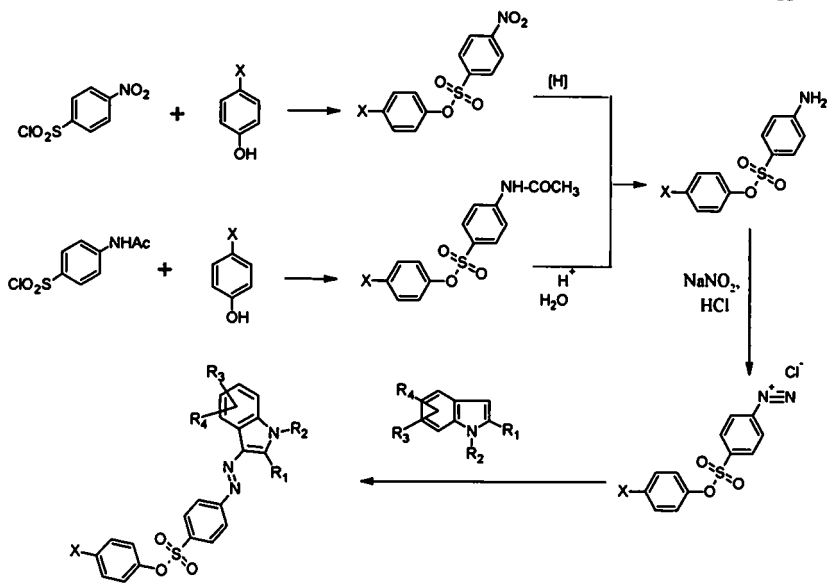


რომელიც მიღებულია შესაბამისი ქვემოთ მოყვანილი სქემის მიხედვით (იხ. სქემა 1).

დიაზოკომპონენტის სინთეზი წარმოებს 4-ნიტრობენზოლსულფომჟავაქლორანჰიდრიდის ან 4-აქტილამინობენზოლსულფომჟავას ქლორანჰიდრიდის კონდენსაციით ფენოლთან ან მის წარმოებულებთან. კონდენ-

საციის პროდუქტის გარდაქმნა შესაბამის ამინოწარმოებულებში ხორციელდება ალდგენით ან ჰიდროლიზის რეაქციით [26].

სქემა 1

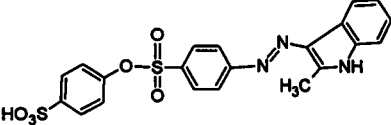
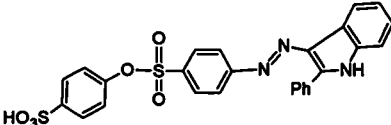
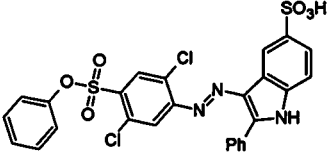
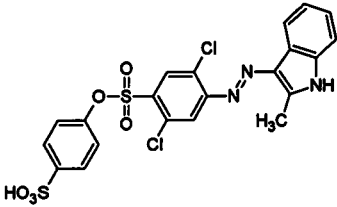
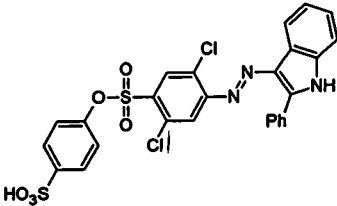


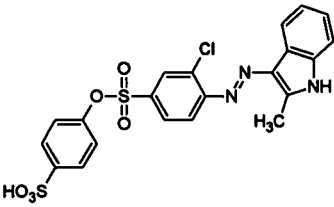
X= H, COOH, SO<sub>3</sub>H

მიღებული ამინის დიაზოტირება წარმოებს NaNO<sub>2</sub>-ისა და HCl-ის საშუალებით, ხოლო აზოშეუღლების რეაქცია ჩატარებულია სუსტ ტუტე არეში. აზოშეუღლების პროცესი საკმაოდ ხანგრძლივია და 20 სთ-ზე მეტ ხანს გრძელდება.

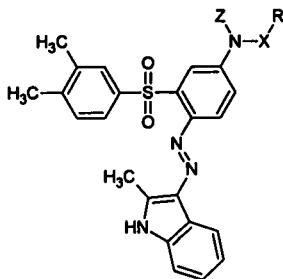
მიღებული საღებრები, ძირითადად, გამოიყენება ნაილონ 6,6-ის დეზვისათვის ყვითელ და წარინჯისფერში. სინთეზირებული ინდოლშემცველი საღებრების სტრუქტურები და ფერი მოცემულია ცხრილის სახით (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. ინდოლუმეცველი პირდაპირი საღებრები ნაილონ 6,6-ისთვის

N	საღებარი	ფერი
1.		ყვითელი
2.		მოწითალო-ყვითელი
3.		ყვითელი
4.		მოწითალო-ყვითელი
5.		ნარინჯისფერი

N	საღებარი	ფერი
6.		მოწითალო- ყვითელი

რ. ჰარტერის მიერ [27]დიფენილსულფონის საფუძველზე სინთეზირებული იქნა მონოაზოსაღებრები, რომელშიც აზოკომპონენტებად გამოყენებულია სხვადასხვა არომატული ნაერთი, მათ შორის ინდოლი. პატენტში აღწერილია შემდეგი სახის მონოაზოსაღებრები:



სადაც: X- არის -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -COO<sup>o</sup>, R არის ჩანაცვლებული ან ჩაუნაცვლებელი C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ალკილი, ციკლოალკილი, არალკილი ან არილი. Z არის წყალბადი ან C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ალკილი.

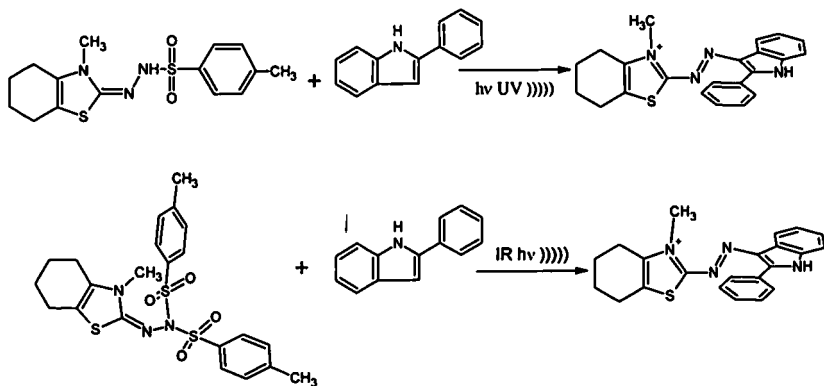
ინდოლშემცველი საღებრები გამოიყენება ინფრანითელი მარკერების წარმოებაშიც. ინფრანითელი მარკერები, როგორც ცნობილია, შედგებიან ორი ძირითადი კომპონენტისაგან: შემაკავშირებელისა და ფერის გენერატორისაგან. პირველი მათგანის დანიშნულებაა ფერის მატარებელი კომპონენტის დაფიქსირება გარკვეული მასალის (ქაღალდი, პოლიმერი, 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 [28] მიერ განხორციელებულია აზოსაღებრების სინთეზი ჟანგვითი აზოშეუღლების რეაქციის საშუალებით. 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 2).

სქემა 2



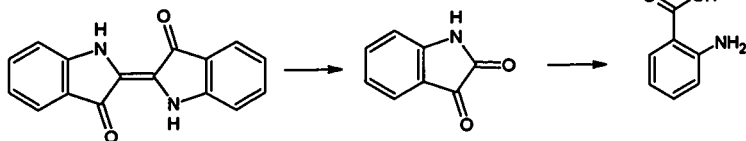
აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ წარმოდგენილ მეთოდს აქვს მრავალი დადებითი მხარე. კერძოდ, ჰეტეროციკლური ფრაგმენტის ვარირებით

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, ჰარბი რაოდენობით არსებობა ჩამდინარე წყლებში, შესაძლებელია გახდეს მრავალი უარყოფითი მოვლენის მიზეზი. იაპონელი მკვლევარები კ. ნაკანო, კ. სიოი-მა და სხვები [29] 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-ტოლუიდინის თანაარსებობისას. ამასთანავე, აღნიშნული სისტემის მუტაგენური ხასიათი მნიშვნელოვნად იზრდება მისი ნატრიუმის ჰიპოქლორიტით დამუშავებისას (ამ უკანასკნელს ხშირად მიმართავენ სადეზინფექციო სამუშაოების ჩატარებისას), ვინაიდან, ამ დროს ადგილი აქვს ჰარმანისა და ნორჰარმანის ჰალოგენწარმოებულების წარმოქმნას.

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 3):

სქემა 3



როგორც სქემიდან ჩანს, ლაკაზის საშუალებით ადგილი აქვს ინდოლის ჟანგვით დაშლას. როგორც ავტორები [30] ვარაუდობენ, ფერმენტების დანიშნულებაა ელექტრონების მიერთება, რის შედეგადაც ინდიგო იჟანგება ჯერ იზატინის მოლეკულაში, ხოლო საბოლოოდ გადადის ანთრანილმჟავაში (2-ამინობენზომჟავა).

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

## 1.2. იმობილიზებული არაორგანული და ორგანული მატრიცები

ორგანული და არაორგანული მასალების მოდიფიცირება საინტერესოა როგორც სამეცნიერო, ისე პრაქტიკული მიზნებისათვის, რადგან ისინი ხასიათდებიან უნიკალური თვისებების კომპლექსით, რომელიც მოიცავს მყარი ტანისა და დამყნობილი ნაერთის ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებს [31–33].

დღეისათვის მოდიფიცირებული ზედაპირის მქონე არაორგანული და ორგანული მატრიცები გამოიყენება ისეთ სფეროებში, როგორიცაა მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფია, ჰეტეროგენული კატალიზი, მედიცინა, პლასტიკური ქირურგია, ელექტრონიკა, მშენებლობა და ხელოვნება [34].

ლიტერატურაში გამოქვეყნებული მასალების ანალიზიდან გამომდინარე შეიძლება თამამად ითქვას, რომ იმობილიზებული ნაერთებისადმი ინტერესი დღითიდღე იზრდება და ამავედროულად მუდმივად იცვლება ის

მოთხოვნები, რომელიც აღნიშნული ტიპის მასალების წინაშე არის წაყენებული [35-37].

ორგანული მატრიცებისაგან განსხვავებით არაორგანული მატრიცების ზედაპირის მოდიფიცირება შეიძლება დამყარებული იყოს მარტივ ადსორბციაზე. თუმცა, უფრო დიდ მნიშვნელობას იძენს ქიმიური კავშირებით იმობილიზებული მასალების ტექნოლოგია, ვინაიდან ეს უკანასკნელი უფრო გაზრდილი მდგრადობითა და მეტი ახალი ინდივიდუალური თვისებებით ხასიათდებიან. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ქიმიური იმობილიზაციის პროცესების ჩატარებისას არ შეიძლება გამოირიცხოს ადსორბციული მომენტებიც და ხშირად საკმაოდ რთულია მათ შორის მკვეთრი ზღვარის გავლება [38,39].

იმობილიზაციის პროცესებში არაორგანულ მატრიცებად ხშირად გამოიყენება დიდი ზედაპირის მქონე მასალები, რომელთა შორის შეიძლება აღინიშნოს სილიკაგელი (მრავალი სახეობის), სილოქრომი, ფორებიანი თიხა და სხვ., რომელთაც მკაცრი სტრუქტურა და შედარებით კარგად შესწავლილი ზედაპირი გააჩნიათ (მინარევეების არსებობა და გვარობა, ადსორბციული წყლის არსებობა, ჰიდროქსილირების ხარისხი და სხვა) [40, 41].

კაჟმიწები მყარი ნაერთებია, რომელთა ხვედრითი ზედაპირი არანაკლებ  $5 \text{ მ}^2 \cdot \text{გ}^{-1}$  სიდიდეა. ასეთი ნივთიერებები, თავიანთი აღნაგობიდან გამომდინარე, მეტისმეტად სხვადასხვაგვარნი არიან. მათ ზოგად თავისებურებას წარმოადგენს ის, რომ შედგებიან კოლოიდური ზომის პირველადი კაჟმიწის ნაწილაკებისაგან, რომელთა დიამეტრი  $1 \div 100 \text{ ნმ}$ -მდეა. კაჟმიწის გელის სტრუქტურა შეიძლება წარმოდგენილ იქნას ერთმანეთთან შეხებაში მყოფი

კაჟმიწის კოლოიდური ნაწილაკების ხისტად შეკრული სამგანზომილებიანი ზადის სახით [42-43].

კაჟმიწებზე იმობილიზაციის პროცესებში მონაწილეობენ ზედაპირზე არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფები, რომელთა რაოდენობის დადგენა ხორციელდება დეიტერომიმოცვლის მეთოდით. დადგენილია, რომ სილიკაგელებისათვის იგი საშუალოდ შეადგენს 5 ჯგუფი/ნმ<sup>2</sup>-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 ( $\theta = 0.1 \text{ \AA}$ ), აგრეგირებული სფერული ფორმის მტევნის სახით [44].

ვაკუუმში 500 °C-ზე აეროსილის ზედაპირზე სილანური ჯგუფების კონცენტრაცია განსაზღვრულია გრავიმეტრიულადაც  $\text{SiCl}_4$ -ის ჰემოსორბციის სიდიდით. სილანურ ჯგუფებს შორის მანძილი კაჟმიწისათვის (180 მ<sup>2</sup>/გ) არის 6.5-6.9  $\text{\AA}$ .

დადგენილია, რომ სილიკაგელის ზედაპირზე სილიციუმის ატომები რეგულარულ გეომეტრიულ რიგში უწყსრიგოდ მდებარეობენ, რის შედეგადაც შესაბამის სილიციუმის ატომთან მიერთებული ჰიდროქსილის ჯგუ-

ფები 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 მოვგონებს ოქტაედრულ წახნაგს და  $-OH$  ჯგუფების კონცენტრაციის მნიშვნელობა შეადგენს  $4.6$  ჯგუფი/ნმ<sup>2</sup>-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 [45-50].

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 არორგანული მატარებლები შეიძლება გამოყენებულ იქნან ქრომატოგრაფიულ მშთანთქმელებად (რომლებიც ხასიათდებიან შთანთქმის სელექტიურობით) და საწყის ნაერთებად შეღებილი ჰიდროსილიკატების მიღებისათვის [51–56].

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

ჩ. ჰიუს [57] მიერ ზედაპირული ბმებით შეერთებული  $TiO_2/SiO_2$  მიღებული იქნა გაჟღენთვის მეთოდით. მიღებული მასალის ფოროვნება შესწავლილ იქნა სხვადასვა 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 სილიკაგელი შედარებულ იქნა ბორით მოდიფიცირებულ ტიტანის ოქსიდთან და აღმოჩნდა, რომ მას 30%-ით უფრო მეტი კატალიზური აქტიურობა გააჩნია. მიღე-

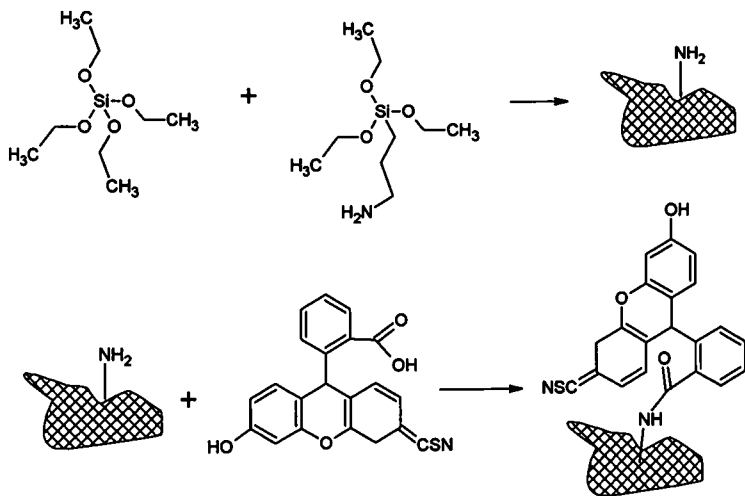
ბულ მოდიფიცირებულ სილიციუმის ოქსიდზე ასევე განხორციელდა სინთეზური საღებრების ადსორბცია. მასზე ადსორბირებული მასალები მთელი რიგით უფრო სწრაფ დეგრადაციას განიცდიან, ვიდრე B-TiO<sub>2</sub>-ზე ადსორბირებული. აქედან შეიძლება დავასკვანთ, რომ ტიტანით მოდიფიცირებული სილიკაგელი უფრო გაზრდილი ფოტოაქტიურობითაც ხასიათდება.

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 [58] 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 წარმოქმნიან დიდ აგლომერატებს, ოპტიკური აქტიურობა მნიშვნელოვნად ჩამორჩება იმ მასალების ოპტიკურ აქტიურობას, რომლებშიც საღებრის მოლეკულები თანაბრად არის განაწილებული (დისპერგირებული). ეს უკნასკნელი კი მიღწეულია ბურთულებიანი წისქვილის გამოყენებით.

ბ. ჰეს და მისი თანაავტორების მიერ [59] სილიკაგელის ნაწონაწილაკებზე განხორციელებულია ფლოუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილიზაცია. 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 იზოთიოცინანატფლუორესცენინი, რომელიც, თავის მხრივ, განკუთვნილია ფლუორესცენციული სიგნალის გენერირებისათვის (სქემა 4). როგორც ავტორები აღნიშნავენ, მიღებული ფლუორესცენციული საღებრის მატარებელი სილიციუმის შემცველი ნაწონაწილაკები ხასიათდებიან ძლიერი ლუმინესცენციის უნარით და ამჟღავნებენ მდგრადობას გამორეცხვისა და ფოტოდეგრადაციის მიმართ.

სქემა 4



3. კიმისა და მისი თანაავტორების მიერ [60] ჰემიციანინური საღებრებით მოდიფიცირებული სილიკატური ფირფიტების საშუალებით შექმნილია მეორადი ჰარმონიული გენერატორები. 400 ნმ სისქის სილიკატური თხელი ფირები მაგრდება მინის ფირფიტის ორივე მხარეს. სილიკატების

გაქვინთვა ჰემიციანინური საღებრით წარმოებს მისი მოთავსებით სხვადა-სხვა 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.

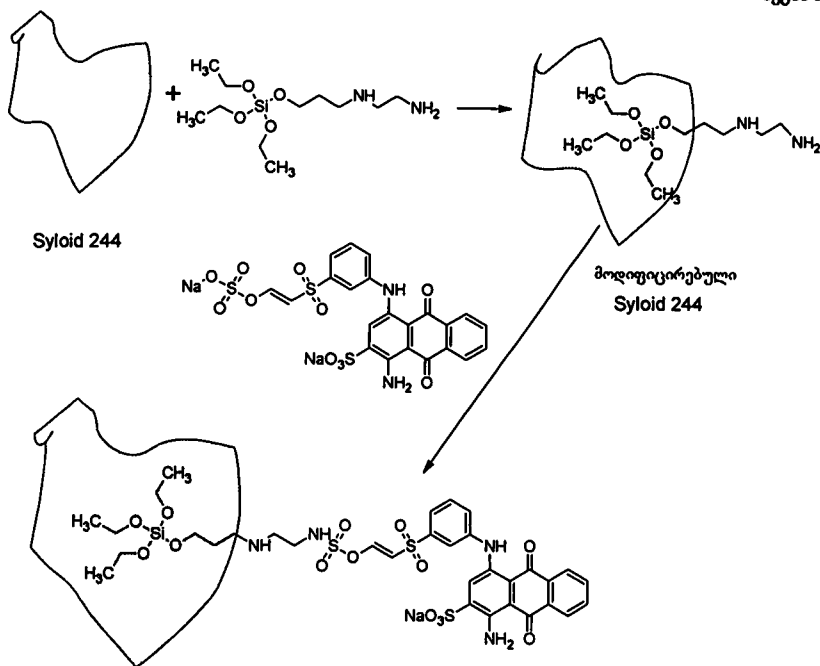
სილიკაგელის ზედაპირზე საღებრების უკეთ ფიქსირებისათვის ზოგჯერ მიმართავენ სილიკაგელის ზედაპირის დამუშავებას – გააქტიურებას, რისთვისაც მას ამუშავებენ აქტიური ფუნქციური ჯგუფის შემცველი ნაერთებით. ა. კრიშტაფკიევიჩის მიერ [61] ამორფულ სილიკაგელზე Syloid 244-ზე აქტიური საღებრის იმობილიზაცია განხორციელებულია არაორგანული მატრიცის წინასწარი გააქტიურებით მისი N-2-(ამინოეთილ)-3-ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანში დამუშავებით. საღებრის ადსორბციის პროცესი ჩატარებულია სილიკაგელის წყლიან სუსპენზიაში (სქემა 5).

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 [62] სილიკაგელის ზედაპირზე განხორციელებულ იქნა ფლუორესცენციული თვისებების მქონე საღებრების იმობილი-

ზაცია. მიღებული ახალი ფოროვანი შეღებილი მასალები შემოთავაზებულია ოპტიკური შტრიბ-კოდების ტექნოლოგიისათვის.

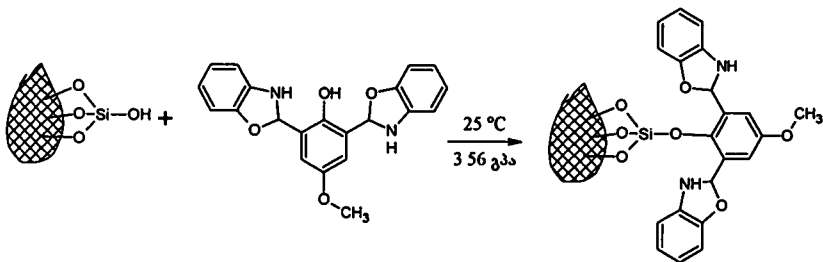
სქემა 5



ტ. კოსტასა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ [63] 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 შუქმედეგობითა და გამჭვირვალობით, არ

შენიშნებათ ბზარები, აქვთ მაღალი სიმტკიცე ( $3.56 \pm 0.07$  გპა) და სიმკვრივე ( $1.95 \pm 0.03$  გ/სმ<sup>3</sup>). 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 ალგუნებულ მდგომარეობიდან მოლეკულათშორის ფოტონის გადატანაზე.

სქემა 6



სილიკაგელის ფორმირების სტადიაზე სილიკაგელის ზედაპირზე საღებრების იმობილიზაცია აგრეთვე განხორციელებულია თეოფილ ჯესიონოვსკის მიერ [64]. კერძოდ, ავტორები იღებენ ნატრიუმის მეტასილიკატს და გოგირდმჟავას ნარევს, ამატებენ არაიონურ ემულგატორსა და ცილოპექსანში განხსნილ ორგანულ პიგმენტს. სილიკაგელის გამოლექვის შემდეგ მიიღება არაორგანული პიგმენტი, რომელმაც თავისი პარამეტრებით შეიძლება შეცვალოს „კლასიკური“ არაორგანული პიგმენტები.

იგივე ავტორების მიერ [65] საღებრების აქტიური ლურჯი 19-სა და მჟავური წითელი 18-ის იმობილიზაციის მიზნით სილიკაგელის ზედაპირი წინასწარ გააქტიურებულია N-2-(ამინოეთილ)-3-ამინოპროპილტრიმეთოქსისილანით.

### 1.3. არაორგანული მატრიცების პოლიმერული მასალებით მოდიფიცირება

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 [66], მათ შორის გაზრდილი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე [67], ავტოკალმებისა და ჭავლური პრინტერების თავების ბურთულების [68], კერამიკული პოლიმერებისა [69-76] და სხვა მასალების წარმოებაში.

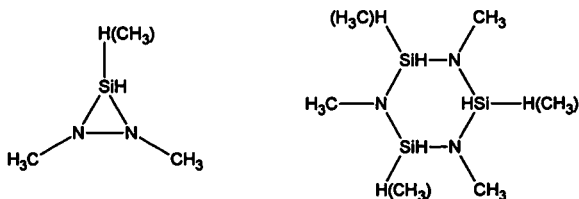
როგორც ცნობილია, სილაზანები ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი დამცავი აფსკწარმომქმნელი ნაერთებია. ისინი წარმოქმნიან მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე დანაფარებს, რომლებსაც იყენებენ მიკროელექტრონიკის მოწყობილობებისათვის. იგი აგრეთვე ხასიათდება

დიდი თბომედეგობით და ხშირად გამოიყენება სითბოამრეკლ დანაფარად. გარკვეულ მასალაზე დამცავი ფენის წარმოქმნა დაკავშირებულია ამიაკსა (ან ამინების) და სილანებს შორის მიმდინარე პოლიმერიზაციის რეაქციასთან.

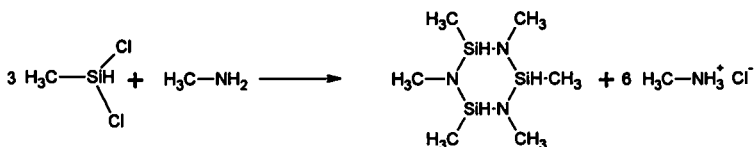
ამიაკისა და ჩაუნაცვლებელი სილანის თერმოლიზის ტემპერატურა ძლიერ მაღალია და დღეისათვის მათ გამოყენებას უკვე იშვიათად მიმართავენ. აღნიშნული პრობლემა გადაწყვეტილ იქნა მას შემდეგ, როდესაც ამიაკი შეცვლილ იქნა ამინებით, ხოლო სილანი კი სილანის ალკილწარმოებულებით. ა. რეინბერგის [77] მიერ კი შემოთავაზებულ იქნა 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 ორკომპონენტურ სისტემებს ანიჭებენ უპირატესობას, რაზეც მეტყველებს გამოქვეყნებული პატენტების და შრომების რაოდენობა. ა. სეიფერთი [78] პრაქტიკულად იმეორებს ვ. გერჰარდის [79] 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.

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

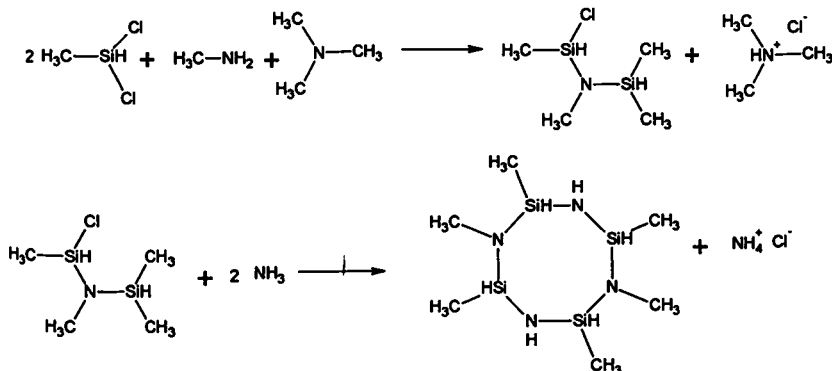
ციკლური სილაზანების გამოყენება აღწერილი აქვს აგრეთვე კ. ბარი-საც [80]. იგი სილიციუმის ნიტრიდული დანაფარის მისაღებად იყენებს 3- და 6-წევრიან ალკილციკლოსილაზანებს, რომელთა ზოგადი ფორმულებიც შეიძლება შემდეგი სახით იქნას წარმოდგენილი:



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



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



მოყვანილი რეაქციები საკმაოდ გამარტივებული სახით არის წარმოდგენილი და მხოლოდ სტექიომეტრიულ წონასწორობას წარმოადგენს. ამავდროულად, აქცენტი გაკეთებულია მხოლოდ ძირითადი პროდუქტის წარმოქმნაზე, 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 [81]. 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 სილიციუმკარბონიტრული მონოლითი ან ისეთი პოლიკრისტალური კომპოზიტები, რომლებიც უძლებენ ოქსიდაციის პროცესს  $1600^{\circ}\text{C}$ -ზე. უფრო მეტიც, მიმოხილვაში აღწერილია 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 [82].

მარკო შიავანის [83] მიერ შესწავლილი იქნა პოლიციკლური სილაზანების სინთეზი, თერმული ჯვარედინი დაქსელვისა და პიროლიზის პროცესები. აღნიშნული მასალები წარმოადგენენ ამოსავალ ნაერთებს სილიციუმის კარბონიტრული (Si-C-N) მინებისათვის. აღნიშნული პოლიმერული ნაერთები სინთეზირებულია 1,3,5-ტრიმეთილ-1',3',5'-ტრივინილციკლოსილაზანებიდან თავისუფალ რადიკალური პოლიმერიზაციის რეაქციით რადიკალური ინიციატორის დიკუმილპეროქსიდის თანაობისა. კონვერსია პოლიმერი  $\rightarrow$  კერამიკა შესწავლილია  $^{29}\text{Si}$  და  $^{13}\text{C}$ -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  $^{29}\text{Si}$ - და  $^{13}\text{C}$ -ბმრ სპექტრომეტრული ანალიზი ჩატარებულია, აგრეთვე, სხვადასხვა ტემპერატურაზე. მიღებული შედეგებიდან შეიძლება ვიმსჯელოთ, რომ სხვადასხვა ტემპერატურაზე გვერდითი რეაქციების მიმდინარეობა განსხვავდება ერთმანეთისაგან.  $\text{SiCN}$  მინები მიღებული იქნა  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე ამორფული ნაერთების სახით. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს კერამიკული პროდუქტის კრისტალიზაციის პროცესს, რომელიც გამოწვეულია სხვადასხვა  $\text{Si}$ -ქსელების გადაჯგუფებით ამორფულ ჯაჭვში.  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე გაცხელება აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ იძლევა კერამიკას, რომელიც შეიცავს 85% სილიციუმის კარბიდს ( $\text{SiC}$ ) და 15% სილიციუმის ნიტრიდს ( $\text{SiN}$ ). მიღებული კერამიკის შედგენილობა დადგენილი იქნა  $^{29}\text{Si}$  და  $^{13}\text{C}$ -ბმრ სპექტრომეტრული ანალიზით [84–87].

გვერდით ჩონჩხში ციანოეთილის ფრაგმენტის შემცველი პოლიოქსი-სილოქსანების თერმული ქცევა შესწავლილია დიფერენციალური სკანირების კოლორიმეტრით. საანალიზო სინჯებს ყინავენ  $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე და შემდგომ ხელახლა აცხელებენ სხვადასხვა სიჩქარით. როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა, ადგილი ჰქონდა მინის გარდაქმნას – კრისტალების ეგზოთერმულ წარმოქმნასა (ცივი კრისტალიზაცია) და კრისტალური წარმონაქმნების ენდოთერმულ ლღობას. სპექტროგრამაზე  $20\text{ K/წთ}$  გაცხელების სიჩქარისას შეინიშნება ცივი კრისტალიზაციისა და ლღობის შესაბამისი პიკები.  $5\text{ K/წთ}$  სიჩქარით გაცხელებისას კი შეინიშნება ცივი კრისტალიზაციის მახვილი

პიკი და სამი ენდოთერმული პიკი. აქედან გამომდინარეობს, რომ მიღებული მასალები მგმნობიარენი არიან ტემპერატურის – კერძოდ, გაცივება–გაცხელების რეჟიმის–მიმართ.

სილაზანური პოლიმერების დეგრადაცია შესწავლილ იქნა თერმო-გრავიმეტრული 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 გაცივების სიჩქარის შემცირებით [88].

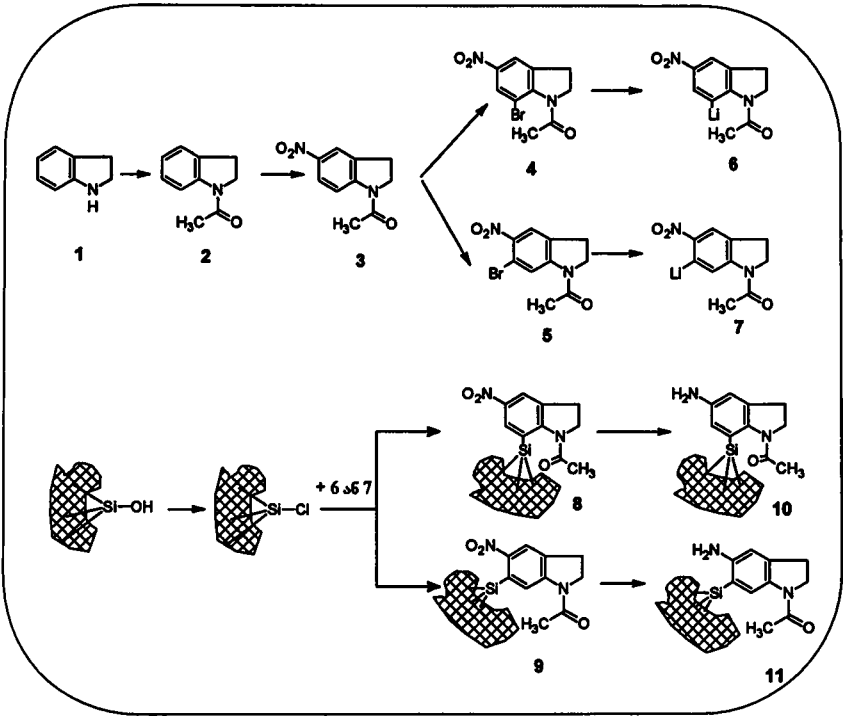
ამრიგად, სინთეზური საღებრების დამზადება ინერტულ მასალებზე იმობილიზებული სახით (მით უფრო თუ ისინი „მყარად“ არიან ფიქსირებულინი), წარმოადგენს მეტად საინტერესო, პერსპექტიულ და დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობის მქონე მიმართულებას თანამედროვე სინთეზური საღებრების ქიმიაში.

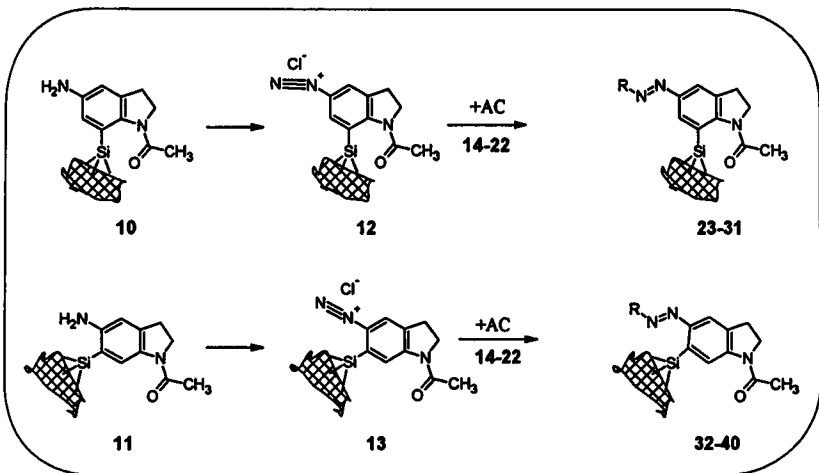
## 2. ძირითადი შედეგები და მათი განსჯა

მიზნობრივი სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული ჰეტეროციკლური სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი განხორციელდა სქემა 7-ის მიხედვით. ამოსავალ ნაერთს წარმოადგენს ინდოლინი (1) და სილიკაგელი მარკით L100/250. ინდოლის ქიმიური დაცვა აცეტილქლორიდით აცილირებით (2) და შემდგომი ნიტრირება (3) იძლევა შესაბამის 1-აცეტილ-5-ნიტროინდოლინს (3). ეს უკანასკნელი ბრომირების რეაქციით წარმოქმნის ორ იზომერულ ბრომწარმოებულს – 7-ბრომ- (4) და 6-ბრომ-5-ნიტრო-1-აცეტილინდოლინს (5). მათი შემდგომი ურთიერთქმედება მესამეულ-ბუტილითიუმთან და ლითირებული ინდოლინნაერთების (6 და 7) ურთიერთქმედება წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელთან უზრუნველყოფს იმობილიზაციის პროცესის წარმართვას, რის შედეგადაც მიიღება არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული აცეტილნიტროინდოლინები (8 და 9). ამ უკანასკნელებში ნიტროჯგუფის აღდგენით კი მიიღება შესაბამისი ამინოწარმოებულები (10 და 11).

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების (24-40) (სქემა 8) სინთეზისათვის დიაზოკომპონენტები (12 და 13) სინთეზირებულია ნაერთების (10 და 11) დიაზოტირებით. აზოშუღლების რეაქცია განხორციელებულია ძლიერ და საშუალო აქტიურობის აზოკომპონენტებთან, როგორცაა: 2-ნაფთოლი (14), N,N-დიმეთილანილინი (15), ინდოლი (16), 6-ჰიდროქსი-2-ნაფთალინსულფომჟავა (17), 4-ამინო-5-ჰიდროქსი-2,7-ნაფთალინდისულფომჟავა (18), 1-ნაფთოლი (19), 2-მეთოქსინაფთალინი (20), რეზორცინი (21) და სალიცილმჟავა (22) [89].

სინთეზირებული ახალი პიგმენტები მოცემულია ცხრილი 2-ში.

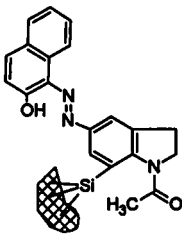
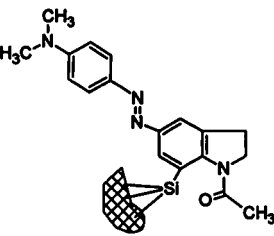
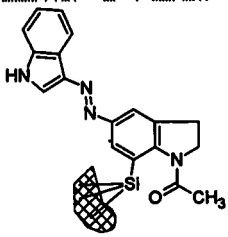
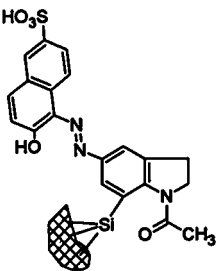


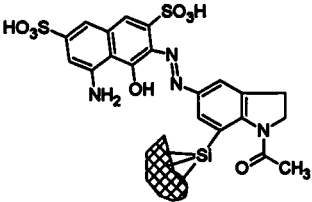
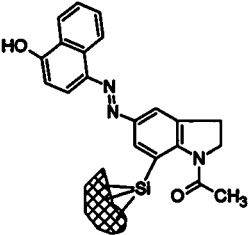
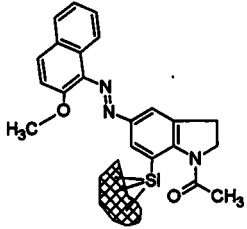
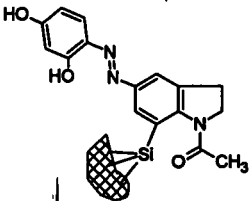


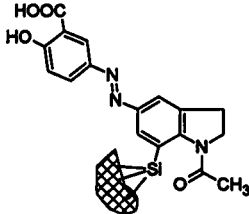
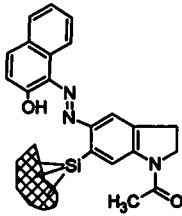
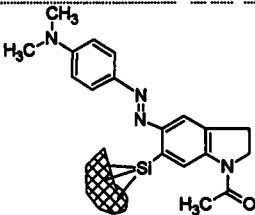
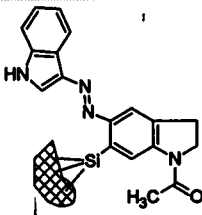
საღებარი	R	საღებარი	R	საღებარი	R
23, 32		26, 35		29, 38	
24, 33		27, 36		30, 39	
25, 34		28, 37		31, 40	

AC არის აზოკომპონენტი

ცხრილი 2. სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

№	ნომერი სქემა 8-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
1.	23		68	44	71
2.	24		57	50	65
3.	25		54	75	57
4.	26		49	73	60

№	ნომერი სქემა 8-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
5.	27		29	64	-101
6.	28		96	-14	91
7.	29		95	-14	81
8.	30		92	-9	89

№	წომერი სტემა 8-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
9.	31		95	-14	87
10.	32		66	43	58
11.	33		63	45	60
12.	34		51	75	60

№	ნომერი სტრუქტურა 8-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
13.	35		54	75	56
14.	36		29	60	-102
15.	37		93	-10	89
16.	38		92	-10	87

№	ნომერი სქემა 8-ის მიხედვით	სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში		
			L	a	b
17.	39		67	43	70
18.	40		89	-4	85

### 2.1. ინდოლინსილიკაგელების სინთეზი

ინდოლინში არომატული ბირთვი, რომელიც კონდენსირებულია პიროლიდინის ფრაგმენტთან, გააქტიურებულია ამ უკანასკნელის გავლენით. გააქტიურებული არომატული ბირთვი კი დამახასიათებელ ელექტროფილურ ჩანაცვლების რეაქციებში საკმაოდ რბილ პირობებში შედის. ეს საშუალებას იძლევა ინდოლინის ბაზაზე სინთეზირებულ იქნას მთელი რიგი წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე ნაერთები.

ინდოლინის ნიტრირების რეაქცია მისი ნიტროწარმოებულის მიღების მიზნით შესაძლებელია განხორციელდეს სხვადასხვა პირობებში და შესაბამისად, მიღებულ იქნას განსხვავებული წარმოებულები. კერძოდ, ინდოლინზე კონცენტრირებული აზოტმავას (სიმკვრივე 1.5 გ/სმ<sup>3</sup>) მოქმედებით კონცენტრირებული გოგირდმჟავას თანაობისას 0°C-ზე თითქმის

100%—იანი გამოსავლიანობით წარმოიქმნება 6-ნიტროინდოლინი. 5-ნიტროინდოლინის სინთეზი კი შესაძლებელია ინდოლინზე კონცენტრირებული აზოტმყავას მოქმედებით მმარმყავაანჰიდრიდის არეში 10-12 °C-ზე. რეაქცია [90] მიმდინარეობს ერთ სტადიად და მთავრდება 30 წთ-ის შემდეგ. გამოსავლიანობა არცთუ ისე მცირეა და შეადგენს 70-72%-ს. მაგრამ აღნიშნული ნიტრირების რეაქციის პირობებში ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდების თანახმად, ადგილი აქვს დამცველი აცეტილის ჯგუფის მოხსნასაც ჰეტეროციკლური აზოტის ატომიდან.

ვინაიდან ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა აცეტილნიტროინდოლინის სინთეზი, ამდენად საჭირო გახდა ლიტერატურაში აღწერილი პირობების მოდიფიცირება [91].

0.1 მოლ ინდოლინს ემატებოდა დიდი სიჭარბით მმარმყავაანჰიდრიდი. სრული გახსნის შემდგომ სარეაქციო ხსნარში დამატებით იქნა შეტანილი 0.2 მოლი კონცენტრირებული აზოტმყავა ისეთი სიჩქარით, რომ სარეაქციო მასის ტემპერატურა არ აწეულიყო 5-8 °C-ზე ზევით. 30 წთ-ის შემდგომ გამოყოფილი კრისტალები იფილტრებოდა და შრებოდა. ბრომწარმოებულების სინთეზისათვის (4 და 5) 5-ნიტრო-1-აცეტილინდოლინი იხსნებოდა ნ-ჰეპტანში და წვეთ-წვეთობით ემატებოდა 0.02 მოლი ბრომი მუდმივი მორევის პირობებში 30 წთ-ის განმავლობაში. 30 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევის ემატებოდა 0.12 მოლი აცეტილქლორიდი და დამატებით ადულეზდნენ 1 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის გაცივების შემდგომ გამოიყოფოდა ყვითელი ფერის კრისტალები, რომელიც ლღვებოდა საკმაოდ დიდ ინტერვალში 130-155 °C. მიღებული რეაქციის პროდუქტის თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდით ანალიზის ჩატარებამ აჩვენა, რომ 1-აცეტილ-5-ნიტროინდოლინის ბრომირების რეაქციის შედეგად

წარმოიქმნებოდა ორი პროდუქტი [92]. აღნიშნული პროდუქტების დაყოფა განხორციელდა სვეტური ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ადსორბენტად აღებული იქნა სილიკაგელი მარკით L 100/250, ხოლო ელუირება განხორციელდა ტოლუოლისა და დიეთილის ეთერის ნარევით თანაფარდობით 10:1[93].

გამოყოფილი პროდუქტები შესწავლილი იქნა ელემენტური და სპექტრალური (იწ- და  $^1\text{H}$ -ბმრ სპექტრომეტრია) ანალიზის საშუალებებით. ელემენტურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ რეაქციის შედეგად ადგილი ჰქონდა იზომერული ნაერთების წარმოქმნას (ცხრილი 3). იწ სპექტრზე ორივე ნაერთისათვის შეინიშნებოდა შთანთქმის ზოლები 1478 და 1323  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში, რომელიც მიეწერება ნიტროჯგუფის ვალენტურ სიმეტრიულ და არასიმეტრიულ რხევებს. 1399  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში ინტენსიური შთანქმის ზოლის არსებობა ცალსახად მიუთითებდა მეთილის ფრაგმენტის არსებობაზე. ამასთანავე, ალკანური C-H ბმების ვალენტური რხევები სუსტი შთანთქმის ზოლების სახით იყო გამოვლენილი ასევე 2911  $\text{სმ}^{-1}$  ტალღის სიგრძეზე.

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

ცხრილი 3. 1-აცეტილ-6-ბრომ-5-ნიტროინდოლინისა (5) და 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინის (4) ელემენტური ანალიზის შედეგები და სპექტრული მახასიათებლები

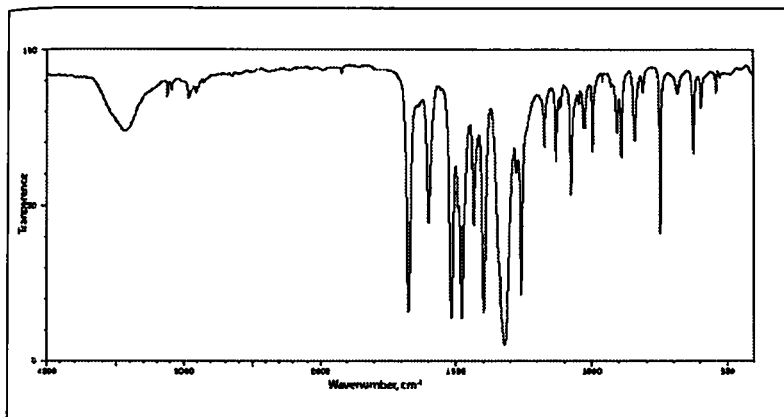
ნაერთი	ლღობის ტემპერატურა, °C	ელემენტური ანალიზი, პრაქტ./თეორ.				იწ სპექტრი, სმ <sup>-1</sup>	'H-ბმრ სპექტრი, შწ
		%C	%H	%N	%Br		
4	142-144	42.10 42.13	3.20 3.18	10.00 9.83	28.00 28.03	3089, 1690, 1616, 1491, 685	2.280, s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 4.08, t, 2H, CH <sub>2</sub> ; 4.39, t 2H, CH <sub>2</sub> , 7.90, d, 1H CH, J=3.5; 8.15, d, 1H CH, J=3.
5	160-162	42.15 42.13	3.15 3.18	9.80 9.83	28.10 28.03	3090, 1685, 1610, 1490, 680	2.30, s, 3H, CH <sub>3</sub> ; 4.12, t, 2H, CH <sub>2</sub> ; 4.40, t 2H, CH <sub>2</sub> , 7.75, d, 1H CH, J=3.5; 7.92, d, 1H CH, J=3.5.

ამდენად, ელემენტური და იწ სპექტრული მონაცემების საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ მიღებული იყო ორი იზომერული აცეტილბრომ-ნიტროინდოლინი. ბრომის ატომის მდებარეობაზე სრული სურათი მოგვცა 'H-ბმრ სპექტრომეტრულმა ანალიზმა. 'H-ბმრ სპექტრებზე ბენზოლის ფრაგმენტის პროტონების სიგნალები ვლინდება არომატული პროტონებისათვის დამახასიათებელ უბანთან შედარებით სუსტ ველში - 7.5 მწ-ს ინტერვალში, რაც განპირობებულია ნიტროჯგუფისა და ბრომის ატომის ელექტრონოაქცეპტორული გავლენით. საძიებელი პროტონები ვლინდება ორი დუბლეტის სახით. სპინ-სპინური კონსტანტების ურთიერთშედარება საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ საბოლოო დასკვნა პროდუქტების აღნაგობაზე. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა ერთ შემთხვევაში არის J=3.5 ჰ, ხოლო მეორე შემთხვევაში - J=1.2 ჰ, რაც ცალსახად მიუთითებს, რომ ერთმანეთთან ურთიერთქმედებენ პირველ შემთხვევაში მეტა

მდებარეობის პროტონები, ხოლო მეორე შემთხვევაში – პარა მდებარეობის პროტონები.

ამდენად, შეიძლება დავასკვანთ, რომ 1-აცეტილ-5-ნიტროინდოლინის ბრომირებას, ჰალოგენირების რეაქციის ზემოაღწერილ პირობებში ჩატარებისას, მივყავართ 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინისა (5) და 1-აცეტილ-6-ბრომ-5-ნიტროინდოლინის (4) წარმოქმნასთან. აღნიშნული ნერთების პროცენტული თანაფარდობა შეადგენს 70:30-თან.

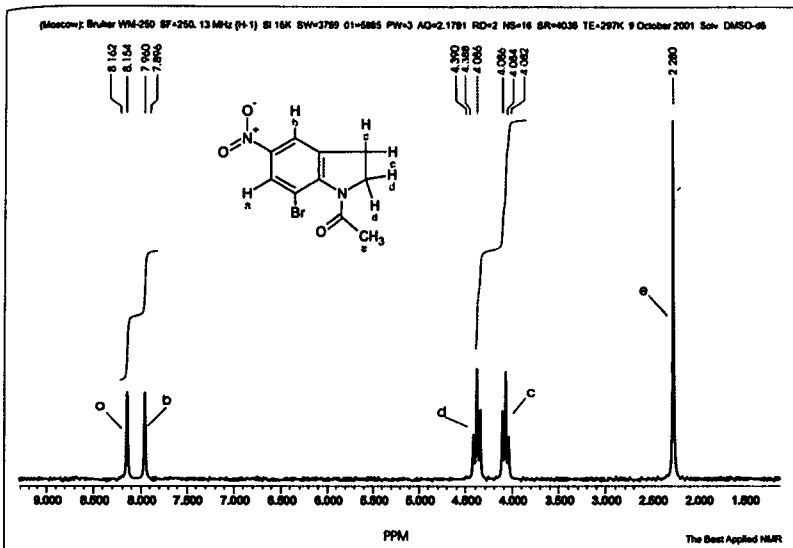
ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არაორგანული მატრიცების, მათ შორის სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაციის პროცესი შეიძლება განხორციელდეს ორი მეთოდით, რომელიც პირობითად შეიძლება განხილულ იქნას როგორც პირდაპირი და არაპირდაპირი მეთოდები. პირველი მათგანის დროს სილიკაგელის დამუშავება წარმოებს ციანურქლორიდით, რომელიც 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.



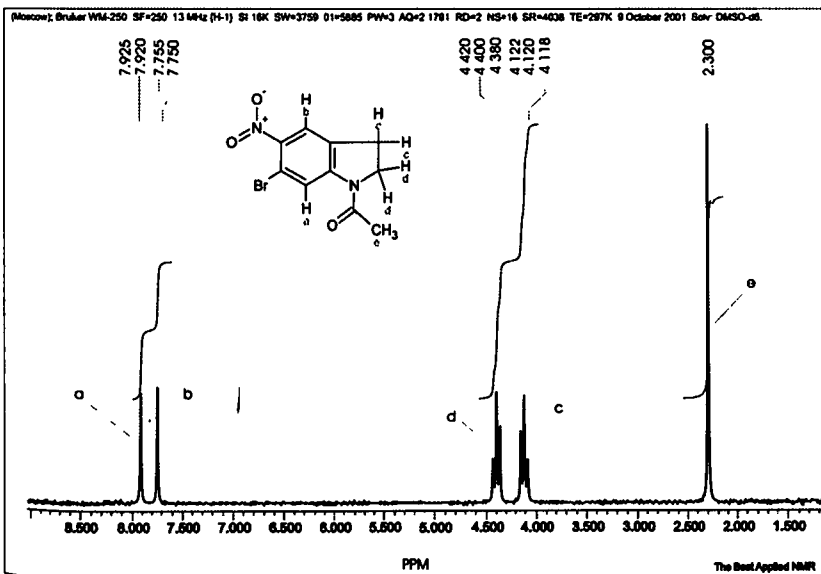
ნახ. 1. 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინის (4) იწ სპექტრი.

წარმოდგენილ ნაშრომში სილიკაგელის ზედაპირზე ინდოლინის შემცველი ფრაგმენტის იმობილიზაციისათვის შერჩეულ იქნა მეორე მეთოდი. ამიტომ ნაერთები (4) და (5) გადაყვანილ იქნა შესაბამის ლითიუმორგანულ ნაერთებში (6) და (7) მესამეული-ბუტილლითიუმის მოქმედებით აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ. ლითიუმორგანული ნაერთები (6) და (7) 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 [94].



ნახ. 2. 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლის (4) <sup>1</sup>H-ბმრ სპექტრი



ნახ. 3. 1-აცეტილ-6-ბრომ-5-ნიტროინდოლის (5) <sup>1</sup>H-ბმრ სპექტრი

ცნობილია, რომ 1 ნმ<sup>2</sup> სილიკაგელის ზედაპირი შეიცავს 4.6 ჰიდროქსილის ჯგუფს, ხოლო სილიკაგელის ხვედრითი ზედაპირი კი არის 600 მ<sup>2</sup>/გ (6×10<sup>20</sup> ნმ<sup>2</sup>/გ). აქედან გამომდინარე, 1 გ სილიკაგელის ზედაპირზე ჰიდროქსილის ჯგუფის რაოდენობა შეადგენს [95]:

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

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:

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

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 ჩაინაცვლებას.

ლითიუმორგანული ნაერთების იმობილიზაციისათვის ქლორირებულ სილიკაგელზე ყინულის აბაზანით გაცივების პირობებში ემატებოდა ლითიუმორგანული ნაერთის (6 ან 7) 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

გარი 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 ჰეტეროციკლური სისტემების შედგენილობა დადასტურებულია ელემენტური და იწ სპექტრომეტრული ანალიზის საშუალებებით.

ელემენტური ანალიზის შედეგების საფუძველზე არაორგანული მატრიცის ზედაპირზე იმობილიზებული აცეტილნიტროინდილინების (8 და 9) რაოდენობრივი განსაზღვრა განხორციელდა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდების მიხედვით [96-98].

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  $S_v$  (მ<sup>2</sup>/გ) გამოითვლება ფორმულით:

$$S_v = S_v^* \times \left( 1 - \frac{P_c \cdot M}{1200n_c} \right)$$

სადაც  $S_{\text{ვ}}$  არის სილიკაგელის ხვედრითი ზედაპირი და შეადგენს  $650 \text{ მ}^2/\text{გ}$ –ს.  $P_c M/1200n_c$  დამყნობილი ფენის მოლური წილია მოდიფიცირებულ სილიკაგელში.

აქედან გამომდინარე

$$S_{\text{ვ}} = 650 \times (1 - 0.0337) = 628.1 \text{ მ}^2/\text{გ}$$

იმობილიზებული ორგანული ნაერთის რაოდენობა შესაძლებელია განგარიშებულ იქნას შემდეგი ფორმულებით:

$$N_1 = \frac{10^6 P_c}{1200n_c - P_c M} \times \frac{1}{S_{\text{ვ}}} = \frac{10^6 \cdot 1.98}{1200 \cdot 10 - 1.98 \cdot 205} \times \frac{1}{650} = 0.263 \left( \frac{\text{მკმოლი}}{\text{მ}^2} \right)$$

$$N_2 = \frac{6.023 \cdot 10^5 P_c}{1200n_c - P_c M} \times \frac{1}{S_{\text{ვ}}} = \frac{6.023 \cdot 10^5 \cdot 1.98}{1200 \cdot 10 - 1.98 \cdot 205} \times \frac{1}{650} = 0.699 \left( \frac{\text{ჯგუფი}}{\text{მ}^2} \right)$$

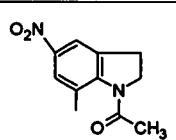
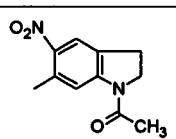
სადაც  $P_c$  არის ნახშირბადის შემცველობა (%),  $n_c$ – ნახშირბადის ატომების რაოდენობა დამყნობილ ფრაგმენტში,  $M$ – მოდიფიკატორის მოლეკულური მასის შესწორება (გ).

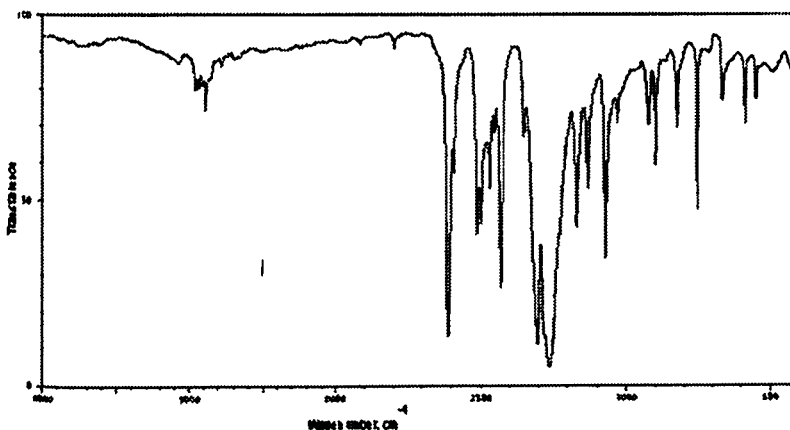
დამყნობილი ფრაგმენტის რაოდენობის ანგარიში ჩატარებულია სამი პარალელური ცდის საფუძველზე (ცხრილი 4). როგორც მონაცემებიდან ჩანს, სილიკაგელის ზედაპირზე ნაერთი (7) უფრო მეტი რაოდენობით განიცდის იმობილიზაციას, ვიდრე ნაერთი (6), რაც განპირობებული უნდა იყოს სტერიული ფაქტორებით.

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ნიტროაცეტილინდოლინები (8 და 9) შესწავლილი იქნა იწ სპექტრომეტრული მეთოდით (ნახ. 4). ჩაწერილი სპექტრის იტენერპრეტირებისათვის იწ სპექტრები გადაღებულ იქნა, აგრეთვე, 5–ნიტრო–1–აცეტილინდოლინისათვის (3) და სილიკაგელისათვის. ზემოაღნიშნული იწ სპექტრების ურთიერთშედარებიდან ჩანს, რომ ნაერთების (8) და (9) იწ სპექტრზე ჩნდება დამატებითი შთან-

თემის ზოლები 1090-1040 სმ<sup>-1</sup> და 930-840 სმ<sup>-1</sup> უბნებში, რაც ცალსახად მიუთითებს Si-C ბმების წარმოქმნას.

**ცხრილი 4. სილიკაგელზე იმობილიზებული აცეტილნიტროინდოლინების (8 და 9) ფრაგმენტის შემცველობა**

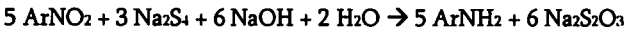
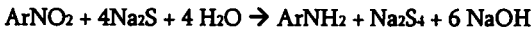
№	იმობილიზებული ფრაგმენტი	C %	N <sub>1</sub> მემოლი/მ <sup>2</sup>	N <sub>2</sub> ჯგუფი/მ <sup>2</sup>	W %
1		1.98	2.263	1.582	3.37
		1.98	2.263	1.582	3.37
		1.97	2.261	1.574	3.349
საშუალო		1.98	2.262	1.579	3.363
2		2.04	2.709	1.632	3.468
		2.04	2.709	1.632	3.468
		2.05	2.723	1.640	3.485
საშუალო		2.04	2.714	1.635	3.474



ნახ. 4. ნაერთი (8)-ის ირ სპექტრი

სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ნიტროინდოლინები (8 და 9) გარდაქმნილნი იქნენ შესაბამის ამინოწარმოებულებში (10 და 11). როგორც ცნობილია, ნიტროჯგუფის აღდგენისათვის ორგანულ სინთეზში აპრობირებულია მრავალი მეთოდი. წარმოდგენილ ნაშრომში ნიტროჯგუფის აღდგენისათვის სპეციალური პირობების შემუშავება გახდა აუცილებელი.

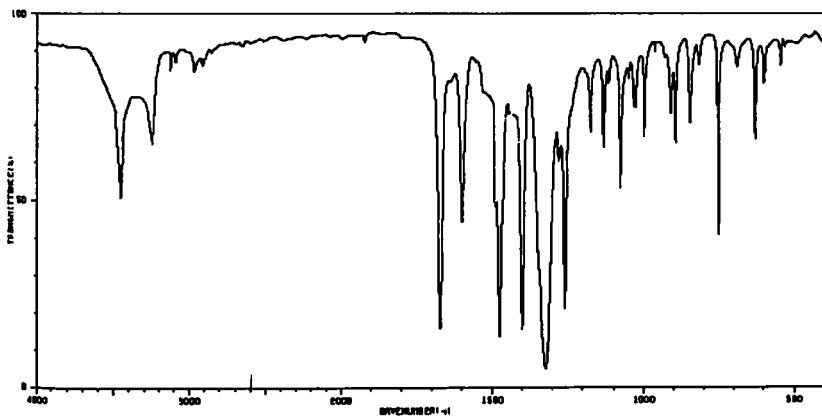
ნატრიუმის სულფიდის გამოყენებისას ნიტრონაერთის აღდგენის პროცესი საფეხურებრივად მიმდინარეობს. ნატრიუმის სულფიდი რეაქციის პირველ საფეხურზე გარდაიქმნება ნატრიუმის ტეტრასულფიდში, რომელიც გვევლინება აღმდგენლად რეაქციის მეორე საფეხურზე [99].



აღსანიშნავია, რომ აღნიშნულ პირობებში რეაქციის დაჩქარებისათვის ხშირად ამატებენ ტუტის ჭარბ რაოდენობას. როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა, ინდოლინსილიკაგელების (8) და (9) აღდგენის პროცესში ტუტის თანაარსებობა იწვევდა იმობილიზებული ფრაგმენტის ელიმინირებას – ადგილი ჰქონდა Si-C ბმის გახლეჩას. აღდგენის პროცესის ოპტიმალური პირობების შემუშავებისას გამოცდილი იქნა მრავალი აღმდგენი სისტემა, მაგრამ საუკეთესო შედეგები მოგვცა კალის (II) ქლორიდით აღდგენამ, ვინაიდან ამ დროს აღდგენის პროცესი მიმდინარეობს მყავა არეში. მაგრამ ძლიერი მყავა არის შექმნის თავიდან ასაცილებლად, აღდგენის პროცესში წარმოქმნილი კომპლექსური მარილის დაშლის მიზნით სარეაქციო ხსნარი გაჯერებული იქნა გოგირდწყალბადით. ამინის თავისუფალი სახით გამოყოფის მიზნით საბოლოო სტადიაზე მყისიერად ემატებოდა ტუტის წყალხსნარი,

გამოყოფილი კრისტალები იფილტრებოდა სწრაფად და წარმოებდა მრავალჯერადი ჩარეცხვა წყლით.

მიღებული ამინოწარმოებულების იწ სპექტრებზე (ნახ. 5) თავს იჩენს შთანქმის ზოლები 3450 და 3230  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში, რაც განპირობებულია პირველადი ამინოჯგუფის N-H ბმების სიმეტრიული და არასიმეტრიული ვალენტური რხევებით. იწ სპექტრში შესაბამისად აღარ შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 1450 და 1340  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში, რაც ცალსახად მიუთითებს ნიტროჯგუფის აღდგენაზე ამინოჯგუფში. ამასთან, იწ სპექტრზე შენარჩუნებულია Si-C ბმების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები 1090-1040  $\text{სმ}^{-1}$  და 840  $\text{სმ}^{-1}$  უბნებში, საიდანაც შეიძლება დავასკვნათ, რომ შემუშავებული აღდგენის მეთოდი საშუალებას იძლევა სილიკატის ზედაპირზე იმობილიზებული ნიტრონაერთები ისე იქნას აღდგენილი შესაბამის ამინოწარმოებულებში, რომ არ მოხდეს Si-C-ბმის გახლეჩა.



ნახ. 5. ნაერთი (10)-ის იწ სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი)

## 2.2. შეფერვილი ორგანოფილური სილიკაგელების (23-31) 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 ნაშროში აზოკომპონენტებად აღებულია ისეთი არომატული ნაერთები, რომელიც მოიცავს ძლიერ ელექტრონოდონორულ ჩამნაცვლებლებს. აზოკომპონენტებად აღებული იქნა: 2-ნაფთოლი (14), N,N-დიმეთილანილინი (15), ინდოლი (16), 6-ჰიდროქსი-2-ნაფთალინსულფომჟავა (17), 4-ამინო-5-ჰიდროქსი-ნაფთალინ-2,7-დისულფომჟავა (18), 1-ნაფთოლი (19), 2-მეთოქსინაფთალინი (20), 1,3-დიჰიდროქსიბენზოლი (21) და 2-ჰიდროქსიბენზომჟავა (22).

დიაზოტირების რეაქციის ჩატარებისათვის ახდენდნენ აცეტილამინონინდოლინით მოდიფიცირებული სილიკაგელების (10 და 11) სუსპენდირებას 2N მარილმჟავას ხსნარში ინტენსიური მორევის საშუალებით. სარე-

აქციო 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 (12 და 13) მაშინვე გამოიყენებოდა აზოშეუღლების რეაქციაში ზემოჩამოთვლილ აზოკომპონენტებთან (14-22). აზოშეუღლების პროცესი წარმოებდა მჟავა და ტუტე არეში იმისდა მიხედვით, თუ რომელი აზოკომპონენტი იყო გამოყენებული. აზოშეუღლების რეაქცია N,N-დიმეთილანლინთან (15) წარმოებდა მჟავა არეში, რომლის დროსაც დიაზოკომპონენტის სუსპენზიას ემატებოდა აზოკომპონენტის მარილმჟავიანი ხსნარი. ინდოლისა (16) და 2-მეთოქსინაფთალინის (20) გამოყენების შემთხვევაში დიაზოტირება და აზოშეუღლება ჩატარებულ იქნა მმარმჟავას არეში. დანარჩენი აზოკომპონენტების (14, 17-19, 21, 22) გამოყენებისას კი აზოშეუღლების პროცესი მიმდინარეობდა სუსტ ტუტე არეში (pH=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

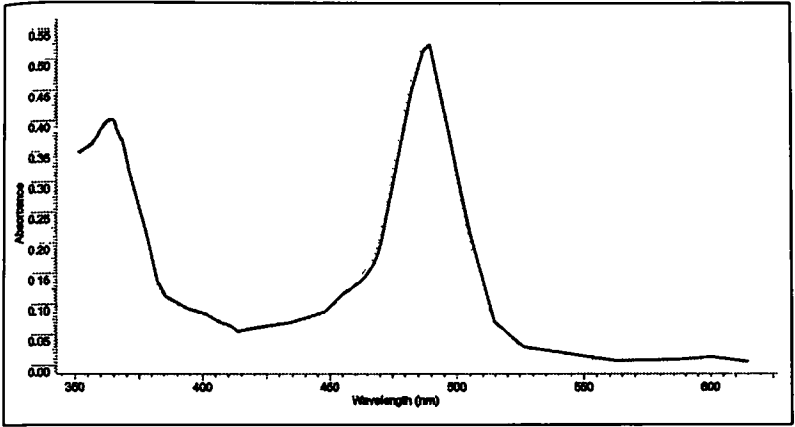
სხვადასხვა პოლარობის ორგანული გამხსნელებით, რათა მოცილებული ყოფილიყო სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული ორგანული ნაერთები. დესორბციის პროცესი დამთავრებულად ითვლებოდა მაშინ, როდესაც პირიდინით ჩარეცხვის შემდეგ ფილტრატი იქნებოდა უფერული.

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

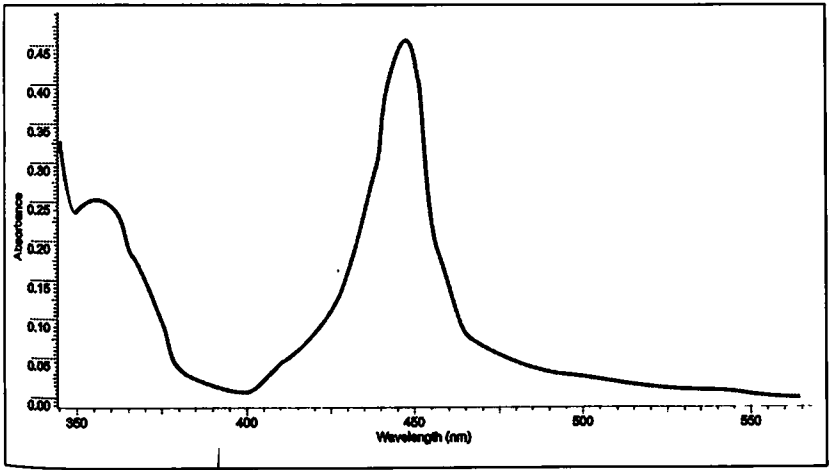
შედებილი სილიკაგელების მიღების დრო, მათი ელექტრონული შთანთქმის ზოლები და კრისტალების ფერი მოცემულია ცხრილი 5-ში.

**ცხრილი 5. აზოპიგმენტების წარმოქმნის დრო და სპექტრული მახასიათებლები**

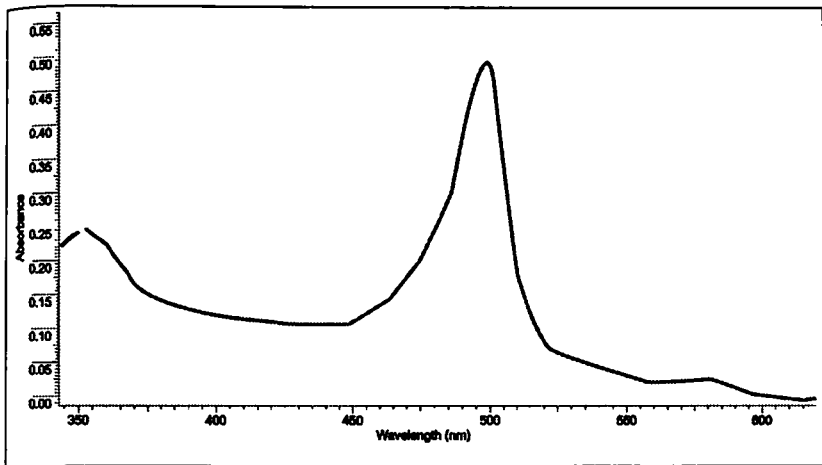
N	აზოპიგმენტი	რეაქციის დრო, სთ	λ <sub>მკ</sub> , ნმ	კრისტალის ფერი
1.	23	2	480	ნარინჯისფერი
2.	24	2	475	ნარინჯისფერი
3.	25	3	510	წითელი
4.	26	2	500	წითელი
5.	27	2.5	580	ლურჯი
6.	28	3	420	ღია ყვითელი
7.	29	3	430	ღია ყვითელი
8.	30	2	450	ყვითელი
9.	31	2	445	ყვითელი
10.	32	2	488	ნარინჯისფერი
11.	33	2	480	ნარინჯისფერი
12.	34	3	515	წითელი
13.	35	2	510	წითელი
14.	36	2.5	575	ლურჯი
15.	37	3	430	ღია ყვითელი
16.	38	3	440	ღია ყვითელი
17.	39	2	460	ნარინჯისფერი
18.	40	2	450	ყვითელი



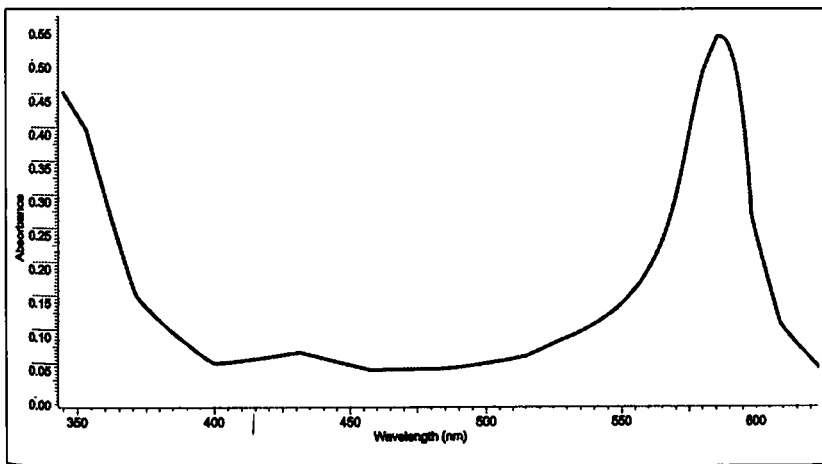
ნახ. 6. აზოპიგმენტის (23) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ. 7. აზოპიგმენტის (30) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ. 8. აზოპიგმენტის (25) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი



ნახ. 9. აზოპიგმენტის (36) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

შეღებილი სილიკატები შესწავლილ იქნა ელექტრონული სპექტრომეტრიის საშუალებით. სპექტრები ჩაწერილ იქნა სპექტროფოტომეტრით.

რზე CΦ-26. სპექტრის ჩაწერისათვის გამოყენებული იქნა სპეციალური ტექნიკა [100]. ვინაიდან სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული მასალე-ბი 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 თანხედრაშია ფერთა თეორიასთან [1, გვ. 7-92] და ინარჩუნებენ არაიმობილიზებული აზონაერთების თვისებებს. შეუღლებული ორმაგი ბმების სისტემის დაგრძელებასთან ერთად ფერი უფრო ღრმავდება. როგორც წესი, ნაფთალინის ფრაგმენტის შემცველი საღებრები უფრო გრძელტალღოვან უბანში შთანთქავენ (იხ. ცხრილი 5). ამასთანვე, დიდი გავლენა აქვს აზოკომპონენტის ფრაგმენტში არსებულ ჩამნაცვლებლების ბუნებასა და რაოდენობას. ძლიერი ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლები იწვევენ ბატოქრომულ წანაცვლებას.

### 2.3. სილიკაგელის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმაზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით

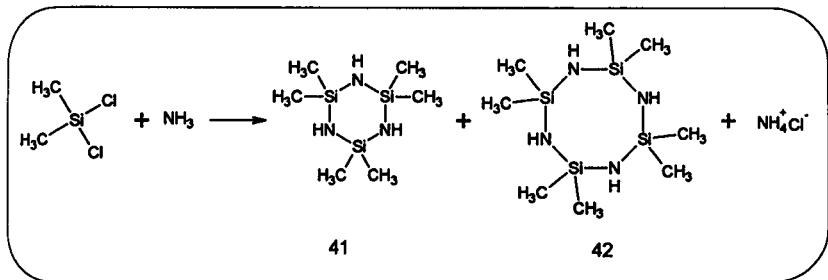
იმობილიზებული ნაერთებისადმი ინტერესი, როგორც ლიტერატურის მიმოხილვაში იყო აღნიშნული, დღითიდღე იზრდება და იცვლება სამომხმარებლო ბაზარზე გაჩენილი ახალი მოთხოვნის შესაბამისად. სილიკაგელისა და სხვა მსგავსი მასალების ტექნიკურ თვისებებზე ზოგჯერ უარყოფით გავლენას ახდენს ე.წ. „ნარჩენი ზედაპირული ფართი“, ვინაიდან 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, ამიტომ მოდელურ ნაერთებად აღებული იქნა კერამიკული კეცი და არამოდიფიცირებული სილიკაგელი L100/250.

მათი ზედაპირის მოდიფიცირება განხორციელდა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა (41) და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის (42)

\* ნარჩენი თავისუფალი ზედაპირული ფართი, რომელიც რჩება მოდიფიკატორის შეცვლის შემდეგ

ნარევიტ, რომელიც მიღებული იქნა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის მოდიფიცირებით დიმეთილდიქლორსილანისა და ამიაკის ურთიერთქმედებით:



სინთეზის შედეგად მიიღება ჰექსამეტილციკლოტრისილაზანი და ოქტამეტილციკლოტეტრასილაზანი 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 (იხ. § 3.9, გვ. 91). იწ სპექტრზე N-Si-N ბმის შთანთქმის ზოლები შეინიშნება 820, 800 და 775 სმ<sup>-1</sup> უბანში. შთანთქმის ზოლები 1130 და 1105 სმ<sup>-1</sup> უბანში შეიძლება განხილულ იქნას როგორც C-N-ის დეფორმაციული რხევა. N-H ბმის ვალენტური და დეფორმაციული რხევები კი ვლინდება 3434 სმ<sup>-1</sup> და 1070 სმ<sup>-1</sup> უბნებში შესაბამისად [101].

მიღებული ნაერთები ხასიათდებიან შედარებით არამდგრადობით და ადვილად განიცდიან დეციკლიზაციისა და პოლიმერიზაციის რეაქციებს. ამას ადასტურებს ნაერთების (41) და (42) 0.1 ნორმალობის ბენზოლური

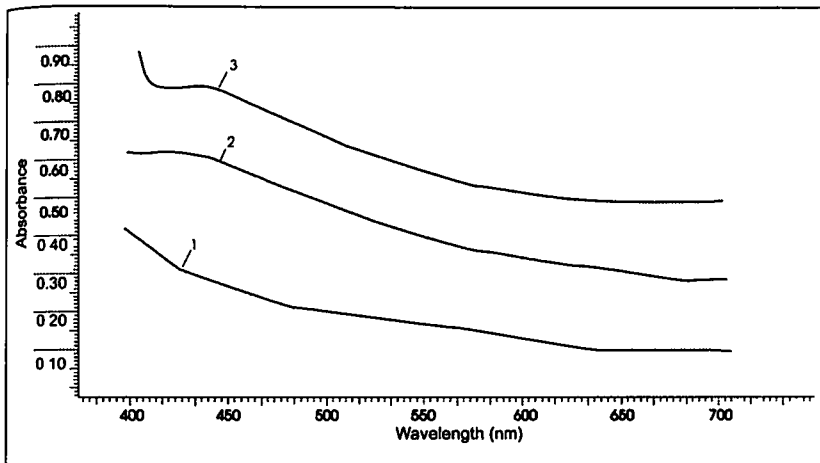
ხსნარების  $\gamma$ -სხივებით დასხივება. დასხივება ჩატარებული იქნა 400 და 800 გრეი სიმძლავრით. დასხივებული სინჯებისათვის შეინიშნება შთანთქმის ინტენსიურობის გაზრდა ხილულ უბანში, რაც მიუთითებს მონომერული ციკლური სილაზანების გარდაქმნაზე პოლიმერში [102–105]. ამასთან, დასხივების ენერჯის გაზრდით იზრდება გარდაქმნის ხარისხიც (ნახ. 10).

კერამიკული კეცის მოდიფიკაციისათვის იგი თავსდებოდა ნაერთების (41) და (42) ნარევიში 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 სილიციუმაზოტშემცველი 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 ტენზთანთქმაზე და მედეგობაზე დარტყმის მიმართ.

ტენზთანთქმის შემოწმებისათვის არამოდიფიცირებული და მოდიფიცირებული საკვლევი ნიმუშები თავსდებოდა წყალში 12 სთ–ის განმავლობაში და ისაზღვრობოდა მასის ნამატი. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილი 6–ში.

ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევიში ანალოგიურ პირობებში დამუშავებულ იქნა სილიკაგელი. სილაზანებით გაჟღენთვის შემდეგ ნიმუშები გამომწვარი იქნა 850 °C–ზე. მიღებული მასალა შემოწმდა ტენზთანთქმაზე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილი 7–ში.



ნახ. 10. ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანის (41) 0.1 N ბენზოლის ხსნარის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი: (1) – საკონტროლო სინჯი, (2) – 400 გ/ლ დასხივებული სინჯი, (3) – 800 გ/ლ დასხივებული სინჯი

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

**ცხრილი 6. მოდიფიცირებული და არამოდიფიცირებული კერამიკული კეცის ტენშთანქმის უნარი**

N	კერამიკული კეცის მასა, გ					
	საწყისი ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %	მოდიფიცირებული ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %
1	5.8355	6.0438	3.57	6.2911	6.3502	0.94
2	9.3058	9.5152	2.25	10.7519	10.8175	0.61
3	8.1305	8.4549	3.99	8 4805	8.5305	0 59
4	6.9753	7.2529	3.98	7.3531	7.4318	1.07
საშუალო			3.4475		საშუალო	0.8025

**ცხრილი 7. მოდიფიცირებული და არამოდიფიცირებული სილიკაგელის ტენშთანქმის უნარი**

N	სილიკაგელის მასა, გ					
	საწყისი ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %	მოდიფიცირებული ნიმუში	წყლით დამუშავებული ნიმუში	ტენშთანქმა, %
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 ინდოლინშემცველი აზონაერთებით, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ხასიათდებიან მგრადობით სველი დამუშავების მიმართ. მიღებული პიგმენტები ექვემდებარება წყლითა და მრავალი ორგანული გამხსნელით (ნახშირწყალბადები, ჰალოგენწარმოებულები, რთული ეთერები, პირიდინი, დიმე-

თილფორმამიდი, 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 (23-40) 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 თავისუ-

ფალი რადიკალების ინიციატორი (წყალბადის პეროქსიდი, ნატრიუმის პეროქსიდი, ძმარმჟავას პეროქსიდი). საუკეთესო შედეგები მოგვცა დიბენზოილპეროქსიდმა. ორგანოსილიკაგელები (23-40) 24 სთ-ის განმავლობაში თავსდებოდა ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის ნარევიში, 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, რომლებიც თავის მხრივ ინიცირებას უწევენ 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- გგუფებთან 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 სილიკაგელეზის ანალოგიურად. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილი 8-ში.

**ცხრილი 8. 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

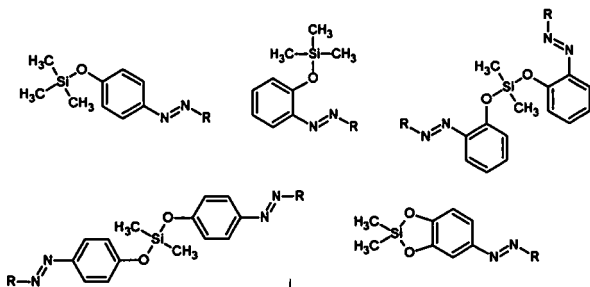
როგორც მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, ორგანოსილიკაგელებში ციკლური სილაზანებით მოდიფიცირების შემდეგ ტენშთანქმის უნარი 12.6%-დან 1.71%-მდე მცირდება. ეს კი, თავის მხრივ, მიუთითებს სილაზანური აფსკის წარმოქმნას. ამით აიხსნება აღნიშნული მასალების მდგრადობის მნიშვნელოვანი გაზრდა აგრესიული გარემოს მიმართ. მაგრამ, 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.

### 2.4. შეღებილი სილიკაგელების მიღება ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდით

მდგრადი შეფერილობის მქონე სილიკაგელების მიღება განხორციელდა, აგრეთვე, ადსორბციულ-ფიქსაციური მეთოდითაც. აღნიშნული მეთოდი ითვალისწინებს საღებრის კონცენტრირებული ხსნარიდან საღებრის ადსორბციას სილიკაგელის ზედაპირზე და მიღებული შეფერილი სილიკაგელის დამუშავებას ციკლური სილაზანების ნარევი დიბენზოილპეროქსიდის თანაობისას 50-60°C-ზე.

მოდულიკატორებად შერჩეული სილიციუმშემცველი საღებრები წარმოდგენილია ცხრილი 9-ში. აღნიშნული საღებრები შესაძლებელია დაჯგუფებულ იქნას შემდეგი ზოგადი ფორმულების სახით:



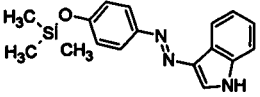
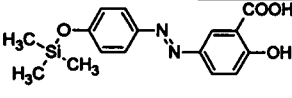
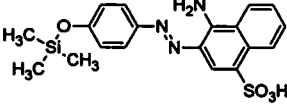
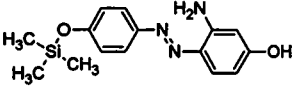
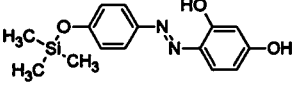
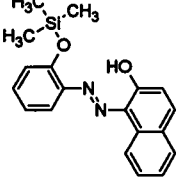
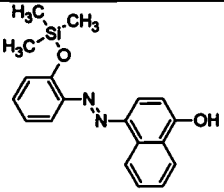
სადაც R არის 2-ნაფთოლის, 1-ნაფთოლის, H-მეჯავას, რეზორცინის, სალიცილიმეჯავას, ინდოლის, პიროკატეჟინის, ნაფთიონმეჯავას, 3-ჰიდროქსიანილინის ნაშთები.

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-ჰიდროქსიბენზომეჯვა, H-მეჯვა და სხვა [45, 106].

**ცხრილი 9. სილიკაგელის ზედაპირზე ადსორბირებული**

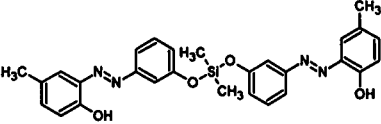
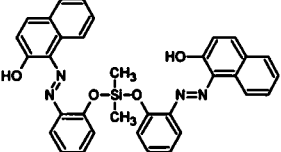
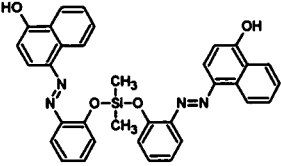
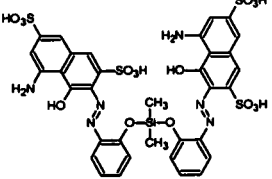
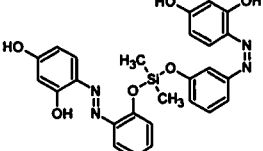
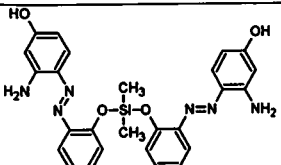
**სილიციუმზემცველი აზოსაღებრები, მათი ელექტრონული შთანთქმის მაქსიმუმი, კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში და მოლეკულის დიამეტრი**

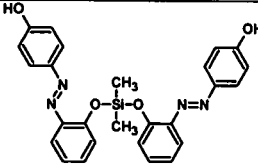
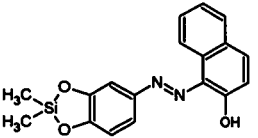
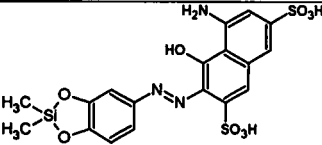
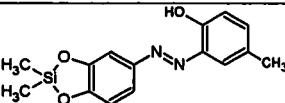
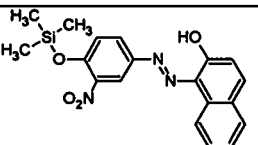
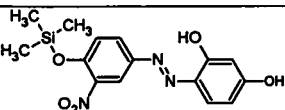
N	საღებარი	λ <sub>მპ</sub> , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
1.		430	97	-7	29	ეთანოლი აცეტონი
2.		420	94	-14	90	ეთანოლი აცეტონი
3		420	92	-14	87	ეთანოლი წყალი
4.		390	76	-1	63	ეთანოლი აცეტონი

N	საღებარი	λ <sub>კვ.</sub> , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
5.		430	60	60	40	ეთანოლი აგეტონი
6.		390	97	3	21	ეთანოლი აგეტონი წყალი
7.		410	55	19	47	ეთანოლი აგეტონი
8.		445	88	0	110	ეთანოლი აგეტონი
9.		400	47	8	25	ეთანოლი აგეტონი
10.		500	40	69	-3	ეთანოლი აგეტონი
11.		450	80	21	102	ეთანოლი აგეტონი

N	საღებარი	λ <sub>კრ.</sub> , ნმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
12.		570	27	38	-48	ეთანოლი წყალი
13.		430	80	21	102	ეთანოლი აცეტონი
14.		500	52	75	57	ეთანოლი აცეტონი
15.		440	92	-11	88	ეთანოლი აცეტონი
16.		450	75	28	31	ეთანოლი აცეტონი
17.		460	46	12	13	ეთანოლი

N	საღებარი	λ <sub>კვ.</sub> , 68	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
18.		460	96	-12	89	ეთანოლი აგეტონი
19.		420	71	33	67	ეთანოლი აგეტონი
20.		420	93	6	5	ეთანოლი აგეტონი
21.		555	56	84	4	ეთანოლი აგეტონი
22.		390	95	-12	92	ეთანოლი აგეტონი
23.		460	68	50	4	ეთანოლი აგეტონი
24.		360	95	-20	87	ეთანოლი აგეტონი

N	საღებარი	λ <sub>აპ.</sub> , მმ	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
25.		413	78	28	57	ეთანოლი აგეტონი
26.		520	55	73	37	ეთანოლი აგეტონი
27.		-	65	59	15	ეთანოლი აგეტონი
28.		560	73	21	-19	ეთანოლი წყალი
29.		420	78	28	57	ეთანოლი აგეტონი
30.		460	44	25	47	ეთანოლი აგეტონი

N	საღებარი	λ <sub>max</sub> , 68	კრისტალის ფერი CIE ერთეულებში			ხსნადობა
			L	a	b	
31.		490	93	-8	67	ეთანოლი აგეტონი
32.		440	72	50	18	ეთანოლი აგეტონი
33.		560	65	34	-35	ეთანოლი წყალი
34.		380	80	12	60	ეთანოლი აგეტონი
35.		440	71	45	55	ეთანოლი აგეტონი
36.		410	89	0	74	ეთანოლი აგეტონი

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

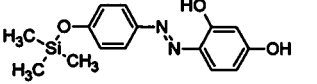
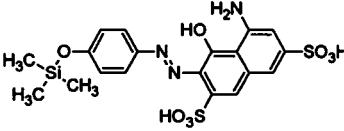
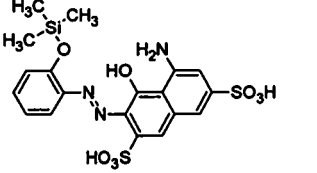
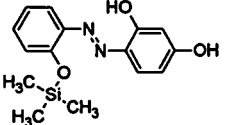
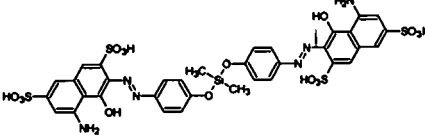
აზოსაღებრის შეუღლებულ სისტემაში, დადებითად იმოქმედა ამ უკანასკნელთა შუქმედეგობაზე [107]. ივარაუდება, რომ სილიციუმის ატომი ასრულებს ჭარბი ენერგიის აქცეპტორის როლს, რის გამოც საღებარზე (ან შეღებილ მასალაზე) დასხივება ნაკლებად იწვევს მის დეგრადაციას. მეორეს მხრივ, ლეზვის ტექნოლოგიაში ცნობილია, რომ სრულყოფილი ლეზვის პროცესის ჩატარებისათვის საღებარს აუცილებლად უნდა ჰქონდეს შესაღები მასალის მსგავსი აღნაგობა. სილიკაგელში, როგორც ცნობილია, საკმაოდ დიდი რაოდენობით არის Si-O ბმები. ამიტომ მათ შესაღებად აღებულ სტრუქტურებში უპირატესობა მიენიჭა სილოქსანური ბმების მატარებელ აზოსაღებრებს.

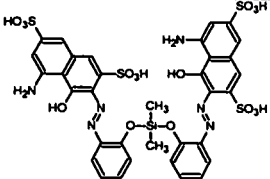
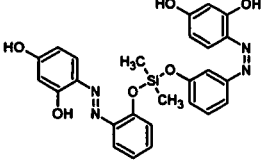
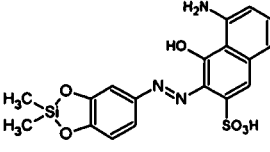
როგორც ცნობილია, ადსორბირებული საღებარი (და არა მარტო საღებარი) სილიკაგელის ზედაპირზე მაგრდება სხვადასხვა მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალებით (ვან-დერ ვაალსის, ელექტროსტატიკური, დიპოლ-დიპოლი, მუხტი-დიპოლი, მუხტი-მუხტი და სხვა). ეს ძალები კი მხოლოდ მცირე მანძილზე ურთიერთქმედებენ და ამდენად, საღებრის სილიკაგელზე შეკავების უნარი ძლიერ არის დამოკიდებული სილიკაგელის ფორმისა და საღებრის მოლეკულის გარე დიამეტრების მნიშვნელობაზე.

მოდელიზატორად აღებული სილიციუმშემცველი საღებრების (ცხრილი 9) 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 აზოსაღებრების თითოეული ჯგუფის ყველაზე დიდი და პატარა მოლეკულისათვის მოცემულია ცხრილი 10-ში. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, მოდიფიკატორებად შერჩეული საღებრების გარე დიამეტრის მნიშვნე-

ლობა მცირედ ჩამორჩება სილიკაგელის მიკროფორების შიგა დიამეტრის მნიშვნელობას. ამასთანავე, საღებრების დიპოლის მნიშვნელობა საკმაოდ მაღალია. ეს კი საშუალებას იძლევა, საღებარი ადსორბციის შემდეგ „მტკიცედ“ შეკავდეს სილიკაგელის ზედაპირზე.

ცხრილი 10. 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

N	საღებარი	ზომები, Å	დიპოლი
6.		14.796×9.785×14.178	10.961
7.		11.898×8.909×9.389	2.917
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 ნარევიში, 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 ექვეოდა სინთეზური საღებარი. სილიციუმის

ნიტრიდის აფსკის წარმოქმნა ადსორბირებულ საღებარს აფიქსირებს სილიკაგელის ზედაპირზე და საშუალებას აღარ აძლევს მას დესორბირდეს ელუენტების ზემოქმედებით.

ამგვარად, მიღებული შედეგილი 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 მკავური), ისე დისპერსული საღებრები.

## 2.5. შედეგილი ორგანოსილიკაგელების გამოყენება

საღებავებისა და ღებვისადმი 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 „პარგ“ 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 პას-

ტებით 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 ბლიან 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 [108]. 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 შუქმედეგობა, 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 [109–111].

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

წარმოდგენილ ნაშრომში სინთეზირებული ორგანოსილიკატები 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 აფსკწამომქმნელი 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 ორგანოსილიკაგელები. 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 შესველებას და ასევე ხელს უწყობს შრობის პროცესს. მისი არსებობა აგრეთვე ემსახურება ნაშრომში წარმოდგენილი ფორმულით დამზადებული საღებავების შერევის გაადვილებას სხვა „კლასიკურ“ საღებავებთან.

ორგანოსილიკაგელების ბაზაზე დამზადებული სამხატვრო საღებავების ზოგადი ფორმულა მოცემულია ცხრილი 11-ში.

მიღებული საღებავების გამოცდა ჩატარებულია ფერის შეფასებაზე, შუქმდეგობაზე და დაფარვისუნარიანობაზე [112]. მოდელურ მასალად აღებულია სამრეწველო სამხატვრო საღებავი თუთიის თეთრა, წარმოებუ-

ლი სანკტ-პეტერბურგის სამხატვრო მასალების კომბინატში. საღებავების გამოცდის ტექნოლოგია და შედეგები მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში (იხ. § 3.13).

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 [113].

**ცხრილი 11. ორგანოსილიკატების ბაზაზე დამზადებული სამხატვრო საღებავების შემადგენლობა**

კომპონენტი	მასა, გ
პიგმენტი	50
სოიოს ზეთი	40
სელის ზეთი	3
პინენი	3

1

\* პიგმენტებად აღებულია მოდიფიცირებული ორგანოსილიკატები

### 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 ПТТ. სინჯები თავსდებოდა მინის კაპილარებში, რომლის შიგა დიამეტრი არ აღემატებოდა 0.2 მმ-ს. გაზომვა ჩატარდა სახელმწიფო სტანდარტის მიხედვით [114].

თხევადი ნაერთების დუღილის ტემპერატურა განსაზღვრული იქნა სახელმწიფო სტანდარტის მიხედვით [115].

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 (საკვლევ ნაერთის 1÷3% შემცველობით). ვაზელინის ზეთის გამოყენების შემთხვევაში 4000-2000 სმ<sup>-1</sup> და 1600-1300 სმ<sup>-1</sup> შთანთქმის უბნების ჩაწერა წარმოებდა ხელახლა ჰექსაქლორბუტადიენ-1,3-ის ხსნარის საშუალებით [116, 117].

საღებრების ელექტრონული სპექტრები გადაღებულია უი სპექტროფოტომეტრზე CФ-26 10<sup>-4</sup>÷10<sup>5</sup> მოლი/ლ კონცენტრაციის ინტერვალში. გამსწვლელად გამოყენებულია ქლოროფორმი, გლიცერინი, ბენზოლი.

<sup>1</sup>H-ბმრ სპექტრები ჩაწერილია DMSO-d<sub>6</sub> ხსნარების სახით სპექტრომეტრზე Bruker 200 MHz.

რეაქციის მიმდინარეობა და მიღებული ნაერთების სისუფთავე შემოწმებულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდით „Silufol UV 254“ (ჩეხეთი) ფირფიტაზე. გამსწვლელი შერჩეულია ტრაპესა და ელუო-

ტროპული რიგებში გამხსნელების პოლარობის გათვალისწინებით. გამოყენებულია გამხსნელები: ტოლუოლი, დიეთილის ეთერი, ეთანოლი, ეთილ-აგეტატი და მათი ნარევები. ლაქები გამჟღავნებულა უი დასხივებით (Спектроскоп 3) და იოდის ორთქლით.

ნაერთის ელემენტური ანალიზისას გრავიმეტრული მეთოდით განსაზღვრულია ნახშირბადის, წყალბადის, სილიციუმის და ჰალოგენების შემცველობა. მშთანთქმელებად ნახშირბადისათვის გამოყენებულია ასკარტი, წყალბადისათვის – ანჰიდრონი, ჰალოგენებისათვის – ვერცხლის ნიტრატი. აზოტი განსაზღვრულია ვოლუმეტრული მეთოდით.

ექსპერიმენტში გამოყენებული მზა რეაქტივებისა და გამხსნელების ნუსხა, სისუფთავე და გასუფთავების მეთოდები მოცემულია ცხრილი 12–ში და ცხრილი 13–ში. ექსპერიმენტის ჩატარების წინ თხევადი ნაერთებისათვის შემოწმებულია დუდილის ტემპერატურა, ხოლო მყარი ნაერთებისათვის – ლღობის ტემპერატურა. საჭიროების შემთხვევაში ნაერთების გასუფთავებულია შესაბამისი მეთოდებით.

ცხრილი 12. 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.	2–ჰიდროქსიბენზომჟევა	ქს	f	სამრეწველო

\* ქს – ქიმიურად სუფთა, ს – სუფთა, ას – ანალიზისათვის სუფთა, ტექ – ტექნიკური, f – გასუფთავებულია ზედაკრისტალებით, E – გასუფთავებულია გამოხდით

№	ნივთიერება	სისუფთა- ვის კვალიფი- კაცია	გასუფთა- ვების მეთოდი	მომწოდებელი
5.	5-ამინო-6-ჰიდროქსი-2,7-ნაფთალინდისულფომჟავა	ქს	f	სამრეწველო
6.	6-ჰიდროქსი-2-ნაფთალინ-სულფომჟავა	ქს	f	სამრეწველო
7.	N,N-დიმეთილანლინი	ქს	£	სამრეწველო
8.	აზოტმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
9.	ამონიუმის ქლორიდი	ტექ	-	სამრეწველო
10.	აცეტილ ქლორიდი	ქს	£	სამრეწველო
11.	ბრომი	ას	-	სამრეწველო
12.	გოგირდმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
13.	დიბენზოილპეროქსიდი	-	f	[118]
14.	ინდოლინი	ქს	£	სამრეწველო
15.	კალის (II) ქლორიდი	ს	-	სამრეწველო
16.	მარილმჟავა	ტექ	-	სამრეწველო
17.	მესამეული- ბუტილლითიუმი	-	-	[119]
18.	ნატრიუმის კარბონატი	ს	-	სამრეწველო
19.	ნატრიუმის ნიტრიტი	ას	-	სამრეწველო
20.	ნატრიუმის ჰიდროქსიდი	ს	-	სამრეწველო
21.	პინენი	-	-	სამრეწველო
22.	პირიტი	ტექ	-	სამრეწველო
23.	ჟელატინი		-	სამრეწველო
24.	სილიკაგელი L100/250	-	-	სამრეწველო
25.	ქლორიანი თიონილი	ქს	-	სამრეწველო
26.	შარდოვანა	ს	-	სამრეწველო
27.	ძმარმჟავა ანჰიდრიდი	ას	£	სამრეწველო

**ცხრილი 13. ექსპერიმენტში გამოყენებული გამხსნელები**

№	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-აცეტил-5-ნიტროინდოლინის (3) სინთეზი**

სამყელა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სარეველით, უკუმაცივრითა და საწვეთი ძაბრით, ტვირთავენ 0.1 მოლ ინდოლინს და 5 მოლ ძმარმჟავანჰიდრიდს. სარეაქციო სისტემას აცივებენ ყინულის აბაზანაზე 5°C-მდე. ინდოლინის სრული გახსნის შემდგომ საწვეთი ძაბრიდან წვეთ-წვეთობით ამატებენ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას ( $\rho=1.4$  გ/სმ<sup>3</sup>) ისეთი სიჩქარით, რომ ტემპერატურამ არ აიწიოს 5-8 °C-ზე ზევით. 30 წთ-ის შემდგომ სარეაქციო სისტემიდან გამოიყოფა კრისტალები, რომელსაც აცილებენ ფილტრაციით და აშრობენ. გადააკრისტალებენ მინიმალურ რაოდენობა ბენზოლში. გამოსავლიანობა 75-80%. ლღობის ტემპერატურა გადაკრისტალების შემდგომ არის 170-171 °C.

### 3.2. 1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინისა (4) და 1-აცეტილ-6-ბრომ-5-ნიტროინდოლინის (5) სინთეზი

სამყელა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია საწვეთი ძაბრით, უკუმაცირითა და მექანიკური სარევით, ჩატვირთავენ 50 მლ ნ-ჰეპტანს და 0.02 მოლ 1-აცეტილ-5-ნიტროინდოლინს (3). სრული გახსნის შემდგომ მუდმივი მორევის პირობებში საწვეთი ძაბრიდან 30 წთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე ემატება 0.02 მოლი ბრომი. შემდეგ სარეაქციო ნარევს მუდმივი მორევის პირობებში ამატებენ 0.12 მოლ აცეტილ ქლორიდს და სარეაქციო ნარევს ადუღებენ 1 სთ-ის განმავლობაში. 1 სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევს აცივებენ. გამოიყოფა ყვითელი ფერის კრისტალები. მიღებული ნედლი მასალის ლღობის ტემპერატურა არის 130-155 °C. ასუფთავებენ სვეტური ქრომატოგრაფიის მეთოდით სილიკაგელზე L 100/250. ელუირებას ახდენენ ტოლუოლისა და დიეთილის ეთერის ნარევით თანაფარდობით 10:1. მიიღება ორი პროდუქტი.

*1-აცეტილ-7-ბრომ-5-ნიტროინდოლინი (4):* გამოსავლიანობა 70%. ლღობის ტემპერატურა 142-144 °C. ელემენტური ანალიზი (%): C 42.10, H 3.20, N 10.00, Br 28.00;  $C_{10}H_9BrN_2O_3$ ; C 42.13, H 3.18, N 9.83, Br 28.03. იწ სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი, სმ<sup>-1</sup>): 3089, 1690, 1616, 1491, 685. <sup>1</sup>H-ბმრ სპექტრი (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, მწ, J, 3): 2.280, s, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.08, t, 2H, CH<sub>2</sub>; 4.39, t 2H, CH<sub>2</sub>, 7.90, d, 1H CH, J=3.5; 8.15, d, 1H CH, J=3.5.

*1-აცეტილ-6-ბრომ-5-ნიტროინდოლინი (5):* გამოსავლიანობა 30%. ლღობის ტემპერატურა 160-162 °C. ელემენტური ანალიზი (%): C 42.15, H 3.15, N 9.80, Br 28.10;  $C_{10}H_9BrN_2O_3$ ; C 42.13, H 3.18, N 9.83, Br 28.03. იწ

სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი, სმ<sup>-1</sup>): 3090, 1685, 1610, 1490, 680. <sup>1</sup>H-ზმრ სპექტრი (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, მწ, J, 3): 2.30, s, 3H, CH<sub>3</sub>; 4.12, t, 2H, CH<sub>2</sub>; 4.40, t 2H, CH<sub>2</sub>, 7.75, d, 1H CH, J=3.5; 7.92, d, 1H CH, J=3.5.

### 3.3. (1-აცეტილ-5-ნიტრო-2,3-დიჰიდრო-1H-ინდოლ-7-ილ)ლითიუმისა (6) და (1-აცეტილ-5-ნიტრო-2,3-დიჰიდრო-1H-ინდოლ-6-ილ)ლითიუმის (7) სინთეზი

500 მლ სამყელა მრგვალძირა კოლბას არგებენ მექანიკურ სარევს, თერმომეტრს და 50 მლ-იან საწვეთ ძაბრს. საწვეთი ძაბრის თავზე არგებენ სასვლიან ონკანს, რომელიც შეერთებულია აზოტის ბალონთან. აზოტი სისტემას მიეწოდება გამოშვრალი სახით. კოლბაში ტვირთავენ 4 მოლ ნერთს (4) ან (5). 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-ბუტილილითიუმის 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 ნერთს იყენებენ მაშინვე.

### 3.4. სილიკაგელის აქტივაცია

მექანიკური სარეველით, უკუმაცივრითა და საწვეთი ძაბრით აღჭურვილ სამყელა კოლბაში ათავსებენ 20 გ გამოშვრალ 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  $60^{\circ}\text{C}$ -ზე 2.5 კპა ნარჩენ წნევაზე.

### 3.5. 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 (6) ან (7)-ის ხსნარს (სინთეზი იხ. § 3.3). მიღებულ სარეაქციო მასას 1 სთ-ის განმავლობაში აცხელებენ  $60-65^{\circ}$ -ზე უწყვეტი მორევის პირობებში, შემდეგ ნარევის ამატებენ 250 მლ ეთანოლს ჭარბი ლითიუმ-ორგანული ნაერთის (6) ან (7)-ის დასაშლელად. სარეაქციო ხსნარს ფილტრავენ და გულმოდგინედ ჩარეცხავენ 100 მლ ეთილის სპირტით, წყლითა და 100 მლ აცეტონით. მიღებული ორგანოსილიკაგელები (8 და 9) გამომშრალია ვაკუუმ-კარადაში  $60^{\circ}\text{C}$ -ზე 2.5 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

### 3.6. ნიტროჯგუფის აღდგენის რეაქცია

უკუმაცივრითა და მექანიკური სარევით აღჭურვილ 100 მლ-იან სამყელა კოლბაში ათავსებენ 10 გ ნიტროინდოლილსილიკაგელს (8 ან 9), 15 მლ (1 მოლი/ლ)  $\text{SnCl}_2$  ხსნარს კონცენტრირებულ მარილმჟავაში და 25 მლ

ეთილის სპირტის ნარევეს. სარეაქციო ნარევეს ადუღებენ 10-20 წთ-ის განმავლობაში, უწყვეტი მორევის პირობებში. სარეაქციო ნარევეში ატარებენ გოგირდწყალბადს, რომელიც მიიღება კიპის აპარატში პირიტზე გოგირდ-მეავას მოქმედებით. შემდეგ სარეაქციო მასას აცივებენ, ფილტრავენ, ჩარეცხავენ 0.5 N NaOH-ის წყალხსნარით ნეიტრალურ არემდე (pH=6-7) წყლითა და აცეტონით. მიღებულ პროდუქტს აშრობენ ვაკუუმ-კარადაში 50 °C 9.5 კპა პირობებში 1 სთ-ის განმავლობაში.

### 3.7. დიაზოტირების რეაქცია (12, 13)

ქიმიურ ჭიქაში ათავსებენ 10 გ ამინოაცეტილინდოლინსილიკაგელებს (10 ან 11) და ამატებენ 125 მლ 2 ნორმალობის მარილმეავას 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 მეავას აცილებენ მცირე რაოდენობის შარდოვანას დამატებით, ხოლო pH-ის მაჩვენებელი დაჰყავთ 5-მდე ნატრიუმის აცეტატის დამატებით.

მიღებული დიაზონიუმის მარილები აზოშეუღლების რეაქციაში გამოყენებული იქნა მიღებისთანავე.

### 3.8. აზოშეუღლების რეაქცია

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

*აზოშეუღლება 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 (იხ. § 3.7). ხსნარის pH-ის მაჩვენებელს აკონტროლებენ ინდიკატორის ქაღალდით და ტუტე რეაქციის შესანარჩუნებლად საჭიროების შემთხვევაში pH-ის კორექციას ახდენენ 2N ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარის დამატებით. სარეაქციო ნარევის 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.

აზოშეუღლება ტუტე არეში ჩატარებულია შემდეგ აზოკომპონენტებთან: 2-ნაფთოლი (14), 6-ჰიდროქსი-2-ნაფთალინსულფომჟავა (17), 5-ამინო-6-ჰიდროქსი-2,7-ნაფთალინდისულფომჟავა (18), 1-ჰიდროქსინაფთალინი (19), 1,3-დიჰიდროქსიბენზოლი (21), 2-ჰიდროქსიბენზომჟავა (22).

*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 ნარევის ფილტრავენ, ჯერ ჩარეცხავენ წყლის დიდი რაოდენობით ნეიტრალურ რეაქციამდე, ხოლო შემდეგ

აგეტონით. მიღებულ პროდუქტს აშრობენ 1 სთ-ის განმავლობაში 60°-ზე 2.5 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

აზოშეუღლება მეჟავა არეში განხორციელდა N,N-დიმეთილანლინთან.

აზოშეუღლება უწყლო არეში. 0.01 მოლ აზოკომპონენტს ხსნიან 15 მლ ყინულოვან ძმარმჟავაში და აცივებენ 0–5 °C-მდე. მუდმივი მორევის პირობებში ამატებენ 0.01 მოლ ნატრიუმის ნიტრიტს მყარი სახით. სარეაქციო სისტემას ურევვენ 30 წთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ამატებენ 0.5 გ ამინო-აგეტილინდოლინსილიკაგელს (10 ან 11). მორევას აგრძელებენ 1სთ-ის განმავლობაში. მიღებული მასა გადააქვთ 50 მლ წყალში და ფილტრავენ. ნალექს რეცხავენ წყლითა და აგეტონით. აშრობენ 60°-ზე 2.5 კპა წნევაზე 1 სთ-ის განმავლობაში.

### 3.9. 2,6-დი-N-მეთილ-1,3,5,7-ტეტრამეთილციკლოტეტრა-სილაზანის სინთეზი

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარევი, უკუმაცივარი და აირგამყვანი მილი, ათავსებენ 300 გ ახლადგამოხდილ დიმეთილდიქლორსილანს (დუდილის ტემპერატურა 68-70 °C) გახსნილს 1100 მლ უწყლო ბენზოლში. აირგამყვანი მილის საშუალებით 4–4.5 სთ-ის განმავლობაში სარეაქციო სისტემაში ატარებენ მშრალ ამიაკს. რეაქციის მიმდინარეობის დროს ადგილი აქვს ამონიუმის ქლორიდის გამოყოფას კრისტალების სახით. მას აცილებენ ფილტრაციით და სარეაქციო ხსნარში ისევ ატარებენ ამიაკს დაახლოებით 2 სთ-ის განმავლობაში. ახლადგამოყოფილ

ამონიუმის ქლორიდის ნალექს კვლავ აცილებენ ფილტრაციით, ფილტრაცი კი გადააქვთ გამოსახდელ კოლბაში და გამოხდიან გამხსნელს – ბენზოლს 80-90 °C-ზე. ნარჩენის გამოხდას ახორციელებენ ვაკუუმის პირობებში (20 მმ ვერცხლ. სვ.) და აგროვებენ ფრაქციას 78 °C-ზე.

*ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანი (41):* გამოსავლიანობა 80%. დუღილის ტემპერატურა 78-85 °C. გარდატეხის მაჩვენებელი  $n_D^{20}=1.4398$ . ელემენტური ანალიზი (%): პრაქტიკული C 32.87, H 10.56, N 18.50 Si 37.96; თეორიული C 32.37, H 10.88, N 18.88 Si 37.85. იწ სპექტრი (სმ<sup>-1</sup>): 3434, 1130, 1105, 1070, 820, 800, 775.

*ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანი (42):* გამოსავლიანობა 10%. დუღილის ტემპერატურა 94-96 °C. ელემენტური ანალიზი (%): პრაქტიკული C 33.11, H 9.12, N 19.76 Si 38.81; თეორიული C 32.81, H 9.65, N 19.14 Si 38.37. იწ სპექტრი (სმ<sup>-1</sup>): 3430, 1125, 1100, 1060, 820, 800, 780.

### 3.10. კერამიკული კეცის მოდიფიცირება ციკლოსილაზანებით

ავტოკლაფში კერამიკული კეცის მცირე ზომის ბრიკეტები თავსდება ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანისა (41) და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის (42) ნარევიში 36 სთ-ის განმავლობაში ნორმალურ პირობებში. შემდეგ ქმნიან 6 ატმ წნევას და აჩერებენ 20 სთ-ის განმავლობაში. სილაზანებით გაუღენთილ კერამიკული კეცის ბრიკეტებს ათავსებენ საშრობ კარადაში და აშრობენ. გამოშრობის შემდგომ მათ გამოწვავენ 800-1000 °C-ზე.

### 3.11. ორგანოსილიკაგელების მოდიფიცირება ციკლოსილაზანებით

ავტოკლავეში თავსდება ორგანოსილიკაგელი<sup>1</sup> და ემატება ჰექსამე-თილციკლოტრისილაზანისა (41) და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის (42) ნარევი და დიბენზოილპეროქსიდის ორგანოსილიკაგელის მასის 5%-ის ოდენობით. აყოვნებენ 36 სთ-ის განმავლობაში ნორმალურ პირობებში. შემდეგ ქმნიან 6 ატმ წნევას და აჩერებენ 20 სთ-ის განმავლობაში. სილაზანებით გაჟღენთილ ორგანოსილიკაგელებს ათავსებენ საშრობ კარადაში და აშრობენ 50-60°C-ზე.

### 3.12. საღებავების მომზადება

ბურთულებიან წისქვილში ათავსებენ 50 გ სილაზანით მოდიფიცირებულ ორგანოსილიკაგელსა და შეასველებენ 3 გ პინენით. შემდეგ ამატებენ 40 გ სოიოს ზეთს და 3 გ სელის ზეთს (სელის ზეთს წინასწარ შეასქელებენ, რისთვისაც მას აცხელებენ 120 °C-ზე 3-4 სთ-ის განმავლობაში). მიღებულ მასას ურევენ 1 სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილი ერთგვაროვანი პასტა გადააქვთ ალუმინის ტუბებში.

### 3.13. საღებავების გამოცდა ხარისხზე და შრობაზე

ორგანოსილიკაგელების ბაზაზე დამზადებული სამხატვრო საღებავების ხარისხი და შრობის პროცესი შედარებულ იქნა კომერციულ საღებავს თუთიის თეთრას.

<sup>1</sup> ორგანოსილიკაგელად აღებულია როგორც იზობილიზებული, ისე ადსორბირებული სილიკაგელი ზრკით L 100/250. ადსორბირებული სილიკაგელების მომზადებისათვის სილიკაგელს ათავსებენ სილიციუმმცველი საღებრის კონცენტრირებულ ხსნარში. შემდეგ ფილტრავენ და აშრობენ 50°C-ზე.

საკვლევი და მოდელური საღებავები დატანილ იქნა სამხატვრო ტილოზე ერთნაირი სისქის ფენებად. მათი წებვადობა მოწმდებოდა ყოველდღე 7 დღის განმავლობაში. ტილოზე წაცხებული ფენა 10 დღის განმავლობაში ინარჩუნებდა მდგომარეობას, რათა იგი ხელახლა ყოფილიყო დამუშავებული. არ შეინიშნება არც ზედაპირის გამოშრობა, არც ბზარების გაჩენა. შრობა მიმდინარეობს ერთიანად ზედაპირსა და მასაში. ყოველგვარი სიკატივისა და სხვა დამაჩქარებელი კომპონენტების დამატების გარეშე საღებავი სრულად შრება 3 კვირის განმავლობაში.

### 3.14. საღებავების ფერის განსაზღვრა

საღებავების ფერის განსაზღვრა განხორციელდა მათი თეთრ ფონზე დატანისა და სრული შრობის მიღწევის შემდგომ. ფერის განსაზღვრა განხორციელდა CIE კოორდინატებში, რისთვისაც გამოყენებული იქნა პროგრამა Coloroid Professional version 1.1. ფერის განსაზღვრისათვის წინასწარ კომპიუტერის ეკრანის რეზოლუცია და ფერთა გამა იქნა სტანდარტიზირებული.

ფერის კოორდინატების დადგენისათვის შეღებილი ნიმუში ზომებით 30×30 მმ თავსდებოდა კომპიუტერის ეკრანზე და მის გვერდით იგივე ზომის ფანჯარა იფერებოდა ანალოგიური ფერით. ფერთა დამთხვევის შემდეგ აიღებოდა ანათვალი. გაზომვის შედეგები მოცემულია ცხრილი 4-ში.

### 3.15. პიგმენტების შემოწმება შუქმედეგობაზე

100 მლ 1%-იან ქელატინის ხსნარს ურევენ 1.6 მლ გლიცერინს. მიღებულ ხსნარში შეაზეღენ პიგმენტს თანაფარდობით 2:1. მიღებულ პასტას მაგარი ფუნჯის საშუალებით წააცხებენ სახაზავ ფურცელს ზომით

100×30 მმ და აშრობენ 10–15 წთ–ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ გამოჭრიან სამ ტოლ წრეს დიამეტრით 23 მმ. ორ ნიმუშს ათავსებენ ვერცხლისწყალ–კვარცის ნათურის ППК-2–ის (ან ДРТ-375) ქვეშ 250±5 მმ მანძილზე. ნათურის განათების რეჟიმებია:  $120 \pm 12$  ვ,  $3.7 \pm 0.6$  А. სინჯების დასხივება წარმოებდა 4 სთ–ის განმავლობაში. ერთდროულად სხივდებოდა 2 სინჯი. დასხივების შეწყვეტის შემდეგ სინჯები 2 სთ–ის განმავლობაში თავსდებოდა სიბნელეში. დასხივებული სინჯებისათვის ფერის განსაზღვრა წარმოებდა ანალოგიურად წინა პარაგრაფისა (იხ. § 3.14).

### 3.16. საღებავების დაფარვისუნარიანობის შემოწმება

საღებავების დაფარვისუნარიანობის შემოწმება განხორციელდა ვიზუალურად შემდეგი მეთოდიკის მიხედვით. მზა საღებავი რბილი ფუნჯის საშუალებით დააქვთ სპეციალურ „ჭადრაკისებურ“ მინის ფირფიტაზე, რომლის ზომებია 90×120×1.2 მმ. მინის ფირფიტაზე დატანილია შავი და თეთრი კვადრატები ჭადრაკის დაფის ანალოგიურად. საღებავი დააქვთ სამ ფენად და აყოვნებენ შესრობამდე. შემდეგ პარაგრაფი § 3.14–ის მიხედვით ახდენენ ფერის განსაზღვრას. შესადარებელ მოდელად იღებენ თეთრი ფერის მქონე შეღებილ მუყაოს. ჯადრაკისებური მინიდან ფერის ანათვალის აღებისათვის „კვადრატს“ მორიგეობით ფონად უდებენ თეთრ და შავ მუყაოს. ანგარიშობენ განსხვავებას.

## დასკვნები

1. შემუშავებულია გააქტიურებულ სილიკაგელზე ინდოლინის აცეტილნიტროწარმოებულების იმობილიზაციის მეთოდი, რომელიც მოიცავს წინასწარ ქლორიანი თიონილის ზემოქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელის ურთიერთქმედებას ლითირებულ აცეტილნიტროინდოლინებთან.
2. შემუშავებულია სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ინდოლინის ფრაგმენტში ნიტროჯგუფის აღდგენის, დიაზოტირებისა და აზოშუღლების რეაქციის პრეპარატული მეთოდი, რომლის საშუალებითაც მიღებულია 18 ახალი პიგმენტი.
3. შემუშავებულია კერამიკული კეცის ზედაპირის მოდიფიცირება სილიციუმის ნიტრიდით, რომელიც მოიცავს კერამიკული კეცის გაჟღენთვას ციკლოალკილსილაზანებით ატმოსფერულ და მაღალ წნევაზე და შემდგომ გამოწვას  $800-1000^{\circ}\text{C}$ -ზე. სილიციუმის ნიტრიდით მოდიფიცირებულ კერამიკულ კეცში ტენშთანთქმის უნარი მცირდება 3.44%-დან 0.8%-მდე.
4. შემუშავებულია ორგანოსილიკაგელების ზედაპირის ციკლოალკილსილაზანებით მოდიფიცირების დაბალტემპერატურული მეთოდი, რომელიც ითვალისწინებს ორგანოსილიკაგელების ციკლოსილაზანებით ნორმალურ და გაზრდილ წნევაზე  $60^{\circ}$ -ზე დამუშავებას 5%-ის ოდენობით ბენზოილპეროქსიდის თანაარსებობისას.
5. დადგენილია, რომ ციკლური ალკილსილაზანებით ორგანოსილიკაგელების მოდიფიცირება ზრდის ამ უკანსაკნელთა მედეგობას ორგა-

ნული პოლარული და არაპოლარული გამხსნელების, წყლის, მჟავასა და ტუტის ზემოქმედების მიმართ. ამასთანავე, ტენშთანტქმის უნარი მცირდება 12.6%-დან 1.71%-მდე.

6. შემუშავებულია სილიციუმშემცველი აზოსაღებრებით სილიკაგელის მოდიფიცირების მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია აზოსაღებრის ადსორბციაზე სილიკაგელის ზედაპირზე და მის შემდგომ ფიქსაციაზე ციკლური ალკილსილაზანით. აღნიშნული მეთოდით მიღებულ იქნა 40-ზე მეტი ორგანული პიგმენტი, რომელშიც მოდიფიკატორებად გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილსილილოქსი და დიმეთილსილილოქსიფრაგმენტების (ციკლური და ღიაჯაჭვიანი) შემცველი აზოსაღებრები.
7. შემუშავებულ იქნა სამხატვრო საღებავების ფორმულა, რომელშიც პიგმენტებად გამოყენებულია მოდიფიცირებული ორგანოსილიკაგელები, 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.

- Введение в химию и технологию органических красителей. Степанов Б.И.-  
3-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1984. -С.304-438.
- Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Ворожцов Н.Н.  
-М.: ГНТИ, хим. лит., 1955. -С.419-458.
- Химия азокрасителей. Цоллингер Г.Пер. с нем. -Л.:ГНТИ хим. лит., 1960.  
-364 с.
- Химия синтетических красителей. Венкатараман К. Пер. с англ. -Л.: ГНТИ  
хим. лит., 1956. -Т.1. -С. 250-283, 458-5-653.
- Химия и технология промежуточных продуктов. Эфрос Л.С., Горелик М.В.  
Л.: Химия, 1980, 535 с.
- Химия и технология полупродуктов и красителей. Амиантов Н.И. М-Л.:  
ГНТИ Хим. лит., 303 с.
- Rangmekar D.W. Chemistry and manufacture of dyes. Colourage, 1990, v.36,  
No. 6, p. 38-40.
- 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.
- Промежуточные продукты, органические красители и химикаты для по-  
лимерных материалов. Гуревич Я.А., Кумок С.Т. М.: Высшая школа, 1989,  
304 с.
- 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. Shchekotikhin A.E., Shtil A.A., Luzikov Y.N., Bobrysheva T.V., Buyanov V.N., Preobrazhenskaya M.N. 3-Aminomethyl derivatives of 4,11-dihydroxynaphtho[2,3-f]indole-5,10-dione for circumvention of anticancer drug resistance. *Bioorg Med Chem.* 2005, v. 13, No. 6, p. 2285-2291.
20. Donald S., Verschoyle R.D., Greaves P., Colombo T., Zucchetti M., Falcioni C., Zaffaroni M., D'Incalci M., Manson M.M., Jimeno J., Steward W.P., Gescher A.J. Dietary agent indole-3-carbinol protects female rats against the hepatotoxicity of the antitumor drug ET-743 (trabectedin) without

- compromising efficacy in a rat mammary carcinoma. *Int. J. Cancer.* 2004, v. 111, No. 6, p. 961-967.
11. Lu H., McKnight Th.D., Tissue-Specific Expression of the  $\beta$ -Subunit of Tryptophan Synthesis in *Camptotheca acuminata*, an Indole Alkaloid-Producing Plant. *Plant Physiol.* 1999, v. 120, No. 1, p. 43-52.
  12. Shchekotikhin A.E., Shtil A.A., Luzikov Y.N., Bobrysheva T.V., Buyanov V.N., Preobrazhenskaya M.N. 3-Aminomethyl derivatives of 4,11-dihydroxynaphtho[2,3-f]indole-5,10-dione for circumvention of anticancer drug resistance. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* 2005, v. 13, Is. 6, No. 15, p. 2285-2291.
  13. De Bilderling G., Bodart E., Lawson G., Tuerlinckx D., Remacle M., Naesens L., De Clercq E., Snoeck R. Successful use of intralesional and intravenous cidofovir in association with indole-3-carbinol in an 8-year-old girl with pulmonary papillomatosis. *J. Med. Virol.* 2005, v. 75, No. 2, p. 332-335.
  14. Чиракадзе Г.Г., Чешмариташвили М., Гелиашвили З.Э. Синтез и изучение индольсодержащих красителей. Теоретическое и экспериментальное исследование в химической технологии. Научные труды. ГПИ, № 1 (343), Тбилиси, 1989, с. 70-73.
  15. Чиракадзе Г.Г., Вардосанидзе Г., Апхазова П.Н. Синтез кремнийсодержащих арилоксиазокрасителей. Известия АН ГССР, сб. статей. Тбилиси, Мецниереба, 1988, с. 125-129.
  16. 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.

17. 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.
18. 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.
19. 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. Generic Toxicology and Environmental Mutagenesis. 2000, v. 470, Is. 2, p. 141-146.
20. 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.
21. Abd El Azim W.M. Application of azo disperse dyes on protein fibres. The Indian textile journal, 1989, February, p. 114-117.
22. 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.
23. 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.
24. გელიაშვილი ზ. თიოფენისა და მისი ზოგიერთი წარმოებულის რეაქციისუნარიანობის გამოყენების ახალი შესაძლებლობები. დის. ... ქიმ. მეცნ. კანდ. – თბილისი, 1998. –138 გვ.

35. Чиракадзе Г.Г., Сагинашвили Л., Хомасуридзе Ж. Синтез азопигментов на поверхности креснесодержащих соединений. Известия АН ГССР, сер. хим., 1986, т.12, с.
36. 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.
37. Чиракадзе Г.Г., Мхеидзе Н.П. Окрашивание природных гидросиликатов азопигментами. Труды конференций. Чехословакия, Пардубице. 1988, с.162-164.
38. Сагинашвили Л., Апхазова П.Н., Чиракадзе Г.Г. Способ получения окрашенного соединения. А.С. 1609801. Б.И. 44, 30.11.90.
39. Chirakadze G.G., Varsosanidze G. Dyeing of natural hydro silicates with azo pigments. ColorChem'88. Czech. Republic. 1988, p.35.
40. Чиракадзе Г.Г. Модификация поверхности природных гидросиликатов ароматическими фрагментами. Тез. докл. XIV Международного съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1990, т.2, с.583.
41. Чиракадзе Г.Г., Мхеидзе Н.П. Полиядерные органокремнеземы и азокрасители на их основе. Известия АН ГССР, сер. хим. 1990, т. 16, №2, с. 98-103.
42. Чиракадзе Г.Г., Апхазова П.Н. Кремнийсодержащие ароматические соединения – модификаторы неорганических носителей. Тез. докл. VII Всесоюз. конференций по химии и технологии произ. и практич. применение кремнийорганических соединений. Москва, ч. 2, с. 483.

3. Чиракадзе Г.Г., Гелиашвили З.Э. Тioфенкремнеземы. получение и азокрасителей. Тез. докл. 18-ая Всесоюзная конференция по сераорганическим соединениям. Казань, 1992, с. 112.
4. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. ЖВХО, 1989, т. 34, №3, с. 291-297.
5. Чиракадзе Г.Г., Алхазова П.Н., Абу-Хелал Т. Способ получения кремний-содержащих азокрасителей или азокрасителей. А.с. 1684296 СССР, МКИ С 09 В 39/00, 12 с.
6. ჭირაკაძე 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.
7. Мхеидзе Н.П., Алхазова П.Н., Чиракадзе Г.Г. Флуорантенсодержащие азокрасители и азокрасители на поверхности кремнезема. XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл., М.: Наука, 1989, с.583.
8. 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.
9. Мхеидзе Н.П., Алхазова П.Н., Чиракадзе Г.Г. Полиядерные ароматические органокремнеземы и азокрасители на их основе. Изв. АН ГССР, хим. сер., 1990, т. 16, №2, с.98-103.
10. ჭირაკაძე გ., ცაგარეიშვილი ნ., გელიაშვილი ზ., ჩართოლანი ქ. ბუნებრივი სილიკატების ღებვის ხერხი. საქართველოს პატენტი №000365,

- პრიორ. 2.06.93, სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი, 1997, №3 (12), გვ. 35-36.
- 1) 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.
  - 2) Апхазова П.Н., Мхеидзе Н.П., Хитаршвили 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.
  - 3) ჭირაქაძე გ.გ., აფხაზავა ფ.ნ., ელიზბარაშვილი ე.ნ. ახალი სილიციუმმცველი სინთეზური საღებრების მიღების მეთოდი. მეთოდი. საქ. პატ. N 736, პრ. 2. 06. 93. სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი, 1997, N 3, გვ. 36-37.
  - 4) Чиракадзе Г.Г., Чачуа Н.Д. Кремнийсодержащие азокрасители и азокрасители. Андриановские чтения. Тез. докл. Москва, 1995. с. 153.
  - 5) ჭირაქაძე გ.გ., გელიაშვილი ზ.ე. ზოგიერთი ახალი სილიციუმმცველი ორგანული მასალა. მოხსენებათა თეზისები. პროფესორ-მასწავლებელთა დია სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. თბილისი, სტუ, 1997, გვ. 122-123.
  - 6) 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.

37. Hu Ch., Wang Y., Tang H. Preparation and characterization of surface bond-conjugated  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and photo catalysis for azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, v. 163, Is. 1-2, p. 281-287.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. Krzysztofkiwicz 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.
42. 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.
43. Costa T.M.H., Stefani V., Gallas M.R., Balzaretto 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.

4. Jesionowski T., Bankowski S., Krysztafkiewicz 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.
5. Jesionowski T. Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, v. 222, Is. 1-3, p. 87-94.
6. 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
7. 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.
8. Nishikawa T., Takakuwa A. Inc jet recording head. US Pat. No. 6869171, 22.03.2005, Appl. No. 315847. Filed 9.12.2002.
9. 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.
10. 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.
11. Takeda Y., Takamizava 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.

2. 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.
- 3 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.
4. 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.
- 5 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.
- 6 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.
7. Reinberg A.R. Single compound monomer for silicon nitride deposition. US Pat. No. 4200666, 26.04.1980. Appl.No. 930452, Filed 2.08.78.
8. Seiherth A. A liquid silazane precursor to silicon nitride. Communications of the american ceramic society. 1983, January, p. C-13.
9. 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Bernard S., Weinmann M., Cornu D., Miele P., Aldinger F. Preparation of high temperature stable Si<sub>B</sub>C<sub>N</sub> fibres from tailored single source polyborosilazanes. Journal of the European Ceramic Society. 2005, v.25, No. 2-3, p. 251-256.
16. 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.

7. 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 trivinylcyclotrisilazane. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2003, v. 688, No. 1-2, p. 27-35.
8. 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.
9. Акобия М.М., Арабули Н.М., Каркусашвили Т.Г. Синтез индолилкремнезема. Республиканская конференция молодых учёнов и специалистов. Тез. Докл. Тбилиси, 1986. с.82.
10. Терентьев А.П., Преображенская М.Н., Бобков А.С., и др. ЖОХ, 1959, 29, с. 2541.
11. Препаративная химия индола. Жунгиету Г.И., Будылин В.А., Кост А.Н. Кишнев, 1975. 264 с.
12. 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.
13. Soxton T.E. The reaction indole and acetic anhydride. *J.Chem. Soc.* 1952, No. 9, p. 3592-3594.
14. Чиракадзе Г.Г., Гелиашвили З.Э., Размадзе Т.О. Имобилизация тиенилсодержащих азопигментов на поверхности силикагеля. ЖОрХ, 2001, т.37, Вып. 7, с. 1063-1066.
15. Чиракадзе Г.Г., Апхазова П.Н., Хелал Т.А. Кремнийсодержащие азокрасители и их светостойкость. Строение и реакционная способность. Кремнийсодержащие соединения. Иркутск, 1989. с.248.

6. Мхеидзе Н.П., Чиракадзе Г.Г. Полиядерные органокремнеземы и азокрасители на их основе. Известия АН ГССР, сер. химия, 1990, т.16, №2, с. 98-103.
7. Модифицирование кремнезёма в сорбции, катализе и хроматографии. Кудрявцев Г.В., Сердан А.А., Староверов С.М., Юффе А.Я. М.: Химия, 1986. 248 с.
8. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1989, Т.34. № 3, с.291-297.
9. 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.
10. Мхеидзе Н.П. Синтез азокрасителей и азопигментов на поверхности кремнезема: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Тбилиси, 1990., 31с.
11. Каркусашвили Т.Г., Гелиашвили З.Э., Гонгадзе Н.П., Чиракадзе Г.Г., Элизбарашвили Э.Н. Новые кремнийорганические композиционные материалы. Грузинский химический журнал. 2005, (в прессе)
12. Чиракадзе Г.Г., Вардосанидзе Г.О., Каркусашвили Т.Г. Изучение радиационно-химических свойств некоторых кремнийсодержащих соединений и их практическое применение. Всесоюзная конференция в теоретической и прикладной химии. Тезисы докладов. Обнинск. 1990, с. 290-291.
13. 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.

04. 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.
05. Вардосанидзе Г.О., Каркусашвили Т.Г., Чиракадзе Г.Г. Радиационно-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.
06. Вардосанидзе Г.О., Хелал Тамух Абу, Чачуа Н.Д., Апхазова П.Н., Каркусашвили Т.Г., Чиракадзе Г.Г. Синтез кремнийсодержащих азокрасителей. Известия АН СССР, Сб. статей, Мецниереба, 1988. с. 125-129.
07. 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.
08. Foster A.A., Viscione J. Soybean oil paint base. US Pat. No. 5320670, 14.07.1994. Appl. No. 994654. Filed: 22.12.1992.
09. Технология лаков и красок. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. М.: Химия, 1990. с. 384.
10. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. Л.: Химия, 1978. с.219.
11. Лакокрасочные материалы: Технические требования и контроль качества. Сост.: Карякина М.И., Майорова Н.В., Викторова М.И. М.: Химия, 1984. 118-154 с.

12. Лабораторный практикум по техническому анализу и контрол, производств лакокрасочных материалов и покрытий. Карякина М.И. М.: Химия, 1989. 208 с.
13. Каркусашвили Т.Г., Гелиашвили З.Э., Гонгадзе Н.П., Чиракадзе Г.Г., Элизбарашвили Э.Н. Экологически чистые художественные краски на базе органосиликагелей. GEN, 2005 (в прессе)
14. ГОСТ 18995.7-73 Определение температуры плавления.
15. ГОСТ 18995.1-73 Определение температуры кипения.
16. Modern spectroscopy. Hollas J.M. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 439 p.
17. Modern analytical chemistry. Harvey D. Toronto: McGraw-Hill Higher Education, 2000. 798 p.
18. Органические перекиси. Карножицкий В. М. ИЛ, 1961. с. 61.
19. Practical Organic Chemistry. Vogel A.I. London: Longmans, 1964, p. 932.

დანართი

