

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ხათუნა გოგალაძე

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

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი - 0503

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2018 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტში

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: _____ ასოც.პროფ. თამაზ ქარქუსაშვილი

რეცენზენტები: _____

დაცვა შედგება 2018 წლის 28 თებერვალს 14 საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი II,
მე-III სართული აუდიტორია- კომპიუტერული ცენტრის
სასემინარო დარბაზი
მისამართი; 0175, თბილისი, კოსტავას 69

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს
ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის- სტუ-ს ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი.....

თამის აქტუალობა: უკანასკნელ პერიოდში მნიშვნელოვნად გაიზარდა ინტერესი არაორგანული მატრიცების, კერძოდ სილიკაგელის ზედაპირის ორგანული ფრაგმენტებით მოდერნიზაციის პროცესისადმი. იმობილიზებული სილიკაგელები, როგორც ცნობილია, აფართოებენ მათი გამოყენების სფეროს, ქმნიან ქიმიური ნარევების ქრომატოგრაფიული დაყოფის სრულყოფის შესაძლებლობებს, ადსორბციული შთანთქმის პროცესში ინდივიდუალური ნაერთების სტერეოსპეციფიურობისა და რეგოსელექტიურობის გათვალისწინებით. გარდა ამისა, არაორგანულ მატრიცაზე ორგანული რადიკალების, მათ შორის შედებილისაც, იმობილიზაცია და არა ადსორბცია, ამ ფრაგმენტებს ხდიან არაორგანული მასალის შემადგენელ ნაწილად და პრაქტიკულად მისგან არ ჩამოირეცხება, რაც მკვეთრად აუმჯობესებს არაორგანული მატრიცების ტექნიკურ თვისებებს და შესაბამისად აფართოებს მათი გამოყენების სფეროს. თანამედროვე ეტაპზე მიმდინარეობს სინთეზური საღებრების სისტემური კვლევების ციკლი, რომელიც მოიცავს ახალი აზოსაღებრებისა და აზოპიგმენტების სინთეზს, მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური თვისებების შესწავლას. გარდა ამისა, ხორციელდება ბუნებრივი და სინთეზური ჰიდროსილიკატების ზედაპირზე სხვადასხვა არომატული ნახშირწყალბადის ფრაგმენტების იმობილიზაცია და ორგანოსილიკაგელების საფუძველზე მიღებულია იმობილიზებული აზოსაღებრები და აზოპიგმენტები, რომლებიც სხვადასხვა ფრად ღებავენ არაორგანულ მასალებს და ხასიათდებიან კარგი ტექნიკური თვისებებით.

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

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

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

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

ზაციას მიკროზომის ინერტულ მასალაზე, რომელთაც არ გააჩნიათ ორგანიზმში გაწოვის უნარი და შესაბამისად, მცირდება საღებრის ორგანიზმში მოხვედრის ალბათობა.

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

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

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

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

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

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

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

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

ორგანოსილიკაგელების მდგრადობა შემოწმებულ იქნა სველი დამუშავების მიმართ.

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

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

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

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

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

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

პუბლიკაციები: სადისერტაციო თემაზე გამოქვეყნებულია 3 სტატის და 2 ადგილობრივი და ასაერთაშორისო კონფერენციის თეზისების სახით.

ნაშრომის აპრობაცია:

1. გოგოლაძე ხ., შენგელია თ.ა., გოგონაია ი., ქარქუსაშვილი თ. გ. არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული აზოტმემცველი საღებრების სინთეზი, თვისებები, გამოყენება. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია თანამედროვე საინჟინრო ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა შრომები. ქუთაისი აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი 2016, გვ. 133-134.
2. გოგოლაძე ხ.ვ. ქარქუსაშვილი თ.გ. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.136-138.
3. გოგოლაძე ხ.ვ., შენგელია თ.ა., გელიაშვილი ზ.ე., ქარქუსაშვილი თ.გ. არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ბენზი-დინური აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.139-141.
4. Kh. V. Gogaladze, G. G. Kutateladze, T.G. Karkusashvili. The Modernization of The Immobilized of The Azo Deyes on The Silica Surface By The Silicium Nitride. Filth Caucasion International Symposium on Polimers and Advansed Materials. Tbilisi 2-5 july, 2017, p. 129.
5. ხ.ვ. გოგოლაძე., გ.გ. ქუთათელაძე., თ.გ. ქარქუსაშვილი. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების

მოდულიზაცია სილიციუმაზოტემცველი ორგანული ნაერთებით.
სინთეზი, თვისებები, გამოყენება. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი.
(იბეჭდება).

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

სამუშაოს ძირითადი შინაარსი

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

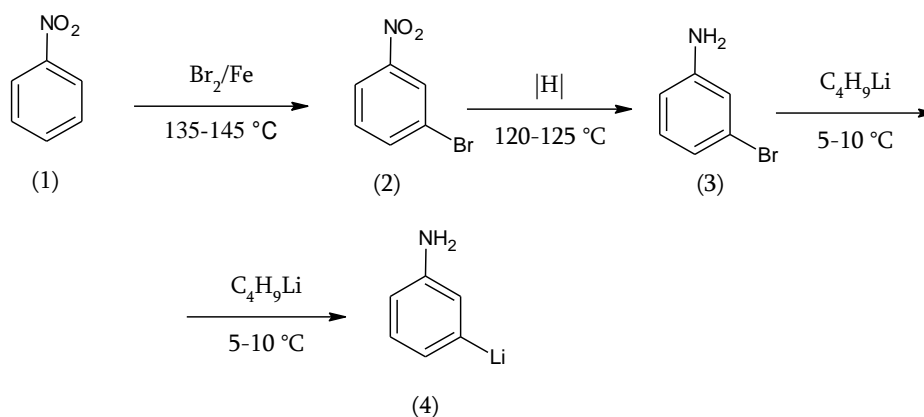
1. შედეგები და მათი განსჯა

1.1 სილიკაგელის ზედაპირზე დამყნობილი არომატული სისტემების სინთეზი

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

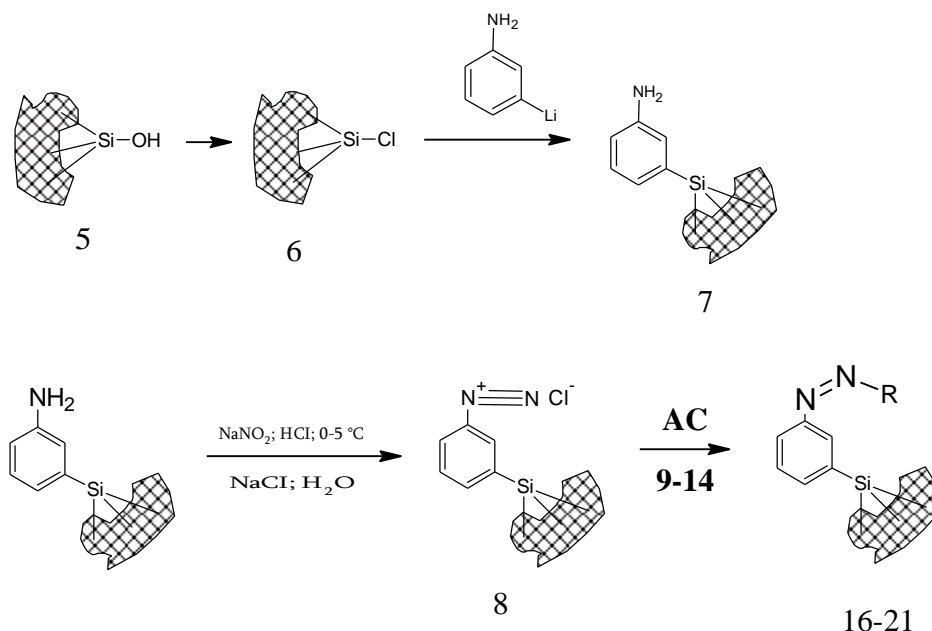
წარმოდგენილ ნაშრომში სინთეზირებულია ბენზოლ და ბენზიდინ შემცველი სილიკაგელები ქლორიანი თიონილის ურთიერთქმედებით გააქტიურებული სილიკაგელისა და ლითირებული ნიტრობენზოლის ურთიერთქმედებით შემუშავებულია არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებულ ორგანულ ფრაგმენტებში ნიტროჯგუფის აღდგენის, დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების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

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



სქემა 1. მიზნობრივი სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი, მ-ლითიანილინი

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



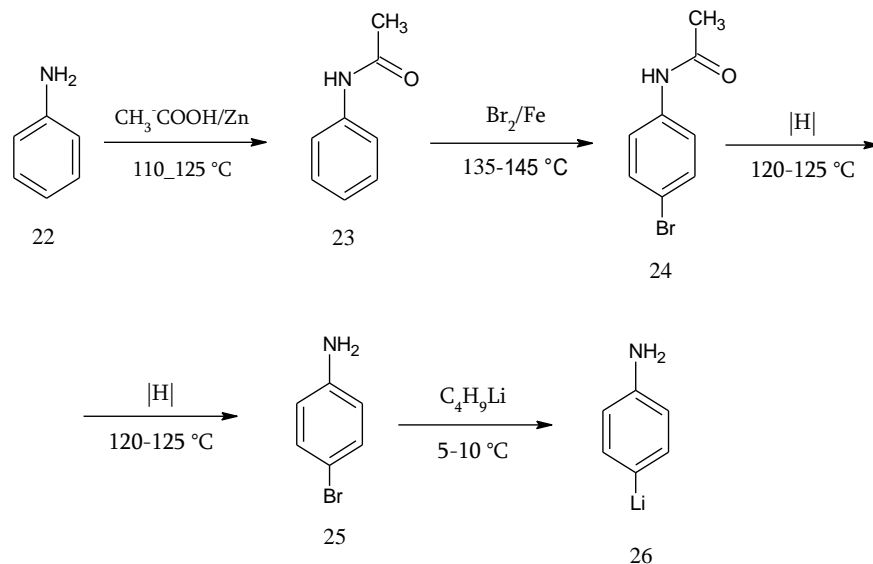
AC არის აზოკომპონენტი

სქემა 2. მ-ლითიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე

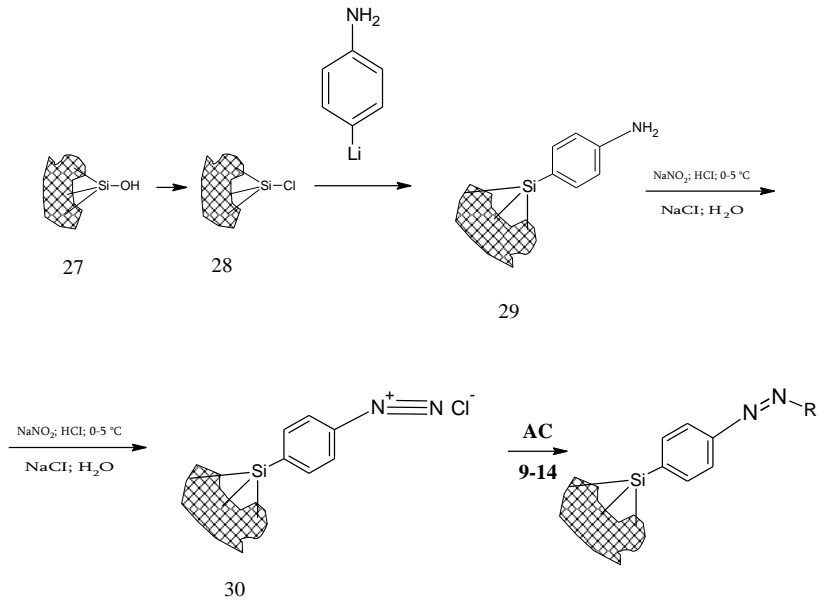
აზოშეუღლების რეაქცია განხორციელებულია ძლიერი და საშუალო აქტიურობის აზოკომპონენტებთან, როგორცაა: 2-ნაფტოლ (9); N,N-დიმეთილანილინი (10); ინდოლი (11); 2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა (12); 2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფთოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

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

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



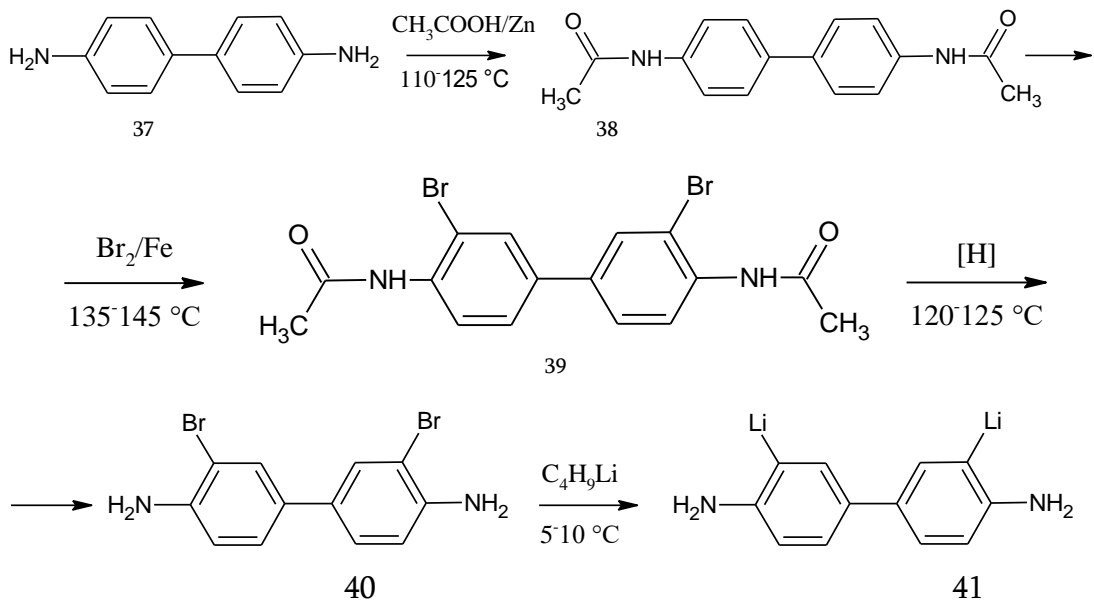
სქემა 3. პ-ლითანილინის სინთეზი



AC არის აზოკომპონენტი

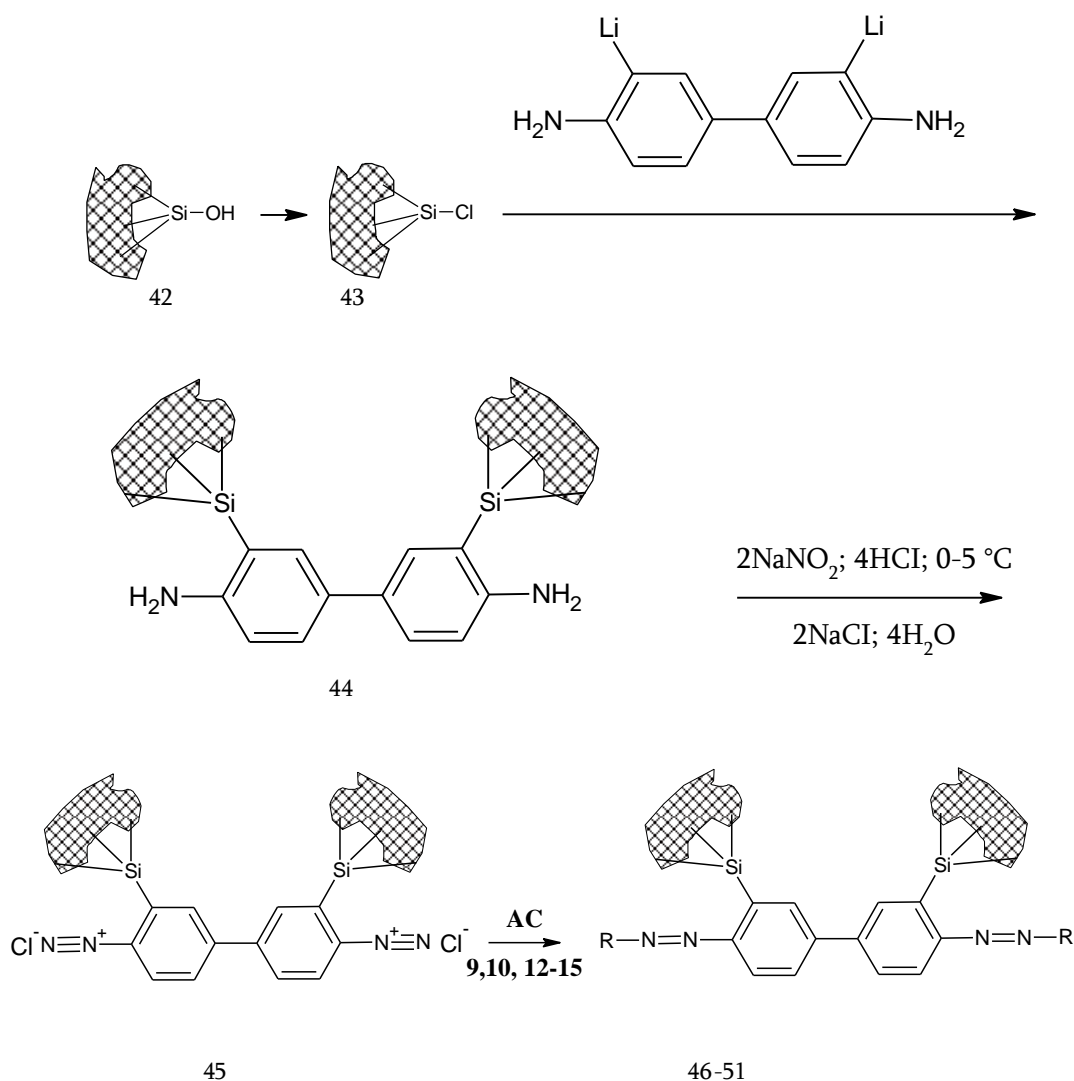
სქემა 4. 3-ლითიანილინის იმობილიზაცია წინასწარ ქლორირებულ სილიკაგელზე

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



სქემა 5. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული მიზნობრივი არომატული სისტემის შემცველი ამინების სინთეზი

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



AC არის აზოკომპონენტი

სქემა 6. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრები

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

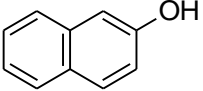
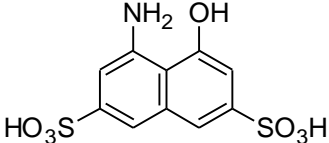
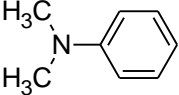
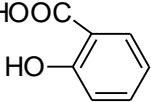
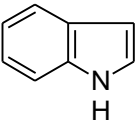
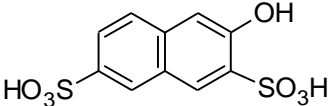
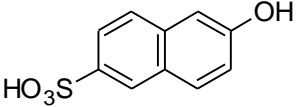
ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფტოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

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

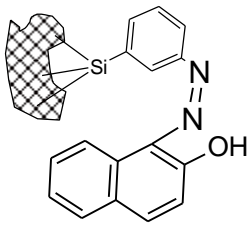
ორგანოსილიკაგელების შრობა წარმოებდა 50-70 °C-ზე ვაკუუმის პირობებში, რისთვისაც გამოიყენებოდა გამშრობი პისტოლეტი, რომელშიც ცხელ თბომატარებელს წარმოადგენდა პეტროლეინის ეთერი აღნიშნული დუდილის ტემპერატურით.

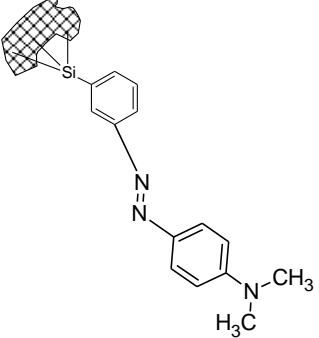
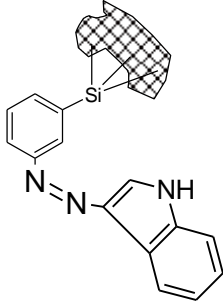
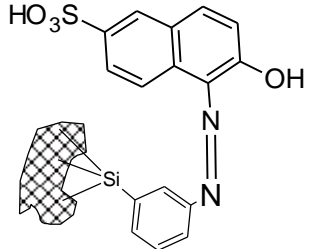
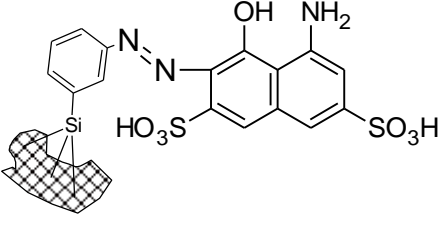
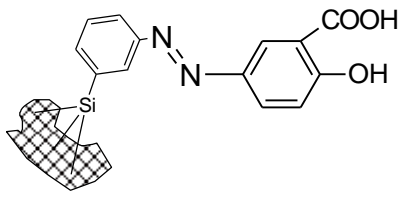
შედეგილი სილიკაგელების მიღების დრო, მათი ელექტრონული შთანთქმის ზოლები და კრისტალების ფერი მოცემულია ცხრილში.

ცხრილი 1. სილიკატის ზედაპირზე სინთეზირებულ აზოპიგმენტებში შემავალი აზოკომპონენტები

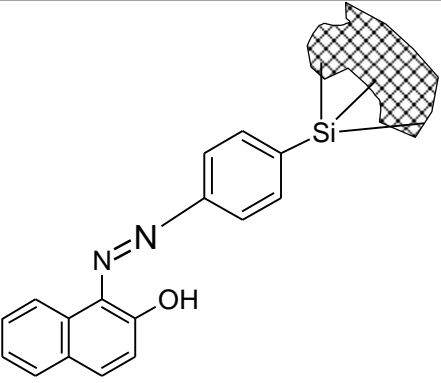
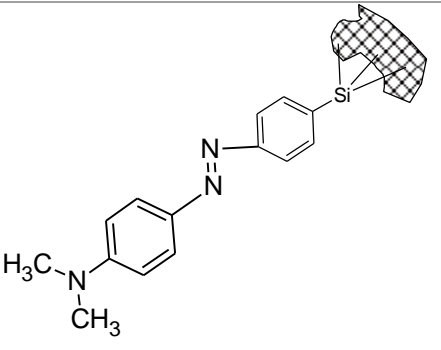
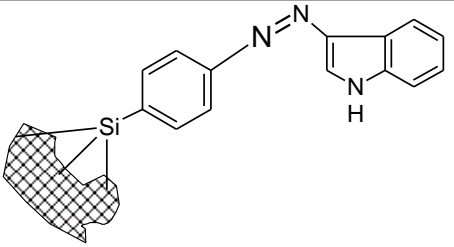
| საღებარი | R | საღებარი | R |
|----------|--|----------|--|
| 16,31,46 |  2-ნაფტოლი | 20,35,49 |  2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6- დისულფომჟავა |
| 17,32,47 |  N,N-დიმეთილანილინი | 21,36,50 |  სალიცილმჟავა |
| 18,33 |  ინდოლი | 51 |  2-ნაფტოლ-3,6- დისულფომჟავა |
| 19,34,48 |  2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა | | |

ცხრილი 2. ნაერთი 8-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

| № | ნომერი სქემა 2- ის მიხედვით | სტრუქტურა | პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში | | |
|----|--------------------------------------|---|-------------------------------------|----|----|
| | | | L | a | b |
| 1. | 16 |  | 68 | 44 | 71 |

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

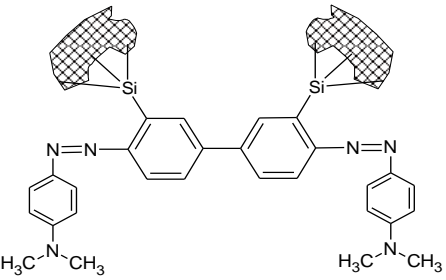
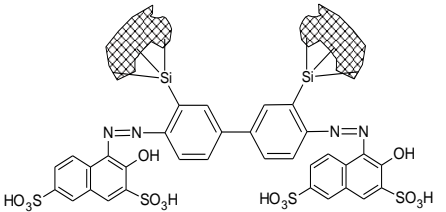
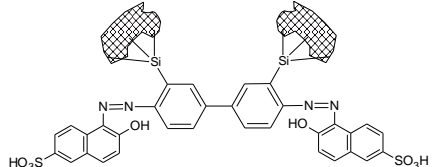
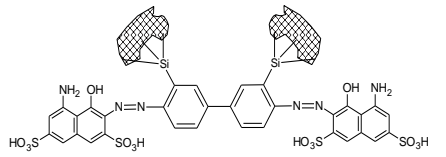
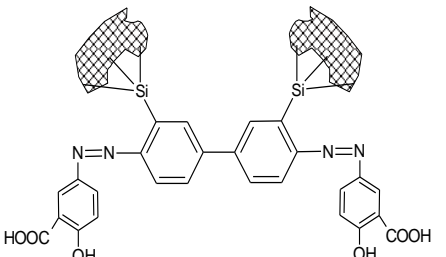
ცხრილი 3. ნაერთი 30-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

| № | ნომერი სქემა 4-ის მიხედ ვით | სტრუქტურა | პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში | | |
|----|---|---|-------------------------------------|-----|----|
| | | | L | a | b |
| 7. | 31 |  | 93 | -10 | 89 |
| 8. | 32 |  | 63 | 45 | 60 |
| 9. | 33 |  | 51 | 75 | 60 |

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

ცხრილი 4. ნაერთი 45-ის ბაზაზე სინთეზირებული ახალი პიგმენტები

| № | ნომერი სქემა 6-ის მიხედვით | სტრუქტურა | პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში | | |
|----|----------------------------------|-----------|-------------------------------------|----|----|
| | | | L | a | b |
| 13 | 46 | | 68 | 44 | 71 |

| № | ნომერი სქემა 6-ის მიხედვით | სტრუქტურა | პიგმენტის ფერი CIE კოორდინატებში | | |
|----|----------------------------------|--|-------------------------------------|-----|------|
| | | | L | a | b |
| 14 | 47 |  | 57 | 50 | 65 |
| 15 | 48 |  | 54 | 75 | 57 |
| 16 | 49 |  | 49 | 73 | 60 |
| 17 | 50 |  | 29 | 64 | -101 |
| 18 | 51 |  | 95 | -14 | 87 |

გამოყოფილი პროდუქტები შესწავლილი იქნა სპექტრალური (იწ-სპექტრომეტრია) ანალიზის საშუალებებით. 1478 და 1323 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც მიეწერება ნიტროჯგუფის ვალენტურ სიმეტრიულ და არასიმეტრიულ რხევებს. 1399 სმ⁻¹ უბანში ინტენსიური შთანქმის ზოლის არსებობა ცალსახად მიუთითებდა მეთილის ფრაგმენტის არსებობაზე (ცხრილი).

ამასთანავე, ალკანური C-H ბმების ვალენტური რხევები სუსტი შთანთქმის ზოლების სახით იყო გამოვლენილი ასევე 2911 სმ⁻¹ ტალღის სიგრძეზე. ამასთანავე, ალკანური C-H ბმების ვალენტური რხევები სუსტი შთანთქმის ზოლების სახით იყო გამოვლენილი ასევე 2911 სმ⁻¹ ტალღის სიგრძეზე.

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

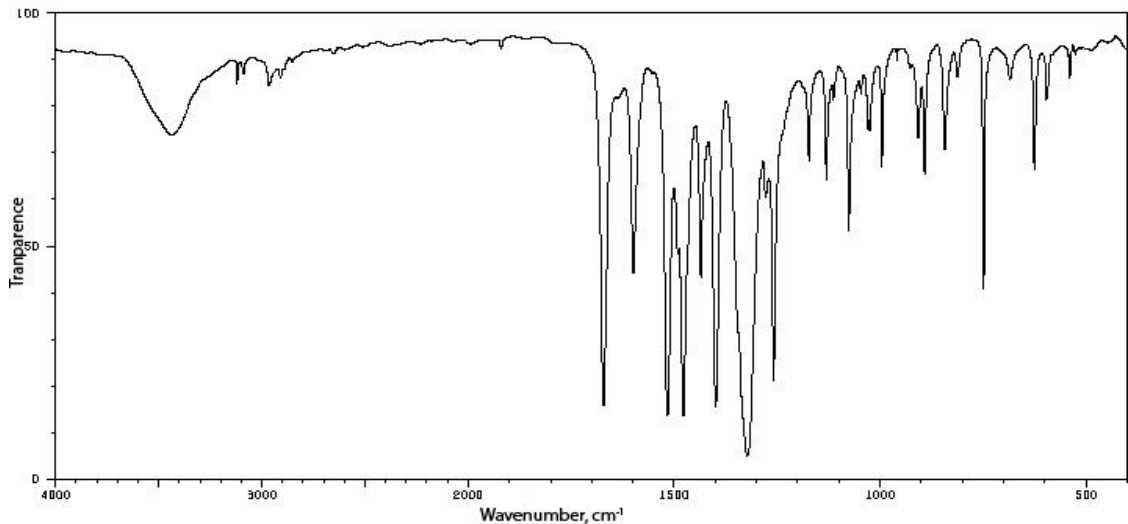
ცხრილი 5-ამინო-3-ბრომბენზოლის (3), 4-ბრომაცეტანილიდს (24), N,N¹-დიაცეტილ-3,3¹-ბრომბენზიდინის (39) სპექტრული მახასიათებლები

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

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

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არაორგანული მატრიცების, მათ შორის სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაციის პროცესი შეიძლება განხორციელდეს ორი მეთოდით, რომელიც პირობითად შეიძლება განხილულ იქნას როგორც პირდაპირი და არაპირდაპირი მეთოდები. პირველი მათგანის დროს სილიკაგელის დამუშავება წარმოებს ციანურქლორიდით, რომელიც შემდგომში ასრულებს ხიდის როლს მატრიცასა და მოდიფიკატორს შორის. მეორე მეთოდის მიხედვით წინასწარ ახდენენ სილიკაგელის აქტივაციას, რისთვისაც მას ამუშავებენ ქლორიანი თიონილით. ქლორიანი თიონილით დამუშავებისას ადგილი აქვს სილიკაგელის

ზედაპირზე არსებული გარკვეული რაოდენობის ჰიდროქსილის ჯგუფების ჩანაცვლებას ქლორის ატომებით. ქლორირებულ სილიკაგელს კი შესწევს უნარი შევიდეს რეაქციაში ლითირებულ ორგანულ ფრაგმენტთან.



ნახ 1. N,N'-დიაცეტლ-3,3'-ბრომბენზიდინის (39) იწ-სპექტრი

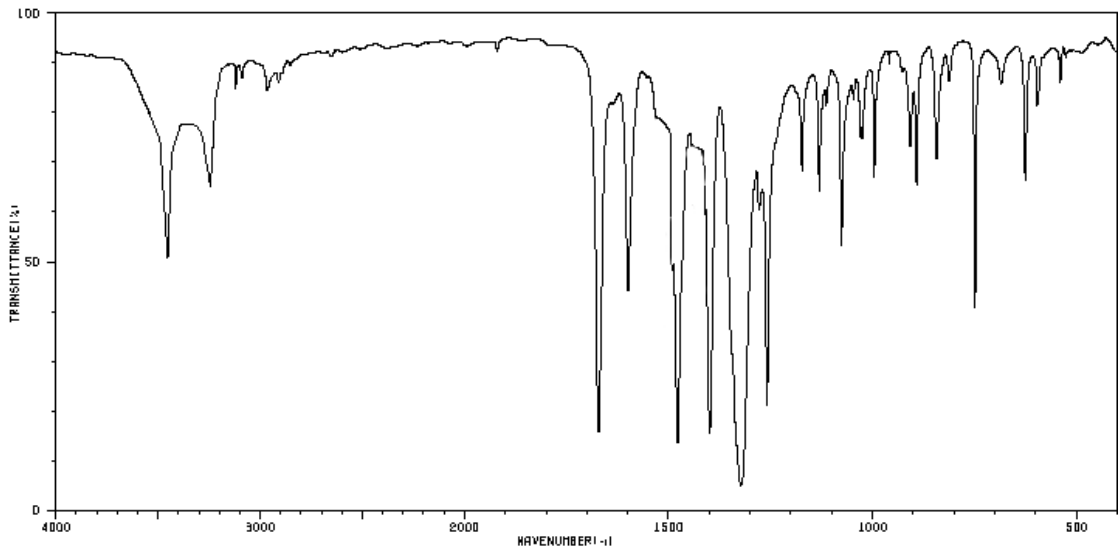
წარმოდგენილ ნაშრომში სილიკაგელის ზედაპირზე ინდოლინის შემცველი ფრაგმენტის იმობილიზაციისათვის შერჩეულ იქნა მეორე მეთოდი. ამიტომ ნაერთები (3), (24) და (39) გადაყვანილ იქნა შესაბამის ლითიუმორგანულ ნაერთებში (4), (26) და (41) მესამეული-ბუტილლითიუმის მოქმედებით აზოტის ატმოსფეროს ქვეშ. ლითიუმორგანული ნაერთები (4), (26) და (41) სარეაქციო სისტემიდან გამოყოფის გარეშე იქნა გამოყენებული იმობილიზაციის სტადიაზე.

სილიკაგელის აქტივაცია განხორციელდა წინასწარ გარეცხილ და მუდმივ მასამდე გამომშრალ სილიკაგელზე ბენზოლისა და ახლად გამოხდილი ქლორიანი თიონილის ნარევის დამატებით და შემდგომი სამ საათიანი დუღილით. აქტივაციის დასასრულს სარეაქციო სისტემიდან ჭარბი ქლორიანი თიონილი მოცილებულ იქნა გამოხდით, რომელიც სცილდება ბენზოლიანი აზეოტროპის სახით. დარჩენილი მყარი მასა გამშრალი იქნა

როტაციულ ამორთქლებელზე ორი საათის განმავლობაში მუდმივი მო-
რევის პირობებში 60°C-ზე 2.7 კპა ნარჩენი წნევის პირობებში.

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

მიღებული ამინოწარმოებულების იწ სპექტრებზე თავს იჩენს შთა-
ნქმის ზოლები 3450 და 3230 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 სმ^{-1} უბანში, რაც ცალსახად მიუთითებს ნიტროჯგუფის
აღდგენაზე ამინოჯგუფში. ამასთან, იწ სპექტრზე შენარჩუნებულია Si-C ბმე-
ბის შესაბამისი შთანთქმის ზოლები 1090-1040 სმ^{-1} და 840 სმ^{-1} უბნებში, საი-
დანაც შეიძლება დავასკვნათ, რომ შემუშავებული აღდგენის მეთოდი საშუ-
ალებას იძლევა სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული ნიტრონა-
ერთები ისე იქნას აღდგენილი შესაბამის ამინოწარმოებულებში, რომ არ
მოხდეს Si-C-ბმის გახლეჩა.



ნახ 2. ნაერთი (44)–ის იწ სპექტრი (KBr-ის ტაბლეტი)

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

აზონაერთების სინთეზისათვის გამოიყენება პირველადი არომატული ამინების დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების რეაქციები. პირველი მათგანი წარმოადგენს პირველადი არომატული ამინის ურთიერთქმედებას თავისუფალ აზოტოვან მჟავასთან, რომელიც მიიღება 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,

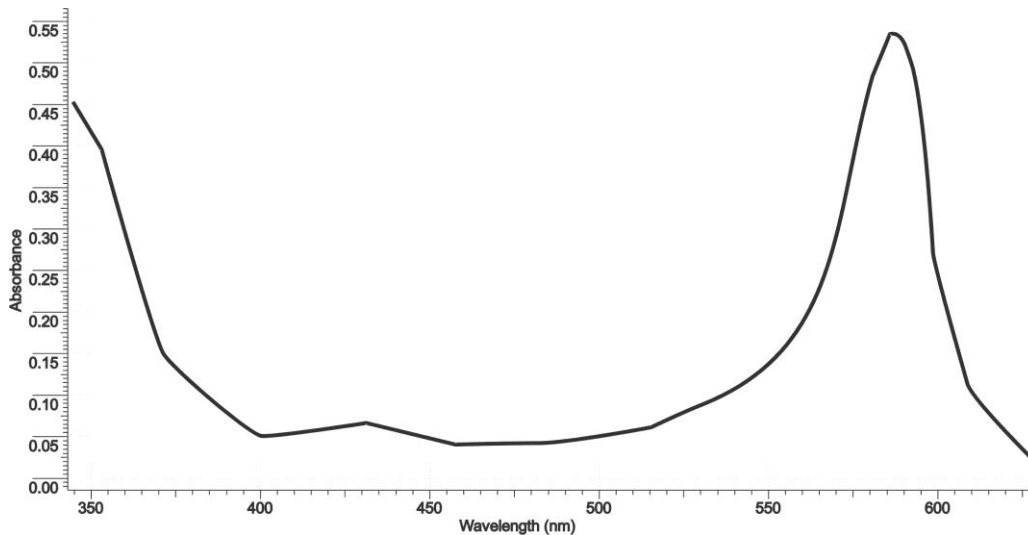
წარმოდგენილ ნაშროში აზოკომპონენტებად აღებულია ისეთი არომატული ნაერთები, რომელიც მოიცავს ძლიერ ელექტრონოდონორულ ჩამნაცვლებლებს. აზოკომპონენტებად აღებული იქნა: 2-ნაფტოლ (9); N,N-დიმეთილანლინი (10); ინდოლი (11); 2-ნაფტოლ-6-სულფომჟავა (12); 2-ნაფტოლ-8-ამინო-3,6-დისულფომჟავა (13); სალიცილმჟავა (14); 2-ნაფტოლ-3,6-დისულფომჟავა (15).

დიაზოტირების რეაქციის ჩატარებისათვის ახდენდნენ მოდიფიცირებული სილიკაგელების (7, 29 და 44) სუსპენდირებას 2N მარილმჟავას ხსნარში ინტენსიური მორევის საშუალებით. სარეაქციო სისტემის 0-8 °C-ზე გაცივების შემდგომ წარმოებდა ნატრიუმის ნიტრიტის 8%-იანი წყალხსნარის დამატება ისეთი ინტენსიურობით, რომ ტემპერატურა არ აწეულიყო 8°-ზე ზევით. დიაზოტირების პროცესის დამთავრება მოწმდებოდა იოდსახამებლიანი ქაღალდით. დიაზოტირების რეაქციის დამთავრების შემდგომ, შარდოვანას მცირე რაოდენობის დამატებით წარმოებდა ჭარბი თავისუფალი აზოტოვანი მჟავას მოცილება. მიღებული დიაზონიუმის მარილი (8, 30 და 45) მაშინვე გამოიყენებოდა აზოშეუღლების რეაქციაში ზემოჩამოთვლილ აზოკომპონენტებთან (9-15). აზოშეუღლების პროცესი წარმოებდა მჟავა და ტუტე არეში იმისდა მიხედვით, თუ რომელი აზოკომპონენტი იყო გამოყენებული. აზოშეუღლების რეაქცია N,N-დიმეთილანლინთან წარმოებდა მჟავა არეში, რომლის დროსაც დიაზოკომპონენტის სუსპენზიას ემატებოდა აზოკომპონენტის მარილმჟავიანი ხსნარი. ინდოლისა (11) გამოყენების შემთხვევაში დიაზოტირება და აზოშეუღლება ჩატარებულ იქნა ძმარმჟავას არეში. დანარჩენი აზოკომპონენტების (10, 12-15) გამოყენებისას კი აზოშეუღლების პროცესი მიმდინარეობდა სუსტ ტუტე არეში (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.

ცხრილი 6. აზოპიგმენტების წარმოქმნის დრო და სპექტრული მახასი

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



ნახ 3. აზოპიგმენტის (47) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

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

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

ლინის ფრაგმენტის შემცველი საღებრები უფრო გრძელტალღოვან უბანში 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

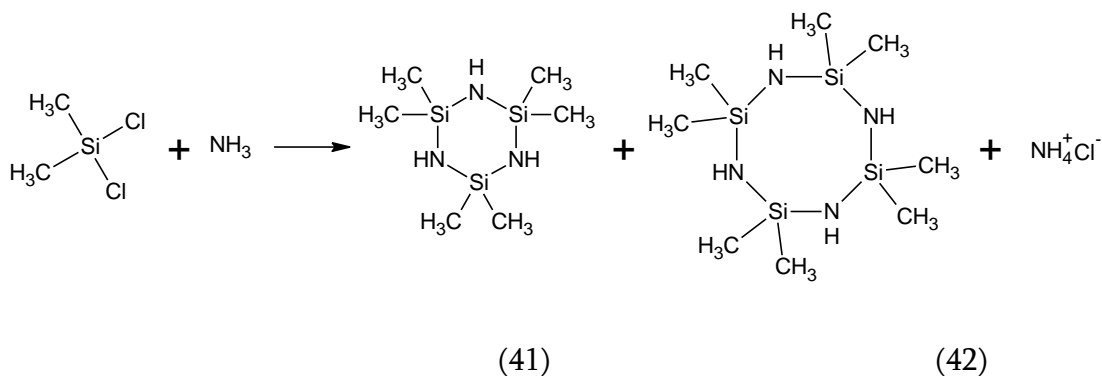
იმობილიზებული ნაერთებისადმი ინტერესი, როგორც ლიტერატურის მიმოხილვაში იყო აღნიშნული, დღითიდღე იზრდება და იცვლება სამომხმარებლო ბაზარზე გაჩენილი ახალი მოთხოვნის შესაბამისად. სილიკაგელისა და სხვა მსგავსი მასალების ტექნიკურ თვისებებზე ზოგჯერ უარყოფით გავლენას ახდენს ე.წ. „ნარჩენი ზედაპირული ფართი“¹, ვინაიდან 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,

¹ ნარჩენი თავისუფალი ზედაპირული ფართი, რომელიც რჩება მოდიფიკატორის შეყვანის შემდეგ

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

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



სქემა 7. ჰექსამეთილციკლოტრისილაზანის და ოქტამეთილციკლოტეტრასილაზანის მიღება

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

მიღებული ნაერთები ხასიათდებიან შედარებით არამდგრადობით და ადვილად განიცდიან დეციკლიზაციისა და პოლიმერიზაციის

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

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

ცხრილი 7. 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.

დასკვნა

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

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.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია
შემდეგ შრომებში

1. გოგოლაძე ხ., შენგელია თ.ა., გოგონაია ი., ქარქუსაშვილი თ. გ. არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული აზოტშემცველი საღებრების სინთეზი, თვისებები, გამოყენება. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია თანამედროვე საინჟინრო ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა შრომები. ქუთაისი აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი 2016, გვ. 133-134.
2. გოგოლაძე ხ.ვ. ქარქუსაშვილი თ.გ. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.136-138.
3. გოგოლაძე ხ.ვ., შენგელია თ.ა., გელიაშვილი ზ.ე., ქარქუსაშვილი თ.გ. არაორგანულ მატრიცაზე იმობილიზებული ბენზი-დინური აზოსაღებრების სინთეზი. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. //Georgian Engineering News, No.1(vol.81),2017, გვ.139-141.
4. Kh. V. Gogaladze, G. G. Kutateladze, T.G. Karkusashvili. The Modernization of The Immobilized of The Azo Deyes on The Silica Surface By The Silicium Nitride. Filth Caucsion International Symposium on Polimers and Advansed Materials. Tbilisi 2-5 july, 2017, p. 129.
5. ხ.ვ. გოგოლაძე., გ.გ. ქუთათელაძე., თ.გ. ქარქუსაშვილი. სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზებული აზოსაღებრების მოდიფიცირება სილიციუმაზოტშემცველი ორგანული ნაერთებით. სინთეზი, თვისებები, გამოყენება. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. (იბეჭდება).

Abstract

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

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

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

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

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

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

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

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

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