

**ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი**

ანა ფანჯიკიძე

**ფეროცენ-, სილიციუმ- და გერმანიუმშემცველი მონო-
და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების სინთეზი და კვლევა**

**ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი**

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02.00.08 - ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: ლევენ ასათიანი

**ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი
ეთერ გიგინეიშვილი**

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი, დოცენტი

სარჩევი

შესავალი.....4

თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

- 1.1 ფეროცენის ზოგიერთი სპეციფიკური ქიმიური და ფიზიკური თვისებები.....7
- 1.2. ფეროცენის რიგის კარბონილური ნაერთები.....13
- 1.3. ფეროცენის რიგის აცეტილენური მონო- და დიოქსინაწარმები.....19
- 1.4. ფეროცენის უჯერი და ნაჯერი სილიციუმ - და გერმანიუმორგანული ნაერთები.....26

თავი 2. სამუშაოს შედეგები და მათი განხილვა

- 2.1. ფეროცენისა და სილიციუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური სპირტების თვისებები და მათი ზოგიერთი გარდაქმნა.....37
- 2.2. ფეროცენის და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური სპირტების თვისებები და მათი ზოგიერთი გარდაქმნა.....53

თავი 3. ქსპერიმენტული ნაწილი

3.1. საწყისი ნივთიერებების დახა- სიათება.....	87
3.2. ფეროცენისა და სილიციუმის შემცვე- ლი მონო- და დიაცეტილენური რიგის სპირტების და მათი გარდაქმნის შედგად მიღებული ნაერთების სინთეზი.....	88
3.3. ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცვე- ლი მონო- და დიაცეტილენური რიგის სპირტების და მათი გარდაქმნის შედგად მიღებული ნაერთების სინთეზი.....	93
დასკვნები.....	102
ლიტერატურა.....	107

შესავალი

ფეროცენის აღმოჩენამ [1, 2] საფუძველი ჩაუყარა ელემენტორგანული ნაერთთა ქიმიის ახალი დარგის, გარდამავალი ელემენტების მეტალორგანული ნაერთების შექმნასა და კვლევას. ფეროცენი აღრეცნობილი ნაერთებისაგან განსხვავებით გამოირჩევა სრულიად თავისებური სტრუქტურითა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. შემუშავებული იქნა ფეროცენის [1, 2, 3] და მისი ნაწარმების მიღების სხვადასხვა მეთოდები. ფეროცენის ნაწარმები და საერთოდ გარდამავალი მეტალების ელემენტორგანული ნაერთები დიდ ყურადღებას იქცევენ, როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით [4, 5]. მათ გააჩნიათ გამოყენების ფართო სფერო - ისინი გამოიყენებიან სახალხო მეურნეობაში, ტექნიკაში და მედიცინაში. კერძოდ, ეკოლოგიურად უფრო სუფთა ანტიდეტონატორულ დანამატებად საწვავებში [6], რაკეტების საწვავის მყარი ნარევების პლასტიფიკატორებად და წვის კატალიზატორებად [7], ელექტროსინთეზებში [8] და ფოტოლითონოგრაფიაში [9] გამოყენებული პოლიმერული მასალების მისაღებად, სხვადასხვა სახის სხივების და მათ შორის კოსმოსური გამოსხივების მშთანთქმელებად, ნახეარგამტარებად [7] და სხვა.

ფეროცენის ზოგიერთ ნაწარმს ახასიათებს მაღალი ბიოლოგიური აქტივობა, ისინი გამოიყენებიან სხვადასხვა მიზეზით გამოწვეული რკინადეფიციტური ანემიის [7], ზოგიერთი სახის სიმსივნური დაავადებების სამკურნალოდ [7, 10-14], იმუნოდეფიციტის თერაპიული მეთოდით მკურნალობის დროს [15]; მათ აგრეთვე ახასიათებთ ანტიოქსიდანტური [10], ბაქტერიციდული და ფუნგიციდური თვისებები და სხვა [12, 16].

ფართოა სილიციუმ- და გარმანიომორგანული ნაერთების გამოყენების სპექტრიც. ისინი გამოიყენებან სახალხო მეურნეობის სხვადა-

სხვა სფეროში - მრეწველობაში, სოფლის მეურნეობაში [17-19], მედიცინაში [20-23] და სხვა.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა:

- ფეროცენისა და სილიციუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების სინთეზი და მათი ზოგიერთი გარდაქმნის შესწავლა.
- ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების სინთეზი და მათი ზოგიერთი გარდაქმნის შესწავლა.
- სინთეზირებული სპირტების და მათი გარდაქმნის შედეგად მიღებული პროდუქტების შესწავლა კელევის თანამედროვე მეთოდებით
- სინთეზირებული სპირტების ბიოლოგიური აქტიუობის შესწავლა მათი შემდგომი გამოყენების შესაძლებლობათა დადგენის მიზნით.

დისერტაცია შედგება 3 თავისაგან:

დისერტაციის პირველი თავი ეძღვნება ლიტერატურის მიმოხილვას, რომელიც მოიცავს 4 ნაწილს. პირველ ნაწილში განხილულია ფეროცენის ზოგიერთი სპეციფიკური ქიმიური და ფიზიკური თვისებები; მეორე ნაწილში - ფეროცენის რიგის კარბონილური ნაერთები; მესამე ნაწილში - ფეროცენის რიგის აცეტილენური მონო- და დიოქსინაწარმები; ხოლო მეოთხე ნაწილში - ფეროცენის უჯერი და ნაჯერი სილიციუმ- და გერმანიუმორგანული ნაერთების სინთეზის მეთოდები და სპეციფიკური ქიმიური თვისებები.

დისერტაციის მეორე თავში მოცემულია სამუშაოს შედეგები და მათი განხილვა; იგი მოიცავს ორ ნაწილს. პირველ ნაწილში განხილულია ბენზოილ- და დიბენზოილფეროცენის ტრიალკილსილანებთან ურთიერთქმედების შედეგად ფეროცენისა და სილიციუმის შემცველი

მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების სინთეზი და მათ ზოგიერთი გარდაქმნის შესწავლა; ასევე ერთ-ერთი სინთეზირებული სპირიტის და მისი გარდაქმნის შედეგად მიღებული ნაერთის ბიოლოგიური აქტივობის გამოკვლევის შედეგები. მეორე ნაწილში კი ფეროცენის და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების სინთეზი აცეტილ-, დიაცეტილ-, ბენზოიდ- და დიბენზოიდფეროცენის ურთიერთქმედებით ტრიალკილგერმანიუმთან და სინთეზირებული სპირტების ზოგიერთი გარდაქმნის შესწავლა.

დისერტაციის მესამე თავი ეძღვნება ექსპერიმენტული მასალის განხილვას, რაც შესაბამისობაშია ნაშრომის მეორე თავთან “სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა”.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 5 სტატიისა და ერთი თეზისის სახით.

სადისერტაციო ნაშრომი შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიის კათედრაზე.

სადისერტაციო ნაშრომი შედგება 120 ნაბეჭდი გვერდისაგან, მოიცავს 7 ცხრილს, 13 ნახაზს, ციტირებულია 141 დასახელების ლიტერატურა. ცხრილების, ნახაზების ნუმერაცია მოცემულ თავებში ავტონომიურია. ნაერთების ნუმერაცია ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯაში და ექსპერიმენტულ ნაწილში ერთნაირია.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. ფეროცენის ზოგიერთი სპეციფიკური ქიმიური და ფიზიკური თვისებები

1951 წელს აღმოჩენილი იქნა ფეროცენი - ბისციკლოპენტადიენილ რკინა. იგი არის გარდამავალი მეტალების დიციკლოპენტადიენის რიგის პირველი და ყველაზე კარგად შესწავლილი წარმომადგენელი, რომელიც გამოირჩევა დიდი მდგრადობით. ის წარმოადგენს ერთიან, არომატულ სისტემას და არ გააჩნია შეუღლებული ორმაგი ბმების მქონე ნაერთებისათვის დამახასიათებელი ტიპური თვისებები [1-5, 11, 12, 24]. მტკიცე კავშირი რკინასა და ციკლოპენტადიენის ბირთვებს შორის, განპირობებულია ფეროცენის განსაკუთრებული აგებულებითა და ბმებით.

ფეროცენის მოლეკულის სტრუქტურა ძირეულად განსხვავდება კლასიკური მეტალორგანული ნაერთების მოლეკულების სტრუქტურისაგან. მის მოლეკულაში რკინის ატომი დაკავშირებულია არა ციკლოპენტადიენის ბირთვების ერთ-ერთ რომელიმე ნახშირბადის ატომთან, არამედ ბირთვების ათივე ნახშირბადის ატომთან არალოკალიზებული ბმებით. ფეროცენი სიერცეში ქმნის პენტაგონალურ ანტიპრიზმს. უუდფორდისა და მისი თანამშრომლების მიერ დადგენილ იქნა ფეროცენის ვგრეთწოდებული “სენდვიჩური” სტრუქტურა [1]. ეს არის ორ პარალელურ სიბრტყეში მდებარე ციკლოპენტადიენის ბირთვები, რომელთა შორის თითოეულიდან თანაბარ მანძილზე მდებარეობს რკინის ატომი [25, 26]. ფეროცენის განსაკუთრებული სტრუქტურა დადგენილ იქნა დეტალური რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით [5, 24], იწ-სპექტრალური ანალიზით [27] და პროტონული მაგნიტური რეზონანსული მეთოდით [28].

ფეროცენის მოლეკულაში არსებული ბმების ინტერპრეტაციის შესახებ ჩამოყალიბდა რამოდენიმე მოსაზრება. ინგლისელი და ამერიკელი მეკვლევარები ფეროცენში არსებული ბმების ბუნების ასახსნელად უპირატესობას ანიჭებენ მოლეკულური ორბიტალების თეორიას, რომელიც მოფიტის მიერ იქნა მოწოდებული [29-31]. ამ თვალსაზრისის მიხედვით რკინის ჰიბრიდიზებულ ორბიტალებისა და ციკლოპენტადიენის ბირთვების მოლეკულური ორბიტალების გადაფარვის შედეგად რკინის ატომსა და ციკლოპენტადიენის ბირთვის შორის ადგილი აქვს ერთი დელოკალიზებული კოვალენტური ბმის წარმოქმნას. ბმის წარმოქმნაში თავისი მცირედი წვლილი შეაქვს კოორდინაციულ σ-ბმას და δ-ბმას. სწორედ ამით არის განპირობებული რკინასა და ციკლოპენტადიენის ბირთვებს შორის ბმის სიმტკიცე. ფეროცენი წარმოადგენს ყვითელი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას, ღლობის ტემპერატურით 173-174⁰ C. იგი თერმულად მდგრადია, არ იშლება 400⁰ C-მდე გაცხელებისას, არ იჟანგება ჰაერზე, არ ურთიერთქმედებს წყალთან, წყლის ორთქლთან, კონცენტრირებულ მარილმჟავასთან და 10%-ან ნატრიუმის ტუტის წყალხსნართან. კონცენტრირებული აზოტმჟავა ჟანგავს ფერიცინიუმ-იონად [7].

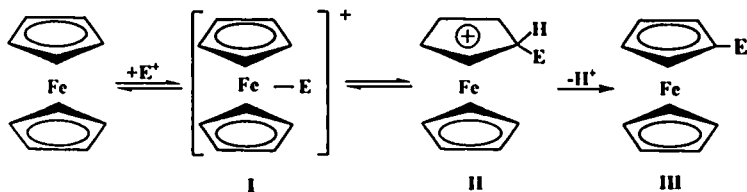
რკინა-ნახშიბადის ბმის გახლეჩვა ხდება საკმაოდ ძნელად და სპეციფიკურ პირობებში მიმდინარეობს. ფეროცენის მთლიანად დაშლა რკინის ოქსიდად და არაიდენტიფიცირებულ პროდუქტებად ხდება მისი გაცხელებისას დახურულ სისტემაში 350⁰C-მდე, ხოლო 100⁰ C-ზე 36%-ანი ფტორწყალბადმჟავას მოქმედებით [32]. ფეროცენის კიდრირებისას მკაცრ პირობებში (კატალიზატორი რენეს ნიკელის, 280 ატმ, 300-400⁰C) ბმა რკინასა და ციკლოპენტადიენის ბირთვებს შორის იხლიჩება და წარმოიქმნება თავისუფალი რკინა და ციკლოპენტანი, რომლის გამოსავალი შეადგენს 67%-ს [33]. ბრომის მოქმედებისას ფეროცენზე წარმოიქმნება გარდამავალი კომპლექსი, რომელიც 17-20⁰C-ზე გაცხელე-

ბისას იშლება და პენტაბრომციკლოპენტანს იძლევა, ხოლო ქლორი (CCl₄-ის ხსნარში) მას ხლიჩავს უკვე 0°C-ზე და წარმოიქმნება პენტაქლორციკლოპენტანი. ფეროცენი შედარებით ადვილად იხლიჩება ტუტე მეტალების ხსნარებით თხევად ამიაკში ან ამინებში, რკინისა და ციკლოპენტადიენის წარმოქმნით [34].

ფეროცენი ერთადერთი მეტალორგანული ნაერთია, რომელიც შედის მრავალრიცხოვან გარდაქმნებში მეტალსა და ნახშირბადს შორის ბმის გახლეჩვის გარეშე.

ფეროცენი არ შედის მიერთების რეაქციებში. მისთვის ძირითადად დამახასიათებელია ციკლოპენტადიენილურ ბირთვებში წყალბად ატომების ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ("არომატული" ჩანაცვლების რეაქციები) [33, 35-37]. ამავე დროს ფეროცენი ელექტროფილურ ჩანაცვლების რეაქციებში შედის გაცილებით ადვილად, ვიდრე ბენზოლი.

გამოთქმული იქნა მოსაზრება, რომ ელექტრექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობენ ზოგადი სქემით, რომლის მიხედვითაც ელექტროფილური რეაგენტი პირველად უტევს არა ციკლოპენტადიენის ბირთვს, როგორც ბენზოლში, არამედ რკინის ატომს და წარმოიქმნება კომპლექსი - I [2, 38, 39]

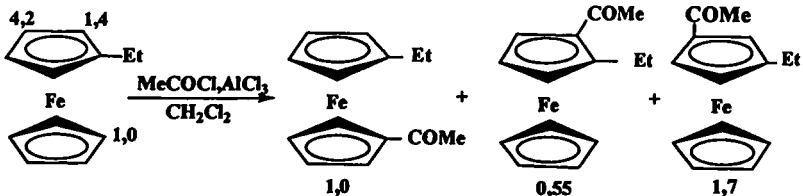


შემდეგ სტადიაზე ელექტრონული მუხტი ნაწილობრივ გადანაწილდება და კომპლექსი - I გადადის კომპლექსში - II, ხოლო შემდეგ მისი დეპროტონირებით მიიღება პროდუქტი - III.

თუმცა ლიტერატურაში ცნობილია სხვა მოსაზრებაც ამ რეაქციის მექანიზმზე, რომლის მიხედვითაც ელექტროფილური რეაგენტი უბევს პირდაპირ ციკლოპენტადიენილის ბირთვს და არა რკინის ატომს, და ელექტროფილური ჩანაცვლება მიმდინარეობს პირდაპირ II გარდამავალი კომპლექსის პირდაპირი მიღების გზით [40-41].

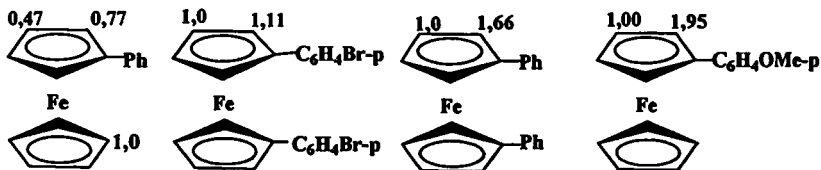
ეუდვორდისა და თანამშრომლების მიერ დადგენილია, რომ ფეროცენის აცილირება ხდება ბენზოლის მსგავსად ფრიდელ-კრაფტის მიხედვით [1]. განხორციელებულია ფეროცენის აცილირება, ფორმილირება, ალკილირება, სულფირება, დიალკილამინომეთილირება, მეტალირება, არილირება [5, 7, 30, 38, 42-49]. ძირითადად მიიღება მონო და პეტეროანულარული ორჩანაცვლებული ფეროცენები.

შესწავლილია ელექტროფილური და ნუკლეოფილური ჩამნაცვლებლების გავლენა ფეროცენის ბირთვების რეაქციისუნარიანობაზე. ჩატარებული გამოკვლევების საფუძველზე [50-52] დადგენილია, რომ ელექტროდონორული ჩამნაცვლებლების გავლენით ადგილი აქვს ჩანაცვლებული ბირთვის ისეთ დეზაქტივაციას, რომ შემდეგი ელექტროფილური ჩანაცვლება ხდება იმავე ბირთვში და ჩამნაცვლებელი იკავებს უპირატესად 3 მდებარეობას და არა 2 მდებარეობას; ამასთან 1,3 იზომერის რაოდენობა იზრდება, რაც უფრო მეტად არის განტოტვილი ალკილის ჯგუფი ან რაც მეტია მათი აცილირებული რეაგენტის მოცულობა. ასევე ადგილი აქვს ციკლოპენტადიენის მეორე ბირთვში ჩანაცვლებას. 1', 2 და 3 მდებარეობების შეფარდებითი აქტიუობა [53] და იზომერების თანაფარდობა გამოისახულია სქემაზე:



აქედან გამომდინარე ფეროცენში ძირითად როლს თამაშობს ინ-დუქციური ეფექტი და არა მეზომერული ეფექტი.

ელექტროაკცეპტორული ჩამნაცვლებლის შეყვანა პირიქით, ააქტიურებს ამ ბირთვის 2 მდებარეობას, მისი აცილირებისას ჩანაცვლება უფრო მეტად 1' მდებარეობაში მიდის [53-55], შემდეგ იმავე ბირთვის 2 მდებარეობაში, ყველაზე ნაკლებად კი 3 მდებარეობაში.



ფეროცენსა და ბენზოლს, როგორც არომატულ სისტემებს, მსგავსი თვისებები ახასიათებთ, მაგრამ ფეროცენი ბენზოლისაგან გამოირჩევა მთელი რიგი თავისებურებებით. მრავალმხრივი გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ფეროცენი წარმოადგენს უფრო ელექტროდონორულ სისტემას [56] და მისი ბირთვი უფრო კარგად ასტაბილურებს მეზობელ კარბკათიონურ ცენტრს [25, 42, 52], ვიდრე ბენზოლი [57].

ანესმიანოვისა და თანამშრომლების [58] მიერ ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე დადგენილი იქნა α -კარბკათიონის მასტაბილიზებული ჯგუფების ელექტროდონორული რიგი:



იმის შესახებ, თუ როგორ ახდენს ფეროცენის ბირთვი α -კარბკათიონის სტაბილიზაციას არსებობს განსხვავებული შეხედულებები [59].

პირველი შეხედულების მომხრენი თვლიან, რომ α -ფეროცენილ-კარბკათიონის მდგრადობა გამოწვეულია კარბკათიონის ვაკანტური p-ორბიტალების და რკინის არამაკეშირებელი ორბიტალების გადაფარვით ე.ი. α -კარბკათიონის სტაბილიზაციაში უშუალოდ მონაწილეობს რკინის ატომი [60-61].

მეორე შეხედულების მომხრენი თვლიან, რომ ფეროცენილ კარბკათიონის სტაბილიზაცია გამოწვეულია ბირთვის ელექტრონების დელოკალიზაციით კარბკათიონის ვაკანტურ p-ორბიტალებზე [25, 52].

უფრო სავარაუდოა, რომ α -ფეროცენილკარბკათიონის სტაბილიზაციაში მონაწილეობას იღებს როგორც მეტალის ატომი, ასევე ბირთვი და ხდება ელექტრონული სიმკვრივის რეალური გადანაწილება, რაც განპირობებულია ორივე ფაქტორის კომბინირებით [59].

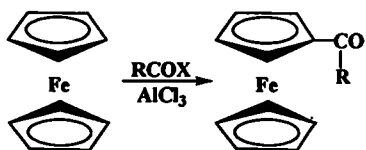
ფეროცენის თავისებურება გამოიხატება იმაშიც, რომ განსხვავებით სხვა არომატული სისტემებისაგან, მისი π -ელექტრონები სუსტად მოქმედებენ ბირთვის გარეთ მდებარე π -ელექტრონებთან [52, 62], ასევე ფეროცენის ბირთვი, რომელიც კარგად ასტაბილურებს α -კარბკათიონურ ცენტრს, საერთოდ ვერ ასტაბილურებს მეზობელ ანიონურ და რადიკალურ ცენტრებს, მაშინ როცა ბენზოლის ბირთვი ერთნაირად ახდენს როგორც წყვილი ელექტრონების, ისე გაუწყვილებელი ელექტრონების და დადებითი მუხტის დელოკალიზაციას, ამით კიდევ ერთხელ ელინდება ფეროცენის ელექტროდონორული ბუნება.

შესწავლილ იქნა ფეროცენის მოლეკულური და კრისტალური სტრუქტურა. არსებობს ელექტრონოგრაფიული, ნეიტრონოგრაფიული და რენტგენოგრაფიული მონაცემები. ელექტრონების დიფრაქციის მეთოდით ფეროცენისთვის დადგენილია ბმების საშუალო მანძილები (A° -ში): Fe - C 2,03-2,07; C - C 1,42-1,44 და C - H 1,104-1,122 [63-65].

12. ფეროცენის რიგის კარბონილური ნაერთები

ფეროცენის რიგის კარბონილური ნაერთების (როდესაც $C=O$ ჯგუფი პირდაპირაა დაკავშირებული ციკლოპენტადიენილის ბირთვთან), სინთეზის ძირითადი მეთოდებია აცილირება და ფორმილირება.

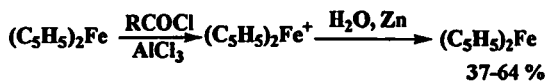
ფეროცენის აცილირებისას, იმისდა მიხედვით თუ როგორია რეაგენტების თანაფარდობა, როგორია კატალიზატორის ბუნება და რაოდენობა, მიიღება მონო- ან დიაცეტილფეროცენი. უმეტეს წილად კატალიზატორად გამოიყენება ალუმინის ქლორიდი. თუ ფეროცენი, მათე-ლირებელი აგენტი და კატალიზატორი $AlCl_3$ აღებულია ექვივალენტური რაოდენობებით, ძირითადად მიიღება მონოაცეტილფეროცენი [26]



მონოაცეტილფეროცენის მიღებისას უფრო კარგ შედეგს იძლევა აცილირება სუსტი კატალიზატორების თანაობისას (კალის ქლორიდი [43], ფოსფორმჟავა, BF_3 ან $MgBr_2 \cdot Et_2O$ [43, 44, 66]). მათე-ლირებელ აგენტად იყენებენ ძმარმჟავას ანჰიდრიდს [44, 67], ასევე ქლორიან აცეტილს [45, 67, 68], მონობენზოილფეროცენის მისაღებად კი ქლორიან ბენზოილს [58, 69, 70]. შეიძლება გამოყენებული იქნას არომატული დიკარბონმჟავები [49].

შლეგლმა, ეგერმა და თანამშრომლებმა [70, 71] შეისწავლეს ფეროცენზე მჟავათა ქლორანჰიდრიდების მოქმედება ($AlCl_3$ -ის თანაობისას). მათ მიერ დადგენილ იქნა, რომ ამ დროს ფეროცენი იჯანგება ფერიცინიუმის იონამდე და აცეტილფეროცენი მიიღება მცირე გამო-

სავლით ან სულ არ მიიღება. შემდეგში ანალოგიური შედეგები მიღებული იქნა სხვა ავტორების [72, 73] მიერაც.



$R=p-NO_2C_6H_4; Cl_3C; Cl_2CH; ClCH_2; p-ClCOC_6H_4; EtOOC$

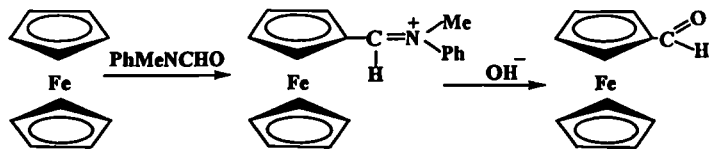
BF_3 და $SnCl_2$ თანაობისას მჟავათა ქლორანჰიდრიდები უფრო ნაკლებად უანგავენ ფეროცენს, მაგრამ მაინც ვერ ახდენენ მის აცილირებას [71-73].

ფეროცენის დიაცეტილირება ხორციელდება მჟავათა ჰალოგენ-ანჰიდრიდებით ან ანჰიდრიდებით, ძირითადად უწყლო $AlCl_3$ -ის თანაობისას, რეაგენტების 1:2:2 ან 1:3:3 თანაფარდობით. რეაქცია მიმდინარეობს მეთილენქლორიდში ან გოგირდნახშირბადში. ამ დროს მიღებულ დიაცეტილფეროცენს ძირითადად აქვს ჰეტეროანულარული სტრუქტურა [26, 45, 58, 74, 75], აცილის ჯგუფები არიან 1, 1' მდებარეობაში [62, 63]



დიბენზოილფეროცენის მისაღებად კი იყენებენ ქლორიან ბენზოილს, ასევე უწყლო $AlCl_3$ -ის თანაობისას [58, 74].

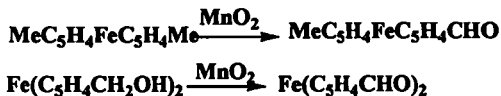
ფეროცენის რიგის ალდეჰიდების მისაღებად ძირითადად გამოიყენება ფორმილირების რეაქცია ვილსმაიერის მიხედვით- N-მეთილფორმანილიდით [43, 76, 77], დიმეთილფორმანილიდით და დიეთილფორმანილიდით [76] $POCl_3$ -ის თანაობისას



ვინაიდან ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში აღდგომის ჯგუფი ამცირებს ციკლოპენტადიენილის ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, ამიტომ ფორმილირების რეაქციების დროს მიიღება მხოლოდ მონოფორმილფეროცენი. ვილსმეიერის მიხედვით ფეროცენის ფორმილირებისას POCl_3 და $\text{R}(\text{R}^1)\text{NCHO}$ -ის ნარევით, მიიღება 1,1'-დიფორმილფეროცენი [78].

კარბონილური ნაერთების მიღების შემდეგი კლასიკური მეთოდია სპირტების დაჟანგვა. ეს მეთოდიც გამოიყენება ფეროცენის რიგის კარბონილური ნაერთების მისაღებად [40, 79-81].

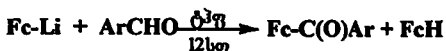
აღდგომების მისაღებად ფეროცენწარმოებულების დაჟანგვა ჩვეულებრივ ტარდება ქლოროფორმში ან დიქლორეთანში აქტიური მანგანუმის (IV) ოქსიდის $20-84^\circ\text{C}$ -ზე ოზონოლიზით [82-84]



დაჟანგვის მეთოდით ფეროცენილკეტონების მისაღებად გამოიყენება მეორეული სპირტები [84-88], ასევე ფეროცენშემცველი უჯერი ნახშირწყალბადები [84, 86, 87, 89-91].

ლიტერატურაში აღწერილია ფეროცენილკეტონების მიღება ფეროცენის ლითიუმ- და ვერცხლისწყლის ნაწარმებიდან [92-94]. მკვლევარების მიერ [95] ჩატარებული იქნა ფეროცენილფენილლითიუმისა და არომატულ აღდგომებს შორის რეაქცია, მიღებული იქნა ფეროცენილარილკეტონები. რეაქციის დროს აღდგომის იღებდნენ ექვივალენტური რაოდენობით ან სამმაგი სიჭარბით. ამ დროს წარმოიქმნება ფე

როცენიც. Fc-Li და ალდეჰიდის მიერთების პროდუქტი ფეროცენილ-ფენილკარბონილი მხოლოდ ფეროცენილლითიუმისა და ბენზალდეჰიდის ურთიერთქმედებით მიიღება, ისიც მცირე გამოსავლიანობით.



$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-Cl}_6\text{H}_4, \text{Fc}$

აცეტილფეროცენებისათვის საინტერესოა რეაქციების ორი ტიპი - ციკოპენტადიენილის ბირთვების წყალბადების ჩანაცვლების რეაქციები, რომლებიც საინტერესოა აცილის ჯგუფის ბირთვის რეაქციისუნარიანობაზე აცილის ჯგუფის გავლენის თვალთახედვით და რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობს კარბონილის ჯგუფთან.

აცილის ჯგუფის გავლენა ფეროცენის ბირთვზე განხილული იყო 1.1. თავში.

აცილფეროცენში კარბონილის ჯგუფი შედის არომატული ალდეჰიდებისა და კეტონებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში. ამ დროს წარმოიქმნება ოქსიმები, ალკილ- და არილფეროცენები, მენტჰიდრაზონები, სემიკარბაზონები, თიოსემიკარბაზონები, აზინები და სხვა. ისინი ასევე შედიან რეაქციებში სპირტებთან, სხვადასხვა კარბონილურ ნაერთებთან, ნიტრილებთან, რთულ ეთერებთან და ორგანულ მჟავებთან. ეს რეაქციები დაწერილებითაა განხილული მრავალმრიცხოვან შრომებში [7, 43, 78, 89, 96, 97].

აცილფეროცენები, ისე როგორც ყველა კარბონილური ნაერთი, ალდეჰებიან. ამ დროს შეიძლება წარმოიქმნან სპირტები, ალკილ- და ალკენილფეროცენები [7, 71, 86, 90]; ისინი ასევე შედიან დაჟანგვის რეაქციებში [7, 32].

ფეროცენილალდეჰიდების და ფეროცენილკეტონების სპეციფიურობა ელინდება მხოლოდ ლითიუმ- და მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან რეაქციებში (ბევრი ამ რეაქციათაგანი მიმდინარეობს ანომალურად [7, 98]. ამ დროს ზოგჯერ მიიღება კარბინოლები, რასაც თან ახლავს სხვა

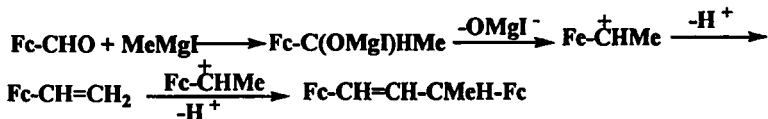
პროდუქტების წარმოქმნაც, ზოგჯერ კი კარბინოლები საერთოდ არ მიიღება [5, 86, 89, 90, 93, 98].

მკვლევარების მიერ შესწავლილია [65] Fc-CHO-ს ურთიერთქმედება მეთილმაგნიუმიოდიდთან ეთერის არეში. ამ რეაქციის შედეგად მიიღება მეთილ(ფეროცენილ)კარბინოლი - Fc-CH(Me)OH, ჩვეულებრივ, მაგნიუმორგანული ნაერთების C=O ბმასთან მიერთების პროდუქტი.

მოგვიანებით სხვა მეცნიერებმა [98] დაადგინეს, რომ თუ ეს რეაქცია ჩატარდება ეთერი-ბენზოლის არეში, მაშინ კარბინოლების ნაცვლად მიიღება ოლეფინები



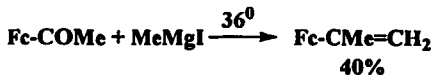
რეაქციის ანომალურად მიმდინარეობას ავტორები ხსნიან შუალედურ ფეროცენილკარბონიუმის იონის წარმოქმნით და მისი შემდგომი გარდაქმნით



ეს რეაქციები შესწავლილი იქნა სხვა მეცნიერების მიერ [99-100] და მათ დაადგინეს, რომ აცეტილფეროცენი რეაგირებს მეთილმაგნიუმბრომიდთან რეაგირებს ფეროცენილდიმეთილკარბინოლის წარმოქმნით, ხოლო როცა რეაქცია ტარდება მეთილმაგნიუმიოდიდის თანაობისას ბენზოლი-ეთერის არეში, კარბინოლთან ერთად მიიღება რეაქციის სხვა პროდუქტებიც; ამავე დროს კარბინოლის გამოსავალი ძალიან უმნიშვნელოა. როცა ეს რეაქცია ტარდება MeMgI-ის თანაობისას, ძირითადად შემდეგი პროდუქტები წარმოიქმნება

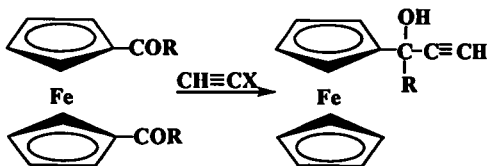


კი ეს რეაქცია, თუ იგი ტარდება დუღილის პირობებში, ოლეფინების მიღებამდე მიდის



13. ფეროცენის რიგის აცეტილენური მონო- და დიოქსიწარმები

აცეტილენური რიგის მესამეული სპირტები პირველად იქნა სინთეზირებული [102-103], აცეტილ- და ბენზოილფეროცენის და ჯონსის მეთოდით მიღებული გრინიარის რეაქტივისა და ნორმანის მეთოდით მიღებული ნატრიუმის აცეტილენიდის კონდენსაციით. შესაბამისი სპირტების გამოსავალიანობა მცირეა

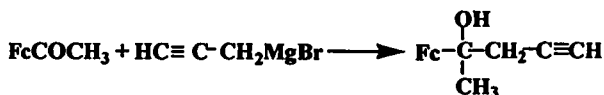


R = CH₃; C₆H₅

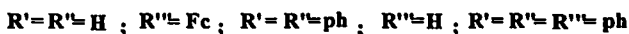
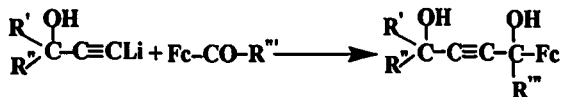
X = MgBr, Na

აღმოჩნდა, რომ აცეტილენფეროცენის შემთხვევაში რეაქცია მიდის ორივე აცეტილენიდთან ($\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$, ასევე $\text{HC}\equiv\text{CNa}$), მაშინ როდესაც ბენზოილფეროცენის შემთხვევაში მიმდინარეობს მხოლოდ $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ -ის გამოყენებით. ავტორები ასევე აღნიშნავენ, რომ ორჩანაცვლებული მეტალორგანული რეაგენტი არ ურთირთქმედებს არც აცეტილ- და არც ბენზოილფეროცენთან [102].

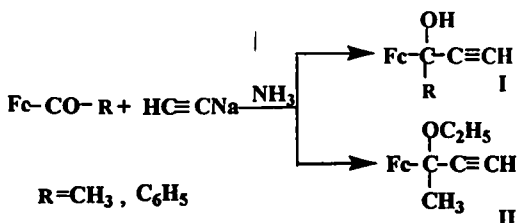
აცეტილფეროცენისა და $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ -ის ურთიერთქმედებით ეთერის არეში მიღებულია [104] ფეროცენის რიგის β -აცეტილენური სპირტი



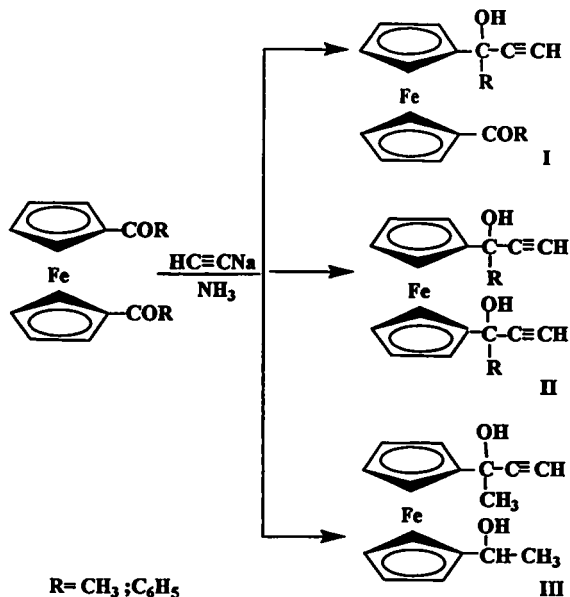
ასევე სინთეზირებულია [105] ფეროცენის შემცველი სიმეტრიული და არასიმეტრიული აცეტილენური γ -გლიკოლები, ისინი მიღებულია ფორმილ- და ბენზოილფეროცენის ურთიერთქმედებით, აცეტილენის დილითიუმწარმოებულთან და აცეტილენურ კარბინოლებთან ტეტრა-ჰიდროფურანის არეში:



მკვლევარების მიერ [106-107] შესწავლილი იქნა აცეტილ-, ბენზოილ-, დიაცეტილ- და დიბენზოილფეროცენის კონდენსაციის რეაქციები ნატრიუმის აცეტილენიდთან თხევად ამიაკში. ამ მეთოდით მიღებული ფეროცენშემცველი აცეტილენური რიგის სპირტების გამოსავლიანობა საკმაოდ დაბალია (16%)

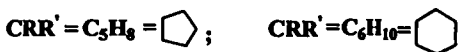


იგივე ავტორები აღნიშნავენ, რომ აცეტილფეროცენის შემთხვევაში სპირტების გარდა მიიღება ეთერი-II, რაც გამოწვეულია NH_2 ანიონის შეტევით დიეთილის ეთერზე და წარმოქმნილი ეთოქსიანიონის ურთიერთქმედებით I-სპირტზე; ხოლო დიაცეტილ- და დიბენზოილფეროცენის შემთხვევაში რეაქცია მიდის საფეხურებრივად და გამოყოფილია რამოდენიმე პროდუქტი

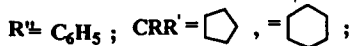
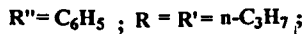
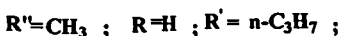
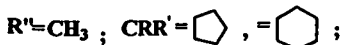
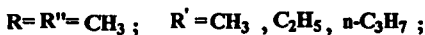
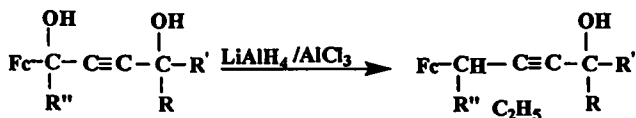


დიაცეტილფეროცენის შემთხვევაში III პროდუქტის წარმოქმნას ავტორები ხსნიან I-პროდუქტის ნაწილობრივი აღდგენით იმ წყალბადით, რომელიც წარმოიქმნება ნატრიუმის ამიდისა და აცეტილენის ურთიერთქმედებისას. ისინი თვლიან, რომ I-პროდუქტი არის II პროდუქტის წარმოქმნის შუალედური პროდუქტი.

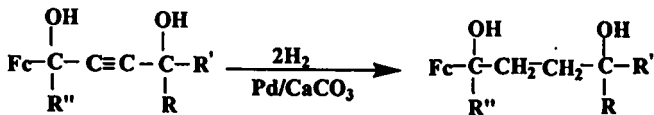
შესწავლილი იქნა ასევე [106] ფეროცენშემცველი დიაცეტილენური სპირტებისა და გლიკოლების მიღების რეაქციები ფორმილ-, აცე-



ამავე მეცნიერების მიერ შემუშავებული იქნა ძნელად მისაღები ორატომიანი ფეროცენუმცველი აცეტილენური კარბინოლების სინთეზის მეთოდის [110-112. ჩატარებული იქნა ფეროცენუმცველი აცეტილენური რიგის γ -გლიკოლების აღდგენა. აღგენილი იქნა, რომ $LiAlH_4$ -ით აღდგენისას ხდება ორივე ჰიდროქსილის ჯგუფის აღდგენა, ხოლო $LiAlH_4 / AlCl_3$ კომპლექსის გამოყენებისას აღდგება მხოლოდ ის ჰიდროქსილის ჯგუფი, რომელიც მდებარეობს ფეროცენის ბირთვიდან ამდებარეობაში. რეაქცია ტარდება ეთერისა და ტეტრაჰიდროფურანის თანაობისას; შედეგად მიიღება ფეროცენუმცველი აცეტილენური კარბინოლი:



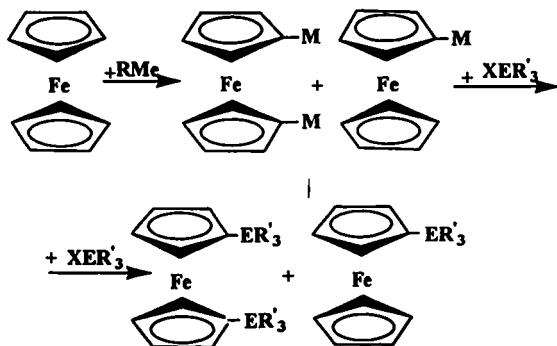
ჩატარებულია აცეტილენური გლიკოლების კატალიზური ჰიდრორება $Pd/CaCO_3$ -ის თანაობისას ეთილაცეტატში. მიღებული იქნა შესაბამისი ნაჯერი გლიკოლები [110-113]



ფეროცენის რიგის უჯერი მონო- და დიოქსიწარმოებულები მრავალფუნქციონალურ ნაერთებს წარმოადგენენ, ისინი შედიან როგორც პიდროქსილის ჯგუფისათვის, ასევე აცეტილენური ბმისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში განიცდიან ეთერიფიკაციას, დეჰიდრატაციას, დისპროპორციონირებას, პიდრირებას [110, 111, 114]

14. ფეროცენის უჯერი და ნაჯერი სილიციუმ- და გერმანიუმ-ორგანული ნაერთები

ფეროცენის სილიციუმ- და გერმანიუმორგანული ნაერთები ძირითადად მიღებულია მეტალორგანული სინთეზით. მეტალჩანაცვლებული ფეროცენი შედის რეაქციაში სილიციუმისა და გერმანიუმის ორგანულ ჰალოგენწარმოებულებთან [45, 58, 72, 102, 115-117]



$R = CH_3, C_6H_5;$

$R' = H, CH_3, C_6H_5;$

$X = Cl, Br, F;$

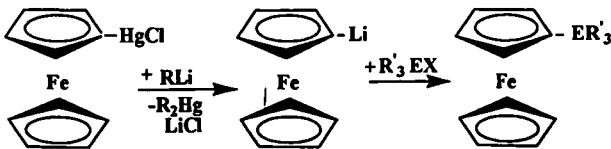
$M = Li, Na, MgBr;$

$E = Si, Ge;$

თუმცა ფეროცენის მეტალირება მთელ რიგ სირთულეებთანაა დაკავშირებული: საჭიროა მეტალორგანული ნაერთის- RM ალება სიჭარბით, თუმცა გამოსავალი მაინც დაბალია. გარდა ამისა მიიღება მონო- და დიმეტალწარმოებულების ნარევი, რომელთა დაყოფა არ ხერხდება. ნარევი ერთი ან მეორე პროდუქტის სიჭარბე, დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე. ამას გარდა პროცესს ართულებს თანამდევ რეაქციებიც. მაგალითად, ტრიჰექსილბრომსილანისა და მონო- და დილითიუმფეროცენის ნარევის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული პროდუქტების გამოხდისას მიიღება დიფეროცენილი.

ფეროცენის მეტალირება შეიძლება მისი ქლორმერკურირებული ნაწარმიდან, იგი შეიძლება ადვილად გამოეყოთ მონო- და დიმერკურირებული ფეროცენების ნარევიდან ექსტრაქციის მეთოდით, რადგან დიმერკურირებული ფეროცენი არ იხსნება ეთერში.

მიღებული იქნა ფეროცენის მონოტრიორგანოსილილ ნაწარმი [118].

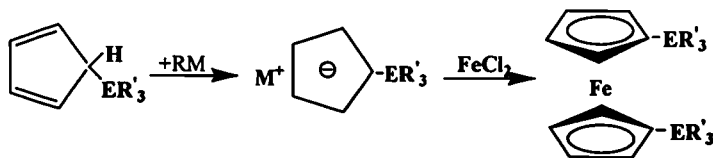


$E = Si; Ge$

საშუალება არის მივიღოთ ფეროცენის მონოლითიუმნაწარმი, ხოლო შემდეგ კი გადავიდეთ მონოორგანოსილილ(გერმილ-)ფეროცენზე,

რომელიც პრაქტიკულად აღარ შეიცავს დიორგანოსილილ(გერმილ)ფეროცენს.

ასევე მოწოდებული იქნა უფრო სრულყოფილი მეთოდი, სადაც გამოყენებულია ციკლოპენტადიენილსილანები. ციკლოპენტადიენის სილიციუმისა და გერმანიუმის ნაწარმების მეტალირებით, ხოლო შემდეგ შუალედური პროდუქტის ურთიერთქმედებით რკინის ქლორიდთან მიიღეს ბის- ნაწარმები [119-120]



$R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5;$

$R' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5;$

$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F};$

$M = \text{Li}, \text{Na}, \text{MgBr};$

$E = \text{Si}, \text{Ge};$

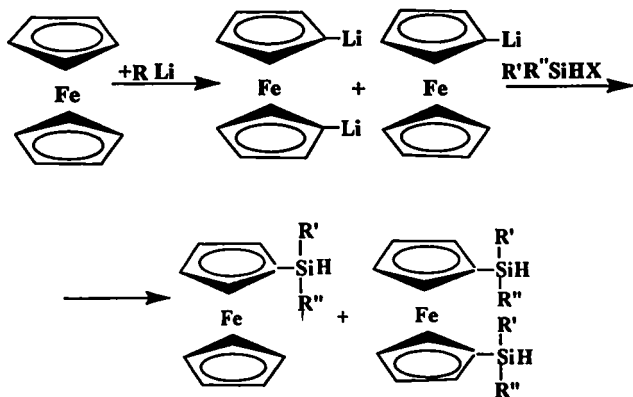
გარკვეული სირთულეები ამ მეთოდსაც გააჩნია, განსაკუთრებით აღსანიშნავია, რომ ამ შემთხვევაში მეტალორგანულ ნაერთად $-RM$ გამოიყენება გრინიარის რეაქტივი ან ალკილლითიუმი, რომლებიც შესაძლებელია შევიდნენ რეაქციაში სილიციუმორგანულ მონომერთანაც, კერძოდ სილიციუმთან მდებარე რეაქციისუნარიან ჯგუფთან. ეს კი იწვევს თანამდე რეაქციებს და ამცირებს სასურველი პროდუქტის გამოსავალს.

ფეროცენისა და ჰალოგენჰიდროსილანების თერმული კონდენსაციის შედეგად თხევად ფაზაში შესაძლებელია ფეროცენის სილიციუმნაწარმის მიღება [117]. აღმოჩნდა, რომ ფეროცენის უკატალიზო თერ-

მულ კონდესაციას (ავტოკლაეში 300-350⁰) და კატალიზურ თერმულ კონდესაციას (BCl₃-ის, AlCl₃-ის, SnCl₄-ის თანაობისას, γ- გამოსხივების მოქმედებით) ჰალოგენჰიდროსილანებთან, თან ახლავს თანამდე პროდუქტების წარმოქმნა, რაც გამოწვეულია სილილფეროცენში, რკინისა და ციკლოპენტადიენის ბირთვებს შორის ბმის გახლეჩით და შეფისვის პროდუქტების წარმოქმნით. ამასთან ფეროცენის მონო- და დისილილ-წარმოებულები მიიღება 7-დან 45%-მდე. აღსანიშნავია ასევე, რომ ფეროცენის თერმოკონდესაციის პროდუქტების 50%-ზე მეტი შეიცავს Si-H ბმას, რაც გამოწვეულია რეაქციის პირობებში ჰალოგენსილანების დისპროპორციონირებით.



ფეროცენშემცველი ჰიდროსილანები მიღებულია ასევე ფეროცენის ლითიუმნაწარმების ურთიერთქმედებით ორგანოქლორჰიდროსილანებთან, გამოსავალი შეადგენს 75%-ს [120].



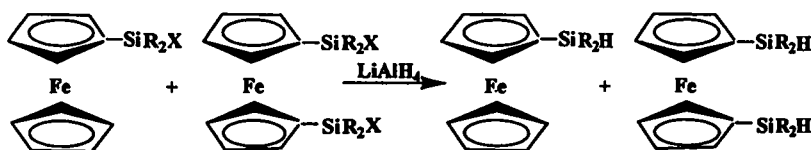
R = alkyl

R' = CH₃, C₂H₅, C₆H₅ ;

R'' = CH₃, C₂H₅, α-C₁₀H₇ ;

X = Cl, OCH₃ ;

დადგენილია რომ, ქლორჰიდროსილანების ურთიერთქმედება ფეროცენის ლითიუმნაწარმებთან ძირითადად მიმდინარებს სილიციუმსა და ქლორს შორის ბმის ხარჯზე და ნაკლებად სილიციუმსა და წყალბადს შორის ბმის ხარჯზე. ფეროცენშემცველი ჰიდროსილანების მიღება შესაძლებელია ფეროცენშემცველი ქლორჰიდროსილანების და ალკოქსისილანების აღდგენით ლითიუმალუმინჰიდრიდის მოქმედებით [121, 122]

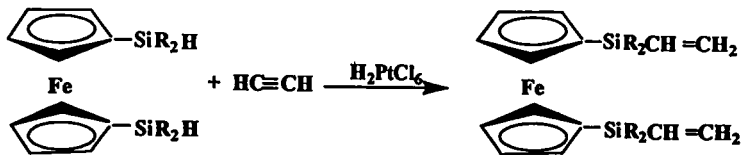


R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅ ; X = Cl, OC₂H₅ ;

ფეროცენის სილიციუმ- და გერმანიუმშემცველი ნაწარმები შეიძლება მიღებული იქნას ფეროცენის უჯერი ნაწარმების ჰიდროსილანებთან ურთიერთქმედებით, ასევე ფეროცენშემცველი ჰიდროსილანების ურთიერთქმედებით უჯერ ნაერთებთან [117]

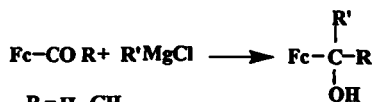


მეცნიერების [120] მიერ შესწავლილი იქნა Fc(SiR₂H)₂-ის და აცეტილენის ურთიერთქმედების რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას ოთახის ტემპერატურაზე, ტეტრაჰიდროფურანის არეში, რის შედეგადაც მიღებული იქნა სილიციუმის ატომთან მდებარე ვინილის ჯგუფის შემცველი ფეროცენის ნაწარმები



ამავე დროს გამოყოფილი იქნა 10 %-მდე პოლიმერთების პროდუქტებიც.

აპეტროვისა და თანამშრომლების მიერ [122] სინთეზირებული იქნა სილიციუმის შემცველი ფეროცენის რიგის ნაჯერი სპირტები და გლიკოლები შემდეგი სქემით :

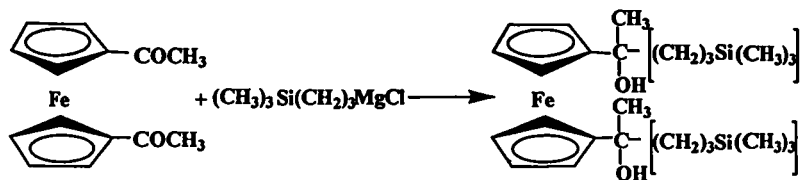


R = H, CH₃

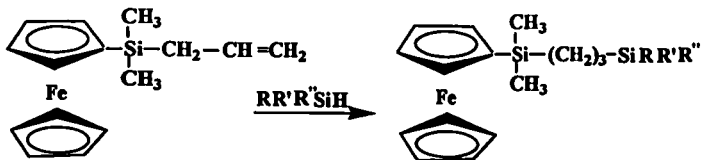
R' = 1) (CH₃)₃Si-CH₂-

2) (CH₃)₃Si-CH₂-CH₂-

3) (CH₃)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-



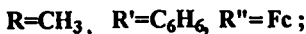
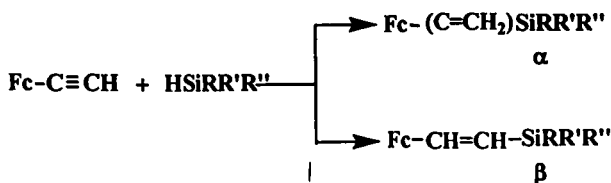
ამავე მეცნიერების მიერ შესწავლილი იქნა ფეროცენის უჯერი ნაწარმების ჰიდროსილირების რეაქცია. ალილდიმეთილსილილ ფეროცენის ურთიერთქმედება ჰიდროსილანებთან სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას ადვილად მიმდინარეობს ჩვეულებრივ პირობებში ფარმერის წესის მიხედვით:



ანესმიანოვისა და თანამშრომლების მიერ [122] შესწავლილი იქნა ტრიფენილჰიდროგერმანიუმის და ეთინილფეროცენის ურთიერთქმედების რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს 31 საათის განმავლობაში 120-130°C - მდე გაცხელებით. ამ დროს მიღებული იქნა (1-ფეროცენილ-2-ტრიფენილგერმილ)ეთილენი (ცის- და ტრანს- იზომერების ნარევი)



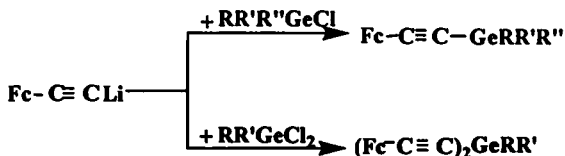
ი.გვერდწითელის, ლ.ასათიანის და დ.ზურაბიშვილის [123] მიერ შესწავლილი იქნა ეთინილფეროცენის ურთიერთქმედება ჰიდროსილანებთან სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას; ამ დროს წარმოიქმნება α და β იზომერების ნარევი:



მათ მიერ შესწავლილი იქნა აგრეთვე ეთილენფეროცენის ჰიდროსილილირების რეაქცია შემდეგი ჰიდროსილანებით:

$C_3H_5FeC_3H_4SiH(CH_3)(C_6H_5)$ (I), $(C_2H_5)_3SiH$ (II), $(C_6H_5)_3SiH$ (III). ჰიდროსილანები (I, III) ეთილენფეროცენს უერთდება β მდგომარეობაში, ხოლო ჰიდროსილანი (II) როგორც α, ისე β მდგომარეობაში. რეაქციის ასეთი მიმართულება შეიძლება ახსნილი იქნას ფეროცენის დონორული ბუნებით.

ამავე მეცნიერების მიერ კარგი გამოსავლიანობით [124] მიღებული იქნა გერმანიუმის შემცველი ფეროცენის აცეტილენური რიგის ნაერთები

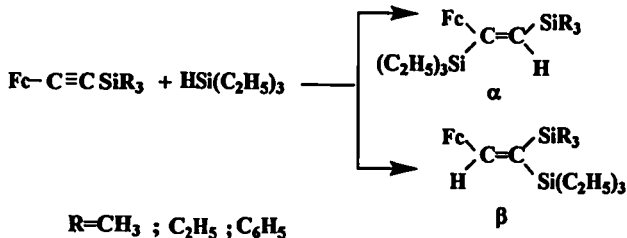


(I) $R=R'=R''=CH_3$ (II) $R=R'=R''=C_2H_5$; (III) $R=R'=R''=C_6H_5$;

(IV) $R=R'=CH_3$; (V) $R=R'=C_6H_5$;

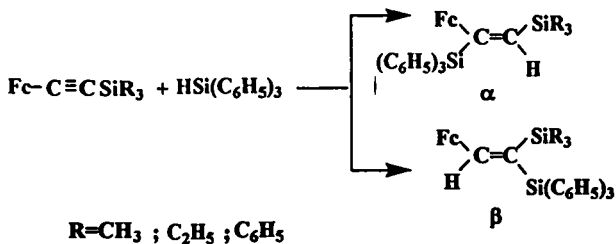
ანალოგიური კონდესაციის რეაქციები ჩატარებულია მონო- და დიქლორსილანების გამოყენებით და მიღებული იქნა შესაბამისი პროდუქტებიც [125]. საინტერესო იყო ის ფაქტი, რომ ფეროცენააცეტილენის მაგნიუმნაწარმებიდან ვერ მოხერხდა ფეროცენის ასეთივე ნაერთების მიღება (ამ დროს მიიღებოდა დიმერიზაციის პროდუქტი - დიფეროცენილიდიაცეტილენი).

შესწავლილი იქნა ფეროცენილააცეტილენის სილიციუმის ნაწარმების რეაქციისუნარიანობა ტრიეთილ- და ტრიფენილჰიდროსილანებთან ურთიერთქმედებისას სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას [126].



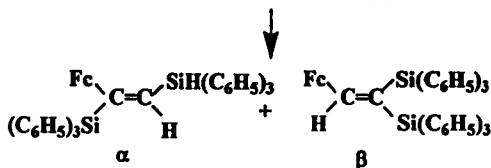
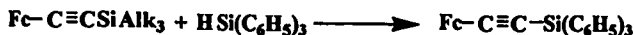
დადგენილი იქნა რომ, როგორც სავარაუდო იყო, სილიციუმშემცველი ფეროცენილაცეტილენის პიდროსილილირება მიმდინარეობს უფრო ნელა, ვიდრე უკვე განხილული ეთინილფეროცენის შემთხვევაში [126-127]. ასევე, ალიფატური რადიკალების შემცველობისას მიიღება უმეტესად α იზომერი, ხოლო არომატული რადიკალებისას - β იზომერი. ამასთან, ალიფატური რადიკალების შემთხვევაში ($\text{FcC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{FcC}\equiv\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) მიერთების პროდუქტების გარდა მიიღება თანამდე პროდუქტიც $\text{Fc}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{SiR}_3)\text{Si}$ (შესაბამისად 28 და 2%), რაც გამოწვეულია $\equiv\text{C}-\text{Si}$ ბმის ნაწილობრივი გახლეჩით.

ტრიფენილსილანის შემთხვევაში პიდროსილილირების რეაქცია უფრო ძნელად მიდის და უპირატესად β იზომერები მიიღება, ალიფატური რადიკალების შემთხვევაში, ხოლო არომატული რადიკალების შემცველობისას - α იზომერი:



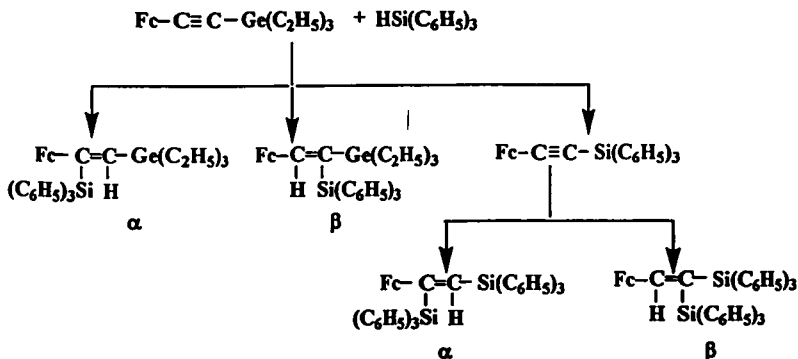
თანამდე პროდუქტები $\text{Fc}-\text{CH}=\text{C}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ და

$\text{Fc}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{C}=\text{CH}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ მიიღება ალიფატური და არომატული ჰიდროსილანების შემთხვევაშიც

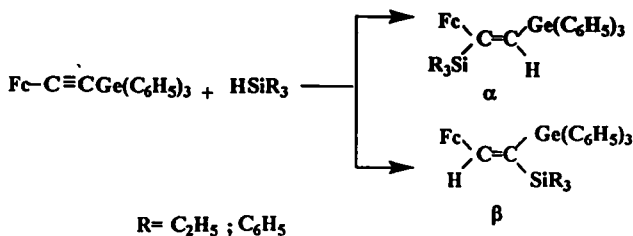


თანამდე პროდუქტების წარმოქმნას ადგილი აქვს, მაშინაც როდესაც სილიციუმთან დაკავშირებულია ალკილის რადიკალები, რამეთუ ჰიდროსილილირებისას ხდება $\equiv\text{C}-\text{Si}$ ბმის ნაწილობრივი გახლეჩა.

შესწავლილი იქნა ანალოგიური რეაქციები ფეროცენილაცეტილენის გერმანიუმის ნაწარმების მონაწილეობით [128]. ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობს იგივე მიმართულებებით, თუმცა გაცილებით უფრო ნელა და მეტი თანამდე პროდუქტების წარმოქმნით, რაც გამოწვეულია სილიციუმორგანული რადიკალის ჩანაცვლებით გერმანიუმორგანული რადიკალით. საინტერესო აღმოჩნდა ის ფაქტი, რომ სილიციუმის შემცველ ფეროცენილაცეტილენურ ნაერთებში ხდებოდა მხოლოდ $\text{C}\equiv\text{C}$ ბმის გახლეჩა, გერმანიუმის შემცველ ფეროცენილაცეტილენურ ნაერთებში კი იხლიჩება $\text{C}-\text{Ge}$ ბმაც.



$\text{FcC}\equiv\text{C-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -ის პიდროსილილირებისას მიიღება α და β იზომერები, ამასთან თანამდე პროდუქტები წარმოიქმნება ისეთი უმნიშვნელო რაოდენობებით, რომ მათი იდენტიფიცირება გართულებულია

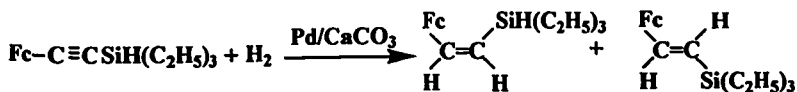


იმავე მეცნიერების მიერ ჩატარებული იქნა [129] სილიციუმის შემცველი ფეროცენილაცეტილენის ნაწარმების პიდრირება LiAlH_4 -ით ტერაპიდროფურანის და ეთერის არეში (მიღებული ეთილენური რივის პროდუქტის სტერეოაგებულების დადგენის მიზნით). რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად :



ასეთი მიმართულებით რეაქციის წარმართვა გამოწვეულია Si-C ბმის გახლეჩით.

შემდეგში ჩატარებული იქნა პიდრირება Pd/CaCO_3 კატალიზატორის თანაობისას ქინოლინის არეში. მიღებული იქნა როგორც ცის-ასევე ტრანს- იზომერები. ამასთან ტრანს- იზომერი მიიღება უფრო კარგი გამოსავლიანობით.



2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

2.1. ფეროცენის და სილიციუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური სპირტების თვისებები და მათი ზოგიერთი გარდაქმნა

ფეროცენის მრავალრიცხოვან ნაწარმებს შორის ჩვენი ყურადღება მიიპყრო მონო- და ბისაცეტილენური რიგის ფეროცენშემცველმა სპირტებმა, რომლებიც ამავე დროს შეიცავენ სილიციუმორგანულ ან გერმანიუმორგანულ ფრაგმენტებს. ჩვენი დაინტერესება გამოწვეული იყო იმით, რომ როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი, ფეროცენის ორგანული ნაწარმები ხასიათდებიან მაღალი ფიზიოლოგიური აქტივობით, კერძოდ ანტიოქსიდანტური და ანტიკანცეროგენური თვისებებით [7, 10-12, 14], არიან უჯრედების ზრდის რეგულატორები; ივჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ელემენტორგანულ ნერთთა ქიმიის კათედრაზე პროფ. ლ. ასათიანის ხელმძღვანელობით მიღებულია ნაერთი ფეროცენ-А, რომელიც ამჟღავნებს სიმსივნის გაჩენის საწინააღმდეგო თვისებას (კერძოდ, დადგენილი იქნა, რომ ორგანიზმში კანცეროგენთან ერთად ფეროცენ-А-ს შეყვანისას სიმსივნის წარმოქმნას ადგილი არ ჰქონდა [13]). ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ ფეროცენის ნაწარმები ცო-ცხალ ორგანიზმზე არ მოქმედებენ ტოქსიურად.

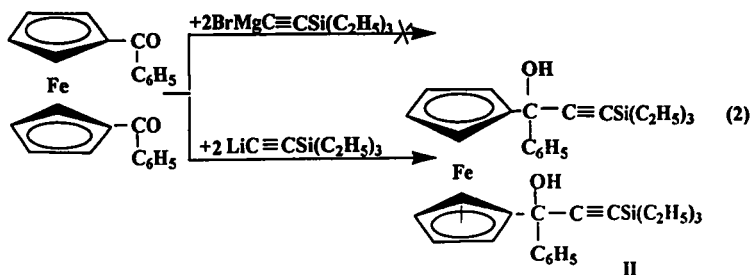
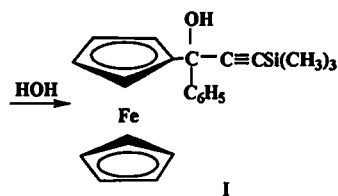
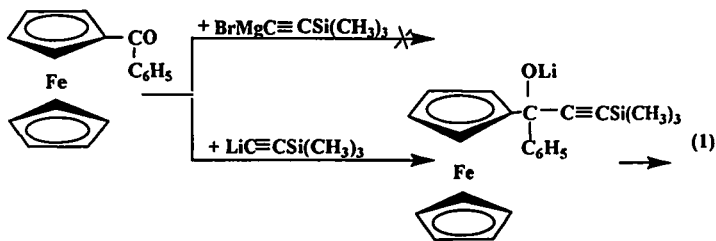
მეორეს მხრივ, ფიზიოლოგიური აქტივობა, კერძოდ სხვადასხვა სახის სიმსივნეთა წარმოქმნისა და განვითარების შემაფერხებელი თვისებები (ლეიკოზის სხვადასხვა ფორმების, ერლიხის სიმსივნის, სარკომა 180, სარკომა 37 და სხვა) დამახასიათებელია აგრეთვე სილიციუმ- და გერმანიუმორგანული ნაერთებისთვისაც [21-24]; მაგალითად, გერმანიუმორგანული ნაერთების საფუძველზე აშშ-ში მიღებულია

სამკურნალო პრეპარატი “სპიროგერმანისიმი”, ხოლო აიპო-ნიაში- “Ge-132”, რომლებიც წარმატებით გამოიყენებიან გარკვეული სახის სიმსივნეების სამკურნალოდ. ასევე გამოკვლევების შედეგად დადგენილია, რომ სილიციუმისა და გერმანიუმის ატომების შეყვანა სამკურნალო პრეპარატების შემადგენლობაში საგრძნობლად ამცირებს მათ ტოქსიურობას, ისე რომ არ ცვლის მათი მოქმედების ძირითად ბიოლოგიურ სპექტრს.

ყოველივე ზემოთ აღნიშნულის საფუძველზე ჩვენ გადავწყვიტეთ, რომ ძალიან საინტერესო იქნებოდა ისეთი სისტემების შექმნა, რომლებიც ერთდროულად შეიცავდნენ ორივე - ფეროცენის ოქსიაცუტილენურ ჯგუფს (ფეროცენ-A -ს ფრაგმენტს) და სილიციუმორგანულ ან გერმანიუმორგანულ ფრაგმენტს; რამეთუ მოსალოდნელი იყო, რომ ასეთი სისტემების ფიზიოლოგიური აქტივობა კიდევ უფრო მაღალი იქნებოდა. ამავე დროს ეს ნაერთები საინტერესო თვისებების მატარებლებიც უნდა ყოფილიყვნენ, მათ მოლეკულაში რამოდენიმე სარეაქციო ცენტრის არსებობის გამო.

აღნიშნული ტიპის სისტემების შექმნის მიზნით, ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა ფეროცენის და სილიციუმის შემცველი აცეტილენური რიგის სპირტების მიღების მეთოდიკა და ოპტიმალური პირობები. ამისათვის შესწავლილი იქნა ბენზოილ- და დიბენზოილ-ფეროცენის ურთიერთქმედების რეაქცია ტრიმეთილეთინილსილიციუმის მეტალწარმოებულებთან. დადგენილ იქნა, რომ აღნიშნული კეტონები არ შედიან რეაქციაში ტრიალკილეთინილსილანის მაგნიუმბრომწარმოებულთან [130] არც პოლარულ (ეთერი, ტეტრაჰიდროფურანი) და არც არაპოლარულ (ბენზოლი, ტოლუოლი) გამხსნელში, რაც გამოწვეული უნდა იყოს ლითიუმორგანული ნაერთების უფრო მაღალი რეაქციისუნარიანობით და სტერიული ფაქტორით. ამ მოსაზრებას ამტკიცებს ის ფაქტი, რომ ტრიალკილეთინილსილიციუმის ლითიუმ-

წარმოებულები ადვილად შედიან რეაქციაში ტეტრაჰიდროფურანის არეში როგორც ბენზოილ- (1), ისე დიბენზოილფეროცენთან (2) (რაც მოსალოდნელიც იყო, რამეთუ ცნობილია, რომ ლითიუმორგანული ნაერთები აქტიურად ურთიერთქმედებენ სივრცითი დაბრკოლებების მქონე კარბონილურ ნაერთებთან) [131]. რეაქციები აღნიშნულ კეტონებთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



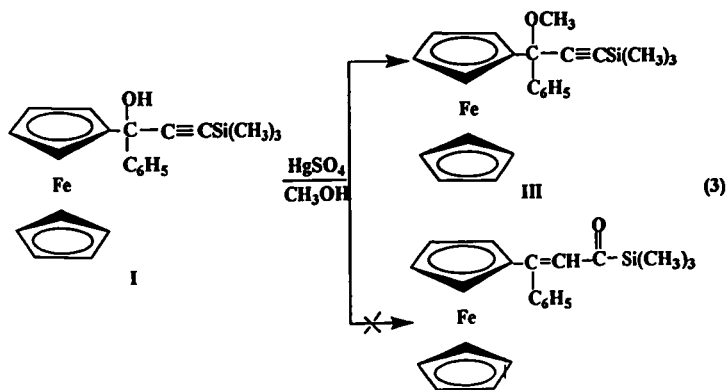
სინთეზირებული იქნა სპირტები I - 1ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95 %-ს) და II - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 89 %-ს) [132].

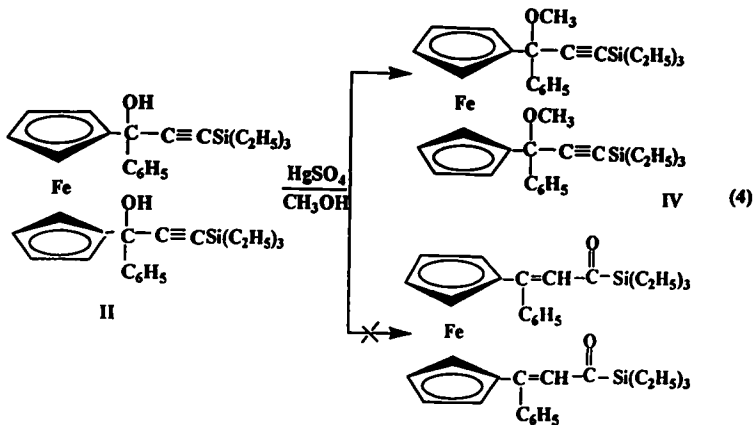
მიღებული I და II სპირტების შედგენლობა და აგებულება დადასტურებული იქნა ელემენტური ანალიზის, იწ-სპექტოსკოპიის და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდით. I პროდუქტის იწ-სპექტრში ჩანს შემდეგი ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები: 3360-3600 სმ^{-1} (OH), 2180 სმ^{-1} ($\text{C} \equiv \text{C}$), 1250, 840 სმ^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 2850-3000 სმ^{-1} (C-H ალიფატური) და 3100 სმ^{-1} (C-H ფეროცენის) უბნებში (ნახაზი 1). II პროდუქტის იწ-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში №1.

II პროდუქტის კმრ სპექტრში ფეროცენის ბირთვების პროტონების სიგნალების მდებარეობა შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან და მდებარეობს $\delta \approx 4,15 \pm 4,49$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში. პიდროქსილის ჯგუფების პროტონების სინგლეტი ვლინდება $\delta \approx 3,65$ ვ.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის პროტონების ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 7,13 \pm 7,52$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული. $\text{Si}-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_3$ ჯგუფების პროტონების სიგნალები მდებარეობს $\delta \approx 0,18 \pm 0,72$ ვ.მ.ნ. უბანში. პროტონების ნაპოვნი თანაფარდობა თანხვედრაშია გამოთვლილთან (ნახაზი 2). ^{13}C ბმრ სპექტრში ფეროცენის ათივე ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლებები მდებარეობენ $66,15 \pm 89,66$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში, პიდროქსილის ჯგუფთან დაკავშირებული ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლება შეესაბამება 71,24 და 72,25 ვ.მ.ნ., $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ბმის სიგნალები ვლინდება 96,14; 97,64 და 108,02; 108,43 ვ.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის ნახშირბადების სიგნალები კი $\delta \approx 125,27-144,87$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული (ნახაზი 3).

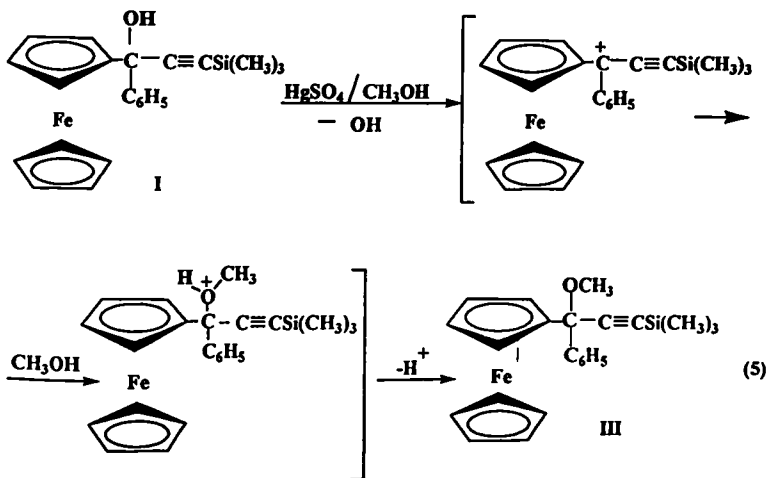
ლიტერატურიდან [133, 134] ცნობილია, რომ აცეტილენური რიგის მესამეული სპირტები Hg^{+2} გავლენით მეთანოლში, განიცდიან ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქციას და იზომერიზდებიან ვინილკეტონებში. I და II სპირტის პიდროქსილის ჯგუფის რეაქციისუნარიანობის შესწავლისა და ფეროცენშემცველი უჯერი კეტონების

მიღების პირობების დადგენის მიზნით გამოკვლეული იქნა მათი ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქცია სხვადასხვა პირობებში (გამხსნელებში - მეთილის სპირტი და მშრალი ბენზოლი, კატალიზატორები - HgSO_4 და ClCH_2COOH). დადგენილი იქნა, რომ რეაქცია მეთანოლში, კატალიზატორ HgSO_4 -ის თანაობისას როგორც I ასევე II სპირტის შემთხვევაში მიმდინარეობს ანომალურად; ამ დროს მიიღება არა ანიონოტროპული გადაჯგუფების პროდუქტები - უჯერი კეტონები, როგორც ეს ლიტერატურიდანაა ცნობილი არამედ სპირტების მეთილირების პროდუქტები - III - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95 %-ს) და პროდუქტი IV - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95 %-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:





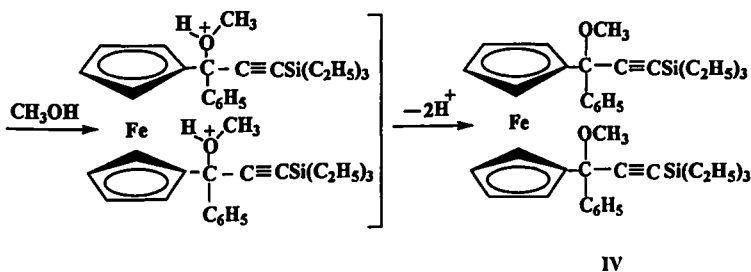
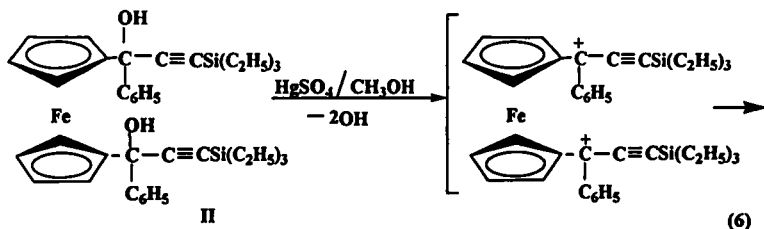
(3) რეაქციის მიმდინარეობის მექანიზმი შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს:



(3) რეაქციის ანომალური მიმართულებით წარმართვა შეიძლება ახსნილი იქნას შემდეგნაირად: რეაქციის პირველ საფეხურზე ადგილი აქვს

ჰიდროქსილის ჯგუფის მოხლეჩას და ფეროცენის მეზობელ ნახშირბადის ატომზე წარმოქმნება კარბკათიონი, რომელიც სტაბილიზდება სპირტის მოლეკულის ნუკლეოფილური ცენტრის შეტევით და არა ალენური ტიპის კარბკათიონში გადასვლით; რის შედეგადაც წარმოიქმნება ოქსონიუმის ტიპის იონი, რომლის დეპროტონირებით უკვე მიიღება შესაბამისი მარტივი ეთერი - III.

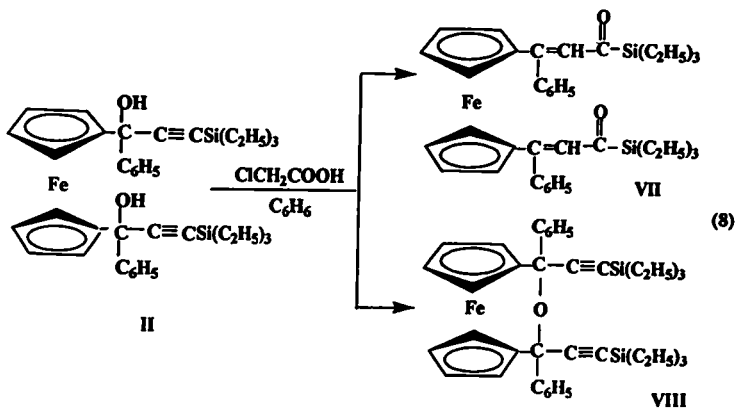
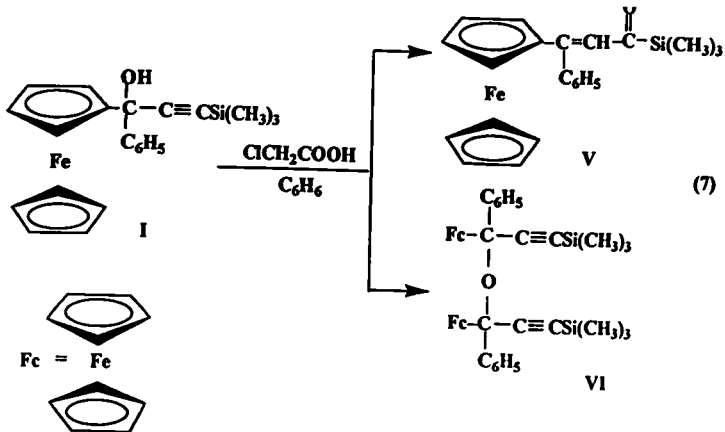
(4) რეაქციის ანომალური მიმართულებით წარმართვა შეიძლება ახსნილი იქნას ანალოგიურად (3) რეაქციის მექანიზმისა:



III და IV პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადასტურებული იქნა ელემენტური ანალიზისა და იწ - სპექტროსკოპიის მეთოდით. III პროდუქტის იწ - სპექტრში არ ჩანს C=O, - OH და C=C ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, სამაგიეროდ შეინიშნება მარტივი ეთერული ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთან-

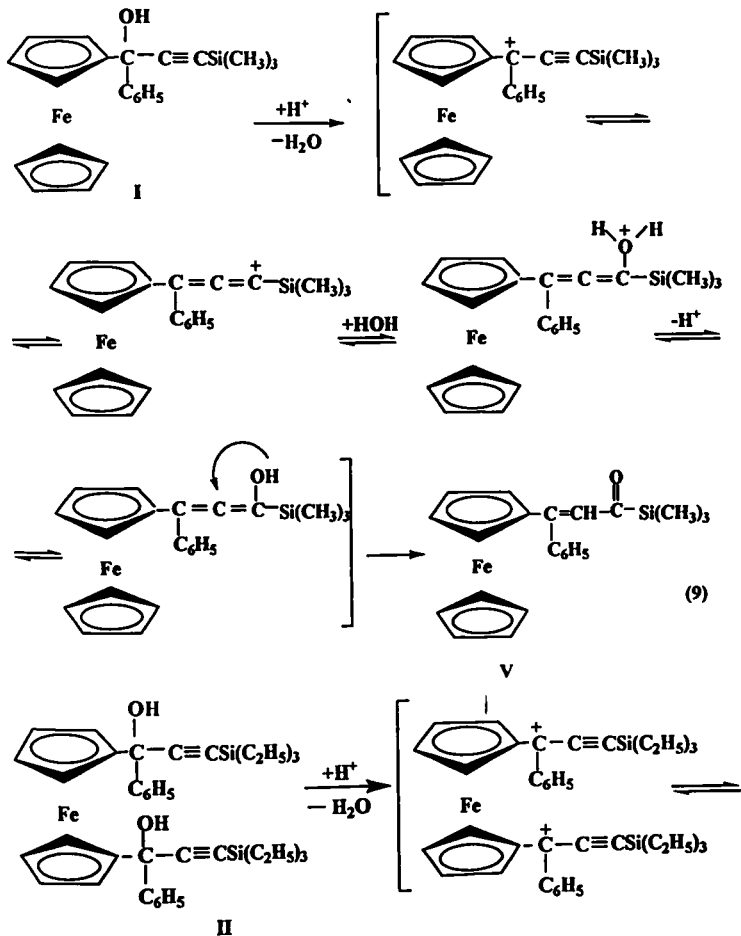
თქმის ზოლი 1070 სმ⁻¹ (C-O-C), 2830 სმ⁻¹ (-O-CH₃) უბანში (ნახაზი 4). IV პროდუქტის იწ - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში № I .

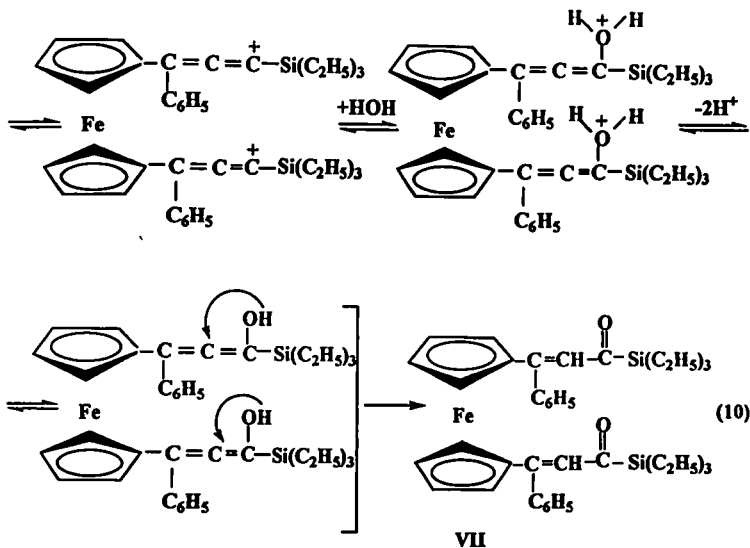
ვინაიდან ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქცია ზემოთ აღნიშნულ პირობებში არ წარიმართა, იგი ჩატარებული იქნა გამხსნელში, რომელსაც არა აქვს ნუკლეოფილური ცენტრი (რათა ადგილი არ ჰქონოდა გამხსნელის კარბკათიონზე შეტევას), კერძოდ ბენზოლში. დადგენილი იქნა, რომ ბენზოლში, არაპოლარულ გამხსნელში, კატალიზატორ HgSO₄-ის თანაობისას რეაქციები საერთოდ არ წარიმართა, ხოლო კატალიზატორ მონოქლორომმარმეკვას თანაობისას რეაქციები წარიმართება ორი მიმართულებით. სარეაქციო ნარევიდან ორივე სპირტის შემთხვევაში გამოყოფილი იქნა ორ-ორი ახალი პროდუქტი: ანიონოტროპული გადაჯგუფების (უჯერი კეტონები) და დეჰიდრეტაციის პროდუქტები. I სპირტის შემთხვევაში მიღებული იქნა კეტონი, პროდუქტი V -1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონ (გამოსავლიანობა შეადგენს 63%-ს) და მოლეკულათა შორისი დეჰიდრეტაციის პროდუქტი VI - დი(1-ფეროცენილ-1-ფენილ-2-ინ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპინის) ეთერი (გამოსავლიანობა შეადგენს 30%-ს). II სპირტის შემთხვევაში კი მიღებული იქნა ბისკეტონი, პროდუქტი VII - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონ) ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 10%-ს) და ეთერი VIII - 1,3-ბისფენილ-1,3-ბის(3-ტრიმეთილსილილპროპინილ)-2-ოქსა[3]ფეროცენოფანი (გამოსავლიანობა შეადგენს 73%-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



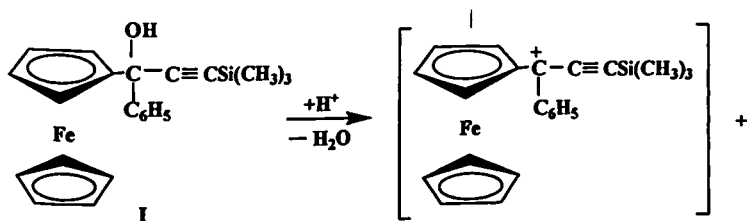
(7) და (8) რეაქციებში უჯერი კეტონების მიღება შეიძლება ახსნილი იქნას შემდგენაირად: მუაუა კატალიზატორის მოქმედებით ხდება სპირტის მოლეკულიდან წყლის მოხლეჩა და წარმოიქმნება კარბკათიონი. წარმოქმნილი კარბკათიონების ნაწილი განიცდის იზომერიზაციას ალენური ტიპის მიხედვით, ვინაიდან არა არის გამხსნელის ნუკლეოფილური ცენტრის შეტვევის საშუალება (ბენზოლში ასეთი ნუკლეოფილური ცენტრი არ გვაქვს); წარმოქმნილი ალენ-

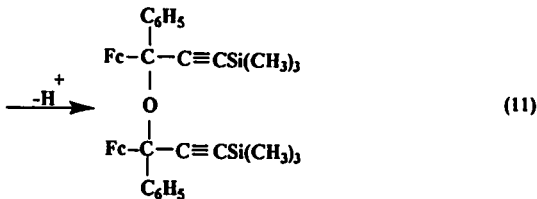
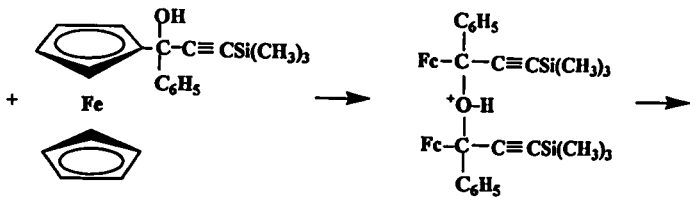
ნური კარბკათიონი შემდგომში სტაბილიზდება მოხლენილი წყლის მიერთებით და გადადის ოქსონიუმის იონში, რომლის დეპროტონირებითაც წარმოიქმნება ენოლი; ეს უკანასკნელი კი განიცდის იზომერიზაციას და მიიღება უჯერი კეტონი პირველი სპირტის შემთხვევაში და უჯერი ბისკეტონი II სპირტის შემთხვევაში. რეაქციების მიმდინარეობის მექანიზმები შემდგენიარად შეიძლება გამოისახოს:





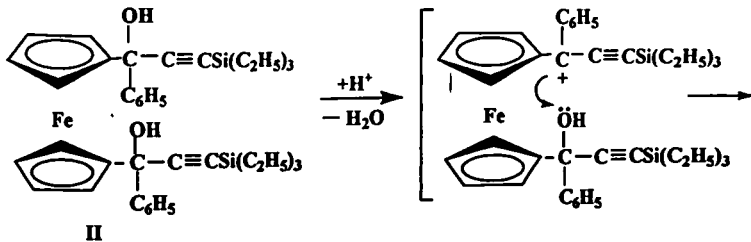
VI პროდუქტის მიღება აიხსნება იმით, რომ რეაქციის დასაწყისში წარმოქმნილი კარბკათიონების ნაწილი სტაბილიზდება არა ალენურ ფორმაში გადასვლით, როგორც (9) რეაქციის შემთხვევაში, არამედ ადგილი აქვს სპირტის მეორე მოლეკულის ჰიდროქსილის ჯგუფის უანგბადის ატომის შეტევას და მიიღება ოქსონიუმის იონი, რომლის დეპროტონირებითაც წარმოიქმნება ეთერი VI. რეაქციის მიმდინარეობის მექანიზმი შეიძლება ასე გამოისახოს:



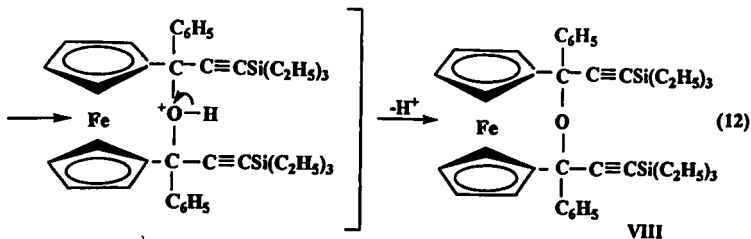


VI

რაც შეეხება VIII პროდუქტის წარმოქმნას, სავარაუდოდ შეიძლება ახსნილი იქნას შემდეგნაირად: რეაქციის დროს თავდაპირველად წარმოქმნილი კარბკათიონების რაღაც ნაწილი ალენურ ფორმაში გადასვლამდე განიცდის მოლეკულაში არსებულ მეორე ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის შეტევას, მიიღება ოქსონიუმის იონის ტიპის შუალედური პროდუქტი, რომლის დეპროტონირებითაც წარმოიქმნება ფეროცენოფანი - VIII. ამ რეაქციის მიმდინარეობის სქემა შეიძლება ასე გამოისახოს:



II



ენაიდან (8) რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ფეროცენოფანი - VIII, ვფიქრობთ რომ წარმოქმნილი კარბკათიონებისათვის სტერიულად უფრო მოსახერხებელი უნდა იყოს მოლეკულაში არსებული მეორე ჰიდროქსილის ჯგუფის ქანგბადის ატომის შეტევა, ვიდრე ალენურ ფორმაში გადასვლა.

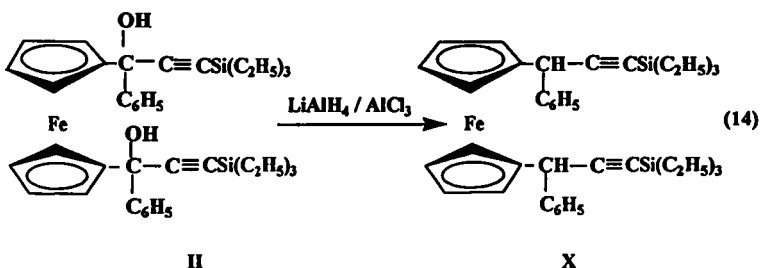
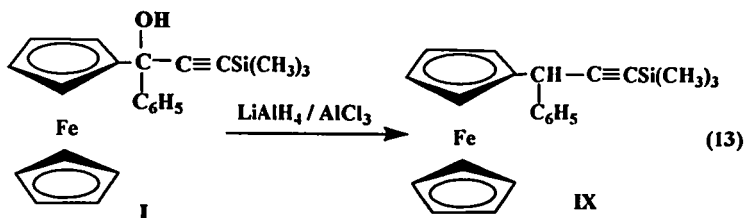
ის, რომ I სპირტის შემთხვევაში (მონოაცეტილენური სპირტი) მიღებული კეტონის - V გამოსავლიანობა (63 %) მეტია ეთერის-VI გამოსავლიანობაზე (30 %) მეტყველებს იმაზე, რომ რეაქციის დასაწყისში წარმოქმნილი კარბკათიონის სტაბილიზაციისათვის უფრო მოსახერხებელია ალენური ტიპის კარბკათიონში გადასვლა (რასაც ხელს უწყობს სილიციუმორგანული ფრაგმენტის დონორული ბუნებაც) და შესაბამისად კეტონის მიღება; ვიდრე სპირტის მეორე მოლეკულის ჰიდროქსილის ჯგუფთან ურთიერთქმედება (სივრცითი ფაქტორი). II სპირტის შემთხვევაში (ბისაცეტილენური სპირტი) ფეროცენოფანის - VIII გამოსავლიანობა (73%) აღემატება ბისკეტონის-VII გამოსავლიანობას (10%). ჩვენ ვფიქრობთ ეს გამოწვეული უნდა იყოს შემდეგით: ფეროცენის შემცველი ბისაცეტილენური სპირტის მოლეკულაში ფეროცენის მეზობელ ერთ-ერთ ნახშირბადზე ხდება კარბკათიონის წარმოქმნა, რომლის სტაბილიზაციისათვის უფრო მოსახერხებელია (ჩვენი აზრით ბისაცეტილენური სპირტი ჰიდროქსილის ჯგუფების მიხედვით უნდა იყოს ენდო ფორმის მქონე) ფეროცენის მეორე

მეზობელ ნახშირბად ატომთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის შეტევა. თუმცა როგორც ჩანს, II სპირტის მოლეკულების მცირე ნაწილში ერთდროულად უნდა ხდებოდეს ორივე მეზობელ ნახშირბადის ატომზე კარბკათიონების წარმოქმნა, რომლებიც სტაბილიზდებიან ალენური ტიპის კარბკათიონებში გადასვლით. შესაბამისად მიღება ბისეკტონი -VII .

V და VI პროდუქტების აგებულება და შედგენილობა დადგენილი იქნა ელემენტური ანალიზისა და იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით. V უჯერი კეტონის - იწ-სპექტრში შეინიშნება შთანთქმის ზოლები შემდეგ უბნებში: 1610 სმ^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), ასევე 1650 სმ^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ დაჯგუფებისათვის), აღარ ჩანს $-\text{OH}$ და $\text{C}\equiv\text{C}$ ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (ნახაზი 5). VI პროდუქტის იწ-სპექტრშიც არ აღინიშნება $-\text{OH}$ ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი და კარგად ჩანს შთანთქმის ზოლები 1080 სმ^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) და 2150 სმ^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$) უბნებში (ნახაზი 6). VII და VIII პროდუქტების იწ-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 1.

შესწავლილი იქნა ასევე სინთეზირებული სპირტების ჰიდროქსილის ჯგუფების რეაქციისუნარიანობა. ჩატარებული იქნა, მათი აღდგენის რეაქციები $\text{LiAlH}_4 / \text{AlCl}_3$ კომპლექსით, ეთერისა და ტეტრაჰიდროფურანის არეში, ოთახის ტემპერატურაზე. აღმოჩნდა, რომ ეს რეაქციები მიმდინარეობს ძალიან ადვილად და მთავრდება შესაბამისი სპირტების დამატებისთანავე. რეაქციის ასეთი სწრაფი მიმდინარეობა გამოწვეული უნდა იყოს იმით, რომ ფეროცენის ბირთვი [7] როგორც ძლიერი დონორული თვისებების მატარებელი ჯგუფი, კარგად ასტაბილურებს რეაქციის პირველ სტადიაზე ფეროცენის მეზობელ ნახშირბადის ატომზე წარმოქმნილ სარეაქციო ცენტრს. ამის გამო ფეროცენის მეზობელ ნახშირბადის ატომთან ბმული ჰიდროქსილის ჯგუფი ძალიან მოძრავია და მისი აღდგენაც სწრაფად ხდება. მიღებუ-

ლი იქნა ფეროცენისა და სილიციუმის შემცველი უჯერი ნახშირ-
 წყალბადები - IX - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპი-
 ნი (გამოსაველიანობა შეადგენს 90 %-ს) და X- 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრი-
 მეთილსილილ-2-პროპინილ) ფეროცენი (გამოსაველიანობა შეადგენს 75%-
 ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



IX პროდუქტის შედგენილობა და აგებულება დადგენილი იქნა,
 ელემენტური ანალიზისა და იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით. იწ-სპექ-
 ტრში აღარ ჩანს პიდროქსილის ჯგუფსათვის დამახასიათებელი მკეუ-
 თრად გამოხატული შთანთქმის ზოლი და აღინიშნება შთანთქმის ზო-
 ლები 2920 სმ⁻¹ (C-H ალიფატური) და 2180 სმ⁻¹ (C≡C) უბნებში (ნახაზი
 7). X პროდუქტის იწ-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია
 ცხრილში 1.

ამრიგად, ბენზოილ- და დიბენზოილფეროცენის ტრიალკილ-ეთინილსილიციუმის ლითიუმწარმოებულთან ურთიერთქმედებით, ჩვენს მიერ მიღებული იქნა ფეროცენის და სილიციუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტები და დადგენილი იქნა, რომ მათ ახასიათებთ საინტერესო და ანომალური ქიმიური თვისებები. ასევე შესწავლილი იქნა მიღებული პროდუქტების ფიზიოლოგიური აქტივობა. მათ აღმოაჩინდათ ძლიერი ბაქტერიციდული უნარი.

გამოკვლეული იქნა II და IV პროდუქტების ბაქტერიციდული თვისებები; მათი ტოქსიურობა ფიტოპათოგენური ბაქტერიების *Bacterium tumefaciens*, რომელიც იწვევს ვაზის რიგ დაავადებას; ასევე საბაზრო კულტურების დამაზიანებელი ბაქტერიების *Xanthomonas campestris*, *Pectobacterium aroideae* და აქტინომიცეტების *Nocardiophasis dessonvillei* და *Streptomyces spp.* მიმართ.

ფიტოპათოგენური ბაქტერიების კულტივირებას ვახდენდით ბურკსოლტერის არეში (კარტოფილის ნახარში 0,5 ლ, პეპტონი - 5გ, Na_2HPO_4 - 2გ, NaCl - 2გ, ლიმონმჟავა ნატრიუმი - 1გ, ასპარაგინი - 2გ, გლუკოზა - 6გ, აგარი - 20გ, დისტილირებული წყალი - 0,5 ლ). აქტინომიცეტების კულტივირებას კი ვახდენდით კრასილნიკოვის არეში (KNO_3 - 1გ, K_2HPO_4 - 0,5გ, NaCl - 0,5გ, MgSO_4 - 0,5 გ, CaCO_3 - 1გ, კრახმალი - 20გ, აგარი - 20გ).

ტოქსიურობას ვაველენდით ჭის მეთოდით. ნაერთების ტოქსიური მოქმედების სიდიდეს ვსაზღვრავდით ჭის ირგვლივ სტერილური ზონის სიდიდით. ნივთიერებები შეგვექონდა 1; 0,1 და 0,01 გ/ლ კონცენტრაციებით.

დადგენილი იქნა, რომ II და IV პროდუქტები აველენენ ბაქტერიციდულ და აქტინომიციდულ თვისებებს. კერძოდ, ისინი აბრკოლებენ აღნიშნული ბაქტერიების და აქტინომიცეტის ზრდასა და განვითარებას, არ მოქმედებენ მხოლოდ აქტინომიცეტ- *Streptomyces spp.* -ზე.

ამასთან II პროდუქტი გამოირჩევა უფრო მაღლი ანტიბაქტერიციდული თვისებებით, თუმცა IV პროდუქტი აბრკოლებს *Bacterium tumefaciens* –ის ზრდასა და განვითარებას, განსხვავებით II პროდუქტისაგან, რომელიც მასზე ვერ ახდენს გავლენას.

ექსპერიმენტის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 2.

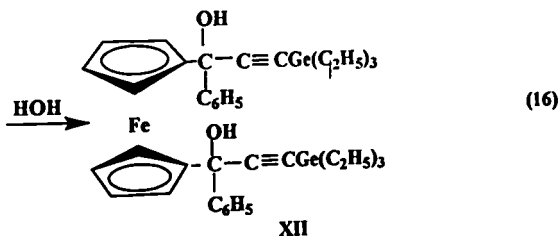
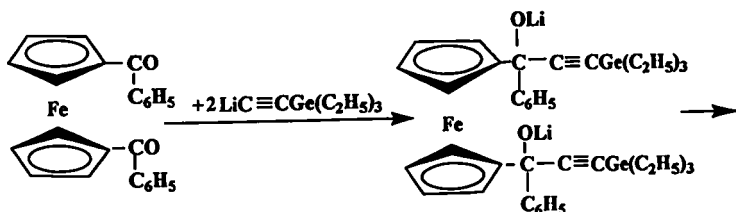
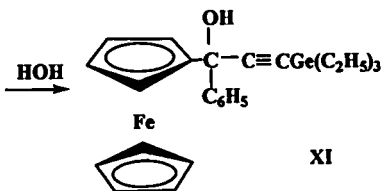
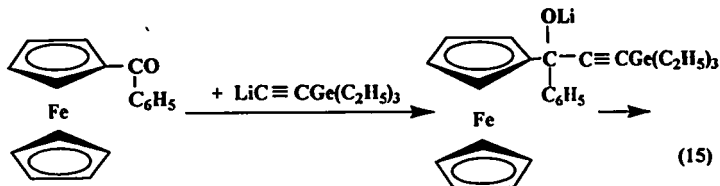
I-X ნაერთების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 3.

2.2. ფეროცენის და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური სპირტების თვისებები და მათი ზოგიერთი გარდაქმნა

მუშაობის შემდგომ ეტაპზე ჩვენ გადაეწყვიტეთ შეგვექმნა I და II სპირტების ანალოგიური სისტემები, როლებშიც სილიციუმორგანული ფრაგმენტი შეცვლილი იქნებოდა გერმანიუმორგანული ფრაგმენტით (გერმანიუმორგანული ნაერთების მაღალი ფიზიოლოგიური აქტივობის გამო) და შეგვესწავლა, თუ რა გავლენას მოახდენდა ეს ცვლილება მიღებული სისტემების თვისებებზე [135, 136].

ამ მიზნით ჩვენ გამოვიყენეთ ისევე ის მეთოდი, რომელიც როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ჩვენს მიერ იქნა შემუშავებული სილიციუმის ანალოგიური სისტემების მისაღებად. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ შემთხვევაშიც, (1) და (2) რეაქციების მსგავსად კეტონების კონდენსაცია გერმანიუმის მაგნიუმორგანულ ნაწარმებთან არ წავიდა და გამოყენებული იქნა ლითიუმორგანული ნაერთები. ეს მეთოდი ეფექტური აღმოჩნდა ამ შემთხვევაშიც და კარგი გამოსავლიანობით იქნა მიღებული გერმანიუმისა და ფეროცენის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენ-

ნური რიგის სპირტები - XI - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97%-ს) და XII - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 52 %-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:

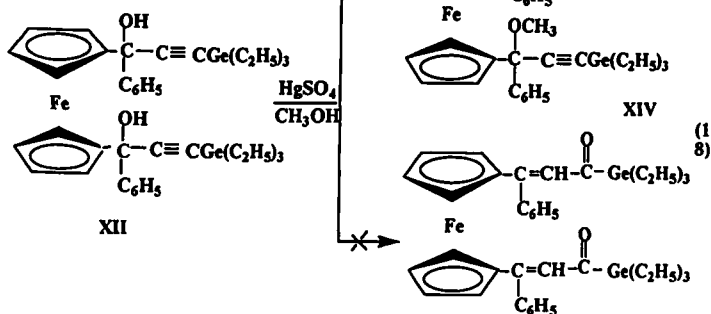
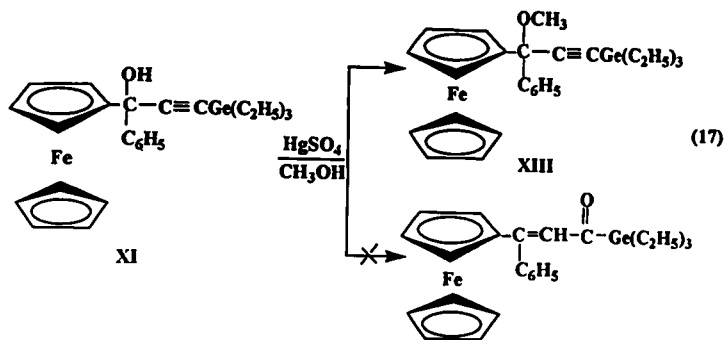


XI და XII სპირტის შედგენლობა და აგებულება დადასტურებული იქნა ელემენტური ანალიზის, იწ-სპექტოსკოპიის და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული მეთოდით. XI და XII პროდუქტების იწ-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 4.

XII სპირტის პირ სპექტრში ფეროცენის ბირთვების პროტონების სიგნალების მდებარეობა შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან და მდებარეობს $\delta=4,19\pm 4,46$ ე.მ.ნ. დიაპაზონში. ჰიდროქსილის ჯგუფების პროტონების სინგლეტი ელინდება $\delta=4,72$ ე.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის პროტონების ქიმიური წანაცვლება $\delta=7,15\pm 7,64$ ე.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული. Ge-CH_2 , CH_3 - ჯგუფების პროტონების სიგნალები მდებარეობს $\delta=0,93\pm 1,20$ ე.მ.ნ. უბანში. პროტონების ნაპოვნი თანაფარდობა თანხვედრაშია გამოთვლილთან (ნახაზი 8). ^{13}C ბირ სპექტრში ფეროცენის ათივე ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლებები მდებარეობენ $66,56\pm 87,25$ ე.მ.ნ. დიაპაზონში, ჰიდროქსილის ჯგუფთან დაკავშირებული ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლება შეესაბამება $72,34$ ე.მ.ნ., $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ბმის სიგნალები ელინდება $96,65$ და $108,57$ ე.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის ნახშირბადების სიგნალები კი $\delta=125,27\pm 145,56$ ე.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული (ნახაზი 9).

მიღებული XI და XII სპირტების რეაქციისუნარიანობის შესასწავლად ჩვენს მიერ ჩატარებული იქნა გარდაქმნები იგივე პირობებში, რაც I და II სპირტების შემთხვევაში. აღმოჩნდა, რომ ამ შემთხვევაშიც ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქციები მეთანოლში კატალიზატორ ვერცხლისწყლის სულფატის თანაობისას ანომალურად მიდის და უჯერი კეტონების ნაცვლად მიიღება XI და XII სპირტების მეთილირების პროდუქტები XIII - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 89%-ს) და XIV - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ)ფე-

როცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97%-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით :

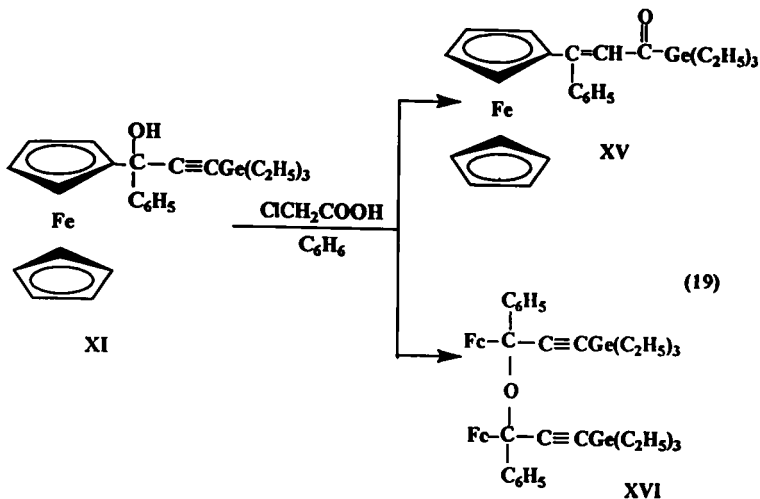


XIII და XIV პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადგენილი იქნა ელემენტური ანალიზის, μI° - სპექტროსკოპიის და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდით. XIII და XIV პროდუქტების I° - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 4.

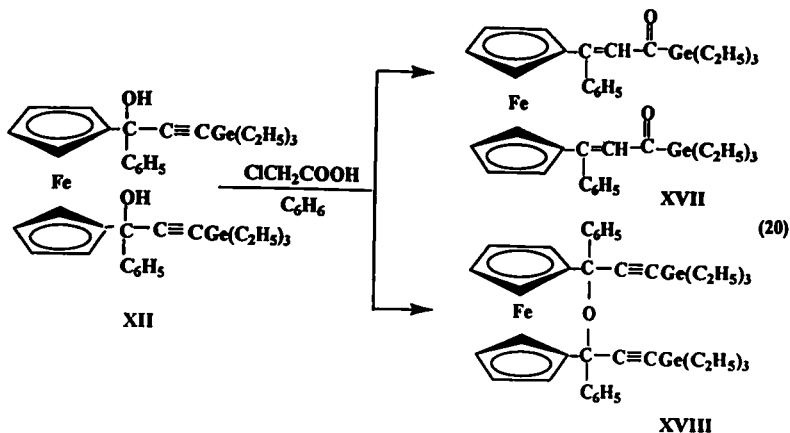
XIV პროდუქტის ამრ სპექტრში ფეროცენის ბირთვების პროტონების სიგნალების მდებარეობა შესაბამისობაშია ლიტერატურულ

მონაცემებთან და მდებარეობს $\delta \approx 4,00 \pm 4,29$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში. OCH_3 ჯგუფების პროტონების სინგლეთი ვლინდება $\delta \approx 3,23 \pm 3,24$ ვ.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის პროტონების ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 7,24 \pm 7,62$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული. Ge-CH_2- , CH_3- ჯგუფების პროტონების სიგნალები მდებარეობს $\delta \approx 0,96 \pm 1,19$ ვ.მ.ნ. უბანში. პროტონების ნაპოვნი თანაფარდობა თანხვედრაშია გამოთვლილთან (ნახაზი 10). ^{13}C ბმრ სპექტრში ფეროცენის ათივე ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლებები მდებარეობენ $66,57 \pm 90,1$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში, OCH_3 ჯგუფის ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლება შეესაბამება $52,44$ ვ.მ.ნ., $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ბმის სიგნალები ვლინდება $97,20$ და $105,40$ ვ.მ.ნ. უბანში, ფენილის ჯგუფის ნახშირბადების სიგნალები კი $\delta \approx 126,84 \pm 141,81$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონშია მოთავსებული (ნახაზი 11).

რაც შეეხება XI და XII სპირტების გადაჯგუფების რეაქციას ბენზოლში კატალიზატორ- HgSO_4 -ის თანაობისას საერთოდ არ მიმდინარეობს, ხოლო კატალიზატორ მონოქლორმარმუაქს თანდასწრებით ამ შემთხვევებშიც რეაქციები მიმდინარეობს ორი მიმართულებით - გადაჯგუფებისა და დეჰიდრატაციის მიმართულებით. ანალოგიურად I და II სპირტებისა ამ შემთხვევაშიც რეაქციის პროდუქტების იგივე თანაფარდობა ფიქსირდება. კერძოდ, ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი მონოაცეტილენური სპირტის (XI) შემთხვევაში გადაჯგუფების პროდუქტი უჯერი კეტონი XV - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონ (უამოსაველიანობა შეადგენს 50 %-ს) უფრო მეტი გამოსაველიანობით მიიღება ვიდრე მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაციის პროდუქტი - XVI - დი(1-ფეროცენილ-1-ფენილ-2-ინ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპინის) ეთერი, (გამოსაველიანობა შეადგენს 30 %-ს). რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



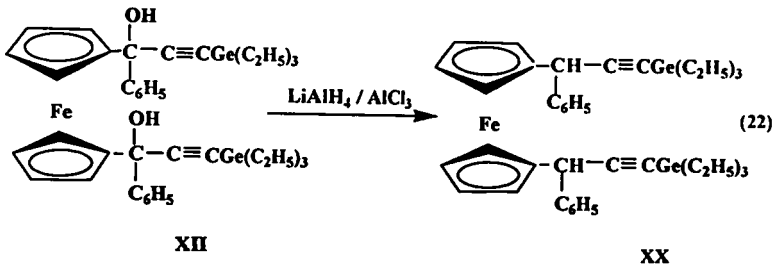
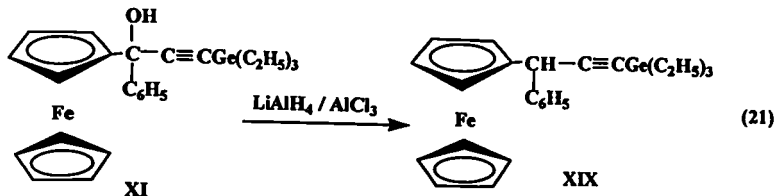
ასევე ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი ბისაცეტილენური სპირტის შემთხვევაშიც (ანალოგიურად XII სპირტისა) გადაჯგუფების პროდუქტი - უჯვარი ბისკეტონი XVII - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 20%-ს) შედარებით უფრო მცირე გამოსავლიანობით წარმოიქმნება ვიდრე შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტი ეთერი - XVIII - 1,3-ბისფენილ-1,3-ბის(3-ტრიეთილგერმილპროპინილ)-2-ოქსა[3]ფეროცენოფანი, (გამოსავლიანობა შეადგენს 51%-ს). რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



XV-XVIII პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადგენილი იქნა ელემენტური ანალიზის, იწ - სპექტროსკოპიის მეთოდით. მათი იწ - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 4.

(19) და (20) რეაქციების ასეთი მიმდინარეობა ჩვენი აზრით აიხსნება (9) და (11) რეაქციებისათვის მოწოდებული ანალოგიური სქემებით.

XI და XII სპირტები I და II სპირტების მსგავს რეაქციისუნარიანობას იჩენენ აგრეთვე ალდგენის რეაქციებშიც, რომელთა ჩასატარებლად ისევ გამოყენებული იქნა კომპლექსი $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, ეთერისა და ტეტრაჰიდროფურანის არეში. რეაქციები ანალოგიურად (13) და (14) რეაქციებისა მიმდინარეობს კარგად და მთავრდება შესაბამისი სპირტების დამატებისთანავე. კომპლექსით სპირტების ალდგენის შედეგად მიიღება ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი მონოაცეტილენური ნახშირწყალბადი - XIX - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 91 %-ს) და ბისაცეტილენური ნახშირწყალბადი - XX - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 74,4 %-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



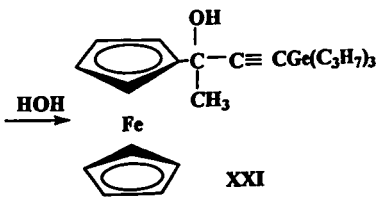
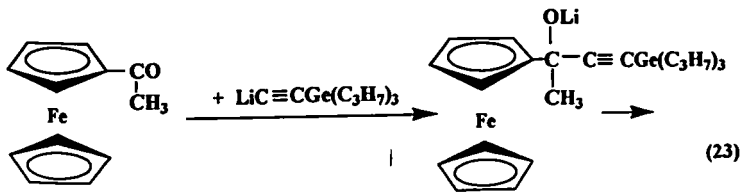
XIX და XX პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადგენილი იქნა ელემენტური ანალიზის, იწ - სპექტროსკოპიის მეთოდით. ამ პროდუქტების იწ - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 4.

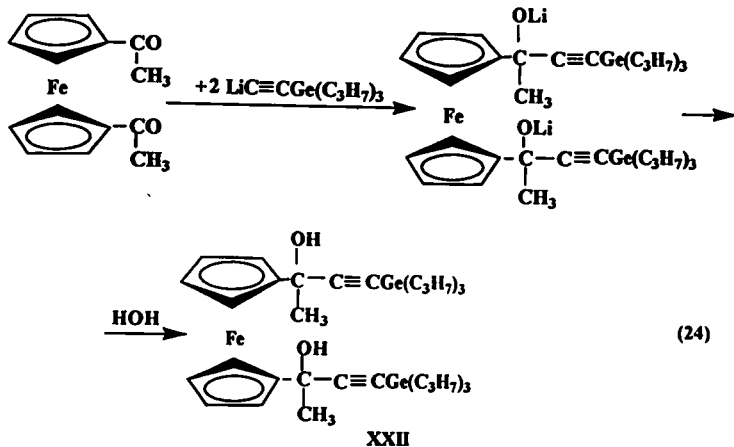
XI-XX ნაერთების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 5.

ამრიგად, ბენზოილ- და დიბენზოილფეროცენის ტრიალკილეთინილგერმანიუმის ლითიუმწარმოებულთან ურთიერთქმედებით ჩვენს მიერ მიღებული იქნა ფეროცენის და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რივის სპირტები და დადგენილი იქნა, რომ მათაც ახასიათებთ საინტერესო და ანომალური ქიმიური თვისებები.

მუშაობის შემდგომ ეტაპზე ჩვენს მიერ სინთეზირებული იქნა XI და XII სპირტების ანალოგიური სისტემები [137, 138], სადაც ფენილის რადიკალები (რომელთაც ფეროცენის მსგავსად ახასიათებთ მასტაბილიზებული თვისება მეზობელი კარბკათიონის მიმართ) შეცვლილია უფრო ნაკლები მასტაბილიზებული თვისებების მქონე მეთილის რა-

დიკალით, რამეთუ ინტერესს იწვევდა ამ ცვლილების გავლენის შესწავლა სპირტების რეაქციისუნარიანობაზე. ამისათვის ჩატარებული იქნა აცეტილფეროცენისა და დიაცეტილფეროცენის ურთიერთქმედების რეაქცია ტრიპროპილეთინილგერმანიუმის მეტალწარმოებულებთან. დადგენილი იქნა, რომ აღნიშნული კეტონებიც მსგავსად (1) და (2) რეაქციებისა არ შედიან რეაქციაში ტრიალკილეთინილგერმანიუმის მაგნიუმბრომწარმოებულთან არც პოლარულ (ეთერი, ტეტრაპიდროფურანი) და არც არაპოლარულ (ბენზოლი, ტოლუოლი) გამხსნელში და კარგად შედიან რეაქციებში მათ ლითიუმწარმოებულებთან ტეტრაპიდროფურანის არეში. კერძოდ, აცეტილფეროცენისა და დიაცეტილფეროცენის ტრიპროპილეთინილგერმანიუმის ლითიუმწარმოებულთან ურთიერთქმედებით სინთეზირებული იქნა შესაბამისად ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი აცეტილენური სპირტი XXI - 1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 48 %-ს) და ბისაცეტილენური რიგის სპირტი XXII - 1,1'-ბის(1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინილ) ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 64 %-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



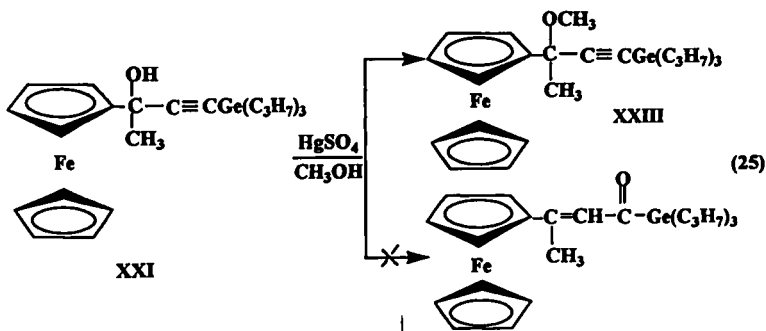


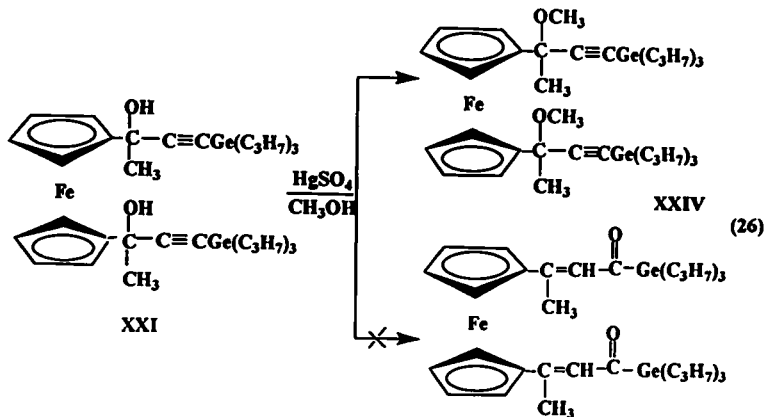
XXI და XXII სპირტების შედგენლობა და აგებულება დადასტურებული იქნა ელემენტური ანალიზის, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის და იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით. მათი იწ - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 6.

XXII პროდუქტის პირ სპექტრში ფეროცენის ბირთვების პროტონების სიგნალების მდებარეობა შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან და მდებარეობს $\delta \approx 4,18 \div 4,42$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში. პიდროქსილის ჯგუფების პროტონების სინგლეტი ვლინდება $\delta \approx 3,37$ ვ.მ.ნ. უბანში, $\text{Ge-CH}_2\text{-CH}_2$, $>\text{C-CH}_3$ - ჯგუფების პროტონების სიგნალები მდებარეობს $\delta \approx 0,88 \div 1,68$ ვ.მ.ნ. უბანში. პროტონების ნაპოვნი თანაფარდობა თანხვედრაშია გამოთვლილთან (ნახაზი 12). ^{13}C ბმრ სპექტრში ფეროცენის ათივე ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლებები მდებარეობენ $65,67 \div 68,63$ ვ.მ.ნ. დიაპაზონში, პიდროქსილის ჯგუფთან დაკავშირებული ნახშირბადის ქიმიური წანაცვლება შეესაბამება $85,12$ ვ.მ.ნ.,

$-C \equiv C-$ ბმის სიგნალები ვლინდება 97,15 და 109,96 ვ.მ. უბანში (ნახაზი 13).

ზემოთ აღნიშნული ცვლილების, XXI და XXII სპირტების პიდროქსილის ჯგუფის რეაქციისუნარიანობაზე გავლენის დადგენის მიზნით, შესწავლილი იქნა მათი ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქციები. (17) და (18) რეაქციების მსგავსად ამ შემთხვევებშიც, მეთა-ნოლში კატალიზატორ $HgSO_4$ -ის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს ანომალურად და მიიღება არა უჯერი კეტონები, არამედ შესაბამისად მათი მეთილირების პროდუქტები - XXIII -1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97 %-ს) და - XXIV - 1,1'ბის(1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 90 %-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:

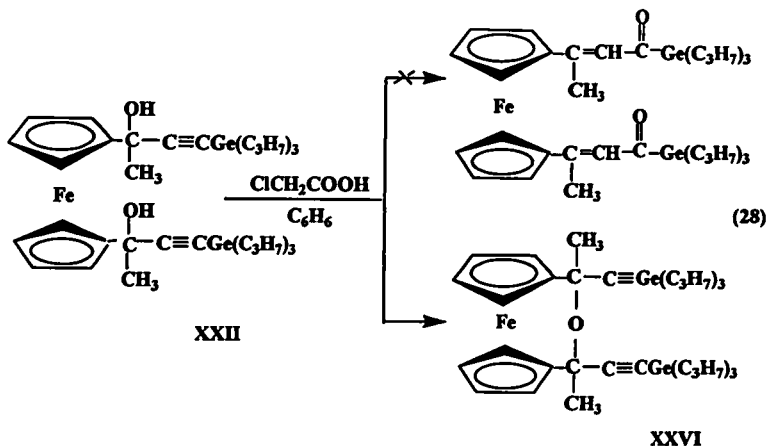
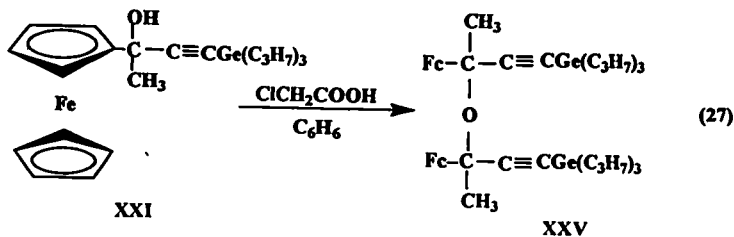




XXIII და XXIV პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადასტურებულია ელემენტური ანალიზის და იწ - სპექტროსკოპიის მეთოდით. ამ პროდუქტების იწ - სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 6.

უჯერი კეტონების მიღების მიზნით ამ შემთხვევაშიც იქნა ჩატარებული რეაქციები კატალიზატორ HgSO_4 -ის თანაობისას მშრალ ბენზოლშიც, მაგრამ რეაქცია ისევ არ წარიმართა, ხოლო კატალიზატორ მონოქლორომმარმეავას გამოყენებისას მშრალ ბენზოლში გამოყოფილი იქნა, როგორც XXI, ასევე XXII სპირტის შემთხვევაში მხოლოდ ერთი პროდუქტი (განსხვავებით I, II, XI და XII სპირტებისაგან). XXI სპირტის შემთხვევაში რეაქციის შედეგად მიღებული იქნა მოლეკულათაშორის დეჰიდრატაციის პროდუქტი, მარტივი ეთერი - XXV - დი-(1-ფეროცენილ-1-მეთილ-2-ინ-3-ტრიპროპილგერმილ-1-პროპინის) ეთერი (გამოსავლიანობა შეადგენს 93,7 %-ს) და XXII სპირტის შემთხვევაში კი შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტი ეთერი - XXVI -1,3-ბისმეთილ-1,3-ბის(3-ტრიპროპილგერმილპროპინილ)-2-ოქსა-[3]ფეროცენოფანი

(გამოსავლიანობა შეადგენს 89,5%-ს). რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



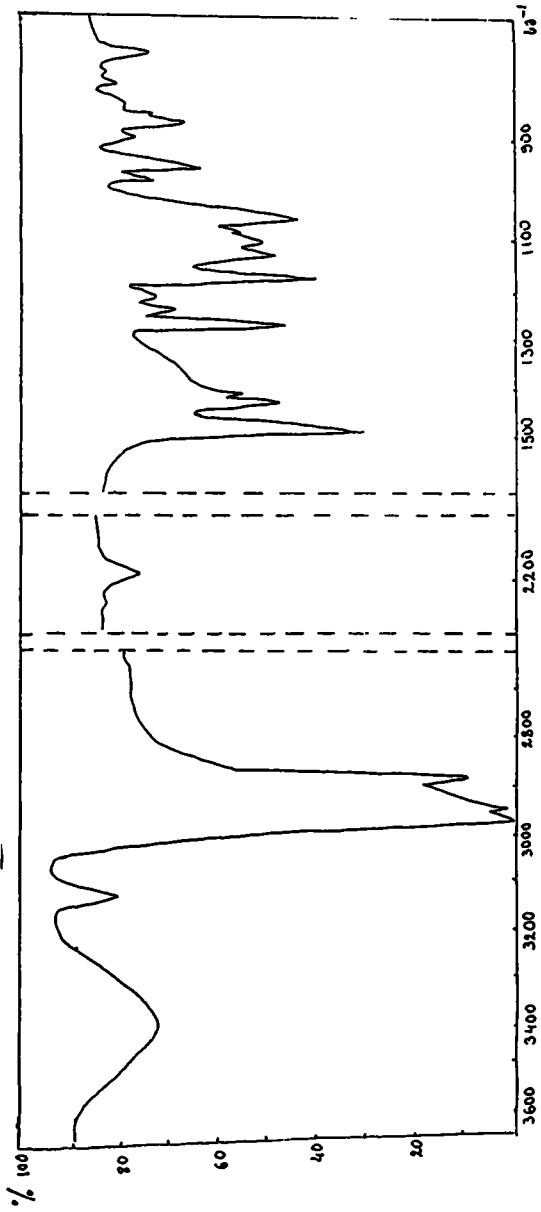
XXV და XXVI პროდუქტების შედგენილობა და აგებულება დადასტურებული იქნა ელემენტური ანალიზისა და იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით. ამ პროდუქტების იწ-სპექტრალური ანალიზის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 6.

ის, რომ XXI სპირტის (მონოაცეტილენური სპირტი) შემთხვევაში (27) მიიღება მხოლოდ დეჰიდრატაციის პროდუქტი, ჩვენი აზრით შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: ფეროცენის მეზობელ ნახშირბად ატომზე წარმოქმნილი კარბკათიონი კარგად სტაბილიზდება ფეროცენის და დონორული ბუნების მქონე მეთილის რადიკალის მიერ, ასევე

ის რომ მასთან დაკავშირებულია უფრო მცირე ზომის მეთილის რადიკალი აადგილებს სპირტის მეორე მოლეკულის ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომზე შეტევას და წარმოიქმნება ჰიდროქსონიუმის იონი, რომლის დეპროტონირებითაც მიიღება მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაციის პროდუქტი ეთერი - XXV. XXII სპირტის შემთხვევაში (ბისაცეტილენური სპირტი) ზემოთ აღნიშნულ მიზეზებს ემატება ისიც, რომ Fc-C^+ მარტივი ბმის გარშემო ბრუნვა კიდევ უფრო გაადვილებულია (ფენილის რადიკალის ნაცვლად მცირე ზომის მეთილის რადიკალით ჩანაცვლებით), ხდება ფეროცენის მეორე მეზობელ ნახშირბადის ატომთან დაკავშირებულ ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბად ატომის შეტევა და ადგილი აქვს შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტის ფეროცენოფანის - XXVI წარმოქმნას.

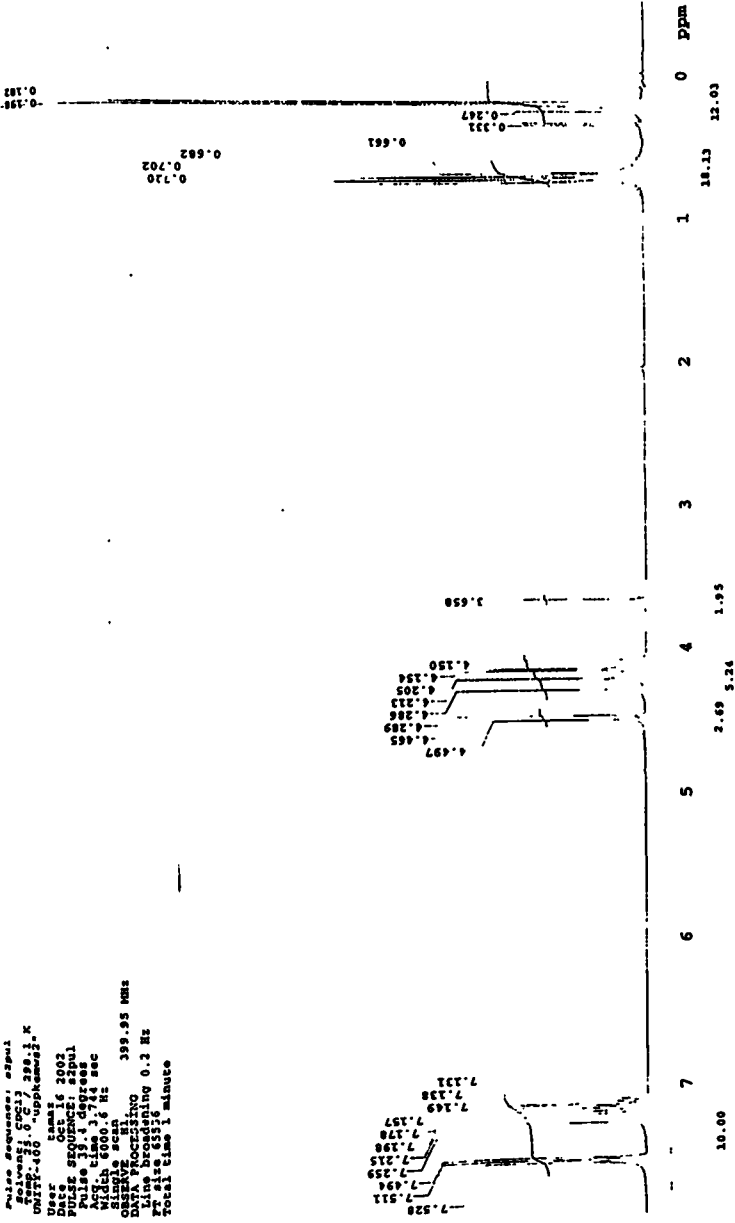
ამ ნაერთების XXI-XXVI ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 7.

ამრიგად, აცეტილ- და დიაცეტილფეროცენის ტრიალკილეთი-ნილგერმანიუმის ლითიუმწარმოებულთან ურთიერთქმედებით ჩვენს მიერ მიღებული იქნა ფეროცენის და გერმანიუმის შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტები და დადგენილი იქნა, რომ ამ კეტონებიდან სინთეზირებული სპირტების ქიმიური თვისებები განსხვავებულია ბენზოილ- და დიბენზოილფეროცენიდან სინთეზირებული სპირტების ქიმიური თვისებებისაგან (რაც გამოწვეულია ფენილის რადიკალის შეცვლით მეთილის რადიკალით).



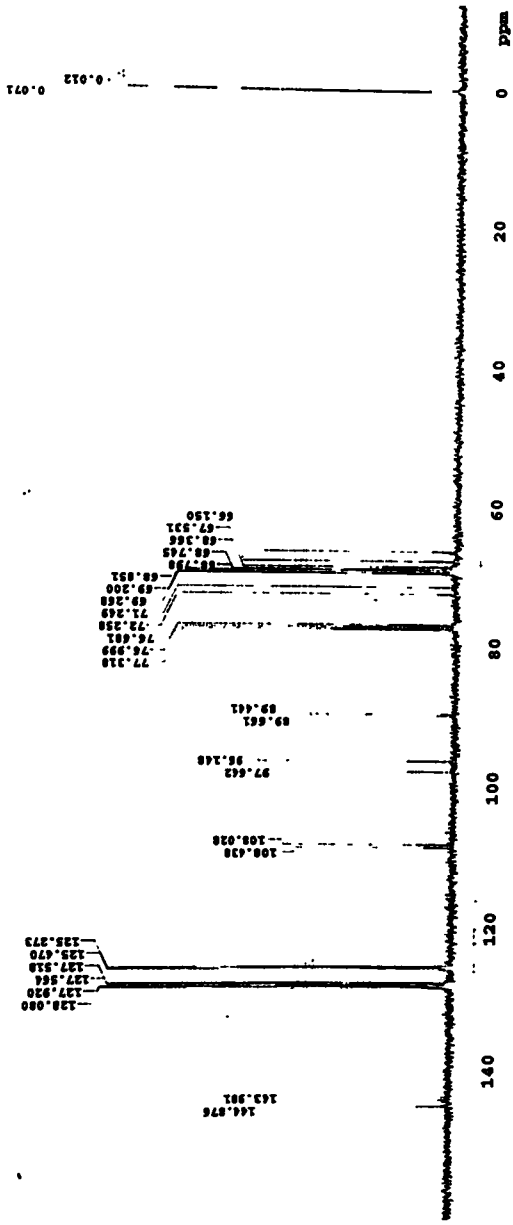
ნახაზი 1. I პრაქტიკის იმპულსი

Pulse sequence: s2p41
 Solvent: CCl₄ 398.1 K
 UNIT: -100 -updkmwz3.
 User: tamaz
 Date: Oct 16 2002
 Date spent: 00:00:00
 Pulse prog: 1 dsqrseq1
 Acq. time: 3.744 sec
 Width: 6000.6 Hz
 Sine wave
 Single scan
 Freq: 399.95 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening: 0.3 Hz
 FT size: 6556
 Total time: 1 minute

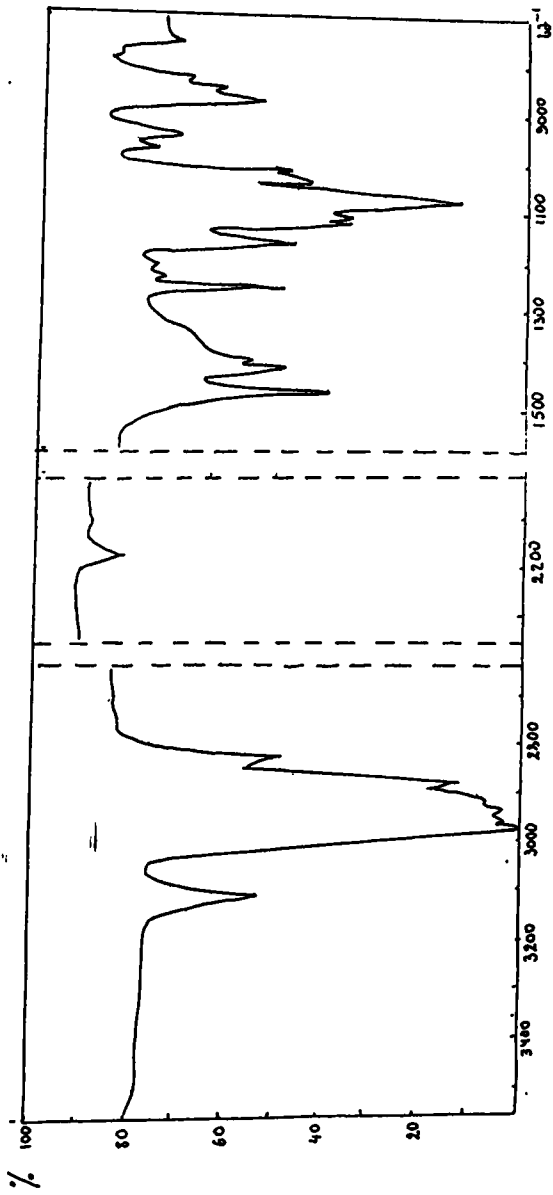


ნახაზი 2. I პროდუქტის ¹H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი

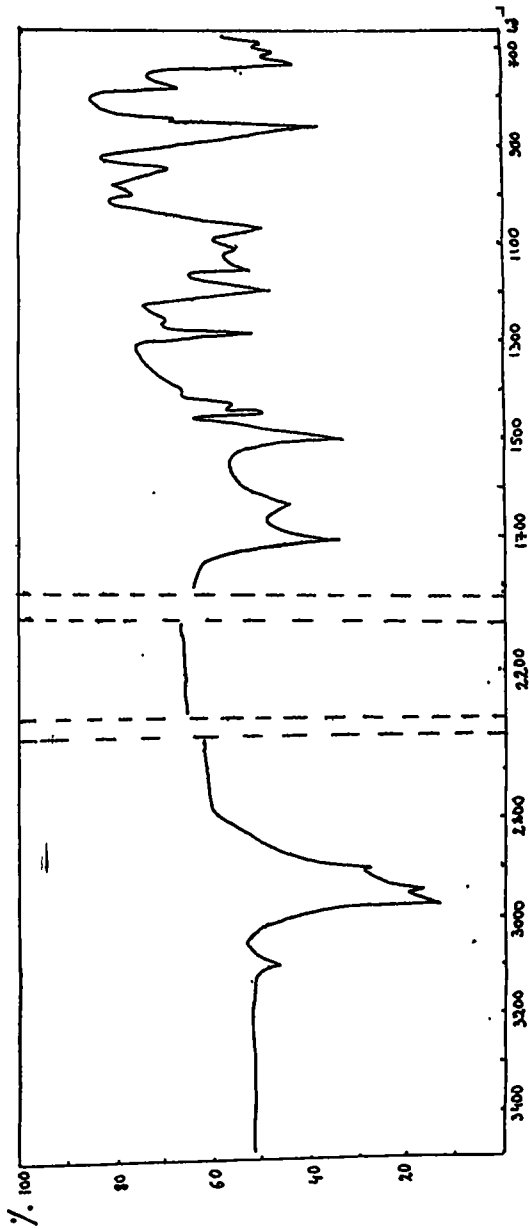
CALLER OPERATOR: 100.57 MHz
 RECEIVED: 100.57 MHz
 CHIRP: 4.00 Hz
 User: Leman
 Date: Oct 16 2002
 Pulse width: 1.000 sec
 Pulse delay: 1.000 sec
 Pulse delay: 1.000 sec
 Pulse delay: 1.000 sec
 Rise time: 1.199 sec
 Fall time: 1.199 sec
 Chirp rate: 400.0 Hz
 Chirp delay: 0.0 Hz
 OBSERVE: 100.57 MHz
 DECOUPLE: 100.57 MHz
 CONTINUOUSLY ON: 399.95 MHz
 WALTZ-16 MODULATED
 Single precision data
 Line recording
 Line recording 1.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 3 minutes



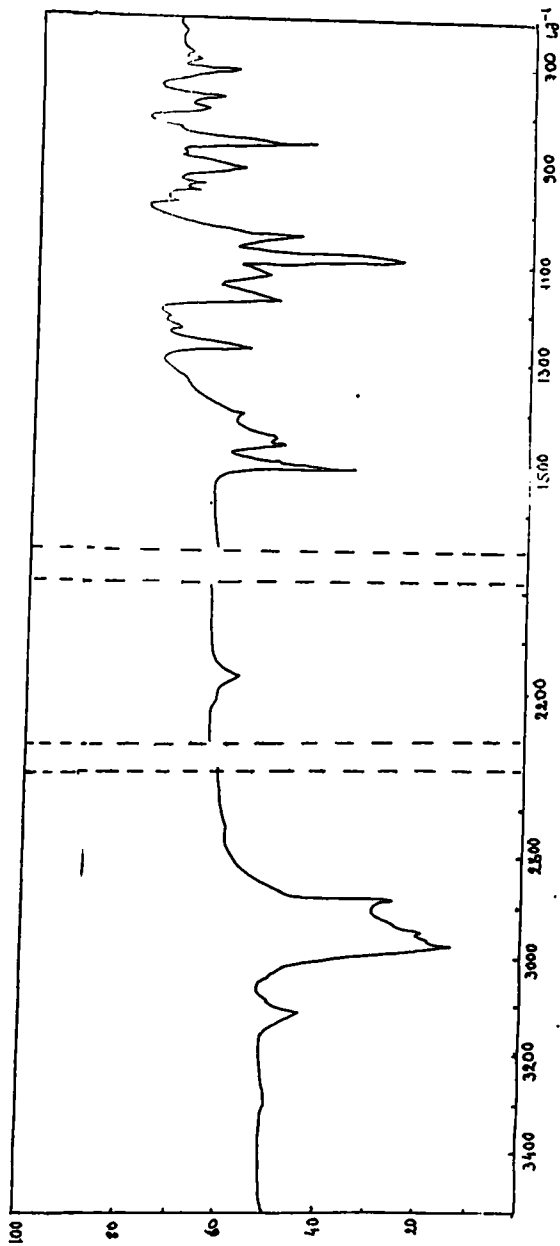
ნახაზი 3. I პროცესის EC ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი



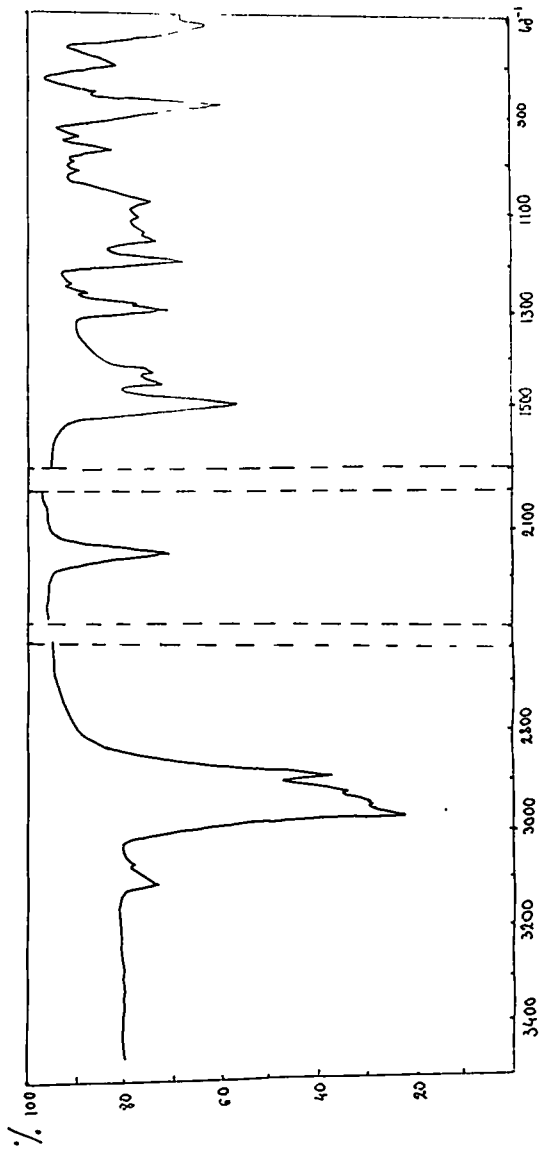
ნახაზი 4. III პროდუქტის იწ-სპექტრი



ნახაზი 5. V პროდუქტის ირ-სპექტრი

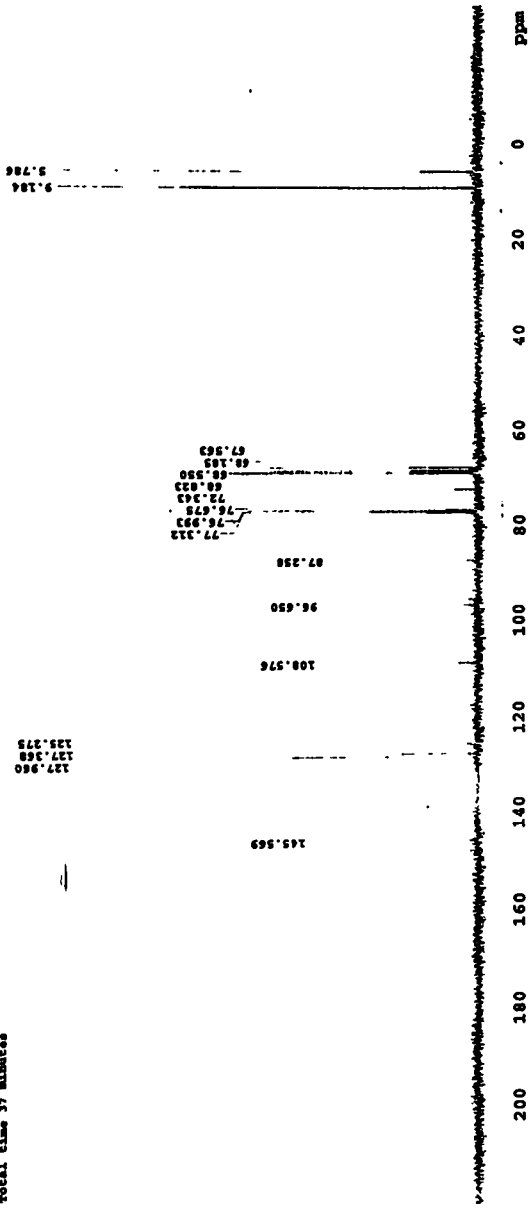


ნახაზი 6. VI პირობების იწ-სპექტრი



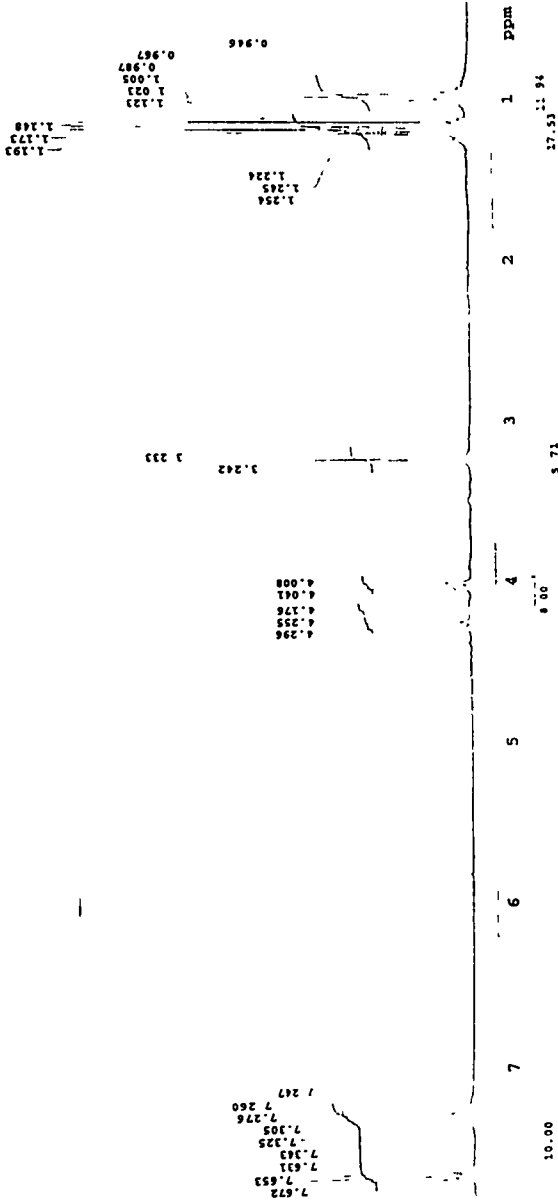
ნახაზი 7. IX პროდუქტის იწ-სპექტრი

Pulse sequence: a2pul
 Solvent: CDCl3
 Temp: 25.0 C / 298.1 K
 Obs: 400 MHz spectrometer
 Date: Oct 16 2002
 PULSE PROGRAM: a2pul
 Relax delay: 1.000 sec
 AQC time: 1.119 sec
 Width: 35000.0 Hz
 OBSERVE CH1: 100.57 MHz
 OBSERVE CH2: 399.25 MHz
 Power: 45 dB
 WALTZ-16 modulated
 Single precision data
 High resolution
 Data acquisition: 1.0 Hz
 FT size: 32736
 Total time: 37 minutes



***** 10 *****

Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CCl4
 Temp: 288.1 K
 Obsr: 400 MHz
 Name: s2pul
 Date: Oct 17 2002
 PULSE SEQUENCE: s2pul
 Pulse 1: 4 degrees
 Width: 6000.6 Hz
 Single scan
 OBSERVE PROTOCOL: 399.95 MHz
 Line broadening: 0.2 Hz
 FT size: 65536
 Total time: 1 minute



ნახაზი 10. XIV პროლეუქტის ¹H ბორთეული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი

127.650
 127.648
 126.468
 142.016
 107.876
 97.680
 89.388
 76.986
 70.866
 67.378
 52.466
 9.225
 5.879

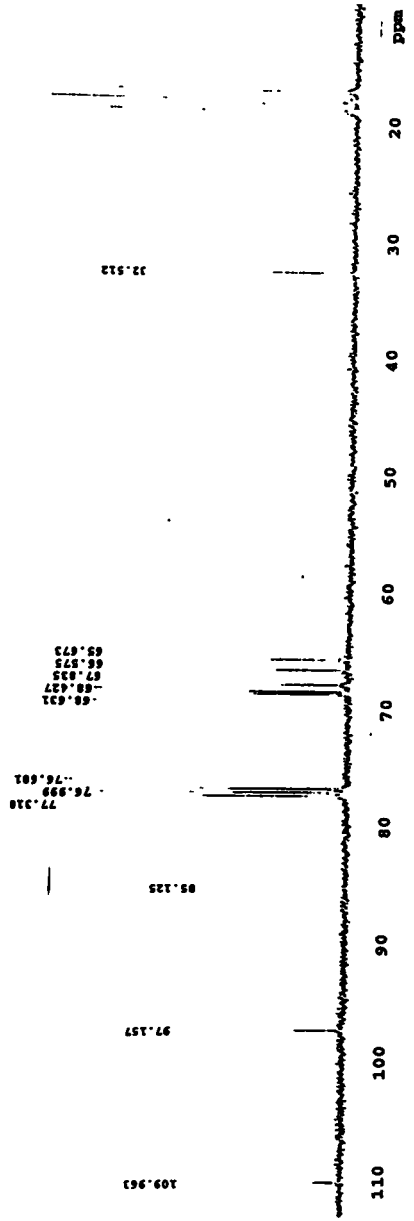
77.307
 76.986
 76.677

180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 PPM

ნახაზი II. XIV პარალელის EC პორტულაი მავტური რეზონანსის სპექტრი

Pulse generator, 400 Hz
 Frequency, 600.7 298.1 K
 DMRV-400 "upkameny"
 User tank
 Date, spec Oct 16 2002
 Pulse delay 1.000 µs
 Relax delay 1.000 µs
 Pulse delay 1.000 µs
 Pulse delay 1.000 µs
 Relax delay 1.000 µs
 ACQ. time 1.199 sec
 128 repetitions
 128 repetitions
 OBSERVE C13, 100.57 MHz
 DECOUPLE H1, 399.95 MHz
 CONTINUOUSLY ON
 WALTZ-16 MODULATED
 Single Precision data
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 7 minutes

18.734
 17.809
 17.012



ნახაზი 13. XMM პროცესორის DC ბიორთული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი

ცხრილი 1

პროდუქტების უწყვეტონალური ჯგუფების დამახასიათებელი სიხშირეები იწ- სპექტრში (ν , სმ⁻¹)

პროდუქტი	Fe (C-H),	alk (C-H)	Ar (C-H)	Si-Alk	C≡C	OH	C-O-C	O-CH ₃	C=C C=C-C=O
II	3100	2820-3000	1450	1280,860	2180	3580-3360	-	-	-
IV	3100	2820-3000	1450	1280,860	2180	-	1080	2830	-
VII	3100	2820-3000	1450	1280,860	2180	-	-	-	1600-1650
VIII	3100	2820-3000	1450	1280,860	2180	-	1080	-	-
X	3100	2820-3000	1450	1280,860	2180	-	-	-	-

ცხრილი 2

II და IV პროდუქტების აქტივობა ზოგიერთი ფიტოპათოგენური ბაქტერიების

და აქტივობის ცვლადების მიხედვით

პროდუქტი	კონცენტრაცია, გ/ლ	დათრგუნული 'სინკის სიდავი' შიმ (კონტრილი)				
		Pectobacterium aroideae	Xanthomonas campestris	Bacterium tumefaciens	Streptomyces spp.	Nocardiophasis dessonvillei
1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდრაქსი-3-ტრიეთილსილილ-2-პროპილ)ფეროცენი - (II)	1,0	4,0	1,0	0	0	1,75
	0,1	2,0	1,0	0	0	0,5
	0,01	2,0	1,0	0	0	0,5
1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიეთილსილილ-2-პროპილ)ფეროცენი - (IV)	1,0	1,5	1,0	1,5	0	1,5
	0,1	0,5	1,0	0,5	0	0,5
	0,01	0,5	0,5	0,5	0	0,5

ცხრილი 3

I-X პროდუქტების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგერთი ფიზიკური მახასიათებლები

პროდუქტი	ემპირიული ფორმულა	მოლეკ. მასა, გ. მას	გამოსავალი %	R _r	T _{ლდ} °C	ელემენტური ანალიზი, % მას			
						C %		H %	
						ნაპოენი	გამოთვ	ნაპოენი	გამოთვ
I	C ₂₂ H ₂₄ FeSiO	388	95		115-116	68,09	68,04	6,25	6,18
II	C ₄₀ H ₅₀ FeSi ₂ O ₂	674	89		134-135	71,42	71,21	7,23	7,41
III	C ₂₃ H ₂₄ FeSiO	402	95		60-61	68,56	68,65	6,75	6,46
IV	C ₄₂ H ₅₄ FeSi ₂ O ₂	702	95		102-103	70,33	70,37	7,56	7,69
V	C ₂₂ H ₂₄ FeSiO	388	63	0,5 პ/ე 3:1		68,11	68,04	6,25	6,18
VI	C ₄₄ H ₄₆ Fe ₂ Si ₂ O	758	30	0,8 პ/ე 3:1		68,48	69,66	6,01	6,26
VII	C ₄₀ H ₅₀ FeSi ₂ O ₂	674	10	0,75 პ/ე 6:1		71,39	71,21	7,25	7,31
VIII	C ₄₀ H ₄₆ FeSi ₂ O	656	73	0,86 პ/ე 6:1	77-78	73,40	73,17	6,28	6,09
IX	C ₂₂ H ₂₄ FeSi	372	90			70,85	70,97	6,75	6,40
X	C ₄₀ H ₅₀ FeSi ₂	642	75	0,54 პ/ე 6:1		74,51	74,50	7,97	8,07

ცხრილი 4

პროლუქტების უწყვეტონაღური ჯგუფების დამახასიათებელი სიხშირეები იწ-სპექტრში (ν , სმ⁻¹)

პროლუქტი	Fc (C-H),	alk (C-H)	Ar (C-H)	Ge-Alk	C \equiv C	OH	C-O-C	O-CH ₃	C=C C=C-C=O
XI	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	3550-3300	-	-	-
XII	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	3500-3300	-	-	-
XIII	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	1070	2830	-
XIV	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	1070	2830	-
XV	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	-	-	1620
XVI	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	1050	2820	-
XVII	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	-	-	1620
XVIII	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	1050	2820	-
XIX	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	-	-	-
XX	3100	2820-2980	1580	1240,820	2160	-	-	-	-

ცხრილი 5

XI-XX პროდუქტების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგერთი ფიზიკური მახასიათებლები

პროდუქტი	ემპირიული ფორმულა	მოლეკულური მასა გ. მას	გამოსავალი %	R _r	T _{დ.ლ} °C	ელემენტური ანალიზი			
						C %		H %	
						ნაპოენი	ჟამოთჟი	ნაპოენი გამოთჟი	
XI	C ₂₄ H ₃₀ GeFeO	463	97		53	63,27	63,29	7,02	6,32
XII	C ₃₈ H ₅₀ Ge ₂ FeO ₂	739	52,2		127-128	61,95	61,70	6,91	6,77
XIII	C ₂₅ H ₃₂ GeFeO	477	89		93-94	64,34	63,93	6,85	6,53
XIV	C ₄₀ H ₅₄ Ge ₂ FeO ₂	711	97		106-107	64,02	63,71	6,30	6,82
XV	C ₂₄ H ₃₀ GeFeO	463	50	0,36 ჰ/ე 6:1		63,11	63,29	6,37	6,32
XVI	C ₄₈ H ₅₈ Ge ₂ Fe ₂ O	907	30	0,86 ჰ/ე 3:1		64,70	64,50	6,43	6,23
XVII	C ₃₈ H ₅₀ Ge ₂ FeO ₂	739	20	0,52 ჰ/ე 3:1		61,91	61,70	6,70	6,77
XVIII	C ₃₈ H ₄₈ Ge ₂ FeO	723	51	0,88 ჰ/ე 3:1	80-81	64,73	64,42	6,61	6,44
XIX	C ₂₄ H ₃₀ GeFe	467	91			65,23	65,43	6,73	6,54
XX	C ₃₈ H ₅₀ Ge ₂ Fe	707	74,4	0,96 ჰ/ე 3:1		65,94	65,66	6,64	6,84

ცხრილი 6

პროდუქტების ფუნქციონალური ჯგუფების დამახასიათებელი სიხშირეები იწ-სპექტრში (ν , სმ⁻¹)

პროდუქტი	F_c (C-H),	alk (C-H)	Ge-Alk	$\text{C}\equiv\text{C}$	OH	C-O-C	O-CH ₃	C=C C=C-C=O
XXI	3100	2850-3050	1240,830	2160	3200-3400	-	-	-
XXII	3100	2850-3050	1240,830	2160	3200-3500	-	-	-
XXIII	3100	2850-3050	1240,830	2160	-	1070	2830	-
XXIV	3100	2850-3050	1240,830	2160	-	1070	2830	-
XXV	3100	2850-3050	1240,830	2160	-	1080	-	-
XXVI	3100	2850-3050	1240,830	2160	-	1080	-	-

ცხრილი 7

XXI-XXVI პროდუქტების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ზოგერთი ფიზიკური მახასიათებლები

პროდუქტი	ემპირიული ფორმულა	მოლეკულური მასა	გამოსავალი %	R _r	T _{დღ} °C	ელემენტური ანალიზი			
						C %		H %	
						ნაპოენი	გამოთვ	ნაპოენი	გამოთვ
XXI	C ₂₇ H ₃₄ GeFeO	443	48	0,34 პ/ე 6:1		60,67	60,79	7,24	7,48
XXII	C ₃₄ H ₅₈ Ge ₂ FeO ₂	641	64		83-85	59,70	59,75	8,12	8,02
XXIII	C ₂₃ H ₃₆ GeFeO	457	97	0,83 პ/ე 1:1		61,71	61,47	7,53	7,68
XXIV	C ₂₄ H ₅₀ GeFe	727	90	0,837 პ/ე 1:1		60,80	60,71	8,08	8,25
XXV	C ₄₄ H ₆₆ Ge ₂ Fe ₂ O	867	93,7	0,95 პ/ე 3:2		61,70	61,91	7,07	7,18
XX VI	C ₃₉ H ₅₆ Ge ₂ FeO	729	89,5	0,9 პ/ე 1:1		61,18	61,27	7,75	7,94

თავი 3.

ექსპერიმენტული ნაწილი

დისერტაციის ამ თავში მოყვანილია მიღებული გერმანიუმის-, სილიციუმის და ფეროცენის შემცველი უჯერი სპირტების და მათი გარდაქმნების შედეგად მიღებული ნაერთების სინთეზის მეთოდები.

საწყის პროდუქტებს, რომლებიც ნაშრომისათვის გეჭირდებოდა, ვღებულობდით ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდებით. ისეთი ნივთიერებების სინთეზი, რომელიც ლიტერატურაში არ არის აღწერილი მოგვყავს დაწერილებით.

3. 1. საწყისი ნივთიერებების დახასიათება

ბენზოილფეროცენი – წითელი ფერის კრისტალები, $T_{\text{ლღ}}=107-108^{\circ}\text{C}$, გადაკრისტალებულია იზოოქტანიდან [58, 70]

დიბენზოილფეროცენი – მუქი წითელი ფერის კრისტალები, $T_{\text{ლღ}}=104-106^{\circ}\text{C}$, გადაკრისტალებულია ბენზოლიდან [58, 139]

აცეტილფეროცენი – ნარინჯისფერ-მოწითალო ფერის კრისტალები, $T_{\text{ლღ}}=85-86^{\circ}\text{C}$, გადაკრისტალებულია ნ-ჰექსანიდან [7]

დიაცეტილფეროცენი – წითალო ფერის კრისტალები, $T_{\text{ლღ}}=129-130^{\circ}\text{C}$, გადაკრისტალებულია ბენზოლი/პეტროლენინის ეთერიდან [7]

ტრიმეთილეთინილსილანი – ვღებულობდით ტრიმეთილქლორსილანიდან ჯონსის მეთოდით [140], $T_{\text{ღუღ.}}=52^{\circ}\text{C}$ (760 მმ. ვწყ. სვ.), $n_D^{20}=1,4322$

ტრიეთილეთინილსილანი – ვღებულობდით ტრიეთილქლორსილანიდან ჯონსის მეთოდით [140], $T_{\text{ღუღ.}}=138-138,5^{\circ}\text{C}$ (777 მმ. ვწყ. სვ.), $T_{\text{ღუღ.}}=59-61^{\circ}\text{C}$ (43 მმ. ვწყ. სვ.), $n_D^{20}=1,4302$.

ტრიეთილეთინილგერმანიუმი - ვლუბულობდით ტრიეთილგერმანიუმის ბრომიდიდან ჯონსის მეთოდით [141], $T_{\text{დულ}}=80^{\circ}\text{C}$ (11 მმ. ვწყ. სე.), $T_{\text{დულ}}=70-71^{\circ}\text{C}$ (65 მმ. ვწყ. სე.), $n_D^{20}=1,4485$.

ტრიპროპილეთინილგერმანიუმი - ვლუბულობდით ტრიპროპილგერმანიუმის ბრომიდიდან ჯონსის მეთოდით [141], $T_{\text{დულ}}=110-114^{\circ}\text{C}$ (30 მმ. ვწყ. სე.), $n_D^{20}=1,4832$.

3. 2. ფეროცენისა და სილიციუმის შემცველი მონო- და დიაცეტილენური რიგის სპირტების და მათი გარდაქმნის შედეგად მიღებული ნაერთების სინთეზი

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინის
სინთეზი

კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი, უკუმაცივარი (ქლორკალციუმიანი მილით), მინის მილი (ინერტული აირის He-ის გასატარებლად), მოვამზადეთ ნ-ბუთილ-ლითიუმის ხსნარი (1,4გ - 0,2 მოლი ლითიუმიდან და 15გ- 0,1 მოლი ბუთილბრომიდიდან) 50 მლ მშრალ ეთერში. ხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში მას ვამატებდით 10გ (0,1 მოლი) ტრიმეთილეთინილსილანს გახსნილს 50 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევდით ოთახის ტემპერატურაზე 1 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვაცივებდით -5°C -მდე და

ვამატებდით 14გ (0,05 მოლი) ბენზოილფეროცენს გახსნილს 100 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. რეაქციის მიმდინარეობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. სარეაქციო ნარევეს ვამუშავებდით ყინულიან წყალში გადმოსხმით, ვწვლილავდით ეთერით. ეთერხსნარებს ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციაში და ვაშრობდით Na_2SO_4 -ით. გამხსნელის მოცილების შემდეგ (შემცირებული წნევის ქვეშ) მიღებულ ბლანტ მასას ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებით (ადსორბენტი ალუმინის ოქსიდი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 4:1). გამხსნელის მოცილების შემდეგ მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები. 18გ; (გამოსავლიანობა 95 %) - I პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენის სინთეზი

ამ სინთეზს ვატარებდით I სპირტის სინთეზის ანალოგიურად. ვამზადებდით ნ-ბუთილლითიუმის ხსნარს (1გ- 0,14 მოლი ლითონურიდან და 10გ -0,07 მოლი ბუთილბრომიდიდან) 50 მლ მშრალ ეთერში. მუდმივი მორევის პირობებში მას ვუმატებდით 8გ (0,05 მოლი) ტრიმეთილეთინილსილანს გახსნილს 50 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევდით ოთახის ტემპერატურაზე 1 სთ-ის განმავლობაში, ვაცივებდით -5°C -მდე და ვამატებდით 7გ (0,02 მოლი) დიბენზოილფეროცენს გახსნილს 100მლ ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 2 საათის განმავლობაში, შემდეგ ვამუშავებდით I სპირტის ანალოგიურად. მივიღეთ

ყვითელი ფერის კრისტალები 10გ; (გამოსავლიანობა 89 %)- II პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინის
სინთეზი

კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 2გ (0,005 მოლი) I პროდუქტს გახსნილს 50 მლ მეთილის სპირტში და ვამატებდით 0,5გ (0,001 მოლი) $HgSO_4$. რეაქცია მიმდინარეობდა ოთახის ტემპერატურაზე, იწყებოდა კატალიზატორის დამატებისთანავე და მთავრდებოდა 10 წუთში, რეაქციის მიმდინარეობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. გამხსნელის მოცილების შემდეგ (შემცირებული წნევის პირობებში), მიღებულ ბლანტ მასას ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სევეტზე გატარებით (აღსორბენტი - ალუმინის ოქსიდი; გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 6:1). გამხსნელის მოცილების შემდეგ მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები. 2გ (გამოსავლიანობა 95 %) - III პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინილ)
ფეროცენის სინთეზი

1გ (0,002 მოლი) II სპირტს ვხსნიდით 50 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 0,3გ (0,001 მოლი) კატალიზატორს- $HgSO_4$. სინთეზი ვატა-

რებდით III პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. მიიღებოდა მოყვითალო ფერის კრისტალები Iგ; (გამოსავლიანობა 95 %) - IV პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონის და
(1-ფეროცენილ-1-ფენილ -2-ინ-3-ტრიმეთილსილილ-1-
პროპინის)ეთერის სინთეზი

კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი (ქლორკალციუმიანი მილით) და საწვეთი ძაბრი, ვათაფსებდით Iგ (0,0025 მოლი) I პროდუქტს გახსნილს, 25მლ მშრალ ბენზოლში და ვამატებდით 0,2გ (0,002 მოლი) ClCH_2COOH . სარეაქციო ნარევეს მორევის პირობებში ვათბობდით 50 წუთის განმავლობაში 60 °C-მდე. რეაქციის მიმდინარეობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ქრომატოგრამაზე სპირიტის ლაქის გაქრობის შემდეგ, სარეაქციო ხსნარს ვფილტრავდით ალუმინის ოქსიდით დაფენილ ბიუხნერის ძაბრზე. გამხსნელის მოცილების შემდეგ (შემცირებული წნევის პირობებში) ვღებულობდით ბლანტ მასას, რომელიც შეიცავდა ორ პროდუქტს. მათ ვაცილებდით, მიღებული ბლანტი მასის ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებით (ადსორბენტი - სილიკაგელი; გამხსნელი პექსანი; ელუენტი პექსანი-ეთერი 2:1). გამხსნელის მოცილებების შემდეგ მიიღებოდა მუქი წითელი ფერის ბლანტი მასა 0,3გ (გამოსავლიანობა 30%) - V პროდუქტი და მუქი ყვითელი ფერის ბლანტი მასა 0,6გ (გამოსავლიანობა 63%) - VI პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონ)ფეროცენისა
და 1.3-ბისფენილ-1.3-ბის(3-ტრიეთილსილილპროპინილ)-2-
უქსა[3]-ფეროცენოფანის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით V და VI პროდუქტების სინთეზის ანალოგიურად. 30 მლ მშრალ ბენზოლში გახსნილი 1გ(0,002 მოლი) II სპირტის და 0,2გ (0,002 მოლი) მონოქლორმეაფისაგან. მიიღებოდა ორი პროდუქტი, მათ ერთმანეთს ვაცილებდით სვეტის ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით (ადსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 4:1). მიიღებოდა მოწითალო ფერის ბლანტი მასა 0.7გ; (გამოსავლიანობა 73%) -VII პროდუქტი და მოყვითალო ფერის ბლანტი მასა 0,1გ; (გამოსავლიანობა 10 %) - VIII პროდუქტი

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინის
სინთეზი

კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 25 მლ აბსოლიტურ ეთერს, ვაცივებდით 0°C-მდე და ვამატებდით 2გ (0,015 მოლი) $AlCl_3$ და 0,6გ (0,015 მოლი) $LiAlH_4$. სარეაქციო ნარევეს ვურევედით 15 წუთის განმავლობაში (კომპლექსის წარმოქმნამდე), შემდეგ ვწყვეტდით გაცივებას და ოთახის ტემპერატურაზე სწრაფად (5 წუთის განმავლობაში) ვამატებდით 1გ (0,0025 მოლი) I სპირტს გახსნილს 25მლ ტეტრაჰიდროფურანში. რეაქციის მიმდინარეობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. რეაქცია მთავრდებოდა სპირტის დამატე-

ბისტანავე. სარეაქციო ნარევეს ვამუშავებდით ყინულიან წყალში გად-
მოსხმით, ვწვლილავდით ეთერით. ეთერხსნარებს ვრეცხავდით წყლით
და NaHCO_3 -ის წყალხსნარით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ვაშრობდით
 Na_2SO_4 -ზე. გამხსნელის მოცილების შემდეგ (შემცირებული წნევის
ქვეშ) მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები 1,8გ (გამოსავლი-
ანობა 90 %) -IX პროდუქტი.

1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილსილილ-2-პროპინილ)

ფეროცენის სინთეზი

2გ (0,005 მოლი) სპირტი II, 0,7 გ (0,005 მოლი) AlCl_3 და 0,2გ (0,005
მოლი) LiAlH_4 -ის მონაწილეობით და ვატარებდით სინთეზს IX
პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. მიიღებოდა ბლანტი მასა 0,7გ;
(გამოსავლიანობა 75%) - X პროდუქტი.

3. 3. ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი მონო- და
დიაცეტილენური რიგის სპირტების და მათი გარდაქმნის შედეგად
მიღებული ნაერთების სინთეზი

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ოქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინის

სინთეზი

სინთეზი ტარდებოდა I სპირტის სინთეზის ანალოგიურად. 1,4გ
(0,2 მოლი) ლითიუმიდან და 15გ (0,1 მოლი) ბუთილბრომიდიდან ვამ-
ზადებდით ნ-ბუთილლითიუმის ხსნარს 50 მლ მშრალ ეთერში. ხსნარის

მუდმივი მორევის პირობებში მას ვუმატებდით 18გ (0,1 მოლი) ტრიეთილეთინილგერმანიუმს გახსნილს 70 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევედით ოთახის ტემპერატურაზე 4 სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ იგი ვაცივებდით -5⁰ C-მდე და ვამატებდით 10გ (0,04 მოლი) ბენზოილფეროცენს გახსნილს 100მლ ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო ნარევეს ვაცხელებდით 6 საათის განმავლობაში სუსტი დუღილის პირობებში და ვამუშავებდით I სპირტის ანალოგიურად. მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებით (ადსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 3:0,5). ვიღებდით ყვითელი ფერის კრისტალებს 15,8გ ; (გამოსავლიანობა 97 %) - XI პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ)ფეროცენის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით I სპირიტის სინთეზის ანალოგიურად. Vაზადებდით ნ-ბუთილლითიუმის ხსნარს 0,7გ (0,1 მოლი) ლითიუმიდან და 7გ (0,05 მოლი) ბუთილბრომიდიდან 50 მლ მშრალ ეთერში. მუდმივი მორევის პირობებში მიღებულ ხსნარს ვუმატებდით 6გ (0,03 მოლი) ტრიეთილეთინილგერმანიუმს გახსნილს 20 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევედით ოთახის ტემპერატურაზე 3-4 სთ-ის განმავლობაში, ვაცივებდით -5⁰ C-მდე და ვამატებდით 3,5გ (0,008 მოლი) დიბენზოილფეროცენს გახსნილს 30მლ ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო ნარევეს ვურევედით 3-4 საათის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვამუშავებდით I სპირიტის ანალოგიურად. მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ

სვეტზე გატარებით (აღსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 3:0,5). მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები 3,5გ (გამოსაველიანობა 52,2 %) - XII პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით III პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 2,4გ (0,005 მოლი) XI სპირტს, ვხსენილთ 100 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 0,5გ (0,001 მოლი) კატალიზატორ $HgSO_4$ -ს. მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებით (აღსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 3:0,5). მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები 2,2გ; (გამოსაველიანობა 89 %) - XIII პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ) ფეროცენის სინთეზი

სინთეზს ჩავატარებდით III პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ¹ (0,001 მოლი) XII სპირტს, ვხსენილთ 65 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 0,42გ(0,0014 მოლი) კატალიზატორ $HgSO_4$ -ს. მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები 1გ(გამოსაველიანობა 97 %) - XIV პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონის და
დი(1-ფეროცენილ-1-ფენილ-2-ინ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპი-
ნი)ეთერის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით V და VI პროდუქტების სინთეზის ანა-
ლოგიურად. 30 მლ მშრალი ბენზოლში ვათავსებდით 2გ(0,004 მოლი)
XI სპირტს და ვამატებდით 0,3გ (0,003 მოლი) მონოქლორმეფავას. მიიღე-
ბოდა ორი პროდუქტი, მათ ერთმანეთს ვაცილებდით სვეტის ქრომა-
ტოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით (აღსორბენტი სილიკაგელი, გამ-
ხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 4:1). მიიღებოდა მოწითალო-
მოყავისფრო ფერის ბლანტი მასა 1გ (გამოსავლიანობა 50%) - XV
პროდუქტი და მოყვითალო-მოწითალო ფერის ბლანტი მასა 0,6 (გამო-
სავლიანობა 30 %)- XVI პროდუქტი

1.1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონ)ფეროცენილ-სა
და 1.3-ბისფენილ-1.3-ბის(3-ტრიეთილგერმილპროპინილ)-2-
ოქსა [3]-ფეროცენოფანის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით V და VI პროდუქტების სინთეზის
ანალოგიურად. ვიღებდით 2გ(0,002 მოლი) XII სპირტს გახსნილს 30 მლ
მშრალი ბენზოლში 0,6გ (0,006 მოლი) და ვამატებდით მონოქლორმეფავას.
მიიღებოდა ორი პროდუქტი, მათ ერთმანეთისაგან ვაცილებდით სვეტის
ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით (აღსორბენტი სილიკაგელი,
გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 2:1) მიიღებოდა ბო-
ლოსფერი ბლანტი მასა 0,4გ (გამოსავლიანობა 20%) - XVII პრო-

დუქტი და მუქი ყვითელი ფერის ბლანტი მასა 0,5გ (გამოსაველიანობა 51 %) -XVIII პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინის
სინთეზი

ვატარებდით სინთეზს IX პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 2გ (0,004 მოლი) სპირტს XI, 2გ (0,015 მოლი) $AlCl_3$, 0,6გ (0,015 მოლი) $LiAlH_4$. მიიღებოდა ყვითელი ფერის კრისტალები 1,7გ (გამოსაველიანობა 91%) - XIX პროდუქტი

1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინილ)
ფეროცენის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით IX პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ (0,0014 მოლი) სპირტს XII გახსნილს 25 მლ ეთერში, 0,52გ (0,004 მოლი) $AlCl_3$, 0,15გ (0,004 მოლი) $LiAlH_4$. მიიღებოდა ბორდოსფერი ბლანტი მასა 0,7გ (გამოსაველიანობა 74,4%) - XX პროდუქტი

1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-
პროპინის სინთეზი

სინთეზი ვატარებდით I სპირიტის სინთეზის ანალოგიურად. Vამზადებდით ნ-ბუთილლითიუმის ხსნარს 1,4გ (0,2 მოლი) ლითიუმიდან

და 9,3გ (0,1 მოლი) ბუთილქლორიდიდან 50 მლ ჰექსანში. მუდმივი მორევის პირობებში მას ვუმატებდით 5,3გ (0,02 მოლი) ტრიპროპილეთინილგერმანიუმს გახსნილს 20 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევდით ოთახის ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ვაცივებდით 0 - +10 C-მდე და ვამატებდით 2,8გ (0,014 მოლი) აცეტილფეროცენს გახსნილს 30მლ ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 2 საათის განმავლობაში და ვამუშავებდით I სპირტის ანალოგიურად. მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სევეტზე გატარებით (ადსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 3:1). მიიღებოდა მოყავისფრო-მოყვითელო ფერის ბლანტი მასა 2,7გ (გამოსავლიანობა 48 %) - XXI პროდუქტი.

1.1'-ბის(1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინილ)
ფეროცენის სინთეზი

სინთეზი ვატარებდით I სპირიტის სინთეზის ანალოგიურად. Vამზადებდით ნ-ბუთილლითიუმის ხსნარს 1,4გ (0,2 მოლი) ლითიუმიდან და 9,3გ (0,1 მოლი) ბუთილქლორიდიდან 50 მლ ჰექსანში. მუდმივი მორევის პირობებში მას ვუმატებდით 5,3გ (0,02 მოლი) ტრიპროპილეთინილგერმანიუმს გახსნილს 20 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში. დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვურევდით ოთახის ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ვაცივებდით 0 - +10 C-მდე და ვამატებდით 0,72გ (0,003 მოლი) დიაცეტილფეროცენს გახსნილს 30მლ ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 2 საათის განმავლობაში და ვამუშავებდით I სპირიტის ანალოგიურად.

მიიღებოდა ნარინჯისფერ-მოყვითელო ფერის კრისტალები 1გ (გამოსაველიანობა 64 %)- XXII პროდუქტი.

1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინის
სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით III პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ (0,002 მოლი) XXI სპირტს , ეხსნიდით 50 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 0,42გ (0,0014 მოლი) კატალიზატორ $HgSO_4$ -ს. მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებით (ადსორბენტი სილიკაგელი, გამხსნელი ჰექსანი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 3:0,5). მიიღებოდა ნარინჯისფერი ბლანტი მასა 1გ (გამოსაველიანობა 97 %) - XXIII პროდუქტი

1.1'-ბის(1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-
პროპინილ)ფეროცენის სინთეზი

სინთეზი ვატარებდით III პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ (0,002 მოლი) XXII სპირტს, ეხსენიდით 65 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 0,5გ (0,002 მოლი) კატალიზატორ $HgSO_4$ -ს. მიიღებოდა მონაცრისფერო-მოყვითალო ბლანტი მასა 0,9გ (გამოსაველიანობა 90 %) - XXIV პროდუქტი

დი(1-ფეროცენილ-1-მეთილ-2-ინ-3-ტრიპროპილგერმილ-1-პროპი-
ნის)ფერის სინთეზი

სინთეზი ვატარებდით VI პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ(0,002 მოლი) XXI სპირტს გახსნილს 30 მლ მშრალ ბენზოლში და ვამატებდით 0,4გ (0,004 მოლი) მონოქლორმჟავას. მიიღებოდა ერთ პროდუქტი. მოყვითალო ფერის ბლანტი მასა 0,9გ (გამოსავლიანობა 93,7%) -XXV პროდუქტი

1,3-ბისმეთილ-1,3-ბის(3-ტრიპროპილგერმილპროპინილ)-2-
თქსა [3]-ფეროცენოფანის სინთეზი

სინთეზს ვატარებდით VIII პროდუქტის სინთეზის ანალოგიურად. ვიღებდით 1გ(0,002 მოლი) XXII სპირტს გახსნილს 30 მლ მშრალ ბენზოლში და ვამატებდით 0,5გ (0,005 მოლი) მონოქლორმჟავას. მიიღებოდა ერთი პროდუქტი. მოყვითალო ფერის ბლანტი მასა 0,85გ (გამოსავლიანობა 89,5%) -XXVI პროდუქტი

ნივთიერებების აგებულება დადგენილი იქნა ინფრაწითელი და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდებით.

ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებული იქნა “ UR -20 “ ,“ UR - 10 “ , “ Specord 75 IR “ სპექტროფოტომეტრზე.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე ” UNITY - 400 “ ,“ supkems 2” სამუშაო სიხშირე 400 მგპ პროტონის მიმართ და 100 მგპ ¹³C -ის მიმართ. შინაგან სტანდარტად გამოყენებულია დეიტერირებული დიმეთილ-სულფოქსიდი, რომლის ქიმიური წანაცვლება პმრ სპექტრში მიღებულია 2,58 ვ.მ.ნ., ხოლო ბმრ სპექტრში 39,6 ვ.მ.ნ.

დასკვნები

1. შემუშავებულია ფეროცენისა და სილიციუმის (გერმანიუმის) შემცველი მონო- და ბისაცეტილენური რიგის სპირტების მიღების ეფექტური პრეპერატული მეთოდი.
2. მიღებულია ბენზოილ-, დიბენზოილ-, აცეტილ- და დაიაცეტილ-ფეროცენის ურთიერთქმედებით ტრიალკილეთინილსილიციუმის (გერმანიუმის) ლითიუმწარმოებულთან რაოდენობრივი გამოსავლიანობით შემდეგი სპირტები: I - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95%-ს), II - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 89%-ს), XI - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97%-ს), XII - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიმეთილგერმილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 52%-ს), XXI - 1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 48%-ს) და XXII - 1,1'-ბის(1-მეთილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინილ) ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 64%-ს).
3. შესწავლილია I, II, XI, XII, XXI და XXII სპირტების ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქციები პოლარულ და არაპოლარულ გამხსნელებში სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას და დაგენილია:

ა) ნუკლეოფილურ გამხსნელში კერძოდ მეთანოლში, კატალიზატორ ვერცხლისწყლის სულფატის თანაობისას არ მიმდინარეობს ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქცია და მიიღება ამ სპირტების შესაბამისი მეთილირების პროდუქტები: III - 1-ფერო-

ცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95%-ს), IV -1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 95%-ს), XIII- 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 89%-ს), XIV -1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-3-ტრიმეთილგერმილ-2-პროპინილ)-ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97%-ს), XXIII - 1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 97%-ს) და XXIV - 1-ფეროცენილ-1-მეთილ-1-მეთოქსი-3-ტრიპროპილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 90%-ს).

ბ) არაპოლარულ გამხსნელში კერძოდ, ბენზოლში კატალიზატორ $HgSO_4$ -ის თანაობისას რეაქცია საერთოდ არ წარმართება არც ერთი სპირტის შემთხვევაში.

გ) არაპოლარულ გამხსნელში მჟავა კატალიზატორის კერძოდ მონოქლორმმარმჟავას - $ClCH_2COOH$ თანაობისას რეაქცია წარმართება სარეაქციო ნარევის გაცხელების პირობებში და I, II, XI, XII სპირტების შემთხვევაში მიიღება ორ-ორი ახალი პროდუქტი სხვადასხვა თანაფარდობით. I და XI სპირტების შემთხვევაში მიიღება ანიონოტროპული გადაჯგუფების პროდუქტები უჯერი კეტონები V - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონი (გამოსავლიანობა შეადგენს 63%-ს), XV -1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონი (გამოსავლიანობა შეადგენს 50%-ს) და მოლეკულათაშორისე დეჰიდრატაციის პროდუქტი VI - დი(1-ფეროცენილ-1-ფენილ-2-ინ-3-ტრიმეთილსილილ-1-პროპინის) ეთერი (გამოსავლიანობა შეადგენს 30%-ს), XVI- დი(1-ფეროცენილ-1-ფენილ-2-ინ-3-

ტრიეთილგერმილ-1-პროპინის)ეთერი. (გამოსავლიანობა შეადგენს 30%-ს)

II და XII სპირტების შემთხვევაშიც მიიღება ანიონოტროპული გადაჯგუფების პროდუქტები უჯერი ბისკეტონები VII - 1,1' ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილსილილ-1-პროპენილ-3-ონ) ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 10%-ს), XVII - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-1-პროპენილ-3-ონ)ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 20%-ს) და შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტები ეთერები: VIII - 1,3-ბისფენილ-1,3-ბის(3-ტრიეთილსილილპროპინილ)-2-ოქსა[3]ფეროცენოფანი (გამოსავლიანობა შეადგენს 73%-ს), XVIII - 1,3-ბისფენილ-1,3-ბის(3-ტრიეთილგერმილპროპინილ)-2-ოქსა[3]ფეროცენოფანი (გამოსავლიანობა შეადგენს 51%-ს .

დ) XXI და XXII სპირტების შემთხვევაში არაპოლარულ გამხსნელში კატალიზატორ მონოქლორომარმეაჟას $-ClCH_2COOH$ თანაობისას არ მიმდინარეობს ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქციები და მხოლოდ დეჰიდრატაციის პროდუქტები მიიღება. XXI სპირტის შემთხვევაში მიიღება მოლეკულათაშორისი დეჰიდრატაციის პროდუქტი მარტივი ეთერი - XXV - დი(1-ფეროცენილ-1-მეთილ-2-ინ-3-ტრიპროპილგერმილ-1-პროპინის) ეთერი (გამოსავლიანობა შეადგენს 93,7 %-ს), ხოლო XXII სპირტის შემთხვევაში კი შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტი - ეთერი XXVI - 1,3-ბისმეთილ-1,3-ბის(3-ტრიპროპილგერმილპროპინილ)-2-ოქსა[3]ფეროცენოფანი (გამოსავლიანობა შეადგენს 89,5%-ს).

შესწავლილია I, II, XI და XII სპირტების აღდგენის რეაქციები $LiAlH_4 / AlCl_3$ კომპლექსით, ეთერისა და ტეტრაჰიდროფურანის არეში, ოთახის ტემპერატურაზე. დადგენილია, რომ აღდგენის

რეაქციები მიმდინარეობს სწრაფად, მთავრდება სპირტების და-
მატებისთანავე და მიღებულია ფეროცენისა და სილიციუმის
(გერმანიუმის) შემცველი უჯერი ნახშირწყალბადები რაოდენო-
ბრივი გამოსავლიანობით: IX - 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-ტრიმე-
თილსილილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეადგენს 90 %-ს),
X - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილსილილ-2-პროპენილ)ფეროცენი
(გამოსავლიანობა შეადგენს 75 %-ს), XIX - 1-ფეროცენილ-1-
ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-პროპინი (გამოსავლიანობა შეად-
გენს 91 %-ს) და XX - 1,1'-ბის(1-ფენილ-3-ტრიეთილგერმილ-2-
პროპენილ) ფეროცენი (გამოსავლიანობა შეადგენს 74,4 %-ს).

5. ამრიგად, ჩვენს მიერ ჩატარებული გამოკვლევები კიდევ ერთხელ
ადასტურებს ფეროცენის ჯგუფის მასტაბილიზებელ თვისებას
მეზობელი კარბკათიონის მიმართ. კერძოდ, ფეროცენის ჯგუფის
შეყვანა ერთ-ერთი რადიკალის სახით მესამად აცეტილენურ
კარბინოლებში (რომელთა მაგალითზეც იყო თავის დროზე
აღმოჩენილი ანიონოტრიპული იზომერიზაცია Hg^{+2} -ის მარი-
ლების თანდასწრებით) იწვევს ამ რეაქციების ანომალურად წარ-
მართვას სპირტულ ხსნარებში; ხოლო ბენზოლში (სადაც
ზემოაღნიშნული კარბინოლები საერთოდ არ განიცდიან იზომე-
რიზაციას) მიდის როგორც იზომერიზაციის, ისე დეჰიდრატა-
ციის რეაქციები. მათი თანაფარდობა დამოკიდებულია სპირტის
აღნაგობაზე (მონოაცეტილენურია თუ ბისაცეტილენური აღნი-
შნული სპირტი).

6. შესწავლილია II სპირტის 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-ჰიდროქსი-3-ტრი-
ეთილსილილ-2-პროპინილ) ფეროცენის და IV პროდუქტის (ამ
სპირტის მეთილირების პროდუქტის) - 1,1'-ბის(1-ფენილ-1-მეთოქსი-
3-ტრიეთილსილილ-2-პროპინილ)ფეროცენის ბაქტერიციდული
თვისებები და დადგენილია რომ, ეს ნაერთები აინჰიბირებენ

აქტინომიცეტების და ფიტოპათოგენური ბაქტერიების (რომლებიც იწვევენ ვაზის და საბახრო კულტურების დაავადებას კიბოთი) ზრდასა და განვითარებას.

1. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting W., Woodward R. The Structure of iron bis-cyclopentadienyl. – J. Amer. Chem. Soc., 1952, v.77, p. 2125-2126.
2. Металлоорганические соединения переходных элементов. Грин М. Изд. „Мир”, М.; 1972, 456 с.
3. Hiuoshi Yoshiro, Nakayama Masaki. Синтез ферроцена в высших учебных заведениях.” Karaky to keuky, Chem.Educ .”, 1995, 36, N2, 196-197, (яп).
4. Несмеянов А.Н., Кочеткава И.С. Основные направления практического использования ферроцена и его производных. – Успехи Химии, 1974, т. 43, с. 1513-1523.
5. Химия ферроцена. Несмеянов А.Н. “Наука”, М., 1969, 606 с.
6. Юрченко В.В., Суворов М.Ю. Повышение экологической чистоты автомобильного двигателя производными ферроцена. 14 Менделев.създу по общ. и прикладной химии. Реф. Докл. и сообщ. т.2. М.1989, с.427.
7. Методы элементо-органической Химии. Железоорганические соединения. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Ферроцен. Изд. „Наука”, М., 1983, 544 с.
8. Суворов О.Н. Исследование плазмахимической полимеризации ферроцена в плазме безэлектронного высокочастотного разряда в гелии. ЖОХ., 2000. т.70, вып.4, с.581-590.
9. Makito Tanabe , Sara C.Bourke, Lan Manners. Potochemicaly – induced ring-opening polymerization of sila [1]ferrocenophanes. Silicon Symposium, May 20-22, 2004, University of Pennsylvania Philadelphia, PA. p.9-10.
10. Гвердцители И. М., Ломсадзе Б. А., Асатиани Л. П., Царцидзе М. А. Об октенокислительных и противоопухлевых свойствах диоксиаэтиленовых производных ферроцена. – Труды Тбил. гос. ун-та, сер. хим. и биол., 1981, т. 219, с. 63-67.

11. Асатиани Л.П., Ломтатидзе З.М., Киладзе С.Х., Мецхваришвили С.Ш. Синтез и бактерицидные свойства ферроценосодержащих двух и четырёхатомных спиртов ацетиленового ряда.- Хим .-фарм.ж., 1984, №5, с.576-577.
12. Миндиашвили Д.Ш., Асатиани Л.П., Ломсадзе Б.А. и др. Действие полициклических углеводов и ферроценосодержащих ацетиленовых гликолей на изменение физико-химических свойств культивируемых клеток куриных эмбрионов.- Сообщ. АН ГССР, 1980 , т.99, №2, с. 465-468.
13. Pochkilze M., Asatiani L., Chitiashvili Z., Rukhadze M., Tsartsidze M. Determination and pharmacokinetic study of ferrocene-A in blood serum of rabbits. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 27, 2002 , p.845-849.
14. Давитая Г.Ш., Асатиани Л.П., Чавчавадзе К.Г. Изучения ферроценосодержащих ацетиленовых гликолей в микросомах печени крыс модифицированных бенз(α)пиреном. Сообщ. АН ГССР, 1989 , т.135, №2, с. 428-432.
15. Antipov B.G., Kim V.A., Lisitsa V.S., Nadyshev Y.F. Method of treating cancer and immunostimulating and antitumor drugs based on these compounds. Izobreteniya 1999, (16), p.351-353.
16. Асатиани Л.П., Ломтатидзе З.М., Шатиришвили Г.И., Шиукашвили Т.Г. Синтез и бактерицидные свойства ферроцен- и кремнийсодержащих спиртов диацетиленового ряда.- Сообщ. АН ГССР, 1989 , т.133, №3, с. 633-636.
17. Gomez F.I., Wagner G. Germanium contain polymers. J.Organomet.Chem., 1999, v. 592. p.272-290.
18. Silicon Organometallic and Polymer Chemistry. Michael A.Bronk . Willey & Sons, 2000, 704 pgs.
19. The Chemistry of Organosilicon compounds. Rapport Z., Apolding Y. Willey & Sons, 2001 , 1172 pgs.

20. Лукевиц Э.Я., Зелмене З.Я. Биологическая активность соединений кремния. Рига, 1984, 324 с.
21. Игнатенко М.А. Противоопухлевая активность кремний – и германий-органических соединений (обзор). Хим.-фарм.ж., Москва, Медицина, 1987, №4, с.402-408.
22. Кремний и жизнь. Воронков М.Г., Зелмене З.Я., Лукевиц Э.Я., „Знание”, Рига, 1978, 250с.
23. Элементоорганические соединения и применение. Герматраны и их аналоги Хромова Н.Ю., Гар Т.К., Миронов В.Ф. НИИТЭХИМ, Москва, 1988, 45 с.
24. Стручков Ю.Т. Рентгеноструктурные исследования элементоорганических соединений. Стереохимия ферроцена и его производных.-ЖОХ, 1957, т.27, с.2039-2049.
25. Curphey T. J., Santer J.O., Rosenblum M., Rinochard J.N. Protonation of metallocenes by strong acids. Structure of the cation. – J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5249-5250.
26. Rosenblum M., Santer J.O. Protonation of ferrocenes by strong acids - J. Amer. Soc., 1959, v. 81, p. 5517-5518.
27. Lippincot B.R., Nelson R.D. The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene.- J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1307-1308.
28. Lippincot B.R., Nelson R.D. The thermodynamic functions of bis-cyclopentadienyliron, bis-cyclopentadienylnickel and bis-cyclopentadienylruthenium. – J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4990-4993.
29. Дяткина М.Е. Строение и природа связей в ароматических комплексах металлов.- Успехи химии., 1958, т.27, с.87-93.
30. Теоретические основы органической химии. Бернард А.К. Изд. „Мир”, Москва, 1968, 976 с.
31. Шустерович Е.М., Дяткина М.Е. Молекулярные орбиты дибензоилхрома, Ферроцена и катиона кобальтоцена. ДАН СССР, 1959, т.128, с.1234-1237.

33. Weinmayr V. Hydrogen fluorid as a condensing agent. V. Reactions hydrogen fluorid. – J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3009-3011.
34. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В. Разрушение ферроценового ядра гидросилилированием и действием галоидов.- Изв. АН СССР, Сер.хим., 1956, с.739-741.
35. Trifan D.S, Nicholas L. Reductive cleavage of ferrocene.- J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 79, p.2746-2749.
36. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Несмеянова О.А. Реакции триферроценилфосфинооксида. ДАН СССР, 1965, т.100 с.1090-1092.
37. Небензоидные ароматические соединения. Гинзбург Д. Изд. “ИЛ“, Москва, 1963, 43 с.
38. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Курашева И.Д. К вопросу о получении ацетилциклопентадиенилтрикарбонилмарганца.- ЖОХ, 1965, т.35, с.1682-1684.
39. Rosenblum M., Santer J.O. Howells W.G. The chemistry and structure of ferrocene. VIII. Interannular resonance and the mechanism of electrophilic substitution. - J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1750-1458.
40. Несмеянов А.Н., Кочеткова Н.С., Материкова Р.Б. Разрушение циклопентадиенильных соединений металлов бромом и гипромидом калия.- ДАН СССР, 1962, т.147, с.113-116.
41. Rosenblum M., Abbate P.W. The problem of metal atom participation in electropilic substitution reactions of the iron group metallocenes. - J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4178-4184.
42. Marr J., Webster D.E. Electrophilic substitution in metallocenes. Part I. The protodesilylation of trimethylsilylferrocene.- J.Chem.Soc., 1968, p.202- 204.
43. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г. Циклопентадиенильные соединения металлов и родственные соединения.- Успехи химии, 1958, т.27, с.3-56.
44. Несмеянов А.Н. , Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О. А. Реакции замещения водородов ферроцена.- ДАН СССР, 1954, т.97, с.459-461.

45. Несмеянов А.Н., Пушин А.Н., Сазанова В.А. Ацилирование ферроцена в присутствии галогенидов магния.- Изв. АН СССР, Сер.хим., 1978, с.1685-1687.
46. Vogel M., Rausch M., Rozenberg H. Derivatives of ferrocene. III. The preparation of some acylferrocenes and alkylferrocenes. - J. Org. Chem., 1957, v.22, p.1016-1018.
47. Темеров С.А., Сачивко А.В., Тведохлебов В.П., Фролова Г.М. Взаимодействие ферроцена с ароматическими карбонильными соединениями. ЖОХ, 1991, т.27, вып.8, с.1701-1703.
48. Темеров С.А., Сачивко А.В., Тведохлебов В.П., Целинский И.В. Взаимодействие ферроцена с альдегидами и кетонами. ЖорХ, 1988, вып.11, с.2265-2268.
49. Темеров С.А., Сачивко А.В., Тведохлебов В.П., Целинский И.В., Фролова Г.М. Взаимодействие ферроцена с β -дикарбонильными соединениями. ЖорХ, 1991, т.27, вып.5, с.918-922.
50. Kulus Stafan, Toma Stafan. Fridel-Krafts acylation of ferrocene with derivatives of aromatic dicarboxylic acids. Gazz Chim. Ital., 1987, 117, N9, p.529-531.
51. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В. О реакционной способности моно- ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена и диацетилферроцена.- Изв.АН СССР, сер.хим., 1957, с.638-640.
52. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Губин С.П. Свойства фенилферроцена ДАН СССР, 1961, т.139, с.888-891.
53. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В. Влияние ферроценильного заместителя на функциональные группы в бензольном ядре. ДАН СССР, 1955, т.103, с.81-83.
54. Несмеянов А.Н., Волкенау Н.А. Ацилирование ацетил- и этилферроцена. - ДАН СССР, 1956, т.111, с.605-608.

55. Несмеянов А.Н., Козыцина Л.А., Локшин Б.В., Крицкая И.И. Определение положения заместителей в ферроценовых соединениях по инфрокрасным спектам поглощения. - ДАН СССР, 1957, т.117, с.433-436.
56. Несмеянов А.Н., Первалова Э.Г., Беноравичуте З.А. Реакции 1,1'-диметилферроцена. - ДАН СССР, 1958, т.120, с.1263-1266.
57. Сеткина В.Н., Кислякова И.В., Колобова Н.Б., Курсанов Д.И. Подвижность атомов водорода в метильной группе некоторых метилкетонов аренового ряда. - Изв. АН СССР, сер.хим., 1971, с.839-841.
58. Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н. Колобова Н.Е. Анионотропная перегруппировка третичных α -ацетиленовых спиртов циклопентадиени-марганец-трикарбонила. - ЖорХ, 1967, вып.4, с.1149-1153.
59. Rausch M., Vogel M., Rozenberg H. Derivatives of ferrocene .II. Some products of benzoyl-ferrocene and 1,1'-dibenzoylferrocene. - J.Org.Chem., 1957. v.22, p.903-906.
60. Miller S.A., Tebboth I.A., Tremain J.F. Dicyclopentadienyliron. - J.Chem.Soc., 1952, v.14, p.632-635.
61. Cais M.E., Eisenstandt A. Organometallic studies. X. Reductive dimerization of α -metallocenylcarbonium ions. - J.Org.Chem., 1965, v.30, p.1148-1154.
62. Cais M.E., Dannerberg T.T., Eisenstandt A., Levenberg M.I., Richards T.H. Nuclear magnetic Resonance Spectra of Ferrocenyl Carbonium ions. - Tetrahedron Lett., 1966, p.1695-1701.
63. Первалова Э.Г., Гриндберг К.И., Жарикова Н.А., Губин С.П., Несмеянов А.Н. Электронное влияние ферроценила, как заместителя - Изв. АН СССР, Сер.хим., 1966, с.832-839.
64. Стручков Ю.Т. Кристаллическая структура дибензоилферроцена. - ДАН СССР, 1956, т.110, с.67-70.
65. Стручков Ю.Т., Хоцянова Т.Л. Рентгенографическое исследование кристаллов некоторых производных ферроцена. - Кристаллография, 1957, т.2, с.382-383.

66. Fisher D.Wa. Cristal data for dioctadecyl edipate, $C_{42}H_{82}O_4$. Acta Crystallograp., 1964, v.17, p.619-620.
67. Riemschneider R., Helm D. Under ferrocen und vorwandte verdindungen, IV. Stereoizomere ferrocen-substitutionsprodukte. –J.Liebigs . Ann. Chem., 1961, Bd .646, s.10-17.
68. Gokel G.W., Ugi I.K. Preparation and resolution of N,N-dimethyl - α -ferrocenylethylamine.- J.Chem.Aduc., 1972, v.49, p.294-296.
69. Gokel G.W., Ugi I.K. Retentive nucleopile substitutionen an (R) - α -ferrocenyläthylacetat- Angew.Chem., 1971, Bd. 83, s.178-179.
70. Toma Š., Kaluzayova E. Friedel-Crafts Acetylation of ferrocene Analogues of benzophenone, diphenylmethane end Stibene. – Chem. Zvěat., 1969, sv.23, s.540-552.
71. Schaaf R.L., Leuk C.T. Ferrocenes. VI. Oxidation in Friedel-Crafts reaction. – J.Org.Chem., 1963, v.28, p.3238-3240.
72. Schlögl K., Egger H. Über Ferrocen-Acetylene. 3. Mitt. Sythesen und Reactionen von Ferrocenyl-acetylen.- Monatsch.Chem.,1963, Bd.94,s. 376-392.
73. Тюрин В.В., Намёткин Н.С., Губин С.П. и др. Бензоилирование ферроцена и синтез арилферроценилметанов.- Изв. АН СССР, Сер.хим., 1968, с.1866-1868.
74. Соколова У.Б., Чалых Г.П., Суслов А.П. Ацилирование ферроцена по Фриделю-Крафсту хлорангидридами и ангидридами фторсодержащих карбоновых кислот.-ЖОХ, 1968, т.38, с. 537-540.
75. Rausch M.D., Fischer E.O.,Grubert H. The aromatic reactivity of ferrocene, ruthenocene and osmocene. –J. Amer.Chem.Soc., 1960, v.82, p.76-82.
76. Sališevá M., Toma Š., Solčániová E. Competitive intermolecular additions in the chemistry of ferrocene. II . Synthesis and cyclisation of 1-(w-benzoylalkanoyl)-1-cinnamoyl ferrocenes.- Chem. Zvěat., 1980, sv.34. s.507-513.

77. Титов Л.И. Лисицына Е.С. Шемтова М.Р. Несколько наблюдений по химии ферроцена. - ДАН СССР, 1960, т.130, с.341-343.
78. Boichard J., Monin J.P., Tirouflet J. Recherches dans la serie des metallocenes. I. - Imines et chcones derives du ferrocenaldehyde et l'acetylferrocene. - Bull.Soc.chim. France, 1963, p.851-856.
79. Duxneuf P., Dabard R. Action de $Me_2NH \cdot AlCl_3$ sur les acylferrocenes. Preparation et proprietes de sels de ferrocenylium. - J.Organometal. Chem., 1972, v.37, p.167-171.
80. Максумов А.Г., Насриддинов Т.Ю. Способ получения диацетиленовых моно- и диэфиров ферроцена. - ЖОХ, 1971, т.7, с.568-569.
81. Виталь Э.Э., Домбровский А.В. Синтез и реакции β -ферроценил-акрилового альдегида. ЖОХ, 1973, т.43, с.530-593.
82. Sovenair J.P., Lewis D.H., Pouder B.W. The reaction of Acylferrocenes with Dimethyloxosulfonium Methylide and Dimethylsulfonium Methylide. - J. Org. Chem., 1972, v.37, p.4061-4063.
83. Schmitt G., Ösman S., Hoffman B., Fleischhauer J. Oxidation metallorganischer verbindungen. IV. Mechanistische und energetische betrechtungen zur oxidation von methylferrocen. - J.Organometal.Chem., 1976, v.114, p.179-197.
84. Moise C., Tirouflet J. Recherches dans la serie des metallocenes. XIV. - Sur les 1,1' et leurs derves. Synthese de la ferrocenotropolone et de ferosentropones. - Bull.Soc.chim. France, 1969, p.1182-1187.
85. Marr G., Rockett B.W., Rushworth A. Unsymetrically Disustituted ferrocene. VI. The Synthesis and Reactivity of some 2-Subtituted Ferrocene methanols and carboxaldehydes. - J.Organometal. Chem., 1969, v.16, p.141-147.
86. Sandatröm J., Seita J. The Internal Rotation of Acyl Groups in Acylferrocenes. A 1H and ^{13}C DNMR Study. - J.Organometal. Chem., 1976, v.108, p.371-378.
87. Schlögl K., Fried M., Falk. Ferrocenasymmetric. 2. Mitt.: Die relative configuration von optisch aktiven, -disubstituierten Ferrocendervaten. - Monatsh.Chem., 1964, Bd.95, s.576-597.

88. Соколова У.Б., Чалых Г.П., Маликова Т.А. и др. Получение полифтор-ацилферроценов и восстановление их алломогидридом лития.-ЖОХ , 1973, т.43, с.1333-1337.
89. Rausch M.D., Siegel A. The formation and reactions of ferrocenylphenylglyoxal. – J.Prg.Chem., 1968, v.33, p.4545-4547.
90. Abram T.S., Watts W.E. The properties of Ferrocenylvinyl Cations in Solution: Inter- and intra-Moleccular Trapping.- J.Organometal. Chem., 1975, v.87, p.439-441.
91. Abram T.S., Watts W.E. Synthesis of Ferrocenylacetylenes.- Synth.and react.. Inorg . Metalorg. Chem. 1976, v.6, p.31-33.
92. Abram T.S., Watts W.E. Direct observation of Vinyl Cations in Solution.- Chem.Commans., 1974, p.857-858.
93. Marr G., Huut T. Unsymmetrically Disubstetuted Ferrocenes. Part VIII. Syntheses and Reactivity of some 2-Sustetuted Ferrocenylphospnes. –J. Chem. Soc., 1969, p.1070-1072.
94. Moise C.,Sentrey D., Tirouflet J. Recherches dans la serie des metallocenes. XX. – Reactiones diasterreogeness au depart des derives du methylferrocene et du dimethylaminomethylferrocene.– Bull.Soc.chim. Fransce, 1971, p4562-4576.
95. Slocum D.W., Koonsvitsky B.P. Directed Metalation reactions. 7¹. Directted Metalation of Metoxymethylferrocene: 2-and 1¹-Metalated Ferrocene Intermediates. – J. Org.Chem., 1976, v.41, p.3664-3668.
96. Popp F.D. Моynaham E.D. Ferrocene Studies.П. The reaction of Ferrocenyllithium with Aromatic Aldehydes.- J.Org.Chem., 1969, v.34, p. 454-456.
97. Домбровский А.В., Витталь Э.Э. Циангидрины ферроценилальдегида и β-ферроценилакролейна . ЖОХ , 1973, т.43, с.1982-1983.
98. Витталь Э.Э. Нитрилы аминоферроценилуксусной кислоты. ЖОХ, 1975, т.45, с.1872-1874.

99. Bozak R.E., Riley R.G., Fawns W.P., Javaheripour H. the reaction of acylferrocenes with methyl magnesium halides. The intervention of carbonium-ion-like intermediates.- Chem. Lett., 1974, v.2, p.167-170.
100. Несмеянов А.Н., Волкенау Н.А. Синтез алкилферроценов. - ДАН СССР, 1956, т.107, с.262-264.
101. Horspool W.M., Stanley p., Sutherland R.G. Studies on Ferrocene Derivatives. Part X. Reactions of Acetylferrocene with Methylmagnesium Iodide and of Ferrocenyl Alcohols with Grignard Reagents - J.Chem.Soc., 1971, C, p.1365-1367.
102. Abram T.S., Watts W.E. A convenient synthesis of t-butylferrocene.-Synth.and React. Inorg. Metalorg. Chem. 1974, v.4, p.335-338.
103. У. Гуань-ли., Соколова Е.Б., Лейтес Л.А., Петров А.Д. Синтез и свойства вторичных спиртов ферроценового ряда. Изв. АН СССР, ОХН., 1962, с.887-892.
104. Петров А.Д., Соколова Е.Б., У. Гуань-ли. Синтез одноатомных и ацетиленовых третичных спиртов ферроценового ряда. ДАН СССР, 1961, т.139, с.111-112.
105. Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е., Магамедов Г.К. Изомеризация третичных β -ацетиленовых спиртов производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. - ДАН СССР, 1965, т.163, с.1159-1162.
106. Nakamura A., Kim P.J., Hagihara N. Interaction of Cumulene Systems with Organometallic π -Complexes.-J. Organometallic chem., 1965, N3, p.355-363
109. Schlögl K., Mohar A. Über Synthesen und Reactionen von Acetylen-carbinolen und-glykolen des Ferrocenes.- Monatsch.Chem., 1961, Bd.92, s. 219.
110. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Синтез двутретичных ацетиленовых γ -гликолей ферроценового ряда. - Сообщ.АН ГССР, 1968, т.51, с.91-94.

111. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Синтез и превращения вторично-третичных ацетиленовых γ -гликолей ферроценового ряда. – Сообщ.АН ГСССР, 1969, т.53, с.97-100.
112. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Превращения некоторых ферроценосодержащих ацетиленовых γ -гликолей. – Сообщ.АН ГСССР, 1968, т.51, с.585-590.
113. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Восстановление ферроценосодержащих ацетиленовых γ -гликолей комплексом. – ТР.ТГУ., 1976, т.167, с.41-44.
114. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Способ получения ферроценосодержащих несимметричных ацетиленовых γ -гликолей. – ЖОХ, 1972, т.42, с.2025-2027.
115. Постнов В.Н., Рыбаков В.Б., Климова Е.И., Мелешонкова Н.Н., Асланов Л.А., Овьедо Эрера М. S-цис-ферроценил-163-диены. Циклодимеризация 1-метил-2-ферроценилметилентетралина. ЖОХ, т.63, 1999, вып.6, с.1273-1276.
116. Наметкин Н.С., Чернышева Т.И., Бабаре Л.В. Синтез кремний-органических производных ферроцена. ЖОХ, 1964, т. 34, вып.7, с.2258-2262.
117. Соколова Е.Б., Масарская С.М., Варфоломеева Н.А. Синтез некоторых винилсиллилзамещенных ферроценов при низких температурах. ЖОХ, 1970, т.40, с.1762-1770.
118. Бабаре Л.В. Синтез некоторых кремнийорганических производных ферроцена. Автореф. Канд.дисс., ИНХС, 1965.
119. Kumada M., Kondo T., Nimura K., Ishikawa M., Uamamoto K., Ikeda S., Kondo M. Acid-Catalysed alcoholysis of Metal-Metal Bonds of organosilyl- and organogermyl substituted ferrocenes. – J.Organometal.Synth., N.Y., 1965, p.175-182.
120. Кремнийорганические соединения. Андрианов К.А. Изд. «ГХИ», М., 1955, 177 с.

121. Кабанов Б.К., Зайцев В.А., Варфоломеева Н.А. и др. Синтез некоторых функциональных гетероанулярных дизамешённых органо-силилферроценов. ЖОХ, 1972, т.42, вып.7, с.1749-1751.
122. Завгородный В.С. Петров А.А. Получение оловоорганических соединений с винилацетиленовым радикалом. ЖОХ, 1960, т.30, с.1055-1060.
123. Несмеянов А.Н., Борисов А.Е., Новикова Н.В. Взаимодействие некоторых металлорганических моногидридов с этинилферроценом. Изв. АН СССР Сер. 1972, с.1372.
124. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С. О порядке присоединения гидросиланов к этинилферроцену. Сообщ. АН СССР, 1974, №1, с.93-95.
125. Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С. Стереохимия реакции гидросилилирования ферроценилацетилена алифатическим и ароматическим гидросиланами в присутствии катализатора Спейера. ЖОХ, 1984, (отдельный оттиск), с.2034-2038.
126. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С. Способ получения ферроцен- и кремнийсодержащих производных ацетиленового ряда. ЖОХ, 1975, т. XLV (CVII), отдельный оттиск, Ленинградское отделение, с.577-579.
127. Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С., Гвердцители И.М. Реакционная способность кремнийпроизводных ферроценилацетилена в реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Спейера. ЖОХ, 1979, т. XLIV, с. 788-794.
128. Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С., Гвердцители И.М. Реакционная способность германийпроизводных ферроценилацетилена в присутствии катализатора Спейера. ЖОХ, 1979, т. XLIX, с. 1297-1301.
129. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П., Зурабишвили Д.С. Синтез и каталитическое гидрирование ферроцен- и германийсодержащих производных ацетиленового ряда. Сообщ. АН СССР 1975, №2 с.357-359.

130. Асатиани Л.П., Шатиришвили Г.И., Джелия М.И., Панджикидзе А.Г. Аномальные свойства кремнийсодержащих диацетиленовых двухатомных спиртов ферроценового ряда.- Сообщ. АН Грузии, 1995, т.151, №2, с. 237-241.
131. Флоренсова О.И., Волков Л.И., Марошин Ю.Г. О взаимодействии фенил- и винилацетиленов лития с триметилхлор- и триметилфторсиланами. ЖОХ, т. XLIII, вып.9, 43, 1973, с. 1972-1980.
132. Асатиани Л.П., Шатиришвили Г.И., Джелия М.И. Синтез и физико-химические свойства ферроцен- и кремнийсодержащих спиртов. ацетиленового ряда. Сообщ. АН Грузии, 1992, т.145, №2, с. 345-348.
133. Несмеянов А.И., Анисимов К.И., Колобова И.Е., Магамедов К.Н. Изомеризация третичных ацетиленовых спиртов производных циклопентадиенилмарганецтрикарбоната и ферроцена. ДАН СССР, сер.«хим.», 1965, 163, с.1159-1162.
134. Назаров И.Н. Синтез и превращения дивинилкетонс.-Усп. Химии, 1949, т.18, с.377-401.
135. Асатиани Л.П., Гигинеишвили Э.Е., Пирцхалава Г.В., Панджикидзе А.Г. Синтез и аномальные свойства ферроцен- и германийсодержащего спирта ацетиленового ряда.- Известия АН Грузии, 1993, т.19, №1, с. 28-32.
136. Asatiani L., Gigineishvili T., Panjikidze A. Synthesis and Physical-Chemical properties of Ferrocene and Germanium- Containing Alcohol of the Bisacetylene Series. Bull. Of the Georgian Academy of Sciences, 162, N3, 2000, p.475-478.
137. Гигинеишвили Э.Е., Панджикидзе А.Г., Асатиани Л.П. Синтез и Некоторые превращения ферроцен- и германийсодержащего спирта ацетиленового ряда.- Georgian Chemical Journal, т.2 №3, 2003, с.122-125.
138. Панджикидзе А.Г., Гигинеишвили Э.Е., Асатиани Л.П. Синтез и изучение ферроцен- и германийсодержащего спирта диацетиленового ряда.- Georgian Chemical Journal, т.3, №4, 2004, с.226-229.

139. Pauson P.L. Ferrocene derivatives. Part I. Direct synthesis of substituted Ferrocenes.- J.Amer.Chem.Soc. ,1954 ,v.76, p.2181-2187.
140. Jones E.R., Skattebol H.L., Whiting M.C. Researches on Acetylenic Compounds. Part. LIV . The preparation and Synthetical Application of Ethynylmagnesium Bromide. J.Chem.Soc.1956, N12, p.4765-4767.
141. Mozerolles P. Synthesis trialkylethynylgermanes from bromide derivatives. Bull.Soc.Chim.France, 1961, p.1911-1914.