

**ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი**

ბიოგრაფიული ტიტვინიკა

**ა.დ-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის
ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ზოგიერთ უჯერი
ბმის შემცველ ნაერთთან**

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დისერტაცია

02.00.06 – მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ომარ მუკბანიანი

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

თამარ თათრიშვილი

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი

თბილისი

2005

შესავალი	4
1. თავი	
ლიტერატურის მიმოხილვა	
1.1 ჰიდროსილილირების რეაქციების ზოგადი მიმოხილვა	12
1.2. C=C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები	14
1.3. C≡C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები	31
1.4. პოლიორგანოსილოქსანური პოლიმერებისა და ოლიგომერების მოდფიკაციის რეაქციები ჰიდროსილილირების რეაქციების გამოყენებით	48
2. თავი	
ექსპერიმენტის შედეგები და მათი განსჯა	
2.1. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა სიგრძის ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში	54
2.2. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α-მეთილსტიროლთან	81
2.3. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი ფენეთენილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში	102
2.4. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან და მის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან	114
3. თავი	
ექსპერიმენტული ნაწილი	138
3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები	138
3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება	139
3.3. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი	140

3.3.1. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პიდროსი- ლილირების რეაქცია ჰექსენ-1-თან -----	140
3.3.2. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პიდროსი- ლილირების რეაქცია სტიროლთან -----	141
3.3.3. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პიდროსი- ლილირების რეაქცია ფენილაცეტილენთან -----	143
3.3.4. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პიდროსი- ლილირების რეაქცია პროპარგილის სპირტთან -----	144
დასკვნები-----	147
გამოყენებული ლიტერატურა-----	150

კლსილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიმჩნევა უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ($R=C_nH_{2n-1}$, $n \geq 2$) [17-19]. აღსანიშნავია, რომ მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალი თავის მხრივ დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიგრძეზე. ეს დასკვნა შეიძლება გავაკეთოთ პოლიდიპროპილსილოქსანიდან პოლიდიეთილსილოქსანზე გადასვლისას მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალის მკვეთრი ზრდიდან [1,12,13]. ამდენად, სხვადასხვა ორგანული ჩამნაცვლებელი და ფუნქციური ჯგუფების შემცველ ახალი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერებისა და პოლიმერების სინთეზი და კვლევა მნიშვნელოვანია.

უკანასკნელ ხანებში დიდი სამეცნიერო და საწარმოო ინტერესი ენიჭება სილიკაეროგელების მიღებას. ისინი ხასიათდებიან მაღალი ფოროვნებით, აქვთ დაბალი სიმკვრივე და თერმოგამტარობა, დიდი ზედაპირის ფართობი და გამჭვირვალობა. სილიკაეროგელები გამოიყენებიან ჩერენკოვის რადიაციულ დეტექტორებში მაღალი ენერგიების ფიზიკაში, თერმულ და აკუსტიკურ სუპერიზოლატორებად სხვადასხვა სფეროში, ასევე თერმობირთვულ სინთეზში და პეტროგენული კატალიზატორების მატარებლად. სილიკაეროგელები, როგორც წესი, შედგება SiO_2 -ისგან, თუმცა დღესდღეობით დიდ ინტერესს იწვევს ორგანული რადიკალების შემცველი სილიკაეროგელების სინთეზი პიდროფობურობის გაზრდის მიზნით. ამდენად დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ახალი საწყისი მასალების მიღებას სილიკაეროგელების სინთეზისათვის [20,21].

ბოლო ხანებში ახალი ფოტოლუმინისცენციური და მათ შორის სავარცხლისებური აგებულების თხევადკრისტალური თვისებების მქონე მეთილსილოქსანური ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზისა-

(ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში და სინთეზირებულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერები სხვადასხვა სიგრძის ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რომლებიც წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს პლასტიკური საცხები მასალების მისაღებად. დადგენილია, რომ რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია რეაქციის საინჟინერის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.

-ჩატარებულია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($m \approx 35$) ჰიდროსილილირების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან კატალიზატორ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას $80 \pm 90^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. რეაქციებს ვატარებდით აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში და სინთეზირებულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერები არილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

-ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული გამოკვლევებით. დადგენილია რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით: ფარმერის წესის მიხედვით და მის საწინააღმდეგოდ თანაფარდობით 1,2:1. ოლიგომერების მოლეკულური მასის განსაზღვრამ გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით, აჩვენა რომ საშუალო მოლეკულური მასები რამდენჯერმე აღემატება სრული ჰიდროსილილირების დროს გათვლილ მოლეკულური მასების თეორიულ მნიშვნელობას, რაც მიუთითებს ჭმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს სხვა კონკურენტულ რეაქციებს.

-ჩატარებულია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ფენილაცეტილენთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($40 \pm 60^\circ\text{C}$)

-ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ^1H ბმრ სპექტროსკოპიული გამოკვლევებით. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესით მიერთების მიმართულებით (70%), ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზითაც (10%).

ჰიდროსილილირების პროცესის უფრო ღრმად დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM 1, მოდელური ნეარტის მეთილდიმეთოქსისილანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტთან, ყველა საწისი შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილია: წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C-Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{c-si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). თეორიული გათვლები ჩატარებულია როგორც დეჰიდროკონდენსაციის გზით მიღებულ მოდელურ პროდუქტზე, ასევე ორივე გზით (ფარმერი, მარკოვნიკოვი) მიმდინარე ჰიდროსილილირების შედეგად წარმოქმნილ პროდუქტებზეც.

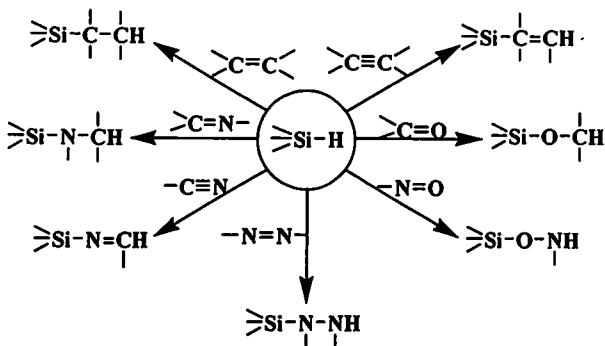
-თეორიული გათვლის შედეგები სრულ თანხედენაშია ბმრ სპექტროსკოპიული გამოკვლევების შედეგებთან, კერძოდ, დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის (უპირატესად) წესის მიხედვით და ამავდროულად ადგილი აქვს მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების მიმდინარეობას.

პრაქტიკული მნიშვნელობა: სინთეზირებული სავარცხლისებური ოლიგომერები სხვადასხვა სიგრძის ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს პლასტიკური საცხები მასალების და დემფირული ზეთების მისაღებად. ოლიგომერები არილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, შეიძლება გამოყენებულ იქნან სხვადასხვა დანიშნულების სამუშაო ზეთებად დიფუზიურ ტუმბოებში.

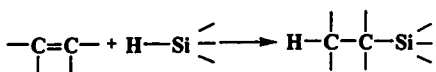
ხოლო ჰიდროქსილის ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული

ნიეთიერებების ნუმერაცია ექსპერიმენტული მონაცემების განს-
ჯაში და ექსპერიმენტულ ნაწილში ერთმანეთს ემთხვევა. ცხრილებისა
და ნახაზების ნუმერაცია ერთიანია.

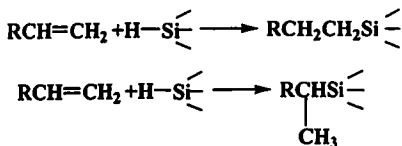
ლიტერატურაში [23,25] აღწერილია C=C, C≡C, C=O, C≡N ტიპის ორგანული ნეარტების ჰიდროსილილირების რეაქციები. მოცემული რეაქციები შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი ზოგადი სქემით:



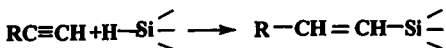
C=C ბმასთან ჰიდრიდსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად ასე შეიძლება გამოისახოს [26]:



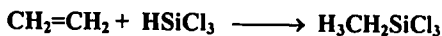
ამ დროს მიერთება მოსალოდნელია წარიმართოს ორი მიმართულებით - ფარმერის წესის თანახმად ან მის საწინააღმდეგოდ:



უფრო რთული სურათია სამმაგი C≡C ბმის ჰიდროსილილირებისას, რადგან სამმაგ ბმასთან შეიძლება მოხდეს როგორც ერთი, ისე ორი მოლეკულა ჰიდრიდსილანის მიერთება. აქაც რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესის თანახმად, ისე მის საწინააღმდეგოდ [26]:



ტრიქლორსილანის ეთილენტან თერმული მიერთების რეაქცია იოლად მიმდინარეობს 280°C-ზე წნევის ქვეშ:

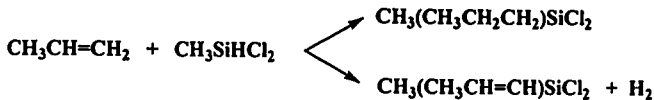


რეაქციის დაწყებიდან 35 სთ-ის შემდეგ ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60%-ს [27,28]. ტრიქლორსილანის ეთილენტან ფოტოქიმიური მიერთება აირად ფაზაში მიმდინარეობს რაოდენობითი გამოსავლით [29]. ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას იგივე რეაქციას არ აქვს ადგილი, ხოლო აცეტილის ზეჟანგის თანაობისას ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს მხოლოდ 4%-ს [30].

ჰიდროსილილირების რეგიო- და სტერეოსელექტიურობის კონტროლი, რეაქციის ტემპერატურის და დროის შემცირება, აგრეთვე გამოსავლის გაზრდა შესაძლებელია სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებით [23,25].

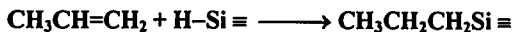
ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენს პლატინის შავი [31] და პლატინა დაფენილი მატარებლებზე [32], რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწვეისა და რეაქციის დროის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატორად 0,2% Pt/C გამოყენება საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის ცხელების შედეგად მიღებულ იქნას ეთილტრიქლორსილანი 97%-იანი გამოსავლით. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ -ის რაოდენობითი გამოსავალი აღინიშნება $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის გამოყენების შემთხვევაშიც [33].

ძალიან ეფექტურია პლატინაქლორწყალბადმჟავას- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ კატალიზატორი, რომელიც გამოიყენება 0,1 M ხსნარის სახით იზოპროპილის სპირტში ("სპაიერის კატალიზატორი"). ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის ხსნარი მესამეული ბუთილის სპირტში, დიოქსან-ეთანოლის ნარევეში, დიმეთილკარბინოლში ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია მინიმალური კონცენტრაციის დროს $5 \times 10^{-5} + 5 \times 10^{-6}$ მოლი ოლეფინის ერთ მოლზე [33-38].

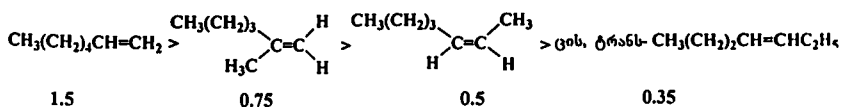


სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებისას მეთილდიქლორსილანი უერთდება პროპილენს ოთახის ტემპერატურაზე $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_2$ -ის 92% [39] გამოსავლით.

პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით – წარმოიქმნება პროპილსილანები პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობით:



H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ჰიდროსილირების რეაქციის სინქარე 2- და 3-ალკენებთან ბევრად ნაკლებია ვიდრე 1-ალკენებთან [44]. C=C ბმის რეაქციისუნარიანობა ტრიქლორსილანთან, H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, შეიძლება წარმოვადგინოთ რაოდენობრივი მახასიათებლებით შემდეგი რიგის მიხედვით [45]:



შესწავლილია პროპილეთოქსისილანების $\text{HSi}(\text{OEt})_n\text{Pr}_{3-n}$ ($n=0-3$) სტრუქტურის გავლენა პექსენ-1-თან ჰიდრიდული მიერთებისას H_2PtCl_6 -ის თანაობისას [45]. ექსპერიმენტულმა კვლევამ აჩვენა, რომ სილანების აქტიურობა აღნიშნულ რეაქციაში იზრდება HSiPr_3 -დან $\text{HSi}(\text{OEt})_2\text{Pr}$ -ის მიმართულებით, შესაბამისად $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმაზე ელექტრონული სიმკერვის შემცირებით. აქვე აღსანიშნავია, რომ $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ პროპილდიეთოქსისილანთან შედარებით დაბალი აქტივობით ხასიათდება, როგორც ჩანს ამ შემთხვევაში სტრუქტურული ეფექტი უფრო დიდ გავლენას ახდენს.

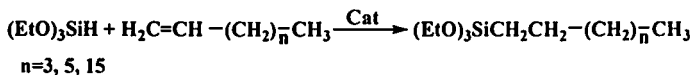
თანაობისას. რეაქციის გამოსავალი შეადგენს 50-80%-ს. მიღებული პროდუქტები წარმოადგენენ რეგო- და სტერეოიზომერების ნარეკს.

შესწავლილია [52] ჰექსენ-1-ის ასიმეტრიული ჰიდროსილილირების რეაქციები დიეთილმეთილსილანთან და ტრიმეთილსილანთან ტრანს-დიქლორ(ეთილენ)პირიდინპლატინა (II)-ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჰექსენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 1,1-დინანა(ცვლელბული ოლეფინებისაგან (მაგ. α -მეთილსტიროლი) განსხვავებით მიმდინარეობს დაბალ ტემპერატურაზე დიდი გამოსავლით [53].

ავტორების მიერ [54] შესწავლილია სილანების R_3SiH ($R=Me, Et, PhCH_2, Ph, OEt, Cl$) ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პენტენ-1-თან, ჰექსენ-1-თან და 2-მეთილპროპენტან დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)((C_6H_{11})_3P)]_2$. როგორც ცნობილია, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ [33] ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებისათვის ყველაზე ფართოდ გამოყენებული კატალიზატორია, თუმცა ამასთან ერთად გააჩნია გარკვეული უარყოფითი მხარეებიც: არ იხსნება ნახშირწყალბადებში, ხშირად რეაქციის სრულად წარმართვისათვის გაცხელების აუცილებლობა და ინდუქციური პერიოდი რეაქციის დაწყებამდე. უკანასკნელი ფაქტი მოწმობს კვადრატულ-პლანარული d^8 პლატინის კომპლექსის წარმოქმნაზე, რომელიც შეიცავს ლაბილურ ლიგანდებს და ვაკანტურ კოორდინაციულ ორბიტალებს. დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)((C_6H_{11})_3P)]_2$ მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისას გამოსავალი ზოგადად უფრო დიდია, ვიდრე ისეთი კატალიზატორების გამოყენებისას როგორცაა $H_2PtCl_6, Pt/C, Pt/\gamma-Al_2O_3, [Fe(CO)_5]$ და ა.შ. ასევე აღნიშნული კატალიზატორის ინდუქციის პერიოდი ბევრად მცირეა. თუმცა აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორის დიპლატინის კომპლექსის $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)((C_6H_{11})_3P)]_2$ გამოყენებისას ადგილი აქვს ბოლო ნახშირბადთან მდგომი ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების იზომერიზაციას, რომლის სიღრმეც ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება. იზო-

მერიზაცია შეიძლება წარიმართოს კომპლექსის დაშლით და თავისუფალი პლატინის წარმოქმნით.

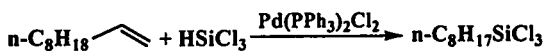
აგტორების მიერ შესწავლილია [55] პექსენ-1-ის, ოქტენ-1-ის და ოქტადეცენ-1-ის ტრიეთოქსისილანთან ჰიდროსილილირების რეაქცია ამინოორგანოსილოქსანურსილიკატებზე დაფენილი რუთენიუმის კატალიზატორის $[RhCl(c-C_8H_{14})_2]_2$ თანაობისას.



აღნიშნული კატალიზატორი ექვემდებარება გადამუშავების შემდგომ ხელშეორედ გამოყენებას. პექსენ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციაზე დაკვირვებით დადგენილ იქნა, რომ კატალიზატორის გადამუშავება გამოსავალზე არ მოქმედებს.

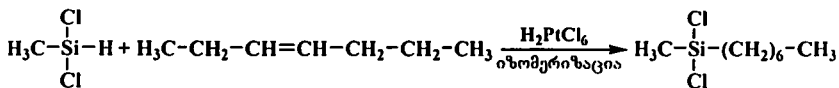
შესწავლილია ტრიქლორსილანის და მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ოქტენ-1-თან კატალიზატორების: პოლიმეთაკრილატურ და პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსების თანაობისას. ლიგანდად გამოიყენებოდა ეთილენდიამინი, რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე, რეაქცია ძირითადად (90%) მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით. პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინის კომპლექსები უფრო აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენს ჰიდროსილირების რეაქციებისათვის, ვიდრე პოლიმეთაკრილატურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსები. აღსანიშნავია, რომ აღნიშნული კატალიზატორები რეგენერირდებიან, თუმცა მატარებლის გელის ტიპის აღნაგობა ამცირებს რეაქციის გამოსავალს [56].

შესწავლილია ნ-დეცენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -ის თანაობისას, რეაქცია ძირითადად (~90 %) მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით [57]:



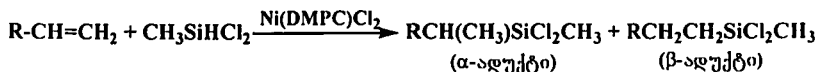
აღსანიშნავია, რომ ინტერნალური ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების ჰიდროსილილირებისას ადგილი აქვს სრულ ან ნაწილობრივ იზომერიზაციას – ორმაგი ბმის მიგრაციას განაპირა ნახშირბადთან [25].

მეთილქლორსილანების, ზოგადი ფორმულით $(\text{CH}_3)_n\text{SiHCl}_{3-n}$ (1-3), ჰიდროსილილირების რეაქცია ჰეპტენ-3-თან, კატალიზატორის H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მიმდინარეობს ნ-ჰეპტილსილანების წარმოქმნით [58].



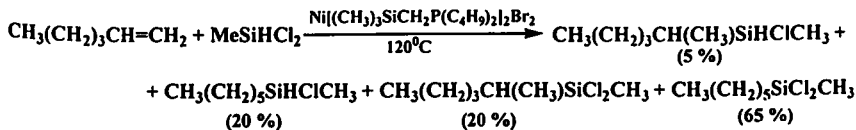
ცის-2-ოქტენის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიეთილსილანთან კატალიზატორის $\text{Rh}(\text{acac})_3$ -ის თანაობისას მიმდინარეობს ნ-ოქტილტრიეთილსილანის წარმოქმნით [59].

შესწავლილია ოლეფინების ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიქლორსილანთან ელექტრონოაქცეპტორული კარბორანილდიფოზონის შემცველი ნიკელის კომპლექსების თანაობისას:



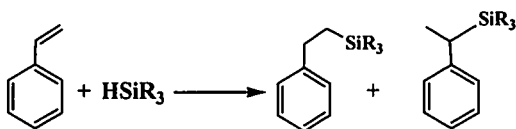
α/β თანაფარდობა ნ-ალკენებისათვის იცვლება 2:3-დან 1:2-მდე. აღსანიშნავია, რომ იზობუტენის შემთხვევაში α -აღუქტი საერთოდ არ წარმოიქმნება [60, 61].

ნიკელის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას ჰექსენ-1-ის კიდრული მიერთების რეაქცია მეთილდიქლორსილანთან მიმდინარეობს ოთხი პროდუქტის წარმოქმნით: ორი ჰიდროსილილირების პროდუქტი და ორი ჩანაცვლების პროდუქტი:



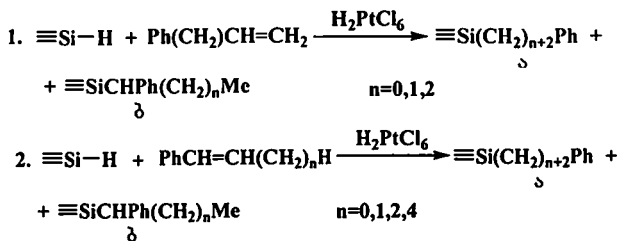
რეაქციის გამოსავალი შეადგენს 73%-ს. რეაქციის ტემპერატურის შემცირებით და ხანგრძლივობის გაზრდით ნანაცვლების პროდუქტების გამოსავალი იზრდება [62].

აღსანიშნავია, რომ სტიროლი განსაკუთრებით აქტიურია ჰიდროსილილირების რეაქციებში, პროცესი ხშირად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე. კატალიზატორებად გამოიყენება Pt, Pd, Rh და Ni-ის ნაერთები. გამოყენებული სილანის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილანის მიერთება შეიძლება წარიმართოს ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც α -, ისევე β -ნახშირბადთან [63]:



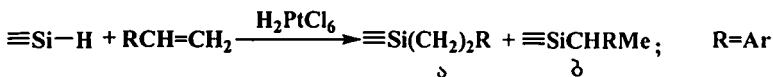
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ის თანაობისას ტმქს განსაკუთრებულად ურთიერთქმედებს სტიროლის კიდურა ნახშირბადის ატომთან, მაშინ როდესაც მეთილ- ან ეთილდიქლორსილანი უერთდება ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც ერთ, ისევე მეორე ნახშირბადის ატომს [36,64]. ფენილდიქლორსილილური ჯგუფი უერთდება მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომს.

სპაიერის და თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა [65] ფენილალკენების ურთიერთქმედება (ზოგადი ფორმულით: $Ph(CH_2)_nCH=CH_2$ ან $PhCH=CH(CH_2)_nH$, სადაც $n=0-4$) სხვადასხვა ჰიდროსილანებთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას:



ორივე შემთხვევაში მიერთება მიმდინარეობს ორი ა და ბ პროდუქტის წარმოქმნით. ა და ბ პროდუქტების რაოდენობრივი თანაფარდობა დამოკიდებულია როგორც ოლეფინების ბუნებაზე, ასევე ჰიდროსილანების წამნაცვლებლებზე.

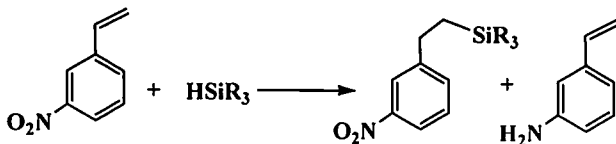
აგრეთვე, დაწვრილებით არის შესწავლილი ბენზოლის ბირთვების წამნაცვლებლების გავლენა ა და ბ ალქტების გამოსავალზე [65]:



ნახვენებია, რომ ელექტროაქციპტორული წამნაცვლებლების შეტანა ბენზოლის ბირთვში რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ა პროდუქტის გამოსავალს ზრდის, მაგალითად HSiCl_3 ჰიდროსილილირების შემთხვევაში $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ტიპის უჯერ ნაერთთან ა პროდუქტის გამოსავალი $\text{R}=\text{Ph}$ -დან $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ -ზე გადასვლისას იცვლება 57%-დან 100%-მდე.

ჩერნიშევის და თანამშრ. [66] მიერ შესწავლილია არილფტორსილანების რეაქციისუნარიანობა. აღმოჩნდა, რომ ფენილდიფტორსილანი იძლევა მიერთების ორივე პროდუქტს, უპირატესად α -იზომერის სახით, ხოლო დიფენილფტორსილანის შემთხვევაში თანაბარი რაოდენობით მიიღება როგორც α -, ისევე β -იზომერები. ამ პროცესების მიმდინარეობაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ველის ეფექტი და სტერიული ფაქტორები. ქლორწარმოებულებთან შედარებით ფტორჰიდროსილანები დიდი რეაქციისუნარიანობით ხასიათდებიან.

მ-ნიტროსტიროლის გამოყენების შემთხვევაში პროცესი შეიძლება წარიმართოს მისი ალდგენით ამინოსტიროლამდე. ალკილური წამნაცვლებლის არილურით შეცვლა განაპირობებს ჰიდროსილილირების პროცესის შენელებას და რეაქცია უპირატესად მიმდინარეობს ალდგუნის მიმართულებით. ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედების შემთხვევაში რეაქცია მთლიანად გადახრილია ალდგუნის მხარეს [67]:

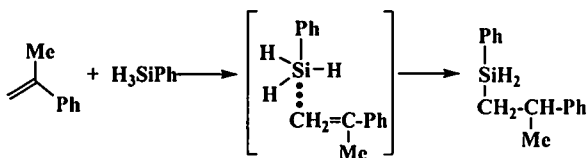


რეისფელდის და თანამშრ. [68, 69] მიერ გამოკვლეულია არილ-ალკენების ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$) მიერთების კინეტიკური კანონზომიერებები მეთილდიქლორსილანსა და ტრიქლორსილანთან პლატინური კომპლექსების თანაობისას. დადგენილია, რომ ჩანაცვლებული არილალკენების ჰიდროსილილირება წარმოადგენს ორსტადიან პროცესს. პირველ სტადიაზე მიერთების სიჩქარე იზრდება უჯერი ნაერთის ორმაგი ბმის π -ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდით, მეორე სტადიაზე კი პლატინო-ოლეფინის ბმის სიმტკიცის შემცირებისას.

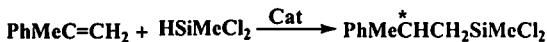
ავტორთა მიერ [70, 71] ჩატარებულია α -მეთილსტიროლის და პექსენ-1-ის მიერთების რეაქცია ქლორფენილ-, ფენილ-, ციკლოპექსილ-, ბუთილ- და იზოამილსილანებთან კატალიზატორის $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში). ყველა შემთხვევაში მიერთება მიმდინარეობს კიდურა ნახშირბადის ატომთან და თანაც რეაქციაში ჭარბობენ მონომიერთების პროდუქტები. შესწავლილია α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციების კინეტიკა იზოამილთან და ფენილსილანებთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. ჯამურ კონვერსიას საზღვრავდნენ რეაქციაში შეუსვლელი ჰიდროსილილური ჯგუფების რაოდენობრივი განსაზღვრით. რეაქცია მიმდინარეობს მით უფრო სწრაფად, რაც მეტია სილიციუმის ატომზე დადებითი მუხტი და ორმაგი ბმის ელექტრონული სიმკვრივე. აღნიშნული რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგიები, საიდანაც დადგენილ იქნა, რომ $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმა ხასიათდება უფრო დიდი რეაქციისუნარიანობით ფენილსილანში ვიდრე იზოამილსილანში. ასევე

დადგენილ იქნა, რომ α -მეთილსტიროლი უფრო აქტიურია ჰიდროსილილირების რეაქციაში, ვიდრე პექსენ-1, რაც დადგენილ იქნა აქტივაციის ენერგიების და რეაქციის სიჩქარის მუდმივების შედარებით. კინეტიკური კვლევებიდან გამომდინარე დადგენილია, რომ სილიციუმის ატომთან ნამნაცვლებლების რიცხვის გაზრდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის რეაქციისუნარიანობა კლებულობს: $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$.

ავტორები [71] რეაქციის მიმდინარეობას ხსნიან ოლეფინზე სილიციუმის ატომის ნუკლეოფილური შეტევის მექანიზმით, რომელიც მიმდინარეობს π -კომპლექსის წარმოქმნით, რომლის გადაჯგუფების შედეგადაც მიიღება მიერთების საბოლოო პროდუქტი:



ავტორების მიერ შესწავლილია [53] სტიროლისა და α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციები ქირალური ფოსფინების შემცველი ზოგიერთი პლატინა (II)-ის კომპლექსის თანაობისას. სტიროლისა და α -მეთილსტიროლის მეთილდიქლორსილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების შედეგად პლატინის კატალიზატორის $[\text{L}^*\text{PtCl}_2]_2$ ($\text{L}^* = (\text{R})$ -ბენზილმეთილფენილფოსფინი, (R) -მეთილფენილ- n -პროპილფოსფინი და მეთილდიფენილფოსფინი) თანაობისას მიმდინარეობს კატალიზური ასიმეტრული ჰიდროსილილირება და მიიღება ნაწილობრივ ოპტიკურად აქტიური $\text{PhMeC}^*\text{HCH}_2\text{SiMeCl}_2$ ტიპის ადუქტები:

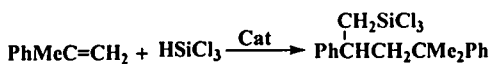


უემოთ აღნიშნული კატალიზატორების თანაობისას α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციების გარდა, შესწავლილ [53] იქნა 2,3-დიმეთილბუტენ-1-ის და 2-მეთილბუტენ-1-ის ჰიდროსილილირების

რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან. ოპტიკურად აქტიური პროდუქტების გამოსავალი ყველაზე მეტია α -მეთილსტიროლის შემთხვევაში. აღსანიშნავია, რომ ნიკელის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას ოპტიკურად აქტიური პროდუქტების გამოსავალი იზრდება [72]. α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილილირების შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტები ხასიათდება მარჯვნივ მბრუნავი, ხოლო 2,3-დიმეთილბუტენ-1 და 2-მეთილბუტენ-1 მარცხნივ მბრუნავი ოპტიკური აქტიურობით.

პლატინის კატალიზატორის $[L^*PtCl_2]_2$ ($L^* = (R)$ -ბენზილმეთილფენილფოსფინი) თანაობისას სტიროლის მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს მიიღება ორი პროდუქტი: 2-ფენილეთილმეთილდიქლორსილანი (50%) და 1-ფენილეთილმეთილდიქლორსილანი (20%), უკანასკნელი ოპტიკურად არააქტიურია. აღსანიშნავია, რომ თანაფარდობა მიღებულ პროდუქტებს შორის თანხმობაშია H_2PtCl_6 -ის თანაობისას წარმოქმნილი პროდუქტების თანაფარდობასთან [65].

ქირალური ფოსფინების შემცველი პლატინა (II)-ის კომპლექსების თანაობისას α -მეთილსტიროლის ტრიქლოსილანთან ჰიდროსილილირების დროს ადგილი აქვს ოლეფინის იზომერიზაციას ან დიმერიზაციას, რის შედეგადაც მიიღება ოპტიკურად არააქტიური პროდუქტები:

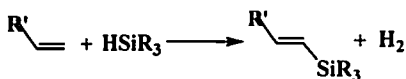


ასევე შესწავლილია [72] ნიკელ (II)-ის და როდიუმ (I)-ის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ასიმეტრული ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიქლორსილანსა და α -მეთილსტიროლს შორის. ნაჩვენებია, რომ დიქლორ-ბის-[(R)-ბენზილმეთილფენილფოსფინ]-ნიკელი (II)-ის თანაობისას რეაქციის შედეგად მიიღება ორი პროდუქტი $PhMeC^*HCH_2SiMeCl_2$ და $PhMeC^*HCH_2SiMeClH$ თანაფარდობით 4:1.

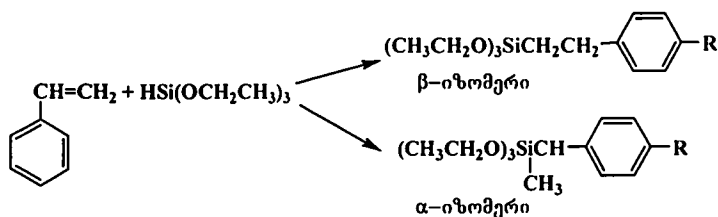


ავტორების მიერ შესწავლილია [73, 74] ოლეფინების ასიმეტრული ჰომოგენური ჰიდროსილილირების რეაქციები ქირალური ფოსფინების შემცველი პლატინა (II)-ის და პალლადიუმ (II)-ის კომპლექსების თანაობისას, რეაქციების შედეგად მიიღება ოპტიკურად აქტიური იზომერები.

რუთენიუმის და ნიკელის კარბონილური კომპლექსების თანაობისას შესაძლებელია წარმართოს სტიროლის დეჰიდროკონდენსაციური სილილირება [75]:



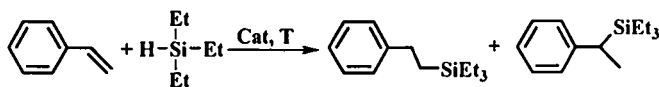
ავტორების მიერ შესწავლილია სტიროლის და მონოსანაცვლებული სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიეთოქსისილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით, α - და β -იზომერის წარმოქმნით, სტიროლის შემთხვევაში პროდუქტებს შორის თანაფარდობა შეადგენს $\alpha:\beta=39:61$, 4-მეთილსტიროლის შემთხვევაში ეს თანაფარდობა იგივეა, 4-მეთოქსისტიროლის შემთხვევაში 34:66, 4-კლოსსტიროლის შემთხვევაში თანაფარდობა შეადგენს 40:60 [76]:



R=H, Me, MeO, Cl

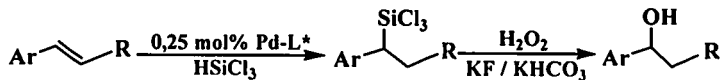
შესწავლილია [77] სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიეთილსილანთან კატალიზატორის (N-ჰეტეროციკლური კარბენი)-პლატინას (რომელიც სარეაქციო სისტემაში წარმოიქმნება) თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას, სხვა

ყველა არსებული კატალიზატორისგან განსხვავებით, მიმდინარეობს სელექტიური ჰიდროსილილირება და ადგილი არა აქვს დეჰიდრირების გზით სილილირებას, გამოსავალი როგორც წესი აღწევს 100%-ს.

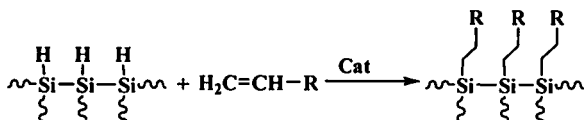


შესწავლილია ტრიეთილსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები სტიროლთან კატალიზატორის პლატინის (ბისვინილ)სილოქსან 2-მეთილ-1,4-ნაფტოქინონის კომპლექსის თანაბისას. რეაქცია ძირითადად (~95 %) მიმდინარეობს Z-β-სილილ რეგეოიზომერების წარმოქმნის მიმართულებით, α-იზომერები და E-β-სილილსტიროლი მიიღება მცირე რაოდენობით (~5 %) [78].

ავტორების მიერ შესწავლილია სტიროლისა და სტიროლის ნაწარმების (მეთილ-სტიროლი, ქლორსტიროლი, ბრომ-სტიროლი, მეთოქსისტიროლი, ტრიფტორმეთილ-სტიროლი) ჰიდროსილილირების რეაქციები ტრიქლორსილანთან პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას. რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე 0,25% (მოლ) კატალიზატორის თანაობისას, რომელიც წარმოიქმნება სარეაქციო არეში $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ -ის და ქირალური სპირო ფოსფორამიდიტის ლიგანდის შერევით. რეაქციის შედეგად მიიღება 1-არილ-1-სილილალკანები მაღალი გამოსავლით 75-99%, რეაქცია მიმდინარეობს ერთერთი რეგეოიზომერის წარმოქმნით 95-99,1% α-(R)-პროდუქტები. ყველაზე მაღალი ენანტოსელექტიურობა ვლინდება 2-Cl-C₆H₄-CH=CH₂-ის ტრიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების დროს, სტიროლის შემთხვევაში მიიღება 97% α-(R)-პროდუქტი. ჰიდროსილილირების რეაქციების შედეგად მიღებული პროდუქტების წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვის შედეგად მიიღება ოპტიკურად აქტიური სპირტები [79]:



ავტორების მიერ [80, 81] შესწავლილია დაუქანგავ ზედაპირზე წყალბადის ატომების შემცველი ფოროვანი სილიციუმის ზედაპირის მოდიფიცირების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ალკენებთან (პენტენ-1, 1-დოდეცენი და სტიროლი) ლუისის მჟავის (EtAlCl₂) და უილკინსონის კატალიზატორის (RhCl(PPh₃)₃) თანაობისას. ნაშენებია, რომ მიღებული პროდუქტები იძენენ მდგრადობას ატმოსფერული მოვლენებისა და ქიმიური რეაგენტების ზემოქმედების მიმართ. რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ.



შესწავლილია [82, 83] ფოროვანი სილიციუმის ზედაპირის მოდიფიცირება თეთრი სინათლის დასხივებით ინიცირებული ჰიდროსილირების რეაქციებით სხვადასხვა ალკენებთან (დეცენი, დოდეცენი, სტიროლი). მოდიფიცირების შედეგად ადგილი აქვს ფოროვანი სილიციუმის სტაბილიზირებას ფოტოქიმიური თვისებების დაკარგვის გარეშე. დადგენილია [84], რომ ჰაერზე დოდეცილჩანაცვლებული ფოროვანი სილიციუმი, ჩაუნაცვლებელთან შედარებით, უფრო სწრაფად კარგავს ფოტოლუმინისცენციურ თვისებებს, თუმცა ინერტულ არეში ორივე ერთნაირი ხანგრძლივობით ინარჩუნებს ამ თვისებებს.

ტრიქლორ- და მეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილაცეტატთან ზეუანგების თანაობისას მიმდინარეობს დაბალი გამოსავლით [85].

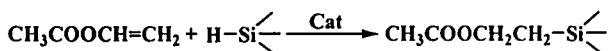
მეთილდიქლორსილანის, ფენილდიქლორსილანის, ტრიქლორსილანის და ეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები

ვინილაცეტატთან 1% Pt/C-ს [86] ან პლატინაქლორწყალბადმჟეკას [33, 87-90] თანაობისას მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლით (70-80%). სინთეზირებული შემდეგი ზოგადი ფორმულის $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_{3-n}$ სილანების ჰიდროლიზით KOH-ის თანაობისას მიღებულ იქნა შემდეგი ზოგადი ელემენტური რგოლის შემცველი პოლიმერები ფორმულით - $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_n\text{SiO}_{(3-n)/2}$ [87].

ვინილაცეტატთან ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილსილანის მიერთება 2% Pt/γ-Al₂O₃-ის თანაობისას მიმდინარეობს შედარებით რთულად [91], ხოლო ტრიქლორსილანთან საერთოდ არ ხდება [86].

ვინილაცეტატის ჰიდროსილილირების რეაქციით ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის Pt/C თანაობისას წარმოიქმნება β-იზომერი, ხოლო მეთილმეტაკრილატის შემთხვევაში - α-იზომერი. ამ ნაერთებში მიერთების ასეთ თანმიმდევრობას განაპირობებს ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება [86].

სხვადასხვა ჰიდრიდსილანებისა და ვინილაცეტატის ჰიდრიდული მიერთების ზემოთ განხილული ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით:



C=C ბმის ჰიდროსილილირების განხილვისას საინტერესოა აღვნიშნოთ გამხსნელის გავლენაც. მიუხედავად იმისა, რომ ეს უკანასკნელი ფართოდ არ არის შესწავლილი, ცნობილია, რომ გამხსნელის ბუნება გავლენას ახდენს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობაზე. მაგ. მეთილდიქლორსილანის სტიროლთან ჰიდრიდული მიერთების დროს, 2%-იანი Pt/Al₂O₃-ის თანაობისას, გამხსნელის გარეშე, წარმოქმნილ α- და β-იზომერებს შორის თანაფარდობა შეადგენს 45:55. პოლარული გამხსნელის გამოყენების შემთხვევაში აღნიშნული თანაფარდობა β-იზომერის წარმოქმნის მხარეს ინაცვლება. აღსანიშნა-

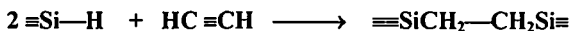
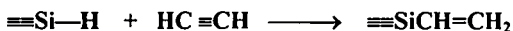
ვია, რომ ტეტრაჰიდროფურანის გამოყენებისას მხოლოდ β -იზომერები მიიღება [92].

მეთილდიქლორსილანის მეთილაკრილატთან ჰიდრიდული მიერთებისას თანაფარდობა α - და β -პროდუქტებს შორის გამსხნელის გარეშე მიმდინარეობისას შეადგენს 88:12, ხოლო ტეტრაქლორეთილენის თანაობისას 41:59. სარეაქციო სისტემის განსავენება იწვევს β -იზომერების გამოსავლის ზრდას [93].

მეთილდიქლორსილანის აკრილონიტრილთან მიერთების ნატარება აცეტონიტრილის ხსნარში, განაპირობებს გამოსავლის ზრდას გამსხნელის გარეშე მიმდინარე რეაქციასთან შედარებით, მაშინ როცა ბენზოლი არავითარ გავლენას არ ახდენს რეაქციის მიმდინარეობაზე [94].

13. $C \equiv C$ ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები

სამმაგ $C \equiv C$ ბმას შესაძლებელია მიუერთდეს ჰიდროსილანის ერთი ან ორი მოლეკულა:



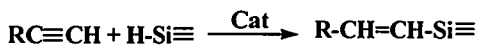
VIII ჯგუფის ლითონები წარმოადგენს საუკეთესო კატალიზატორებს აცეტილენის ჰიდროსილილირების დროს. მატარებლებზე დაფენილი პლატინის კატალიზური მოქმედების შესწავლამ აჩვენა, რომ კატალიზატორის აქტიურობა დამოკიდებულია მატარებლის ბუნებაზე. $Pt/\gamma Al_2O_3$ უფრო აქტიურია, ვიდრე Pt/C და გაცილებით აქტიურია, ვიდრე $Pt/\gamma Al_2O_3$ [95, 96]. ტრიქლორსილანისა და დიქლორსილანის აცეტილენთან მიერთების რეაქციის დროს Pt/C -ზე გამოყენების შემთხვევაში შეინიშნება მათი დისპროპორციონირება, რომელსაც ადგილი არა აქვს $Pt/\gamma Al_2O_3$ -ზე გამოყენებისას. კატალიზატორის რაოდენობა გავლენას ახ-

დენს ერთდროულად წარმოქმნილი ენინილტრიქლორსილანის და 1,2-ბის(ტრიქლორსილილ)ეთანის თანაფარდობაზე.

სპაიერის კატალიზატორის გამოყენება აცეტილის პიდროსილილირების დროს ოთახის ტემპერატურაზე განაპირობებს რეაქციის წარმართვას მაღალი გამოსავლით [33].

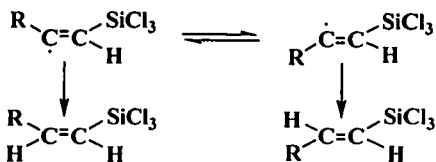
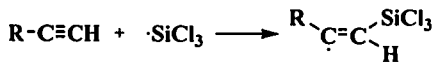
აცეტილენის მოქმედება პიდროსილანებთან და სილოქსანებთან, რომლებიც შეიცავენ რამდენიმე $\equiv\text{Si-H}$ ბმას, შეიძლება წარიმართოს პოლიმერების წარმოქმნით [95, 97].

ალკილაცეტილენების პიდროსილილირების დროს სილილის ჯგუფი დგება ნახშირბადის ბოლო ატომთან:



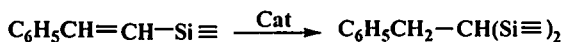
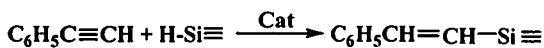
გამოყენებული კატალიზატორებიდან გამომდინარე მიღებული სილიციუმოლეფინის ცის- და ტრანს-იზომერების თანაფარდობა სხვადასხვაგვარია. პენტინ-1, ჰექსინ-1, ჰეპტინ-1 და 3-მეთილბუტინ-1-ის ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას ტრიქლორსილანთან მიერთებისას რეაქციის შედეგად მიღებული ცის- და ტრანს-იზომერების თანაფარდობაა 3:1, ხოლო 3,3-დამეთილბუტინ-1 ამ პირობებში გვაძლევს მხოლოდ ცის-იზომერს. ტრიქლორსილანის ალკინებთან მიერთებისას, Pt/C და $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობის დროს მიიღება მხოლოდ ტრანს-იზომერი [98, 99].

ორივე იზომერის ერთდროული წარმოქმნა შეიძლება აისნას ორნაირად. შესაძლებელია ვივარაუდოთ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს სტეროსელექტიურად, როგორც ტრანს-, ისე ცის- იზომერის წარმოქმნით. ტრიქლორსილილის რადიკალის მიერთების შემდეგ შესაძლოა წარმოქმნილი სილიციუმორგანული რადიკალის იზომერიზაცია წყალბადის მიერთებამდე. ამას საბოლოო ჯამში მიყვავართ ტრანს- იზომერის წარმოქმნამდე:

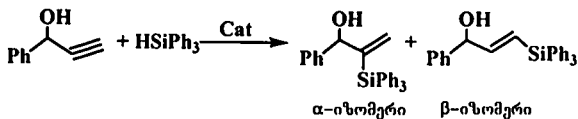


ზეჟანგების თანაობისას მიერთება არ არის სტერეოსპეციფიური და მიმდინარეობს როგორც ცის-, ასევე ტრანს- მდგომარეობაში.

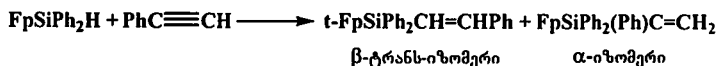
იოლად მიმდინარეობს ტრიქლორსილანისა და მეთილდიქლორსილანის მიერთება ფენილაცეტილენთან კატალიზატორების Pt/C და $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას. ამ დროს მიღებულ სილილნანაცვლებულ სტიროლს შეუძლია მეორე მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება [100-103]:



ავტორთა მიერ შესწავლილია ზოგიერთი სილანის ჰიდროსილიდირების რეაქციები განაპირა ნახშირბადის ატომთან მდგომი სამმაგი ბმის შემცველ ალკენებთან კატალიზატორის $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ -ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აღნიშნულ შემთხვევებში ხასიათდება მაღალი რეგიო- და სტერეოსელექტიურობით. რეაქციის შედეგად კარგი გამოსავლით მიიღება β -(Z)-ვინილსილანები, ფენილაცეტილენის შემთხვევაში β -სტერეოიზომერების თანაფარდობა შემდეგნაირია (Z):(E)=96:4. აღსანიშნავია, რომ რეაქციები მიდის მაღალი გამოსავლით. რეაქციები ტარდებოდა ინერტულ ატმოსფეროში და α -პროდუქტების წარმოქმნას ადგილი არ ჰქონდა [104]:



ავტორების მიერ შესწავლილია ფენილა(ცეტილენის, ჰეპტინ-1-ის და ოქტინ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiPh}_2\text{H}$ -თან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, ასევე ზემოთ ხსენებული ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციები Ph_2MeSiH -თან და PhMe_2SiH -თან $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ კატალიზური სისტემის თანაობისას. ფენილა(ცეტილენსა და გარდამავალი მეტალით ჩანაცვლებულ სილანს შორის ჰიდროსილილირების რეაქცია H_2PtCl_6 -ის თანაობისას გადახრილია α -იზომერების წარმოქმნის მხარეს [105]:

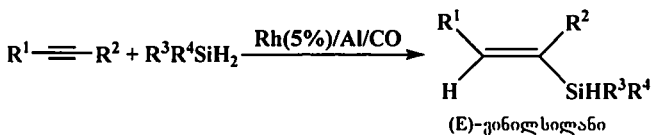


რეაქციის შედეგად მიღებულ α - და β -იზომერების თანაფარდობა ტოლია $\alpha:\beta = 80:20$. აქვე აღსანიშნავია, რომ β -მიერთება ძირითადად მიმდინარეობს ტრანს-იზომერების წარმოქმნით. ჰეპტინ-1-ის და ოქტინ-1-ის შემთხვევაში თანაფარდობა α - და β -პროდუქტებს შორის ტოლია შესაბამისად 60:40 და 43:57.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ავტორების მიერ ასევე შესწავლილია ფენილა(ცეტილენის, ჰეპტინ-1-ის და ოქტინ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები Ph_2MeSiH -თან და PhMe_2SiH -თან H_2PtCl_6 -ის და $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ კატალიზური სისტემის თანაობისას. PhMe_2SiH -თან ფენილა(ცეტილენის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია გადახრილია β -ტრანს-იზომერების წარმოქმნის მხარეს, α - და β -პროდუქტებს შორის ტოლია $\alpha:\beta = 25:75$, ხოლო იგივე რეაქცია $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ კატალიზური სისტემის თანაობისას უპირატესად მიმდინარეობს α -იზომერების წარმოქმნით და თანაფარდობა $\alpha:\beta = 66:34$. ანალოგიურად ჰეპტინ-1-ის PhMe_2SiH -თან ჰიდროსილილირების დროს თანაფარდობა α - და β -იზომერებს შორის H_2PtCl_6 -იდან და

H_2PtCl_4/CO კატალიზური სისტემაზე გადასვლისას იცვლება 12:88-დან 60:40-მდე [105].

ავტორთა მიერ შესწავლილია სხვადასხვა ალკინების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან კატალიზატორის, ალუმინზე დაფუძნული როდიუმის (5%) თანაობისას, ნახშირბადის მონოოქსიდის არეში. ფენილაცეტილენის და ჰეპტინ-1-ის ჰიდროსილილირებისას მეთილფენილსილანთან, დიფენილსილანთან და ნ-ოქტილმეთილსილანთან ადგილი აქვს ცის-მიერთებას და წარმოიქმნება (E)-ვინილსილანები მაღალი გამოსავლით >90%. ნახშირბადის მონოოქსიდის ნაცვლად აზოტის გამოყენებისას აღნიშნულ პირობებში ჰიდროსილილირების რეაქცია არ მიდის, ხოლო უანგბადის გამოყენებისას გამოსავალი ძალიან დაბალია < 4%. აღსანიშნავია, რომ Rh/CO სისტემის თანაობისას რეაქცია E-სტერეოსელექტიურად მიდის, მაშინ როცა $Rh_4(CO)_{12}$ კომპლექსის თანაობისას მიიღება იზომერული პროდუქტების ნარევი [106].



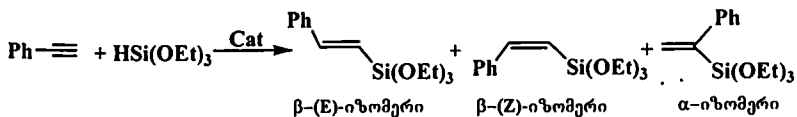
$R^1=Ph, Ph, CH_3(CH_2)_4, Me_3SiCH_2, Me_3SiOCH_2, Ph_3Si, CH_3(CH_2)_2$

$R^2=H, CH_3(CH_2)_2 \quad R^3=Ph, C_8H_{17} \quad R^4=Ph, Me$

ტრიფენილსილილაცეტილენის, პროპარგილტრიმეთილსილანის და პროპარგილოქსიტრიმეთილსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები დიფენილსილანთან Rh/CO კატალიზური სისტემის თანაობისას მიმდინარეობს შედარებით დაბალი სელექტიურობით 82-86%. ოქტენ-4-ის ჰიდროსილილირება მეთილფენილსილანთან და დიფენილსილანთან Rh/CO კატალიზური სისტემის თანაობისას მიმდინარეობს შესაბამისად (E)-4-(მეთილფენილსილილ)-4-ოქტენის (94%) და (E)-4-(დიფენილსილილ)-4-ოქტენის წარმოქმნით (96%). აქვე აღსანიშნავია, რომ ზემოთ განხილული კატალიზური სისტემა ტრიორგანოსილანების შემთხვევაში ჰიდ-

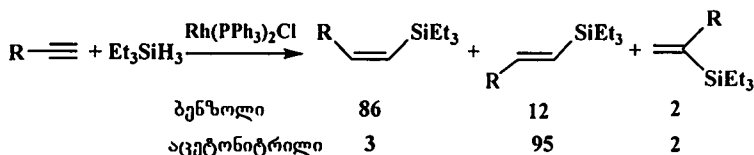
როსილილირების რეაქციას არ აკატალიზებს, მაგ. ფენილაცეტილენის და ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებისას მიიღება (Z)-3-(ტრიეთილსილილ)-2-ფენილპროპენალი (Z:E=98:2) [106].

შესწავლილია ფენილაცეტილენის ჰიდროსილილირების რეაქციები ტრიეთოქსისილანთან პოლიმერულ მატარებლებზე დაფენილი Rh (I)-ის და Pt (II)-ის კომპლექსების თანაობისას. მატარებლებად გამოყენებულია პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ 2,5- და 2,6-პირიდინის ფრაგმენტებს რენტგენო-ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპული კვლევის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის სელექტიურობის კონტროლირება შესაძლებელია მატარებლის ქიმიური შემადგენლობის ცვლილებით. ფენილაცეტილენის ჰიდრიდული მიერთებისას ტრიეთოქსისილანთან 2,6-პირიდინის შემცველი პოლიამიდთან ბმული Rh (I)-ის კომპლექსების თანაობისას ძირითადად წარმოიქმნება β-(Z)-ვინილსილანი, ხოლო 2,5-პირიდინის შემცველი პოლიამიდის შემთხვევაში - β-(E)-ვინილსილანი. Pt (II)-ის კომპლექსების გამოყენებისას იგივე მატარებლების თანაობისას ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს ცის-მიერთების მიმართულებით და მიიღება β-(E)-ვინილსილანი და α-იზომერი. პოლიმერული მატარებლის არსებობა ზრდის α-იზომერის გამოსავალს [107].

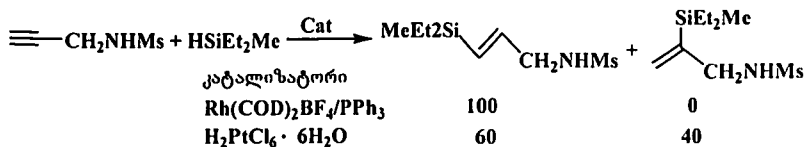


ავტორების მიერ შესწავლილია 1-ალკინების (ფენილაცეტილენი, ოქტინ-1) ჰიდროსილილირების რეაქციების სტერეოსელექტიურობის კონტროლი როდიუმის კომპლექსების თანაობისას. 1-ალკინების ტრიეთილსილანთან ჰიდრიდული მიერთებისას, რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით, წარმოიქმნება ორივე - β-(E) და β-(Z)-ვინილსილანები მაღალი გამოსავლით (86-95%) და ასევე α-მიერთების პროდუქტი მცირე

რაოდენობით. $[(Rh(cod)Cl)_2]$ -ის თანაობისას გამხსნელის ეთანოლის გამოყენებისას იზრდება β -(Z)-პროდუქტების გამოსავალი, მაშინ როცა E-სელექტიურობა მიიღწევა $[(Rh(cod)Cl)_2]/PPh_3$ -ის ან $[RhCl(PPh_3)_3]$ -ის თანაობისას გამხსნელ - აცეტონიტრილის გამოყენებისას. საინტერესოა გამხსნელის გავლენა სტერეოსელექტიურობაზე ასევე ერთი და იგივე კატალიზატორის თანაობისას [108]:



შესწავლილია პროპარგილამინის ნაწარმების ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას და როდიუმის კომპლექსების თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქციები უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით, როდიუმის კომპლექსების გამოყენებისას მიიღწევა 100%-იანი რეგიოსელექტიურობა [109]:



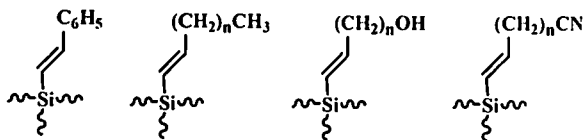
შესწავლილია ფენილაცეტილენის, ბუტინ-1-ის, ბუტინ-2-ის და დიფენილაცეტილენის ჰიდროსილილირების რეაქციები კატალიზატორის დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $\{[Pt(SiR_3)(\mu-H)][(C_6H_{11})_3P]\}_2$ (სადაც $SiR_3=Si(CH_2Ph)Me_2$, $SiCl_3$, $SiEtMe_2$). ფენილაცეტილენის და ბუტინ-1-ის ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ძირითადად შესაბამისი ტრანს- $PhCH=CHSiR_2$ -ის და ტრანს- $EtCH=CH_2$ -ის წარმოქმნით (სადაც $SiR_3=SiMe_2Ph$, $SiEt_3$, $SiCl_3$, $SiCl_2Me$, $SiClMe_2$ და $Si(OEt)_3$), რომლებიც შეესაბამებიან ცის-Si-H მიერთებას. აღკინების შემთხვევაში, როდესაც სამმაგი ბმა

არ მდებარეობს განაპირა ნახშირბადის ატომთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს დაბალი ხარისხით და მიიღება უმნიშვნელო რაოდენობის პროდუქტები, ან საერთოდ არ მიმდინარეობს, მაგ. ფენილაცეტილენის და ქლორსილანების შემთხვევაში [110].

ავტორების მიერ შესწავლილია ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციები ქლორსილანებთან, ალკილსილანებთან და ალკოქსისილანებთან კატალიზატორის ნახშირბადადზე დაფენილი პლატინის (1%) თანაობისას. რეაქციების გამოსავალი მაღალია, ხოლო სტერეოსელექტიურობა დამოკიდებულია სილანზე. ალკინების ქლორსილანებთან ჰიდრიდული მიერთებისას მიიღება β -ტრანს-პროდუქტები, ხოლო ალკილსილანებსა და ალკოქსისილანებთან ორი ან სამი იზომერული ნაერთი. ფენილაცეტილენის ალკილსილანებთან და ალკოქსისილანებთან ჰიდრიდული მიერთებისას ნახშირბადადზე დაფენილი პლატინის მოქმედება და სტერეოსელექტიურობა ანალოგიურია კარსტედის კატალიზატორის მოქმედებისა. ელექტრონული მიკროსკოპიული კვლევით დადგენილია, რომ ხსნარში წარმოიქმებიან კოლოიდური პლატინის ნაწილაკები [111].

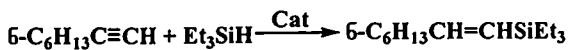
წყალბადის ატომების შემცველი ფოროვანი სილიციუმის დაუქანგავი ზედაპირის მოდიფიცირების მიზნით ავტორების მიერ შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ალკინებთან (ფენილაცეტილენი, პენტინ-1, 1-დოდეცინი, 2-ჰექსინი, 3-ბუტინოლ-1 და 5-ჰექსინი-ნიტრილ-1 და ა.შ.) ლუისის მჟავის (EtAlCl_2), უილკინსონის კატალიზატორის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) და პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას. ნახევრები, რომ მოდიფიცირებული პროდუქტები იძენენ მდგრადობას ატმოსფერული მოვლენებისა და ქიმიური რეაგენტების შემოქმედების მიმართ. რეაქციები მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით და მიიღება ცის-მიერთების პროდუქტები. აღსანიშნავია, რომ უილკინსონის კატალიზატორის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) და პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას

ადგილი აქვს ზედაპირის ნაწილობრივ დაუანგვას, რაც EtAlCl_2 -ის თანაობისას არ შეიძინევა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ლუისის მჟავის თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციები ხასიათდება მაღალი გამოსავლით [80, 81].



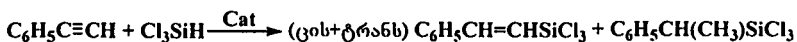
აგტორების მიერ შესწავლილია ფოროვანი სილიციუმის მოდიფიცირების ეფექტურობა ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციებით ლუისის მჟავის თანაობისას და თეთრი სინათლით ინიცირებისას. ნატარებულია ბმრ და იწ სპექტრული კვლევები, რეაქციის ეფექტურობა განისაზღვრებოდა $\equiv\text{Si-H}$ ბმის გარდაქმნის ხარისხით. სავარაუდოდ ლუისის მჟავის თანაობისას კატალიზატორის ეფექტურობა განისაზღვრება მისი ფოროვანი სილიციუმის სტრუქტურაში დიფუზიის ხარისხით. რეაქციის ეფექტურობა იცვლება შემდეგი რიგის მიხედვით: პენტინ-1 > დოდეცინ-1 > ფენილაცეტილენი, აქვე აღსანიშნავია, რომ ლუისის მჟავის თანაობისას ჰიდროსილილირების რეაქციის ეფექტურობა რამდენჯერმე მეტია, ვიდრე თეთრი სინათლით ინიცირებისას ფოროვანი სილიციუმის მოდიფიცირებული ზედაპირი ინარსუნებს სინათლის ემისიის თვისებას, ამასთან ერთად იძენს ფიზიკურ და ქიმიურ მდგრადობას [112].

აგტორების მიერ შესწავლილია ოქტინ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთილსილანთან კატალიზატორის Rh (III) -ის შემცველი ჰიდრიდროდიუმკარბორანის $[\text{RR}'\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ თანაობისას [113].



რეაქციის შედეგად მიიღება ცის- და ტრანს-პროდუქტების ნარევი თანაფარდობით 70:30, გამოსავალი კი შეადგენს 85%-ს.

ტრიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტელენთან როდიუმის კომპლექსის $[RhCl(PPh_3)_3]$ თანაობისას მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, თანაფარდობა α - და β -იზომერებს შორის შეადგენს 28:72. თავის მხრივ β -პროდუქტი წარმოადგენს β -ცის და β -ტრანს-პროდუქტების ნარევის, რომელთა თანაფარდობაც ტოლია ცის/ტრანს=21:79 [114].

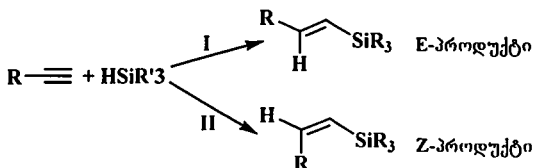


ზემოთ აღნიშნული კატალიზატორის გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციები ასევე შესწავლილ იქნა როდიუმის სხვა ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას $[(RhI)(PPh_3)_3, RhH(CO)(PPh_3)_3, RhCl(CO)(PPh_3)_2, RhCl[P(Ph_2CH_3)_3]$. აღნიშნული კატალიზატორების გამოყენებით შესწავლილ იქნა ფენილაცეტელენის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალკილქლორსილანებთან და ტრიეთილსილანებთან. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების პროდუქტები კატალიზატორთან ერთად, ინერტულ არეში გაცხელების შედეგად განიცდიან იზომერიზაციას. მაგ. $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ -ის თანაობისას ეთილდიქლორსილანის ფენილაცეტელენთან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული პროდუქტების შედგენილობა შემდეგნაირია: ცის- $C_6H_5CH=CHSi(C_2H_5)Cl_2$ - 10%, ტრანს- $C_6H_5CH=CHSi(C_2H_5)Cl_2$ - 78% და $C_6H_5C(=CH_2)Si(C_2H_5)Cl_2$ - 12%. გაცხელების შედეგად მიიღება 98% ტრანს- β -ადუქტი, რომელიც თერმოდინამიკურად უფრო სტაბილურია და 2% α -იზომერი [114].

ფენილაცეტელენის ტრიქლორ-, ალკილქლორ- და ტრიალკილსილანებთან როდიუმის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების სტერეოსპეციფიურობაზე გავლენას ახდენს სილანთან მდგომი ჩამნაცვლებელი ჯგუფები: დონორები - $\beta_{\text{ცის}} > \beta_{\text{ტრანს}}$, აქცეპტორები $\beta_{\text{ცის}} < \beta_{\text{ტრანს}}$. აქვე აღსანიშნავია, რომ H_2PtCl_6 -თან შედარებით როდიუმის კატალიზატორები არასტერეოსპეცი-

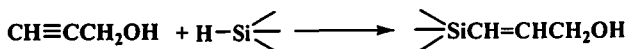
ფურია და ჰიდროსილილირების რეაქციის შედეგად მიიღება ალკინ-1-ების ცის- და ტრანს-იზომერების ნარევი [114].

შესწავლილია ტერმინალური ალკინების ($R-C\equiv CH$; $R=C_6H_5$, CH_3 , C_6H_4 , $n-C_6H_{11}$, Cy) ჰიდროსილილირების რეაქციები ჰიდროსილანებთან ($HSiMe_2Ar$; $Ar=C_6H_5$, $3,5-(CF_3)_2C_6H_3$, $4-CF_3C_6H_4$, $4-MeOC_6H_4$) რუთენიუმის კარბონილურ-ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას. კატალიზატორის $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ -ის (I) გამოყენებით ჰიდრიდული მიერთების შედეგად მიიღება (E)- $R-CH=CH-SiMe_2Ar$ ~99% გამოსავლით, ხოლო კატალიზატორის $Ru(SiMe_2Ph)Cl(CO)(PPr_3)_2$ -ის (II) თანაობისას მიმდინარეობს (Z)-სელექტიური მიერთების რეაქციები და მიიღება (Z)- $R-CH=CH-SiMe_2Ar$ 91-99% გამოსავლით [115]:



აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე საკმაოდ მაღალი გამოსავლით >90%.

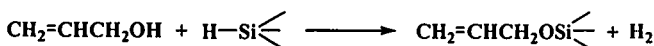
ლიტერატურაში ცნობილია ჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქციები პროპარგილის და ალილის სპირტებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას და $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -ის თანაობისას. დადგენილია, რომ პროპარგილის სპირტის ჰიდროსილილირების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს მიერთების გზით, ფარმერის წესის თანახმად და ამ შემთხვევაში ადგილი არა აქვს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების წარმართვას [91, 116, 117].



ავტორების მიერ შესწავლილია პროპარგილის სპირტის ჰიდროსილილირების რეაქციები დიეთილმეთილსილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობით

სას, რეაქციის შედეგად მიღებულია γ -(დიეთილმეთილსილილ)ალილის სპირტი $\text{Et}_2\text{MeSiCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 67% გამოსავლით [118].

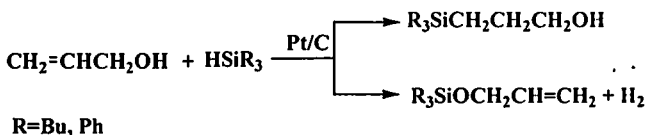
აქვე მიზანშეწონილია გავაკეთოთ შედარება ალილის სპირტის ჰიდრიდსილანებთან ურთიერთქმედებასთან. ალილის სპირტი რეაგირებს მეთილდიეთილსილანთან და ტრიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, ტრიმეთილ და ტრიეთილსილანთან Pt/C-ზე თანაობისას და პენტამეთილდისილოქსანთან 1% Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -იანი თანაობისას, ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე და წარმოქმნის შესაბამის ალილოქსისილანებს [119, 120]:



პარალელურად ამისა H_2PtCl_6 -ის თანაობისას შესაძლებელია აგრეთვე ნაწილობრივი აღდგენა, რომელსაც მივყავართ პროპოქსისილანების წარმოქმნამდე:



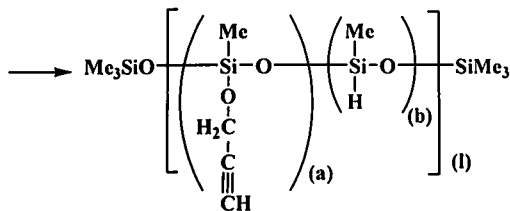
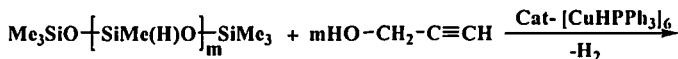
ალილის სპირტის ტრიბუთილ- და ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედებისას Pt/C თანაობისას ერთდროულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და მიერთების რეაქციები [120]:



შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის თანაობისას და დადგენილია, რომ ამ დროს მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები. ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრების საშუალებით ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება უმთავრესად

მიმდინარეობს ფარმერის წესით. თანაფარდობა ჰიდროსილილირების პროდუქტებისა არის 3:1. [121]:

აქვე განვიხილოთ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ან მეთილჰიდრიდსილოქსანმეთილფენილსილოქსანური თანაპოლიმერის ურთიერთქმედებით პროპარგილის სპირტთან კატალიზური კომპლექსის $[CuHPPPh_3]_6$ გამოყენებით, რომელიც აიღებოდა მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 1%, დადგენილია, რომ რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის მექანიზმით და სხვა გვერდითი რეაქციის პროდუქტების გამოყოფას ადგილი არ აქვს. მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ეს რეაქცია მიმდინარეობს დაახლოებით 3 საათის განმავლობაში. დადგენილია, რომ ყველა $\equiv Si-H$ ბმა არ მონაწილეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციაში და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები. ზოგადად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [122]:



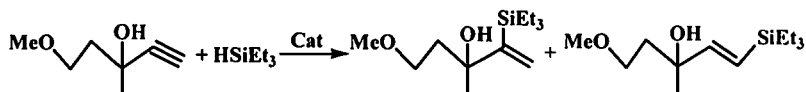
შესწავლილია დიეთილპროპარგილამინის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთილსილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, რეაქციის შედეგად მიიღება ძირითადი პროდუქტი - $(C_2H_5)_3SiCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ და ასევე მისი ორი იზომერი: α -მიერთების პროდუქტი - $(C_2H_5)_3SiC(=CH_2)CH_2N(CH_3)_2$ და იზომერიზაციის (აცეტილენურ-ალენური გადაჯგუფება) შედეგად მიღებული ნაერთი: $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH(CH_3)_2$ [123].

შესწავლილია ტრიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის ქლორიდთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას [124-126]:

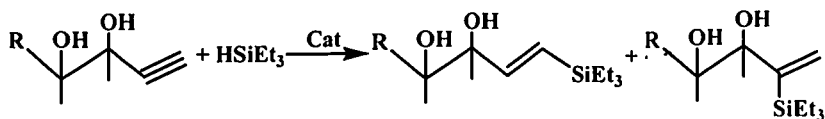


რეაქციის შედეგად მიიღება γ -კლორპროპილტრიკლორსილანი.

შესწავლილია მესამეული აცეტილენური სპირტების ჰიდროსილილირების რეაქციები პლატინური კატალიზატორების თანაობისას (H_2PtCl_6 , Pt/C), რეაქციები მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლით. ტრიეთილსილანის 3-მეთილ-5-მეთოქსი-1-პენტინ-3-ოლთან ურთიერთქმედებისას ძირითადად რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, ხოლო მცირე მინარევის სახით წარმოიქმნება ფარმერის წესით მიერთების პროდუქტი [127, 128]:



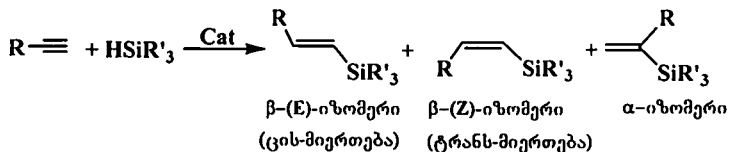
ანალოგიური სქემით მიმდინარეობს α და γ -აცეტილენური გლიკოლების ჰიდროსილილირება პლატინური კატალიზატორების თანაობისას (H_2PtCl_6 , Pt/C). მაგ. 3,4-დიმეთილ-1-პენტინ- და 3,4-დიმეთილ-1-ჰექსინ-3,4-დიოლები ტრიეთილსილანთან რეაგირებენ არასელექტიურად და რეაქციები მიმდინარეობს დაბალი გამოსავლით (შესაბამისად 26% და 45%) [129, 130]:



$\text{R}=\text{Me}; \text{Et}$

ავტორების მიერ შესწავლილ იქნა ტერმინალური ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციები კატალიზატორის $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას. აღნიშნული რეაქციები ძირითადად მიმდინარეობს ტრანს-მიერთების მიმართულებით, Z -იზომერების წარმოქმნით. ალკინებში, სადაც სამმაგ ბმასთან ახლოს მდებარეობს ჰიდროქსილის ჯგუფი, რეაქციის შედეგად მაღალი სელექტიურობით წარმოიქმნება α -იზომერები.

ალკინების რეგიო- და სტერეოსელექტიურობაზე გავლენას ახდენს, როგორც საწყისი პროდუქტების აღნაგობა, ასევე გამხსნელის ბუნება და ტემპერატურა. ალკინების ჰიდროსილილირების შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას ვინილსილანების ნარევი: α -იზომერი, E- და Z-ვინილსილანები:

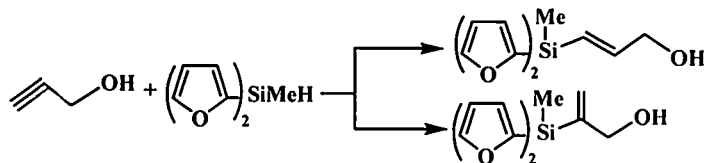


პროპარგილის სპირტის დიმეთილფენილსილანთან ჰიდრიდული მიერთების შედეგად $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობა შემდეგნაირია (Z)/(E)/(α)=0:1:3,5, $\text{HO}-(\text{CH}_2)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -ის შემთხვევაში - 1,2:0:1, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -ის შემთხვევაში 1:2:10, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -ის შემთხვევაში 3:1,5:1. ჰიდროქსიდის ჯგუფის სამმაგი ბმოდან დაშორების შედეგად მცირდება α -იზომერების გამოსავალი [131].

ფენილაცეტილენის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიფენილსილანთან და ტრიეთილსილანთან $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას მიმდინარეობს მხოლოდ (Z)-ვინილსილანების წარმოქმნით, მეთილდიფენილსილანისა, დიმეთილფენილსილანის და ტრიეთოქსისილანის შემთხვევებში თანაფარდობა შესაბამისად ტოლია 20:0:1, 9:1:1 და 1,3:1:0. ნ-პექსინის ჰიდროსილილირების რეაქცია მეთილდიფენილსილანსა და ტრიეთილსილანთან იგივე კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ვინილსილანების წარმოქმნით შემდეგი შესაბამისი (Z)/(E)/(α) თანაფარდობებით 14:1:4 და 9:0:1 [131].

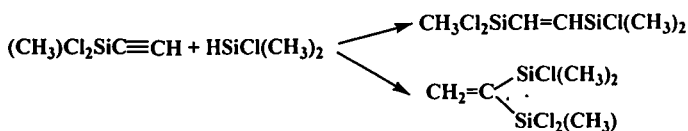
შესწავლილია მეთილ-(2-ფურილ)სილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პროპარგილის სპირტთან. რეაქცია იწყება საწყისი პროდუქტ-

ბის შერევისთანავე და წარმოიქმნება ორი იზომერი თანაბარი რაოდენობით [132]:



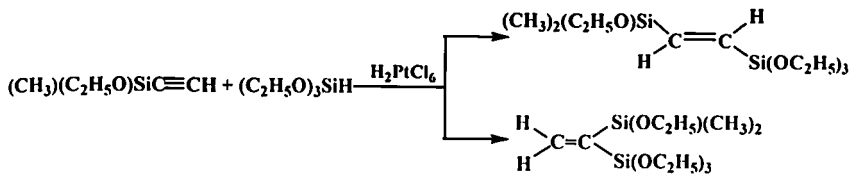
აღსანიშნავია, რომ პროპარგილის სპირტის ეთერების ჰიდროსილილირება განსხვავებით პროპარგილის სპირტისაგან, მიმდინარეობს კარგი გამოსავლით. ვინილალკილური ეთერები რეაგირებენ ალკილოქსისილანებთან ფარმერის წესის მიხედვით [86, 133-135].

შესწავლილია ტრიორგანოსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები მონოსილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას. ეთინილმეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთება დიმეთილქლორსილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მიმდინარეობს ძირითადად ტრანს-β-ადუქტის წარმოქმნით (94%), $Pt(PPh_3)_4$ -ის თანაობისას იგივე რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად α-ადუქტის წარმოქმნით (90%), ხოლო უილკინსონის ($RhCl(PPh_3)_3$) კატალიზატორის თანაობისას მიიღება ტრანს-β-და α-ადუქტების ნარევი თანაფარდობით 1:1 [136]:

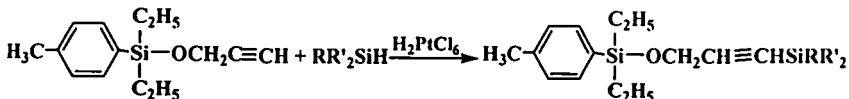


აღნიშნულ რეაქციებში ცის-ადუქტის წარმოქმნას ადგილი არა აქვს.

ეთინილდიმეთილეთოქსისილანის ჰიდრიდული მიერთება ტრიეთოქსისილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ტრანს-ადუქტთან ერთად 1,1-ბის(სილილ)ეთენიც წარმოიქმნება [137]:



შესწავლილია პროპარგილის სპირტის ხილილირებული ეთერების ჰიდროსილირების რეაქციები ტრიორგანოსილანებთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას [138]:



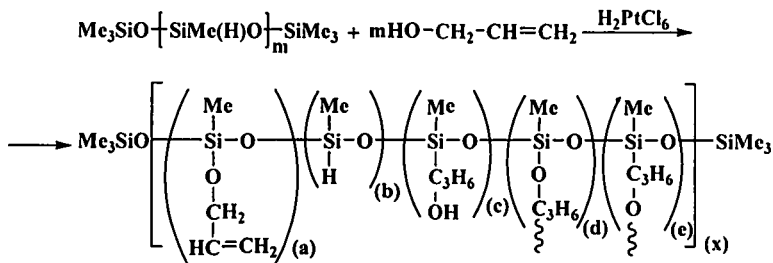
$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

მოცემული რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ძირითადად β -ტრანს-იზომერები.

14. კოლიორგანოსილოქსანური კოლიმერებისა და ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციები ჰიდროსილირების რეაქციების ბამოყენებით

შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას $30\text{--}40^\circ\text{C}$ -ის ტემპურატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას ადგილი ჰქონდა კონკურენტული დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებს, რასაც თან ახლდა შეკერვის რეაქციებიც და უხსნადი სისტემების წარმოქმნა. აღნიშნული რეაქციის დროს ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 20%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაცია 50%, ამის შემდეგ იწყებოდა გე-

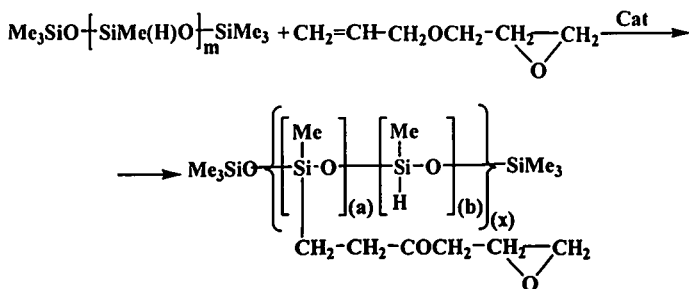
ლის წარმოქმნა. ბირთულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული კვლევების საშუალებით ნახვენიბია, რომ პიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც ფარმერის ასევე მარკოვნიკოვის წესითაც, მათ შორის თანაფარდობა არის 3:1. განხილული რეაქციის შედეგად ადგილი აქონდა სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერების წარმოქმნას შემდეგი სქემის მიხედვით [139]:



სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x) = 53$

შეკერვის რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც მოლეკულათაშორისი, ასევე შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციისა და პიდროსილილირების რეაქციების შედეგად.

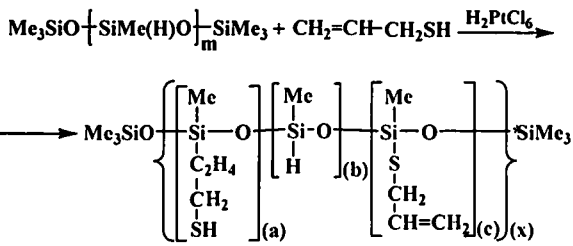
შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანის პიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინაქლორწყალბადმეფავას (0,1 M ხსნარი ტეტრაპიდროფურანში) და PVC-ს (5%) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [139]:



სადაც [(a)+(b)](x)=n; n≈30, 53.

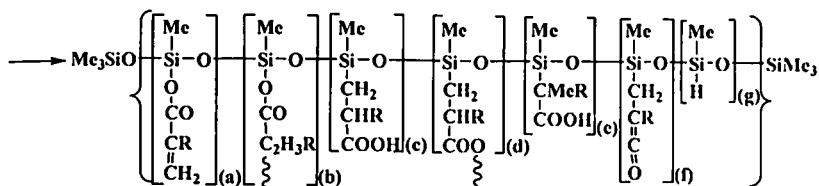
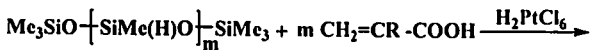
¹H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრიდან ჩანს, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

აგტორების მიერ შესწავლილია ალილმერკაპტანის α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილილირების (44%) ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით (7%) და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები, რომლებიც შეიცავენ გვერდით განშტოებებს, როგორც თითოეული, ასევე კარბოსილანური ბმებით [140, 141]:



სადაც [(a)+(b)+(c)](x)=n; n≈53.

შესწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის მჟავასა და მეთაკრილის მჟავასთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას და Pt/C-ს თანაობისას. აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს, როგორც ჰიდროსილილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით. უპირატესად მიმდინარეობს ჰიდროსილილირების რეაქცია, რომელიც თავის მხრივ მიმდინარეობს როგორც ფარმერის ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს ნაწილობრივ გელის წარმოქმნას, რეაქციის შედეგად მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები [142]:



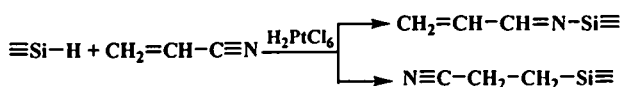
R=H; Me;

სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x) \approx 35$.

ავტორის მიერ ასევე შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკილირებულ და სილილირებულ ეთერებთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები. აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს ჰიდროსილილირების რეაქციები უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით [142].

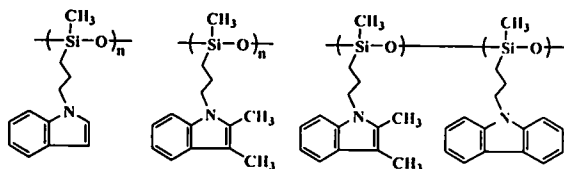
ავტორების მიერ შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია დიციკლოპენტადიენთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყვალბადმჟავას თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია "9-10"-მდგომარეობასთან შედარებით უპირატესად მიმდინარეობს "1-2"-მდგომარეობაში [143]

შესწავლილია ციკლოხაზოვანი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის პოლიმიერთების რეაქციები აკრილონიტრილთან პლატინაქლორწყვალბადმჟავას თანაობისას, რომელიც შეიძლება წარიმართოს როგორც $\text{C}=\text{C}$ ასევე $\text{C}\equiv\text{N}$ ბმის ჰიდროსილილირებით [144]:



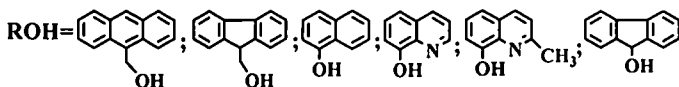
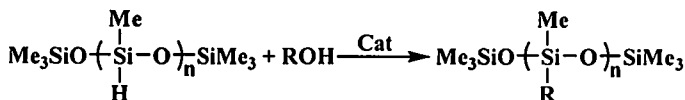
შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_n=2300$) ჰიდროსილილირების რეაქცია 1-(2-პროპენილ)ინდოლთან და 1-(2-პროპენილ)-2,3-დიმეთილინდოლთან დიქლორ(დიციკლოპენტადიენ)პლატინა (II)-ის თანაობისას. ნარჩენი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმების სრული კონვერსიისათვის დამატე-

ბულ იქნა ოქტენ-1. ავტორების მიერ ასევე სინთეზირებულია როგორც ინდოლის, ასევე კარბაზოლის ჯგუფების შემცველი პოლიმეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერი [145]:



სინთეზირებული პოლიმერები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ფლუქტრონოოპტიკაში.

შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_n \approx 2000$) ურთიერთქმედება ფლუორესცენციის უნარის მქონე ფენოლურ სპირტებთან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას [146]:



დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 -ის, კარსტედის და ტრიეთილამინის თანაობისას რეაქცია მიდის აქტიურად, თუმცა მცირე რაოდენობით მიიღება შეკერილი პოლიმერები. უკეთეს შედეგს იძლევა $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, რომლის დროსაც შეკერვის რეაქციებს ადგილი არ აქვს.

აქტორების მიერ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილიდირებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას, სინთეზირებულია პოლიმეთილორგანოსილოქსანები, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ 4-ბუთ-3-ენილოქსიბენზოის მეავას 4-მეთოქსიფენილის ეთერს და 1-(4-ჰიდროქსი-4'-ბიფენილ)-2-[4-(10-უნდეცენილოქსი)ფენილ]ბუთანს. სინთეზირებული ელასტომერები წარმოადგენენ თხევად-კრისტალურ სისტემებს და აგრეთვე არიან კარგი გამკერავი აგენტები [147].

2. თავი

ექსპერიმენტის შედეგები და მათი განსჯა

2.1. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა სიგრძის ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

ლიტერატურაში ცნობილია სავარცხლისმაგვარი აგებულების მეთილსილოქსანური პოლიმერები სხვადასხვა კლასიკური მეზოგენური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რაც თანაპოლიმერებს თხევად-კრისტალურ ბუნებას ანიჭებს [14-16]. თუმცა აღსანიშნავია, რომ პოლიდიალ-სილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიმჩნევა უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ($R=C_nH_{2n+1}$, $n \geq 2$) [17-19]. აღსანიშნავია, რომ მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალი თავის მხრივ დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიგრძეზე [1,12,13]. ფსევდო თხევად-კრისტალური ბუნება გააჩნიათ მეთილსილოქსანურ ოლიგომერებს ოქსიალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში [139].

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციებით თხევად-კრისტალური ბუნების, სავარცხლისმაგვარი აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

საწყის პროდუქტებად ჰიდროსილილირების რეაქციებში გამოყენებულ იქნა სამრეწველო მასშტაბით გამოშვებული ტრიმეთილსილოქსი-ჯგუფებით ბლოკირებული მეთილჰიდრიდსილოქსანი (გარდაქმნის საშუალო ხარისხით $n \approx 35$), ნორმალური აგებულების ალკენები და 2-მეთილბუტენ-1.

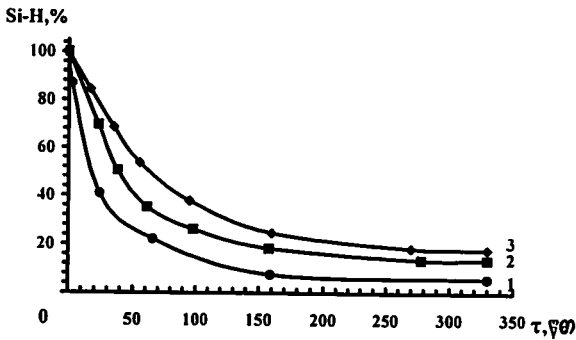
სავარცხლისმაგვარი აგებულების სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, რომელიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავდა ალკი-

ჰიდროსილილირების რეაქცია გამსხნელების გარეშე მიმდინარეობდა საკმაოდ სწრაფად და ვერ ვასწრებდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების დაფიქსირებას. ამიტომ რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში ($C \approx 6,8 \times 10^{-2}$) $30-70^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში). კვლევამ აჩვენა, რომ ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში. 1 ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ჰექსენ-1-თან. საიდანაც ჩანს, რომ 30°C -ზე ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს 82% $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით, ხოლო 50°C -ზე : 94%-ით. ე.ი ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდრიდული მიერთების სიღრმე.

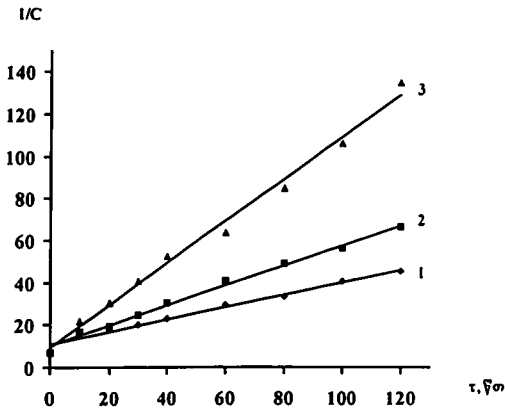
მე-2 ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის ასევე გათვლილია რეაქციის სინქარეების მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე, კერძოდ: $k_{30^{\circ}\text{C}} \approx 0,0582$, $k_{40^{\circ}\text{C}} \approx 0,0916$ და $k_{50^{\circ}\text{C}} \approx 0,1957$ მოლი/დ²·სეკ. აღნიშნული რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეადგენს $\gamma \approx 2$

მე-3 ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან. საიდანაც გათვლილია მოცემული რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E_{\text{აქტ}} \approx 31,3$ კჯ/მოლი.

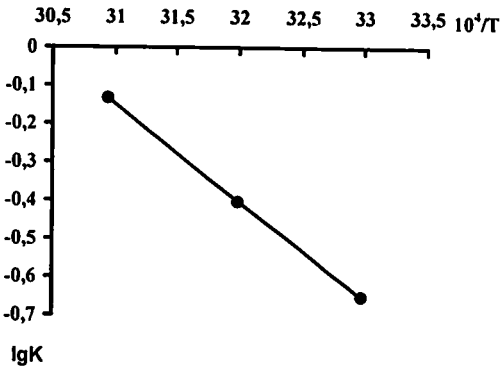
მე-4 ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ჰექსენ-1-თან და ოქტენ-1-თან ერთი და იგივე ტემპერატურაზე, საიდანაც ჩანს რომ ალკენის სიგრძის ზრდასთან ერთად მცირდება რეაქციის სიჩარე და სიღრმე.



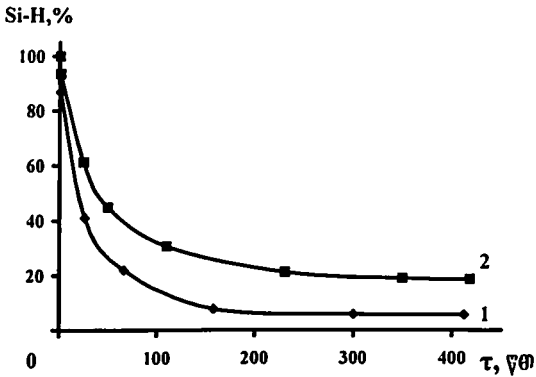
ნახაზი 1. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α, ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ჰექსენ-1-თან (1 მრუდი შეესაბამება 50°C , 2 – 40°C , 3 – 30°C).



ნახაზი 2. კონცენტრაციის უბრუნებელი სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ჰექსენ-1 (1 მრუდი შეესაბამება 50°C , 2 – 40°C , 3 – 30°C).



ნახაზი 3. ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ჰექსენ-1.



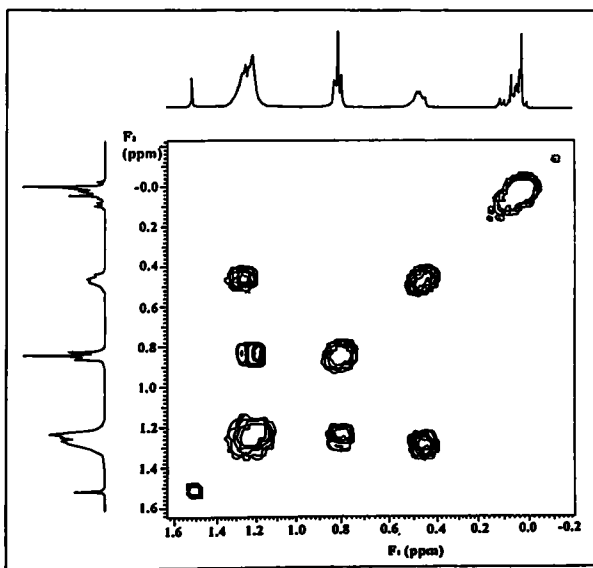
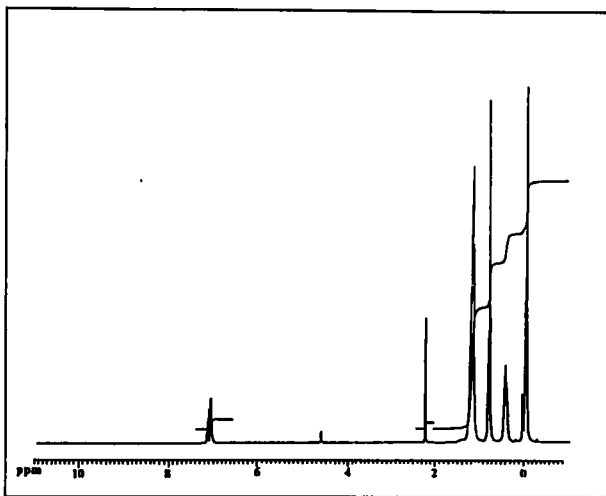
ნახაზი 4. $\equiv Si-H$ ბმების კონცენტრაციის შემცირება დროში α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ჰექსენ-1-თან და ოქტენ-1-თან $50^\circ C$ -ზე, მრუდი 1 შეესაბამება ჰექსენ-1-ს, ხოლო მრუდი 2 ოქტენ-1-ს.

სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დაგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ივ და ბმრ სპექტრული მონაცემებით.

ოლიგომერების ივ სპექტრში შეიმჩნევა ხაზოვანი სილოქსანური $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1025 სმ^{-1} უბანში. სპექტრში ასევე ჩანს ზოლები 840, 1200 და 1275 სმ^{-1} უბანში, შესაბამისად დამახასიათებელი $-\text{SiMe}_3$, $\equiv\text{Si-CH}_2-$ და $\equiv\text{Si-Me}$ ბმებისათვის. შთანთქმის ზოლი 2165 სმ^{-1} უბანში შეესაბამება $\equiv\text{Si-H}$ ბმას, რაც მეტყველებს ოლიგომერული ჯაჭვის სხვადასხვა რგოლიანობაზე. აღკილური ჯაჭვის ზრდასთან ერთად შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა 2800-2900 სმ^{-1} უბანში იზრდება.

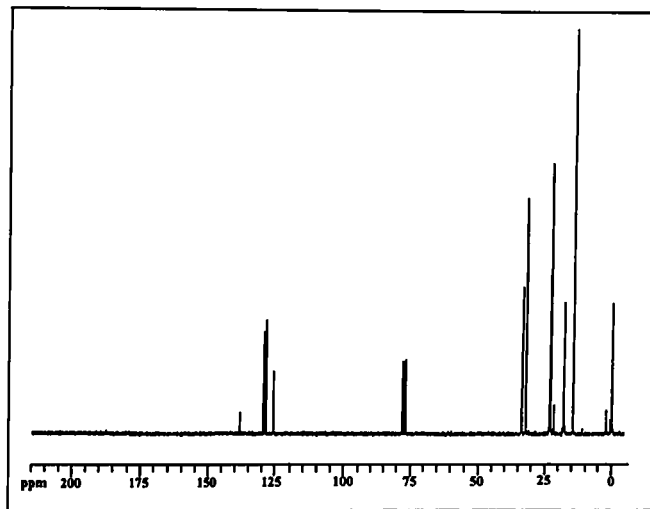
5 ± 11 ნახაზებზე წარმოდგენილია სინთეზირებული ოლიგომერების ^1H , ^{13}C და COZY ბმრ სპექტრული გამოკვლევები.

I ოლიგომერის ^1H და COZY ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,1$ ემნ (ნახაზი 5), $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,5$ ემნ. სპექტრში აგრეთვე ჩანს ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,85$ ემნ, დამახასიათებელი მეთილის ჯგუფისათვის $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში, შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8\pm 0,95$ ემნ დამახასიათებელი შესაბამისად $-\text{C}^2\text{H}_2-$ და $-\text{C}^3\text{H}_2-$ ფრაგმენტებისთვის, სადაც ადგილი აქვს მოცემული სიგნალების ზედღებას. სპექტრში მოცემულია სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,1\pm 1,3$ ემნ დამახასიათებელი $-\text{C}^4\text{H}_2-$ და $-\text{C}^5\text{H}_2-$ ფრაგმენტებისათვის, ასევე სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=4,3$ ემნ დამახასიათებელი რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ფრაგმენტის პროტონებისათვის, $\equiv\text{Si-CH}$ ფრაგმენტის პროტონისათ-



ნახაზი 5. I ოლიგომერის ^1H და COZY ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი.

ვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,1-1,3$ ვმნ, ასევე $=CH-CH_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8$ ვმნ, რაც მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. თანაფარდობა ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესით წარმოქმნილ პროდუქტებს შორის შეადგენს 1:5,4.

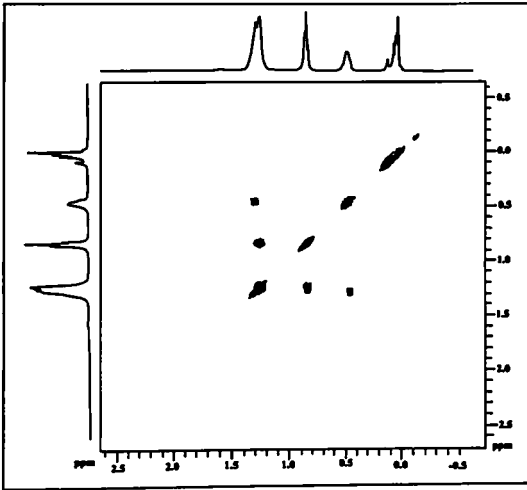
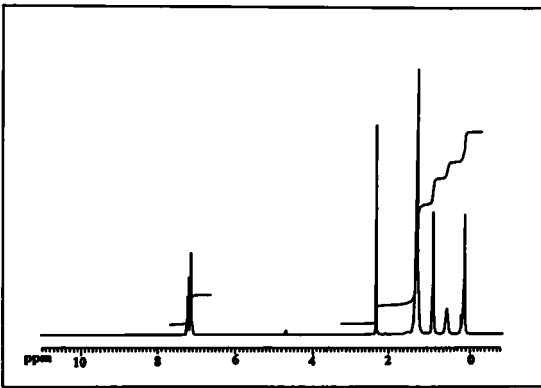


ნახაზი 6. I ოლიგომერის ^{13}C ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი (გახსნელი და ეტალონი დეიტერირებული ქლოროფორმი).

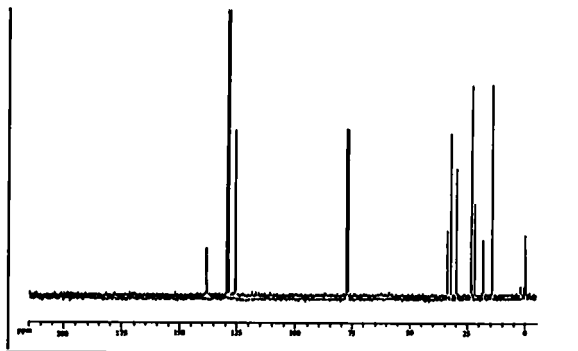
I ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (ნახაზი 6) სრულ თანხმობაშია 1H და COZY ბმრ სპექტრის მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. სპექტრში შეიმჩნევა $-C^1H_2$ -სათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=17,79$ ვმნ, $-C^2H_2$ -სათვის - $\delta=17,99$ ვმნ, $-C^3H_2$ -სათვის - $\delta=33,53$ ვმნ, $-C^4H_2$ -სათვის - $\delta=32,06$ ვმნ, $-C^5H_2$ -სათვის - $\delta=23,02$ ვმნ, სპექტრში ასევე

შეიმჩნევა $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი - $\delta=14$ ემნ. სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{CH}$ ფრაგმენტის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=18,08$ ემნ, ასევე $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 2,15 ემნ, რაც მოწმობს რეაქციის ორი მიმართულებით მიმდინარეობაზე.

II ოლიგომერის ^1H და COZY ბმრ სპექტრში (ნახაზი 7) შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,1$ ემნ $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,45$ ემნ. სპექტრში მოცემულია ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8$ ემნ, დამახასიათებელი მეთილის ჯგუფისათვის $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში, ასევე შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,75-0,95$ ემნ დამახასიათებელი შესაბამისად $-\text{C}^2\text{H}_2-$ და $-\text{C}^3\text{H}_2-$ ფრაგმენტებისთვის, აქაც ადგილი აქვს მოცემული სიგნალების ზედდებას. სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,15-1,3$ ემნ დამახასიათებელი $-\text{C}^4\text{H}_2-$, $-\text{C}^5\text{H}_2-$, $-\text{C}^6\text{H}_2-$ და $-\text{C}^7\text{H}_2-$ ფრაგმენტებისათვის, ასევე სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=4,3$ ემნ დამახასიათებელი რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ფრაგმენტის პროტონებისათვის. შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{CH}$ ფრაგმენტის პროტონისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,1-1,3$, ასევე $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8$ ემნ, რაც მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით, როგორც ამას ადგილი ჰქონდა ჰექსენ-1-ის შემთხვევაში. თანაფარდობა ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესით წარმოქმნილ პროდუქტებს შორის შეადგენს 1:7,8.



ნახაზი 7. II ოლიგომერის ^1H და COZY ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი დეიტერირებული ქლოროფორმი).

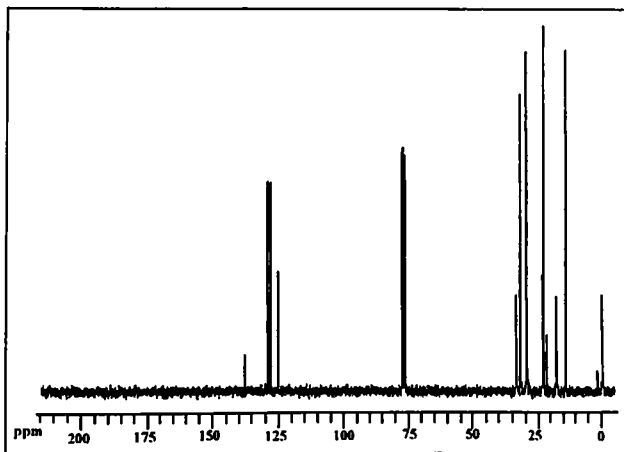
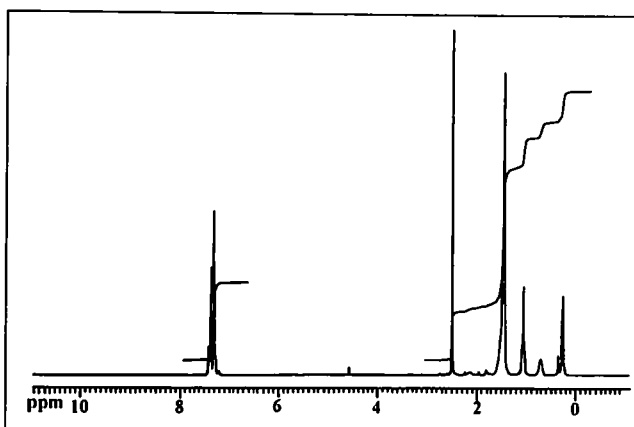


ნახაზი 8. II ოლიგომერის ^{13}C ბირთულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი დეიტერირებული ქლოროფორმი).

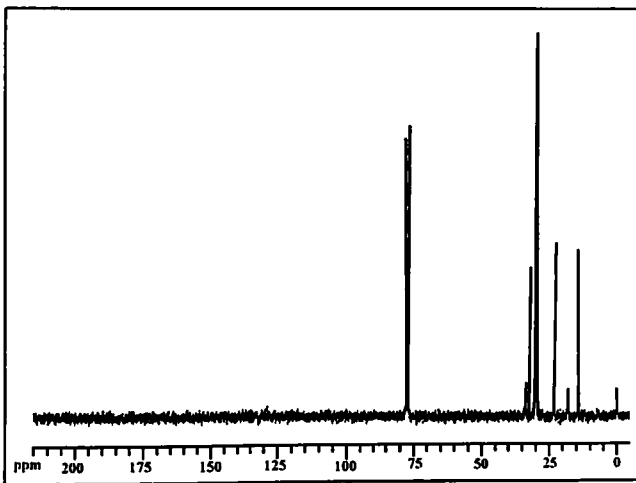
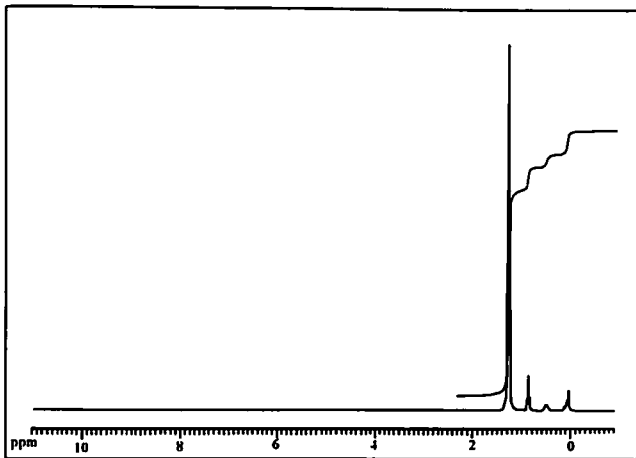
II ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (ნახაზი 8) სრულ თანხმობაშია ^1H ბმრ სპექტრის მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. სპექტრში შეიმჩნევა $-\text{C}^1\text{H}_2$ -სათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta \approx 18,1$ ემნ, $-\text{C}^2\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 17,9$ ემნ, $-\text{C}^3\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 17,7$ ემნ, $-\text{C}^4\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 33,8$ ემნ, $-\text{C}^5\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 33,7$ ემნ, $-\text{C}^6\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 23,5$ ემნ, $-\text{C}^7\text{H}_2$ -სათვის $\delta \approx 23,3$ ემნ, სპექტრში ასევე ჩანს $=\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta \approx 14,4$ ემნ, $\equiv\text{Si}-\text{CH}$ ფრაგმენტის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta \approx 18,0$ ემნ, ასევე $\text{CH}-\text{CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta \approx 2,17$ ემნ, რაც მოწმობს რეაქციის ორი მიმართულებით მიმდინარეობაზე.

მე-9-10 ნახაზებზე მოცემულია III და V ოლიგომერების ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრები. ^1H ბმრ სპექტრებში ადგილი აქვს $-\text{C}^n\text{H}_2$ მეთილენური

პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალის $\delta \approx 1,1-1,3$ კმნ ინტენსივობის ზრდას და მათ ურთიეთგადაფარვას. ^{13}C ბმრ სპექტრები სრულ თანხმობაშია ოლიგომერების ^1H ბმრ სპექტრებთან.



ნახაზი 9. III ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი დეიტერირებული ქლოროფორმი).



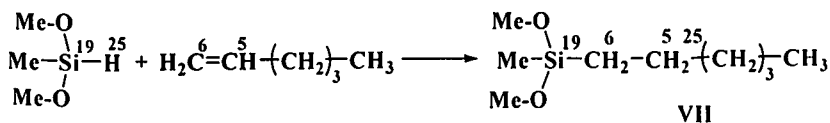
ნახაზი 10. V ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბირთულ მაგნიტური რეზონანის სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი დეიტერირებული ქლოროფორმი).

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰექსენ-1-თან მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით [152], მეთილდიმეთოქსისილანის [Me(MeO)₂SiH] ჰექსენ-1-თან მიერთების მოდელურ რეაქციაში ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯის ცვლილება (ΔH) $\equiv C-Si\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{C-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილებში 1,2.

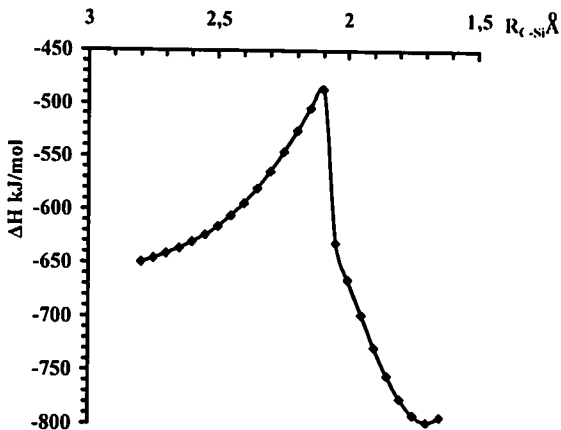
მეთილდიმეთოქსისილანსა და ჰექსენ-1-ს შორის ჰიდრიდული მიერთება მოდელურ რეაქციაში განხილულ იქნა ორი მიმართულებით - ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესის თანახმად. ფარმერის წესის მიხედვით რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით

სქემა 2

მეთილდიმეთოქსისილანის ჰექსენ-1-თან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის წესის მიხედვით



ჰექსენ-1-ის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_6) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (მიახლოვება) (R_{C_6-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_6) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია მე-II ნახაზზე.



ნახაზი 11. სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას კუქსენ-1-თან (მოდელურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

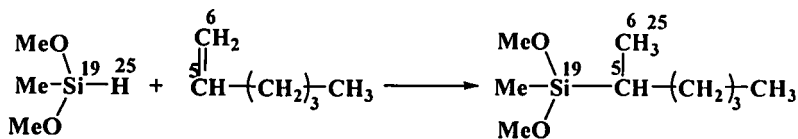
როგორც მე-11 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_6) ატომთან $R_{C-Si}=2,10 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი C_6 და C_3 ატომებს შორის კუქსენ-1-ის მოლეკულაში მცირდება 1,948-დან 1,471-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0.897-0.579$) და მოდელურ ნაერთში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C_6-Si}=0.016-0.219$ და $P_{C_3-H}=0,0001-0,155$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_6) ატომს შორის $2,05 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის C-C ბმაში ($P_{C_3-C_6}=1.004$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_6) ატომებს შორის აღწევს 0.864-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0,001$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_3 მდგომარეობაში ($P_{C_3-H}=0,959$).

სილიციუმისა და ნახშირბადის (C₆) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მონოტონურად მცირდება და ერთდროულად ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება.

ჩვენს მიერ ასევე განხილულია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე პიკრინული მიერთების მოდელური რეაქცია რობელიც მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

სქემა 3

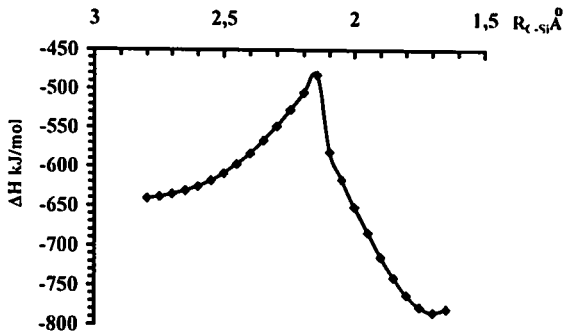
მეთილდიმეთოქსისილანის პექსენ-1-თან პიკროსილილირების მოდელური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით.



VIII

მე-12 ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C₅) ატომებს შორის მანძილზე. როგორც უმთხვევად განხილულ შემთხვევაში, ასევე აქაც მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C₅) ატომებს შორის აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C₅) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით.

როგორც მე-12 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C₅) ატომთან R_{C-Si}=2,15 Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ხოლო ბმის რიგი C₅ და C₆ ატომებს შორის პექსენ-1-ის მოლეკულაში მცირდება 1,934-დან 1,659-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება (R_{Si-H}=0.885-0.700) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა (P_{C₆-Si}=0.023-0.147 და P_{C₆-H}=0,002-0,085).



ნახაზი 12. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილიდირებისას ჰექსენ-1-თან, მოდელურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით.

სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_2) ატომს შორის 2,10 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა გადადის C-C ბმაში ($P_{C_2-C_2} = 1.013$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_2) ატომებს შორის აღწევს 0.840-ს. ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H} = 0,001$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_2 ($P_{C_2-H} = 0,973$).

მეთილდიმეთოქსისილანის ჰექსენ-1-თან ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^\ddagger$ და რეაქციების სითბური ეფექტები ΔH . ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერჯია ტოლია $\Delta\Delta H^\ddagger = 151,9$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H = -799,92$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას აქტივაციის ენერჯია შეადგენს $\Delta\Delta H^\ddagger = 158,9$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H = -792,03$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერჯიების და წარმოქმნის სითბოების შედარება, მიუთითებს

რეაქციის უპირატესად ფარმერის წესით წარმართვაზე. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული მონაცემებით ეს უპირატესობა მტკიცდება.

ოლიგომერებისათვის ნატარებულაა დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული, თერმოგრაფიქეტრული, გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული და ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული კვლევები.

ცხრილში 3 მოცემულია სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება.

ცხრილი 3

სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№	გამოსაველი %	η^*_{sp}	რეაქციის $T^{\circ}C$	აქტიური $\equiv Si-H$ ჯგუფის კონვერსია (%)	d_1, A	$T_{გამ}^{\circ}C$	5%-იანი მასის დანაკარგი, $^{\circ}C$	\bar{M}_n
I	93	0,07	50	94	11,41	-112	270-300	2.86×10^4
I ¹	92	0,06	40	86	-	-	-	-
I ²	92	0,06	30	82	-	-	-	-
II	91	0,09	60	89	13,6	-	-	2.95×10^4
II ¹	90	0,08	50	79	-	-	-	-
II ²	90	0,08	40	66	-	-	-	-
III	88	0,09	70	86	16,07	-42	350-370	-
IV	86	0,09	70	82	18,64	-	-	4.50×10^4
V	85	0,10	70	78	20,54	+44	370-390	2.59×10^4

* 1%-იან ტოლუოლის ხსნარში $25^{\circ}C$ -ზე

მე-13 ნახაზზე მოცემულია I ოლიგომერის გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული მრუდი, საიდანაც ჩანს, რომ მას გაანინია ტრიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია მისი საშუალო მოლეკულური მასები: $\bar{M}_n \approx 7,23 \times 10^3$, $\bar{M}_w \approx 2,86 \times 10^4$, ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D \approx 3,96$.

მე-14-16 ნახაზებზე მოცემულია II, IV და ოლიგომერების V გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

ცხრილი 1

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება ხოლოციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{c-s}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთოდდომოქსიზილანის პეკსენ-1-თან პიტირეული მიერთების მოდელურ რეკვიზაში ფარმერის წესის მიხედვით

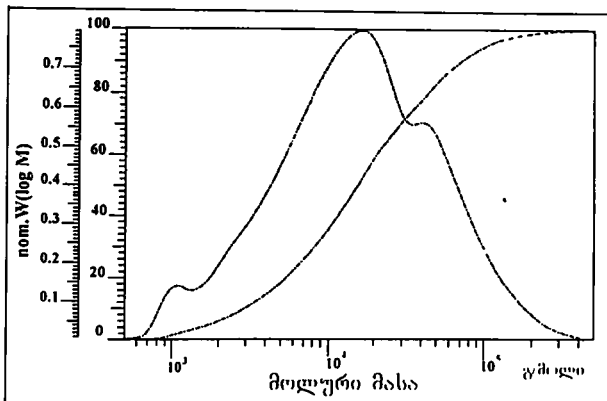
R_{c-19}	R_{s-25}	ΔH	q_s	q_6	q_{19}	q_{25}	μ	P_{s-6}	P_{19-25}	P_{r-19}	P_{s-25}
2.80	2.32	-649.33	-0.1239	-0.2848	1.3658	-0.2399	0.853	1.9480	0.8973	0.0161	0.0001
2.75	2.27	-645.84	-0.1191	-0.2919	1.3675	-0.2409	0.933	1.9451	0.8967	0.0187	0.0001
2.70	2.22	-641.63	-0.1133	-0.3006	1.3700	-0.2428	1.034	1.9412	0.8955	0.0219	0.0002
2.65	2.17	-636.62	-0.1068	-0.3107	1.3741	-0.2459	1.163	1.9354	0.8932	0.0261	0.0005
2.60	2.12	-630.79	-0.1001	-0.3217	1.3793	-0.2501	1.317	1.9273	0.8893	0.0315	0.0011
2.55	2.07	-624.04	-0.0936	-0.3329	1.3843	-0.2543	1.489	1.9168	0.8843	0.0381	0.0021
2.50	2.02	-616.03	-0.0855	-0.3455	1.3889	-0.2580	1.660	1.9054	0.8787	0.0450	0.0035
2.45	1.97	-606.32	-0.0743	-0.3611	1.3941	-0.2619	1.829	1.8929	0.8725	0.0523	0.0052
2.40	1.92	-594.58	-0.0600	-0.3801	1.4006	-0.2666	2.003	1.8780	0.8647	0.0606	0.0075
2.35	1.87	-580.62	-0.0417	-0.4034	1.4102	-0.2730	2.167	1.8593	0.8543	0.0701	0.0108
2.30	1.82	-564.35	-0.0199	-0.4309	1.4232	-0.2812	2.354	1.8345	0.8397	0.0818	0.0158
2.25	1.77	-545.89	0.0069	-0.4642	1.4414	-0.2919	2.552	1.8002	0.8184	0.0967	0.0238
2.20	1.72	-525.67	0.0402	-0.5059	1.4682	-0.3061	2.759	1.7495	0.7851	0.1169	0.0377
2.15	1.67	-504.78	0.0836	-0.5608	1.5104	-0.3252	2.972	1.6667	0.7272	0.1475	0.0655
2.10	1.62	-486.43	0.1516	-0.6507	1.5975	-0.3528	3.147	1.4713	0.5787	0.2187	0.1550
2.05	1.57	-631.66	-0.1655	-0.4422	1.3725	0.0716	0.528	1.0042	0.0067	0.8637	0.9320
2.00	1.52	-666.47	-0.1663	-0.4626	1.3938	0.0788	0.488	1.0018	0.0051	0.8618	0.9363
1.95	1.47	-699.39	-0.1658	-0.4843	1.4162	0.0846	0.467	0.9997	0.0040	0.8591	0.9401
1.90	1.42	-729.68	-0.1644	-0.5075	1.4391	0.0895	0.465	0.9977	0.0032	0.8558	0.9438
1.85	1.37	-756.33	-0.1620	-0.5321	1.4627	0.0935	0.501	0.9956	0.0025	0.8520	0.9471
1.80	1.32	-778.09	-0.1589	-0.5581	1.4869	0.0968	0.582	0.9934	0.0020	0.8478	0.9502
1.75	1.27	-793.31	-0.1548	-0.5855	1.5116	0.0993	0.703	0.9911	0.0016	0.8432	0.9532
1.70	1.22	-799.92	-0.1497	-0.6142	1.5368	0.1009	0.869	0.9886	0.0013	0.8383	0.9559
1.65	1.17	-795.37	-0.1437	-0.6441	1.5622	0.1016	1.071	0.9859	0.0011	0.8334	0.9586

ცხრილი 2

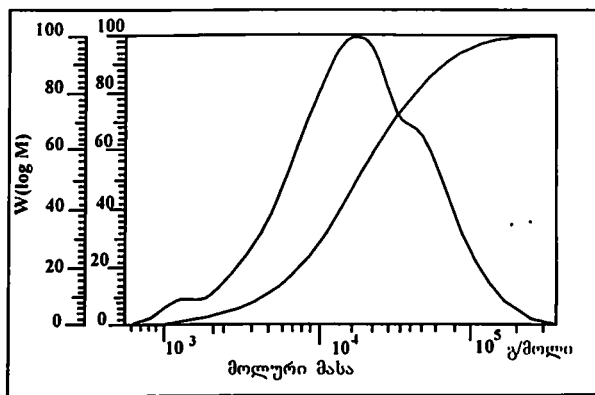
ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{c-s}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და პის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქ-სისილანის ჰექსენ-1-თან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში მარკინიკოვის წესის მიხედვით

R_{s-19}	R_{c-25}	ΔH	q_s	q_c	q_{19}	q_{25}	μ	P_{5-6}	P_{9-25}	P_{5-19}	P_{6-25}
2.80	2.31	-641.19	-0.1941	-0.2231	1.3844	-0.2516	1.381	1.9337	0.8849	0.0225	0.0015
2.75	2.26	-638.82	0.2001	0.2190	1.3857	-0.2523	1.433	1.9299	0.8832	0.0254	0.0018
2.70	2.21	-635.64	-0.2081	-0.2131	1.3874	-0.2534	1.478	1.9262	0.8811	0.0285	0.0023
2.65	2.16	-631.34	-0.2174	-0.2060	1.3892	-0.2548	1.530	1.9218	0.8787	0.0319	0.0028
2.60	2.11	-625.66	-0.2284	-0.1974	1.3914	-0.2565	1.587	1.9168	0.8757	0.0358	0.0037
2.55	2.06	-618.27	-0.2411	-0.1878	1.3942	-0.2585	1.657	1.9104	0.8720	0.0404	0.0047
2.50	2.01	-608.91	-0.2560	-0.1761	1.3976	-0.2610	1.737	1.9028	0.8674	0.0455	0.0062
2.45	1.96	-597.32	-0.2733	-0.1627	1.4021	-0.2641	1.836	1.8926	0.8614	0.0519	0.0083
2.40	1.91	-583.35	-0.2938	-0.1464	1.4082	-0.2681	1.935	1.8798	0.8533	0.0592	0.0111
2.35	1.86	-566.91	-0.3180	-0.1272	1.4167	-0.2732	2.051	1.8626	0.8423	0.0681	0.0153
2.30	1.81	-548.05	-0.3474	-0.1037	1.4287	-0.2801	2.181	1.8386	0.8266	0.0795	0.0216
2.25	1.76	-527.07	-0.3836	-0.0750	1.4462	-0.2891	2.336	1.8035	0.8033	0.0946	0.0318
2.20	1.71	-504.59	-0.4295	-0.0383	1.4732	-0.3017	2.477	1.7499	0.7659	0.1152	0.0493
2.15	1.66	-482.06	-0.4907	0.0099	1.5178	-0.3186	2.600	1.6593	0.7001	0.1470	0.0845
2.10	1.61	-581.21	-0.3771	-0.1729	1.3599	-0.0095	0.396	1.0134	0.0105	0.8399	0.9492
2.05	1.56	-616.97	-0.3934	-0.1779	1.3773	0.0025	0.430	1.0092	0.0077	0.8419	0.9541
2.00	1.51	-651.59	-0.4109	-0.1834	1.3957	0.0146	0.463	1.0059	0.0053	0.8428	0.9583
1.95	1.46	-684.47	-0.4303	-0.1881	1.4158	0.0255	0.511	1.0031	0.0037	0.8421	0.9615
1.90	1.41	-714.81	-0.4513	-0.1919	1.4372	0.0357	0.556	1.0007	0.0025	0.8403	0.9643
1.85	1.36	-741.64	-0.4737	-0.1947	1.4597	0.0451	0.620	0.9983	0.0014	0.8377	0.9667
1.80	1.31	-763.59	-0.4981	-0.1963	1.4838	0.0525	0.714	0.9959	0.0011	0.8339	0.9684
1.75	1.26	-779.01	-0.5237	-0.1967	1.5085	0.0594	0.815	0.9935	0.0007	0.8295	0.9699
1.70	1.21	-785.77	-0.5511	-0.1963	1.5339	0.0649	0.963	0.9910	0.0006	0.8246	0.9713
1.65	1.16	-781.29	-0.5797	-0.1946	1.5597	0.0695	1.137	0.9883	0.0005	0.8192	0.9727

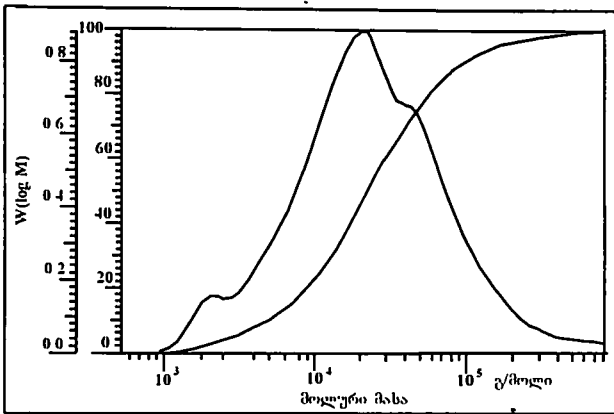
სინთეზირებული ოლიგომერების მოლეკულური მასები რამდენჯერმე აღემატება სრული პიდროსილილირებისათვის გათვლილ მოლეკულური მასების თეორიულ მნიშვნელობებს. აქედან გამომდინარე პიდროსილილირებისას შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ აღვნიშნული აქვს განტოტვის რეაქციებს, რომლებიც შეიძლება წარმოართოს რეაქციაში შეუხვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფების მოლეკულათშორისი რეაქციების ხარჯზე $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ და $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ბმების წარმოქმნით [150, 151].



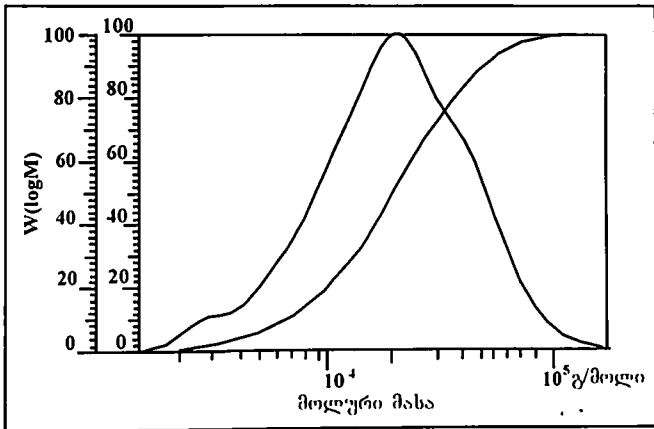
ნახაზი 13. I ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.



ნახაზი 14. II ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.



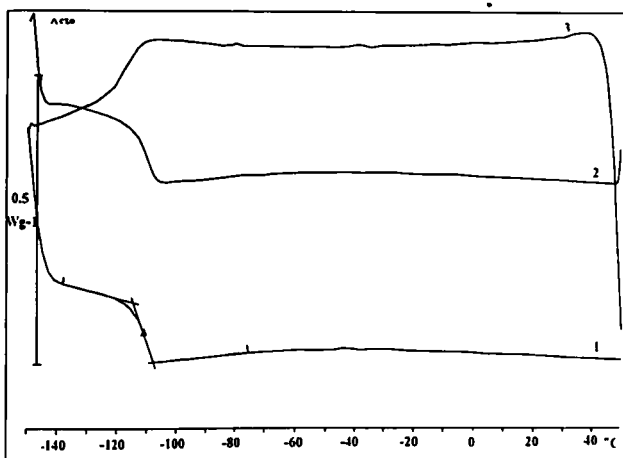
ნახაზი 15. III ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომქტოგრაფიული მრედი.



ნახაზი 16. V ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომქტოგრაფიული მრედი.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ზოგიერთი ოლიგომერისათვის ნატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. მე-17 ნახაზზე მოცემულია I ოლიგომერის პირველადი და მეორადი გაცხელებისა და გაცივებითი სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. კვლევამ აჩვენა, რომ სინთეზირებულ ოლიგომერებში, შეიმჩნევა მხოლოდ ერთი ენდოთერმული პიკი, ერთი ტემპერატურული გადასვ-

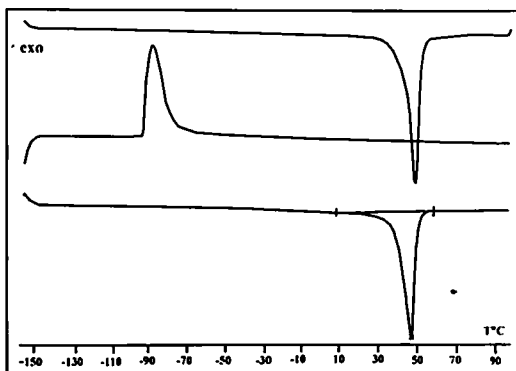
ლით, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას $T_{გამ} \approx 112^{\circ}\text{C}$. განსხვავებით ლიტერატურული მონაცემებისა [139], სადაც მეთილსილოქსანურ მატრიკასთან დაკავშირებულია ოქსიჰექსილის ჯგუფები, აღნიშნული ოლიგომერები არ ამჟღავნებენ მესომორფულ ბუნებას. გარდა ამისა I ოლიგომერის გამინების ტემპერატურა მეტია ოქსიჰექსილის ჯგუფების შემცველი პოლიმერის გამინების ტემპერატურაზე, რომელიც შეადგენს $T_{გამ} \approx 120^{\circ}\text{C}$, რაც შეიძლება აისხნას ოქსიჰექსილის ჯგუფების შემცველი ოლიგომერების გაზრდილი მოქნილობით.



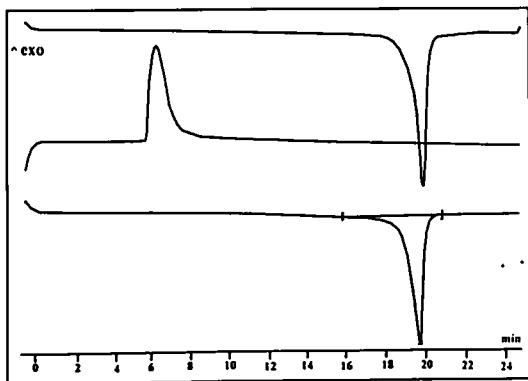
ნახაზი 17. I ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები, სადაც ქრომატოგრაფიული მრუდი 1 და 2 შეესაბამება გაცხელებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი-გაცივებით სკანირებას.

მე-18-19 ნახაზებზე მოცემულია III და V ოლიგომერების პირველადი და მეორადი გაცხელებისა და გაცივებითი სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. ანალოგიურად I ოლიგომერისა, აღნიშნულ ოლიგომერებშიც შეიმჩნევა ერთი ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შე-

ესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას და შესაბამისად ტოლია -42 და $+44^{\circ}\text{C}$ -ის.



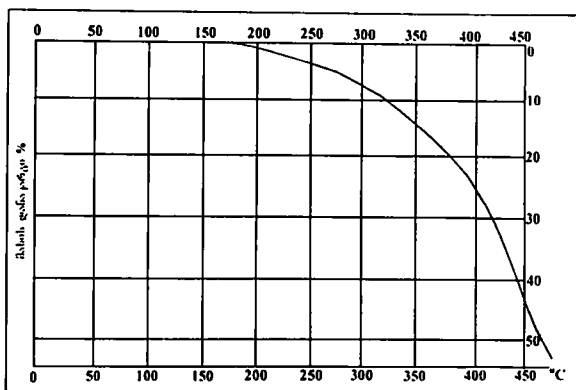
ნახაზი 18. III ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები, სადაც მრუდი 1 და 2 შეესაბამება გაცხელებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი-გაცივებით სკანირებას.



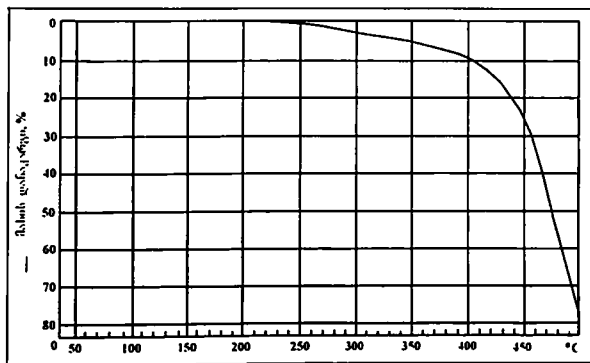
ნახაზი 19. V ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები, სადაც მრუდი 1 და 2 შეესაბამება გაცხელებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი-გაცივებით სკანირებას.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრავიმეტრული გამოკვლევები. როგორც I ოლიგომერის თერმოგრავი-

მეტრული მრუდიდან ჩანს (ნახაზი 20), იგი ხასიათდება მაღალი თერმოჟანგეთი სტაბილურობით, 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 270-300°C ტემპერატურულ ინტერვალში, დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს 330-500°C ტემპერატურულ ინტერვალში III და V ოლიგომერებისათვის 5%-იანი მასის დანაკარგი შესაბამისად შეიმჩნევა 350-370°C და 370-390°C ტემპერატურულ ინტერვალში (ნახაზი 21).



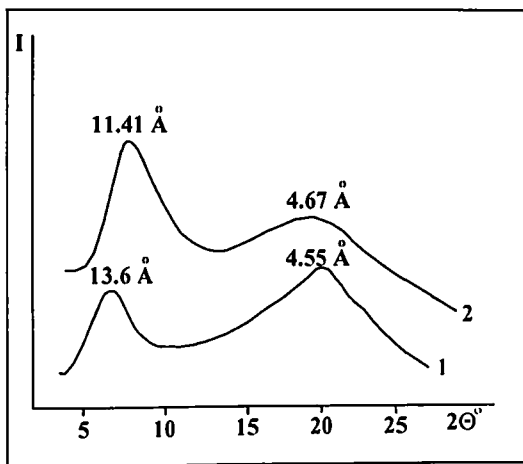
ნახაზი 20. I ოლიგომერის თერმოგრავიმეტრული მრუდი.



ნახაზი 21. V ოლიგომერის თერმოგრავიმეტრული მრუდი.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართო-კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. 22-ე ნახაზზე მოცემულია

I-VI ოლიგომერების დიფრაქტოგრამები. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. ჯაჭვთაშორისი მანძილები იხ. ცხრილში I. დადგენილია, რომ გვერდით ჯაჭვში ალკილური ჩამნაცვლებელის სიგრძის ზრდასთან ერთად ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 -ის მნიშვნელობები იზრდება $d_1 \approx 11,41 \text{ \AA}$ -დან (ოლიგომერი I) $d_1 \approx 20,54 \text{ \AA}$ -მდე (ოლიგომერი V). სინთეზირებული ოლიგომერების ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 მნიშვნელობები ახლოსაა ხავარცხლისებური აღნაგობის პოლი-1-ალკილეთილენური პოლიმერების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობასთან [153].



ნახაზი 22. I და II ოლიგომერების დიფრაქტოგრამები. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება II ოლიგომერს, მრუდი 2 შეესაბამება I ოლიგომერს.

ამგვარად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილპიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალკენებთან, კერძოდ პექსენ-1, ოქტენ-1, დეცენ-1, დოდეცენ-1 და ოქტადეცენ-1. დადგენილია რომ რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით.

პირველად იქნა სინთეზირებული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები სხვადასხვა სიგრძის ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რომლებიც წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს პლასტიკური საცხები მასალების და დემფირული ზეთების მისაღებად.

|

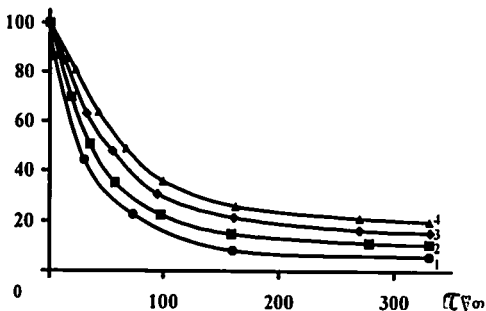
2.2. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არილური ჯგუფების, ან მეთილის ჯგუფისაგან განსხვავებული ფრაგმენტების შეტანა დიმეთილსილოქსანურ პოლიმერულ ჯაჭვში არღვევს დიმეთილსილოქსანურ პოლიმერის სპირალურ სტრუქტურას და ხელს უშლის დეპოლიმერიზაციის პროცესებს, რომელსაც თან ახლავს ციკლური D_n ტიპის დიმეთილსილოქსანური $[Me_2SiO]_n$ ციკლური ნაერთების წარმოქმნა. ასეთი ტიპის პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თერმოჟანგვითი სტაბილურობით. გაზრდილი თერმოჟანგვით სტაბილურობა შეიძლება აეხსნათ ფენილის ჯგუფების მაღალი მდგრადობით დაჟანგვის პროცესებისადმი და აგრეთვე მათი მაინჰიბირებელი ეფექტით მეთილის ჯგუფებზე [154-156].

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა, მეთილჰიდრიდსილოქსანების მოდიფიკაციის რეაქციებით, ახალი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა არილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ამ ტიპის ოლიგომერების მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა α , ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, ინერტული აირის არეში სხვადასხვა ტემპერატურაზე აბსოლუტური ტემპერატურის ხსნარში.

რეაქციის მიმდინარეობისას, რომელიც ტარდებოდა 80, 85 და 90°C ტემპერატურაზე ($C=0,15$ მოლი/ლ), ვაკვირდებოდით აქტიური $\equiv Si-H$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში.

Si-H, %



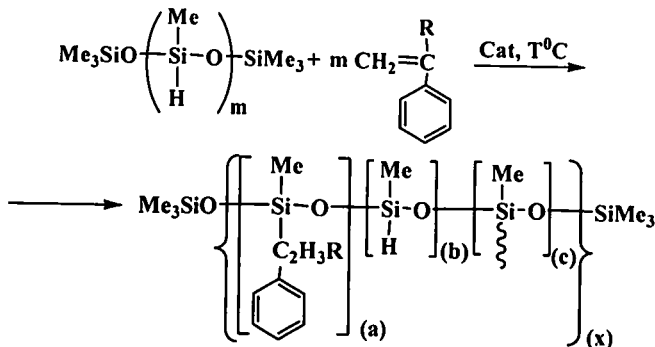
ნახაზი 23. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან (1 მრუდი შეესაბამება მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან მიერთებას 90°C , 2 - 85°C , 4 - 80°C , მრუდი 3 შეესაბამება α -მეთილსტიროლთან მიერთებას - 90°C).

23-ე ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს სტიროლთან (80 , 85 და 90°C) და α -მეთილსტიროლთან (90°C). საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად 80°C -დან 90°C -მდე ჰიდროსილილირების სიღრმე იცვლება 77% -დან 95% -მდე. ხოლო სტიროლიდან α -მეთილსტიროლზე გადასვლისას, ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე მცირდება. კერძოდ 90°C -ზე, $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია სტიროლთან მიერთების დროს შეადგენს 95% -ს, ხოლო α -მეთილსტიროლთან ის შეადგენს 80% -ს (ნახაზი 23, მრუდი 3), ჰიდროსილილირების დაბალი სიღრმე შეიძლება აიხსნას სტერიული ეფექტით. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ შედის რეაქციაში.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან სოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით 4.

სქემა 4

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან:



სადაც: [(a)+(b)+(c))(x)=m \approx 35; R=H (IX¹ - 80°C; IX² - 85°C; IX - 90°C); Me (X - 90°C).

რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, ბლანტი, არომატკული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{\text{ხვ}}=0,07-0,09$. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე იწ, ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრების საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების სოგერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 4.

ცხრილი 4

სინთეზირებული ოლიგომერების სოგერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

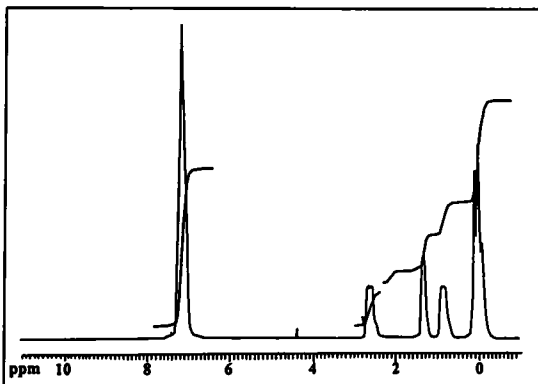
ოლიგომერი №	რეაქციის ტემპერატურა °C	გამოსავალი, %	$\eta_{\text{ხვ}}$ 1%-იანი ხსნარის ტოლუოლში 25°C-ზე	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (D)	T _{გაბ} °C	d ₁ , Å	5% მახის დანაკარგი
1	2	3	4	5	6	7	8

1	2	3	4	5	6	7	8
VI ¹	80	91	0.07	-	-65	-	-
VI ²	85	92	0.07	-	-	-	-
VI	90	94	0.09	15.94 5.10 (3.03)	-50	8.52	280
VII	90	91	0.07	34.21 9.75 (3.51)	-56	8.48	275

სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2165 სმ^{-1} , რომელიც მიუთითებს, რომ ჰიდროსილილირების დროს $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია არ მიმდინარეობს სრულად და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები სპექტრში ასევე ჩანს $\equiv\text{Si-Me}$, $-\text{SiMe}_3$ და $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ხაზოვანი ბმის ასიმეტრული რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1279, 840 და 1020 სმ^{-1} უბანში შესაბამისად. ასევე შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლები დამახასიათებელი მონონანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის 720, 1490-1600 და 3030-3070 სმ^{-1} უბანში. აგრეთვე, შთანთქმის ზოლები 1130 და 1435 სმ^{-1} უბანში, რაც მიუთითებს ოლიგომერებში ფენილის ჯგუფების არსებობას [157, 158].

IX ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 24) შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,1$ ვმნ და $\delta=0,3$ ვმნ, ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8$ ვმნ დამახასიათებელი პროტონებისათვის $\equiv\text{Si-CH}_2$ ჯგუფში, ეს მიუთითებს რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობაზე. ასევე შეინიშნება ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,2$ ვმნ დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის ფრაგმენტში $-\text{CH-CH}_3$, რაც ადასტურებს ჰიდროსილილირების წარმართვას მარკოვნიკოვის წესითაც. I ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში ჩანს ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$

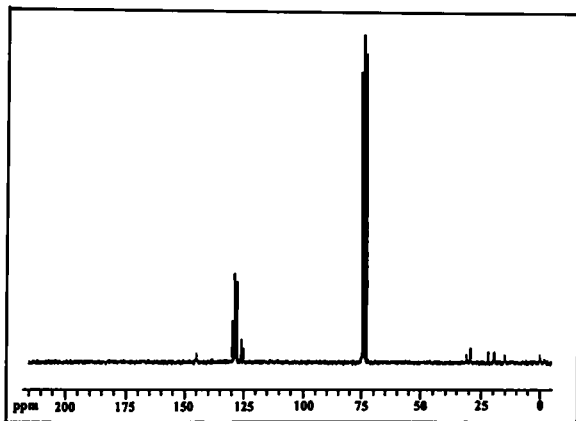
ბმისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=4,3$ ვმნ, რაც იწვევს სპექტრულ მონაცემებთან ერთად კიდევ ერთხელ ამტკიცებს ოლიგომერული ჯაჭვის სხვადასხვა რგოლიანობას. სპექტრში შეიმჩნევა ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=2,1$ ვმნ დამახასიათებელი ჯგუფისათვის $-CH-CH_3$ ფრაგმენტში, ასევე დაბალ ველში ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=2,6$ ვმნ დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის $Ph-CH_2-$ ფრაგმენტში. შეინიშნება ფენილის ჯგუფის პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ინტერვალში $\delta=6,7-7,4$ ვმნ. თანაფარდობა ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესით წარმოქმნილ პროდუქტებს შორის შეადგენს 1,2:1.



ნახაზი 24. IX ოლიგომერის 1H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრი (გამხსნელი და სტანდარტი $C_2D_2Cl_4$).

IX ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (ნახაზი 25) სრულ თანხმობაშია ამავე ოლიგომერის 1H ბმრ სპექტრის მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის, ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. სპექტრში მოცემულია სილიციუმთან მდგომი მეთილენ-

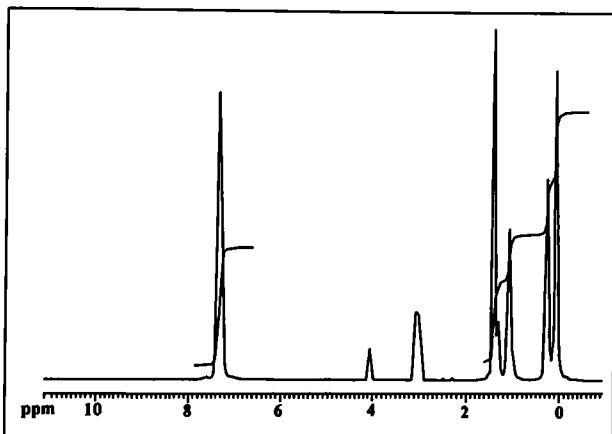
ნური ნახშირბადისათვის ($\equiv\text{Si-CH}_2-$) დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=21,9$ ვმნ, სიგნალი $\delta=30,9$ ვმნ დამახასიათებელი მეთილენური ნახშირბადისათვის Ph-CH_2 ფრაგმენტში, სიგნალი $\delta=29,4$ ვმნ დამახასიათებელი მეთინის ჯგუფის ნახშირბადისათვის $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტში და სიგნალი $\delta=15,2$ ვმნ, დამახასიათებელი CH-CH_3 ფრაგმენტის მეთილის ჯგუფის ნახშირბადისათვის.



ნახაზი 25. IX ოლიგომერის ^{13}C ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრი (გამხსნელი და სტანდარტი $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

X ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 26) შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,1$ ვმნ და $\delta=0,3$ ვმნ, აგრეთვე ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,0$ ვმნ დამახასიათებელი $-\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის პროტონებისათვის. ასევე შეიმჩნევა ფართო სიგნალი (დუბლეტი) მეთილის პროტონებისათვის ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,3$ ვმნ, დამახასიათებელი $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის. სპექტრში აღინიშნება ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,3$ ვმნ დამახასიათებელი მეთილის

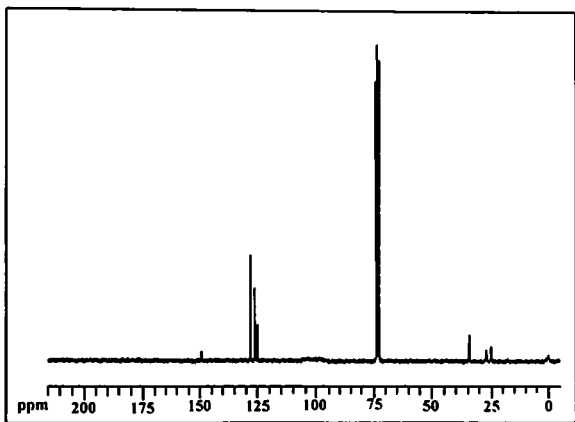
პროტონებისათვის $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში, ასევე მოცემულია ამავე ფრაგმენტის მეთინის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3,2$ ემნ. სპექტრის მონაცემები გვიჩვენებს, რომ რეაქცია X ოლიგომერის დროსაც ანალოგიურად IX ოლიგომერისა მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესით.



ნახაზი 26. X ოლიგომერის ^1H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრი (გამხსნელი და სტანდარტი $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

X ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (ნახაზი 27) სრულ თანხმობაშია ^1H ბმრ სპექტრის მონაცემებთან, სადაც მოცემულია სილიციუმთან მდგომი მეთილენური ნახშირბადისათვის ($-\text{Si}-\text{CH}_2-$) დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=34,5$ ემნ, სიგნალი $\delta=26,8$ ემნ დამახასიათებელი მეთინური ნახშირბადისათვის $\text{Ph}-\text{CH}$ ფრაგმენტში, სიგნალი $\delta=25,1$ ემნ დამახასიათებელი მეთილის ჯგუფის ნახშირბადისათვის $\text{CH}-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში და სიგნალი $\delta=19,6$ ემნ დამახასიათებელი $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ფრაგმენტის მეთილის ჯგუფის ნახშირბადისათვის. რაც მოწმობს, რომ რეაქცია ამ შემთხვევ-

აშიც მიმდინარეობს, როგორც ფარმერის წესის მიხედვით, ასევე მისი საწინააღმდეგო მიმართულებით.



ნახაზი 27. X ოლიგომერის ^{13}C ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრი (გამსხნელი და სტანდარტი $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

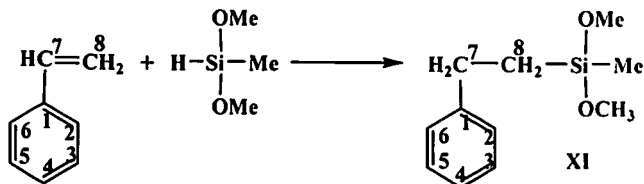
აგრეთვე, მეთილდიმეთოქსისილანის სტიროლთან მიერთების მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [152]. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქციაში: მეთილდიმეთოქსისილანის $[\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}]$ ჰიდროსილილირებისას სტიროლთან გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), ხისტემის ენერჯის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C}-\text{Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას ($R_{\text{C-Si}}$), აგრეთვე მეხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილებში 5,6.

მოდელურ რეაქციაში ჰიდროსილილირება განხილულ იქნა ორი მიმართულებით – ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. ფარ-

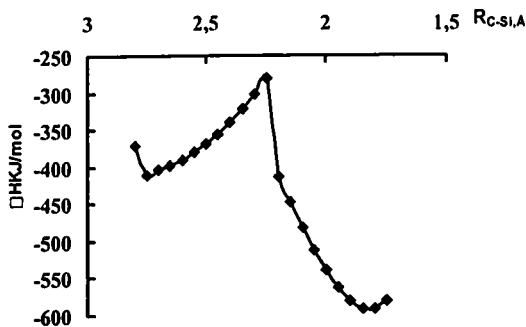
მერის წესის მიხედვით მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს მე-5 სქემის მიხედვით.

სქემა 5

მეთილდიმეთოქსისილანის სტიროლთან ჰიდროსილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის წესის მიხედვით



სტიროლის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_8) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_8) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია 29-ე ნახაზზე.



ნახაზი 28. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH)

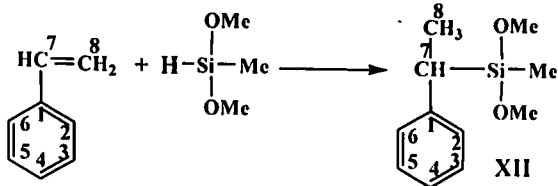
სილიციუმის და ნახსირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას სტიროლთან (მოდელოურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

28-ე ნახაზიდან ჩანს, რომ სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახსირბადის (C_8) ატომთან $R_{C-Si}=2,25 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის რიგი C_7 და C_8 ატომებს შორის სტიროლის მოლეკულაში მცირდება 1,922-დან 1,640-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($R_{Si-H}=0,888-0,693$) და მოდელოურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0,017-0,127$ და $P_{C_7-H}=0,002-0,099$). სილიციუმის ატომსა და ნახსირბადის (C_8) ატომს შორის $2,20 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1,004$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახსირბადის (C_8) ატომებს შორის აღწევს 0.861-ს. ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0,011$) და უერთდება ნახსირბადის ატომს C_7 მდგომარეობაში ($P_{C_7-H}=0,918$).

სილიციუმისა და ნახსირბადის (C_8) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. ჩვენს მიერ ასევე განხილული მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელოური რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა და სტიროლს შორის. რეაქცია მიმდინარეობს მე-6 სქემის მიხედვით.

სქემა 6

მეთილდიმეთოქსისილანის სტიროლთან ჰიდროსილილირების მოდელოური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

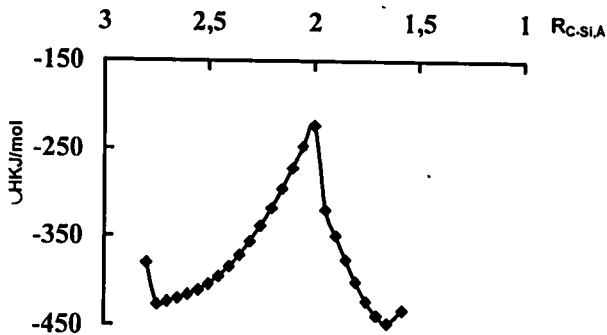


29-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის მანძილზე მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_7-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_7) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. როგორც 29-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_7) ატომთან $R_{C_7-Si}=2,00$ Å მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი C_7 და C_8 ატომებს შორის სტიროლის მოლეკულაში მცირდება 1,894-დან 1,556-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0,877-0,669$) და შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C_7-Si}=0,016-0,197$ და $P_{C_7-H}=0,011-0,065$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_7) ატომს შორის 1,95 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმ. გადადის ერთმაგ C-C ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1,006$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახირბადის (C_7) ატომებს შორის აღწევს 0,794-ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0,019$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_8 ($P_{C_7-H}=0,932$).

მოდელური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^\circ$ და რეაქციების სითბური ეფექტები ΔH . ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერჯია ტოლია $\Delta\Delta H^\circ=89,56$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H=128,5$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოუ-

ფორმის (ΔH) ცილინდრების დაძვირების ხარისხებისა და ნახშირბადის ატომების შორის მანძილზე (R_{c-s}), ატომებზე მუხტების სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და პის რეგები (P_{ij}), მეთილდამეთოქსისონიანის სტრიქტურის პიკრეტული მიერთების მოდელურ რეაქციასში ფორმების წესის მიხედვით

R_{g-17}	R_{7-23}	ΔH	q_7	q_8	q_{17}	q_{23}	μ	P_{7-8}	P_{17-23}	P_{8-17}	P_{7-23}
2.80	2.10	-370.91	-0.0866	-0.2498	1.3610	-0.2500	0.912	1.922	0.888	0.017	0.002
2.75	2.05	-410.78	-0.0762	-0.2826	1.3607	-0.2386	0.693	1.903	0.895	0.022	0.003
2.70	2.00	-404.97	-0.0706	-0.2924	1.3645	-0.2412	0.802	1.896	0.891	0.027	0.005
2.65	1.95	-398.38	-0.0641	-0.3035	1.3677	-0.2432	0.919	1.888	0.886	0.032	0.006
2.60	1.90	-390.61	-0.0553	-0.3170	1.3709	-0.2450	1.032	1.880	0.881	0.037	0.009
2.55	1.85	-381.27	-0.0441	-0.3335	1.3748	-0.2471	1.147	1.870	0.875	0.043	0.011
2.50	1.80	-370.01	-0.0303	-0.3531	1.3799	-0.2497	1.271	1.857	0.866	0.050	0.016
2.45	1.75	-356.54	-0.0132	-0.3773	1.3874	-0.2532	1.408	1.840	0.855	0.058	0.021
2.40	1.70	-340.70	0.0086	-0.4075	1.4002	-0.2596	1.523	1.818	0.838	0.067	0.029
2.35	1.65	-322.46	0.0344	-0.4440	1.4181	-0.2677	1.668	1.785	0.813	0.081	0.041
2.30	1.60	-302.24	0.0695	-0.4932	1.4502	-0.2826	1.768	1.735	0.772	0.098	0.060
2.25	1.55	-281.34	0.1187	-0.5630	1.5073	-0.3072	1.839	1.640	0.693	0.127	0.099
2.20	1.50	-414.50	-0.1190	-0.3972	1.3141	0.0664	1.223	1.005	0.011	0.861	0.918
2.15	1.45	-450.11	-0.1200	-0.4132	1.3323	0.0719	1.151	1.000	0.008	0.862	0.926
2.10	1.40	-483.78	-0.1201	-0.4306	1.3522	0.0764	1.034	0.997	0.006	0.863	0.933
2.05	1.35	-514.87	-0.1202	-0.4495	1.3727	0.0807	0.923	0.994	0.005	0.861	0.939
2.00	1.30	-542.62	-0.1198	-0.4697	1.3939	0.0845	0.815	0.992	0.004	0.860	0.944
1.95	1.25	-566.02	-0.1184	-0.4914	1.4158	0.0877	0.720	0.990	0.003	0.857	0.948
1.90	1.20	-583.79	-0.1162	-0.5147	1.4385	0.0904	0.636	0.988	0.002	0.854	0.952
1.85	1.15	-594.28	-0.1113	-0.539	1.462	0.092	0.593	0.986	0.002	0.850	0.955
1.80	1.10	-595.36	-0.108	-0.565	1.486	0.093	0.598	0.984	0.001	0.846	0.959
1.75	1.05	-584.43	-0.101	-0.593	1.510	0.093	0.676	0.982	0.001	0.842	0.962

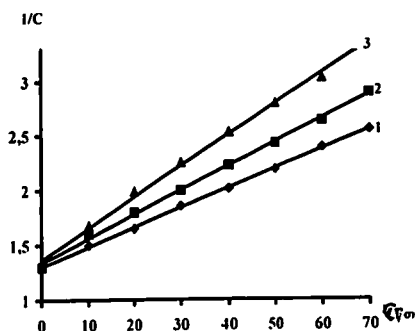


ნახაზი 29. სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის პიდროსილილირებისას სტიროლთან, მოდელურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით.

ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას აქტივაციის ენერჯია შეადგენს $\Delta \Delta H^* = 156,37$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H = 119,3$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერჯიების და წარმოქმნის სითბოების შედარება, მიუთითებს რეაქციის უპირატესად ფარმერის წესით წარმართვაზე. თეორიული გათვლებიდან გამომდინარე მეთილდიმეთოქსისილანის სტიროლთან პიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელია სილიციუმისა და C_8 ნახშირბადის ატომების მიახლოება $2,25 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე, მაშინ როდესაც მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისათვის სილიციუმისა და C_8 ნახშირბადის ატომების მიახლოება აუცილებელია $2,00 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე. ყოველივე ეს კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ ენერგეტიკულად ხელსაყრელია პიდროსილილირების რეაქციის წარმართვა ფარმერის წესით. თუმცა ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული მონაცემებით ეს უპირატესობა მცირედ გამოიხატება.

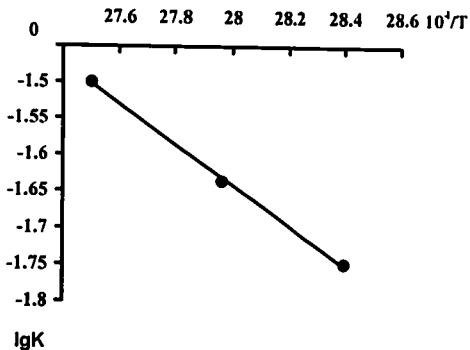
30-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან მიერთების დროს კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე. საიდანაც ჩანს, რომ პროცესი საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე, კერძოდ $k_{90}^0 \approx 3,0797 \times 10^{-2}$, $k_{85}^0 \approx 2,3007 \times 10^{-2}$ და $k_{80}^0 \approx 1,6781 \times 10^{-2}$ მოლი/ლ·სეკ.

31-ე ნახაზზე მოცემულია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან. საიდანაც დადგენილია მოცემული რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E \approx 66,7$ კჯ/მოლი.



ნახაზი 30. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას სტიროლთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 90°C , 2 - 85°C , 3 - 80°C .

ჩატარებულ იქნა IX და X ოლიგომერის გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები. 32-ე და 33-ე ნახაზებზე მოცემულია სინთეზირებული ოლიგომერების გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული

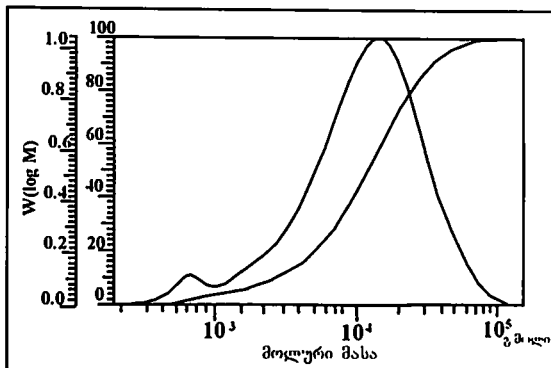


ნახაზი 31. ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას სტიროლთან.

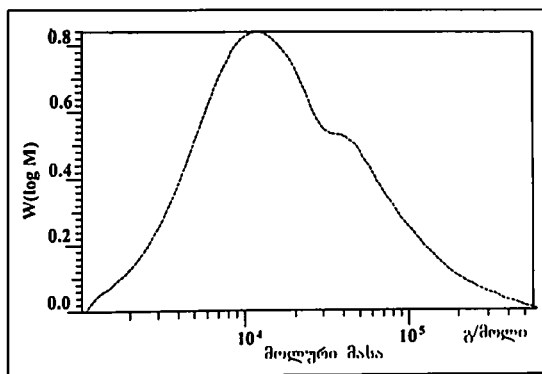
მრუდები. საიდანაც ნათლად ჩანს, რომ ოლიგომერებს გააჩნია ბიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია ოლიგომერების საშუალო მოლეკულური მასები. IX ოლიგომერისათვის ისინი შესაბამისად ტოლია $\bar{M}_w=1,59 \times 10^4$, $\bar{M}_n=5,17 \times 10^3$, $\bar{M}_z=2,913 \times 10^4$, პოლიდისპერსობა შეადგენს $D \approx 3,08$. X ოლიგომერისათვის: $\bar{M}_w=3,421 \times 10^4$, $\bar{M}_n=9,745 \times 10^3$, $\bar{M}_z=1,181 \times 10^5$, პოლიდისპერსობა კი $D=3,51$.

როგორც საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობებიდან ჩანს IX ოლიგომერისათვის 3,2-ჯერ, ხოლო X ოლიგომერისათვის 6,2-ჯერ აღემატება სრული ჰიდროსილილირების დროს გათვლილ მოლეკულური მასების თეორიულ მნიშვნელობას, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს ოლიგომერული სისტემების განტოტვას, რომელიც სავარაუდოდ შეიძლება წარმართოს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv Si-H$ ჯგუფების მონაწილე-

ეობით მოლეკულათშორისი რეაქციების ხარჯზე $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ და $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ბმების წარმოქმნით [150, 151].



ნახაზი 32. IX ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

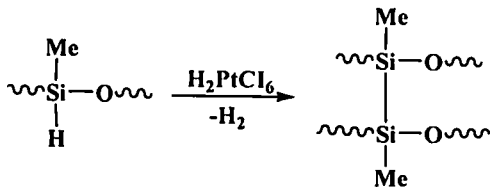


ნახაზი 33. X ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

$\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ბმების წარმოქმნა ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების მიხედვით დადგენილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ოლიგოეთილენგლიკოლების ვინილურ ეთერებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების შესწავლისას, პლატინაქლორწყალბადმეჯავას თანაობისას და შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სქემის მიხედვით:

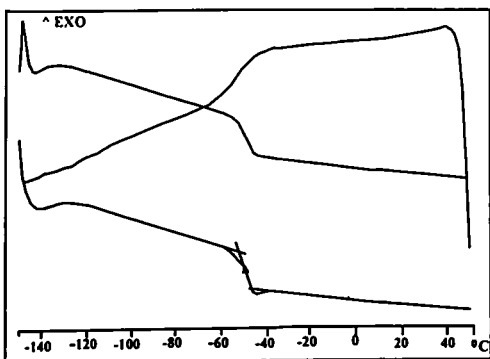
სქემა 7

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰომოდე-
დეჰიდროკონდენსაციის სავარაუდო რეაქცია



უნდა აღინიშნოს, როგორც საწყისი მეთილჰიდრიდსილოქსანის წინასწარი გაცხელებისას, ასევე რეაქციის მსვლელობისას წყალბადის გამოყოფა ჩვენს მიერ დაფიქსირებული არ იქნა. ეს შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ჰომოდეჰიდროკონდენსაცია მიმდინარეობს ძალიან დაბალი ხარისხით.

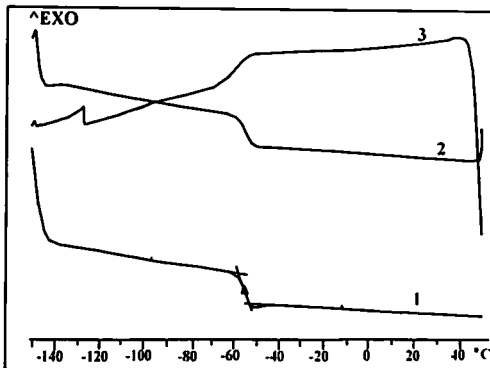
სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია დიფერენცი-
ალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. 34-ე ნახაზზე მო-
ცემულია IX ოლიგომერის დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტ-
რული მრუდები. კვლევამ აჩვენა, რომ IX ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა
მხოლოდ ერთი ენდოთერმული პიკი რომელიც შეესაბამება ოლიგო-
მერის გამინების ტემპერატურას $T_{გამ} \approx -50^{\circ}\text{C}$.



ნახაზი 34. IX ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი
კალორიმეტრული მრუდები. სადაც 1 და 2 მრუდი შეესაბა-

მება გაცხელებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი – გაცივებით სკანირებას.

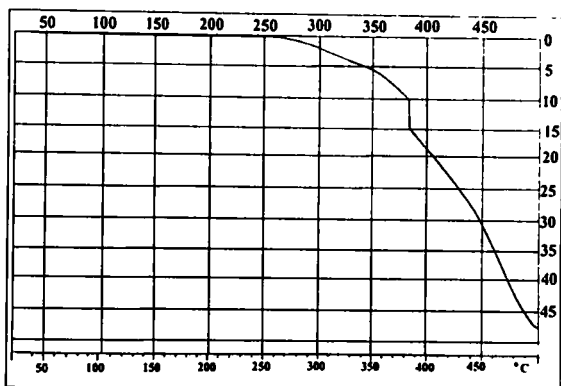
35-ე ნახაზზე მოცემულია X ოლიგომერის დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები, საიდანაც ჩანს, რომ ხინთეზირებული X ოლიგომერისთვისაც შეიმჩნევა მხოლოდ ერთი ენდოთერმული პიკი, ერთი ტემპერატურული გადასვლით, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას $T_{გამ} \approx -56^{\circ}\text{C}$.



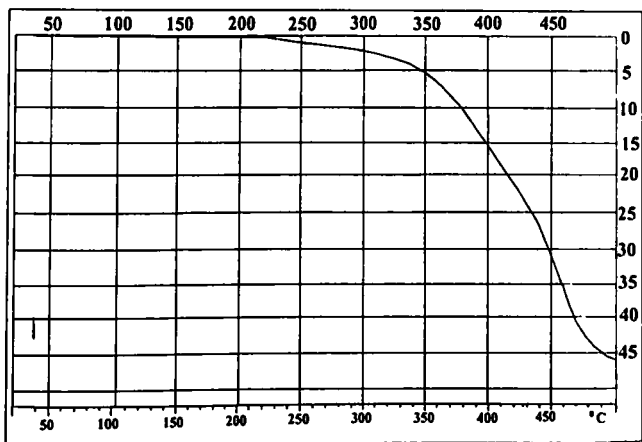
ნახაზი 35. X ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. სადაც 1 და 2 მრუდი შეესაბამება გაცხელებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი – გაცივებით სკანირებას.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევები. როგორც IX ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული მრუდიდან ჩანს (ნახაზი 36), იგი ხასიათდება მაღალი თერმოუანგეითი სტაბილურობით. 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა -350°C ტემპერატურაზე, ხოლო დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს $350-500^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. 37-ე ნახაზზე მოცემულია X ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი, საიდანაც ჩანს რომ X ოლიგომერი მსგავსად IX ოლიგომერისა ასევე ხასიათდება მაღალი თერ-

სოჟანგვითი სტაბილურობით. 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა -340°C ტემპერატურაზე, ხოლო დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს $370-500^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში.



ნახაზი 36. IX ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი. ჰაერზე გაცხელების სიჩქარე $\sim 10^{\circ}\text{C}$.



ნახაზი 37. X ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი. ჰაერზე გაცხელების სიჩქარე 10°C .

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის პიდრიდული მიერთების რეაქცია სტიროლთან და α-მეთილსტიროლთან. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესის მიხედვით, ასევე მის საწინააღმდეგოდ. სინთეზირებულია ოლიგომერები არილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რომლებიც წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შეიძლება გამოყენებულ იქნან სხვადასხვა დანიშნულების სამუშაო ზეთებად დიფუზიურ ტუმბოებში.

2.3. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი ფენეთენილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

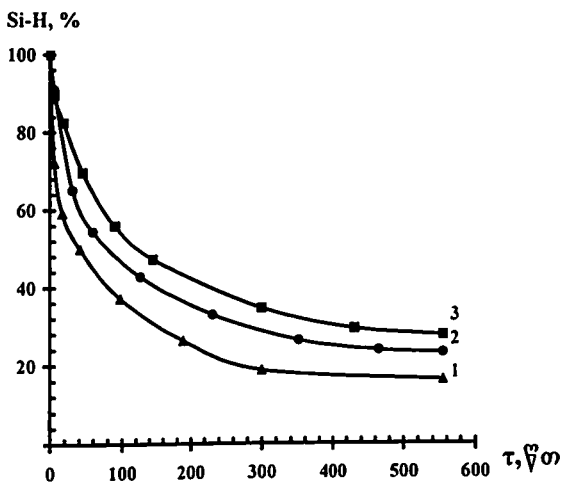
აღნიშნულ თავში განხილულია სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში უჯერ ბმებთან ერთად შეიცავენ ასევე არილურ ფრაგმენტებს.

ლიტერატურაში ცნობილია ორგანოსილანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტილენთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას. ტრიალკილსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები ფენილაცეტილენთან უპირატესად ტრანს- β -მიერთების პროდუქტების წარმოქმნით მიმდინარეობს. ცის- β - და α -პროდუქტები მცირე რაოდენობით მიიღება. ცის-მიერთება მიმდინარეობს სილიციუმის ატომთან კონფიგურაციის შენარჩუნებით [76, 159].

გვერდით ჯაჭვში ფენეთენილის ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზის მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ფენილაცეტილენთან პლატინაქლორწყალბადმაყვას (0,1 M ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდაბით. ინერტული აირის არეში, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც ნაღობში, ასევე აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში. გამხსნელის გარეშე რეაქციის ჩატარებისას, $\equiv Si-H$ ბმის კონვერსიის დაბალ სტადიებზე (30-35%) შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნის რეაქციები. ამიტომ კინეტიკური პარამეტრების შესწავლის მიზნით, შემდგომში რეაქციები შესწავლილიქნა აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში.

ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისას $40 \pm 60^\circ C$ ტემპერატურულ ინტერვალში და აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში ($C \approx 0,15$

მოლი/ლ), ვაკეირდებოდიტ აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის კვლე-
 ლებას დროში. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა
 აქტიური წყალბადი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში. 38-ე
 ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიის მრუდები მეთილჰიდრიდ-
 სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ფენილაცეტელენთან (40,
 50 და 60°C), საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად
 40°C -დან 60°C -მდე ჰიდროსილილირების სიღრმე იცვლება 72%-დან
 84% -მდე. ე.ი. მიღებულ ოლიგომერში უნდა იყოს რეაქციაში შეესე-
 ლელი ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმები.

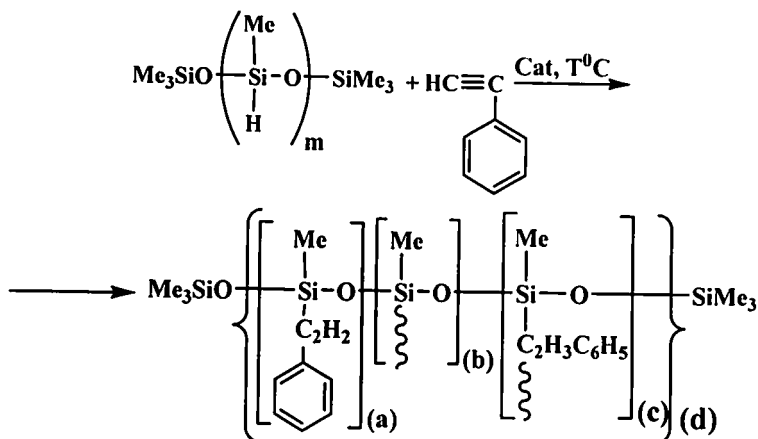


ნახაზი 38. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში ა.ა-
 ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას
 ფენილაცეტელენთან (სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2 - 50°C ,
 3 - 40°C).

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფე-
 ნილაცეტელენთან ზოგადად შეიძლება გამოისახოს მე-8 სქემით.

სქემა 8

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები
ფენილაცეტილენთან



სადაც: [(a)+(b)+(c)](d)=m≈35, 60°C - XIII, 50°C - XIII¹, 40°C - XIII².

ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია სწრაფად მიმდინარეობს უმთავრესად პირველი ერთი საათის განმავლობაში. შემდეგ კი რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალი სიჩქარით. რეაქციის შედეგად პექსანით გადალექვის შემდეგ მიიღება ნარინჯისფერი, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,07-0,09$, რომელთა მდგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე იწ, ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრების საშუალებით. ზოგიერთი ტვისება სინთეზირებული ფენეთინის ჯგუფების შემცველი ოლიგომერებისა მოცემულია 7 ცხრილში.

შესწავლილ იქნა ახლად გადალექილი ოლიგომერების იწ სპექტრი. იწ სპექტრში შეიმჩნევა ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუხველელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც მიუთითებს, რომ ჰიდროსილილირების დროს ≡Si-H

ბმის კონვერსია არ მიმდინარეობს სრულად და მიღებული ოლიგომერები წარმოადგენენ სხვადასხვა რგოლიან სისტემებს. დროთა განმავლობაში, დაყოვნებული ოლიგომერების იწ სპექტრში აღარ შეინიშნება შთანთქმის ზოლი 2160 სმ⁻¹ უბანში, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ დაყოვნებისას ავტოკატალიზურად ადგილი აქვს მოლეკულათშორის პიდროსილიღირებას და განტოტვილი ოლიგომერების წარმოქმნას. სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რსეკები-სათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1025 სმ⁻¹ უბანში. ასევე შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 840, 1410 და 1275 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც შესაბამისად დამახასიათებელია $-\text{SiMe}_3$, $\equiv\text{Si-CH=}$ და $\equiv\text{Si-Me}$ ბმებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლები დამახასიათებელი მონონანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის 720, 1490-1600 და 3030-3070 სმ⁻¹ უბანში. შთანთქმის ზოლები 1130 და 1435 სმ⁻¹ უბანში მიუთითებს ოლიგომერებში ფენილის ჯგუფების არსებობას [155, 156].

ცხრილი 7

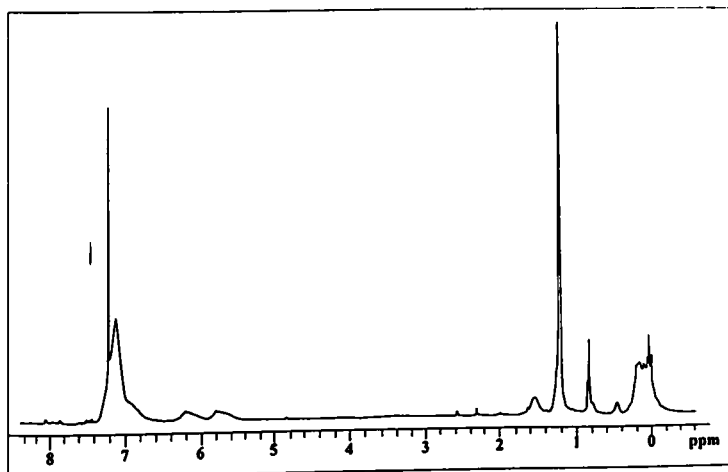
ფენეთენის ჯგუფების შემცველი ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№	გამოს. %	η_{sp} 1% ტოლუოლ- ხს-რი 25°C	რეაკ- ტემპ °C	$\equiv\text{Si-H}$ % (კვლილება)	T_g , °C	10 % მასის °C	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
XIII	92	0,08	60	83	-45	350	4,14
XIII ¹	91	0,07	50	76	-	-	-
XIII ²	91	0,07	40	71	-	-	-

ახლად გადაღეკილი XIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,05$ ვმნ და $\delta=0,1$ ვმნ. ასევე ფართო სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=5,7$ და $\delta=6,1$ ვმნ, შესაბამისად დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH-}$ და Ph-CH= ფრაგმენტებისათვის. ჩანს სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=4,3$

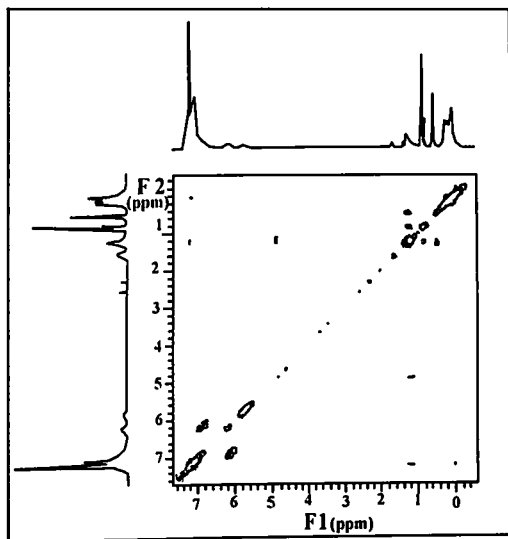
ვმნ, დამახასიათებელი რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფებისათვის. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ტოლუოლის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი $\delta=2,1$ ვმნ და მულტიპლეტური სიგნალი $\delta=6,7-7,4$ ვმნ ბენზოლის ბირთვისათვის.

39-ე და მე-40 ნახაზებზე მოცემულია XIII ოლიგომერის ^1H და COZY ბმრ სპექტრები გადაღებული ~ ორი თვე დაყოვნების შემდეგ. სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,05 \pm 0,44$ ვმნ დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-Me}$, $-\text{SiMe}_3$ და Me ჯგუფებისათვის. ასევე შეიმჩნევა სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,22$ და $1,57$ ვმნ, დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის, ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,82$ ვმნ, დამახასიათებელი მეთინური ფრაგმენტისათვის. დამატებითი სიგნალების წარმოქმნა დაკავშირებულია განტოტვის პროცესთან, რომელსაც ადგილი აქვს გამხსნელის მოცილების დროს. სპექტრში ჩანს ფართო სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=5,7$ და $\delta=6,2$ ვმნ, შესაბამისად დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH-}$ და Ph-CH= ფრაგმენტებისათვის.



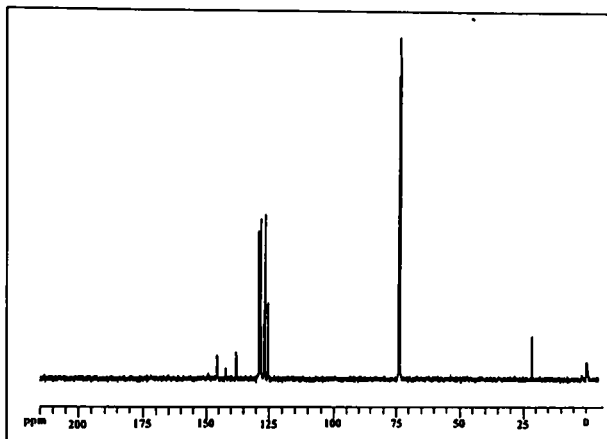
ნახაზი 39. XIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი (გადაღებული ~ ორი თვე დაყოვნების შემდეგ).

41-ე ნახაზზე მოცემულია XIII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი, რომელიც სრულ თანხმობაშია ^1H ბმრ სპექტრებთან. სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 125,3 ვმნ (C-Si), 125,5 ვმნ (C-C) წყვილ-წყვილად (ადგილი აქვს რეზონანსულ ზედდებას), აგრეთვე არომატული ბირთვის ნახშირბადისათვის რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\approx 126,1-129$ ვმნ-დე, რაც მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე როგორც ცის- ისე ტრანს- β -პროდუქტების წარმოქმნის მიმართულებით.



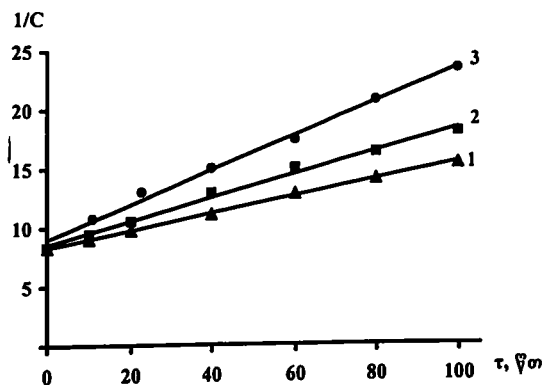
ნახაზი 40. XIII ოლიგომერის ^1H COZY ბმრ სპექტრი (გადაღებული ~ ორი თვე დაყოვნების შემდეგ).

42-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილ-



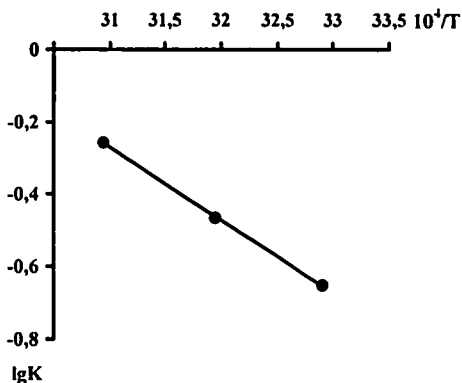
ნახაზი 41. XIII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (გადაღებული ~ ორი თვე დაყოვნების შემდეგ).

აცეტილენთან მიერთების დროს, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირება საწყის ეტაპზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარეების მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურებზე. კერძოდ $k_{60}^0 \approx 2,3571 \times 10^{-2}$, $k_{50}^0 \approx 1,4998 \times 10^{-2}$ და $k_{40}^0 \approx 0,9457 \times 10^{-2}$ მოლი/გლ \cdot სეკ. აღნიშნული რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეადგენს $\gamma \approx 1,6$.



ნახაზი 42. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ფენილაცეტილენთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C , 2 - 50°C , 3 - 40°C .

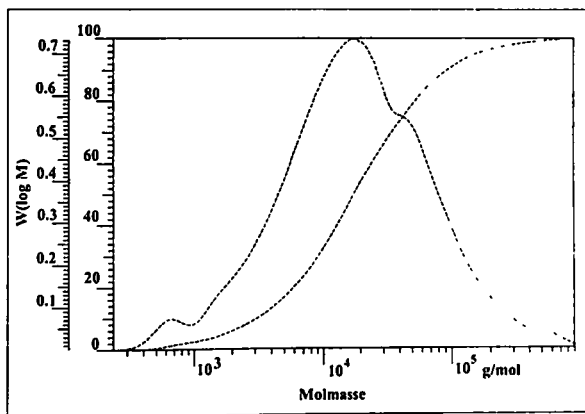
43-ე ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილაცეტილენთან მიერთების დროს. საიდანაც დადგენილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E_{აქტ} \approx 54,6$ კჯ/მოლი.



ნახაზი 43. α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ფენილაცეტილენთან რეაქციის სინქარის კონსტანტის ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან.

ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული XIII ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები. როგორც 44-ე ნახაზიდან ჩანს, ოლიგომერს გააჩნია ტრიმოდალური მოლეკულუ-მასური განაწილების მრუდი. განსაზღვრულია მისი საშუალო მოლეკულური მასები: $\bar{M}_w \approx 4,14 \times 10^4$, $\bar{M}_n \approx 6,94 \times 10^3$, ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D \approx 5,97$.

გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევებით დადგინდა, რომ ნაპოვნი საშუალო მოლეკულური მასა ~7-ჯერ აღემატება მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილაცეტილენტან სრული მიერთების შემთხვევაში გათვლილ მოლეკულური მასის თეორიული მნიშვნელობას, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობასთან ერთად, დროთა განმავლობაში სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე ადგილი აქვს ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მოლეკულათშორის ჰიდროსილირების რეაქციას უჯერი ბმების ხარჯზე, რასაც თან ახლავს განტოტვილი სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერების წარმოქმნა. ალბათ სწორედ ამით აიხსნება ის ფაქტი, რომ ^1H ბმრ და იწ სპექტრებში არ ჩანს $\equiv\text{Si-H}$ ბმებისათვის დამახასიათებელი სიგნალები.

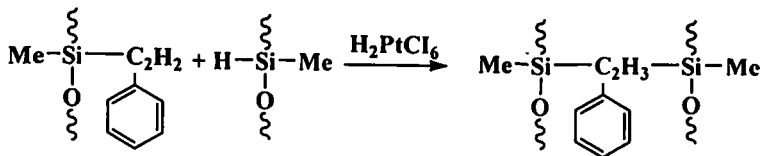


ნახაზი 44. XIII ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

ამდენად განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნა შეიძლება განხორციელდეს შემდეგი ზოგადი (9) სქემის მიხედვით.

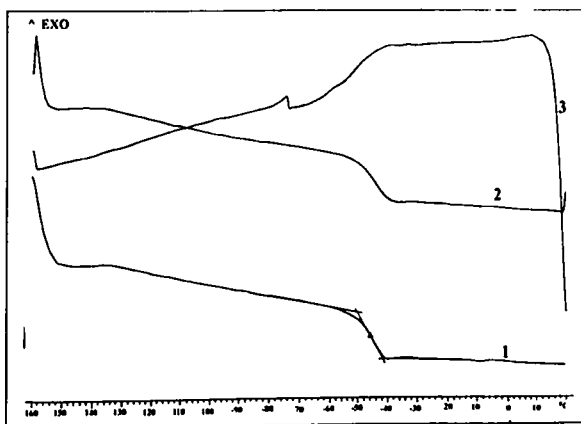
სქემა 9

განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნის სქემა მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ფენილაცეტილენტან:



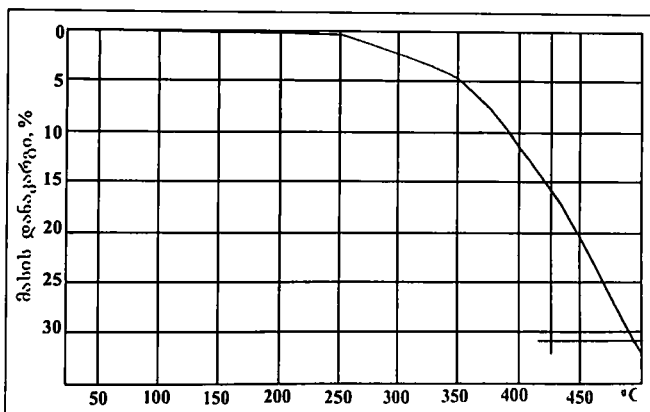
ჰიდროსილილირებისას განტოტვის რეაქციები შეიძლება ასევე წარმოადგინოს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ჯგუფების მოლეკულათშორისი რეაქციების ხარჯზე $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ და $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ბმების წარმოქმნით [150, 151].

სინთეზირებული XIII ოლიგომერისათვის ჩატარებულია დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. 45-ე ნახაზზე მოცემულია დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. კვლევამ აჩვენა, რომ სინთეზირებული XIII ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა მხოლოდ ერთი ენდოთერმული პიკი, ერთი ტემპერატურული გადასვლით, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას $T_{\text{გამ}} \approx 45^\circ\text{C}$.



ნახაზი 45. XIII ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. სადაც 1 და 2 მრუდი შეესაბამება გაცივებით სკანირებას, ხოლო 3 მრუდი - გაცივებით სკანირებას.

სინთეზირებული სხვადასხვა რგოლიანი აგებულების ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრავიმეტრული გამოკვლევა. როგორც სინთეზირებული ოლიგომერის თერმოგრავიმეტრული მრუდიდან ჩანს (ნახაზი 46), იგი ხასიათდება მაღალი თერმოკანგვიით სტაბილურობით. 250°C ტემპერატურაზე მასის დანაკარგი საერთოდ არ შეინიშნება, მაშინ როცა 270-280°C ტემპერატურულ ინტერვალში დიპეთილსილოქსანური პოლიმერები სრულად იშლებიან. 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა ~350°C ტემპერატურამდე, ხოლო დესტრუქციის ძირითად პროცესი მიმდინარეობს 400-500°C ტემპერატურულ ინტერვალში



ნახაზი 46. XIII ოლიგომერის თერმოგრავიმეტრული მრუდი (ჰაერზე, გაცხელების სიჩქარე 10 გრადუსი/წთ).

ამდენად ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი ოლიგომეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ფენილაკეტილქსთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას და სინთეზირებულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ფენეთილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ფარმერის წესის მიხედვით, როგორც ცის- ისე ტრანს-პროდუქტების წარმოქმნით, თუმცა გარდაქმნის დაბალი ხარისხით მიმდინარეობს მარ-

კონიკოვის წესითაც. სინთეზირებულია თერმორეაქტიული ოლიგომერები უჯერი ბმებით გვერდით ჯაჭვში, როლებიც წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს სხვადასხვა კომპოზიციური მასალების მისაღებად.

თავი 2.4. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან და მის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან

ლიტერატურაში ცნობილია ჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან კატალიზატორის პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს მიერთების გზით, ფარმერის წესის თანახმად და ამ შემთხვევაში ადგილი არა აქვს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების წარმართვას [91, 116-117].

ამდენად ჩვენი სამუშაო მიზანს წარმოადგენს სავარცხლისმაგვარი აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი, როგორც უჯერი, ასევე ჰიდროქილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. საწყის პროდუქტებად გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილსილოქსიჯგუფებით ბლოკირებული მეთილჰიდრიდსილოქსანი, პროპარგილის სპირტი და პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებული ეთერი.

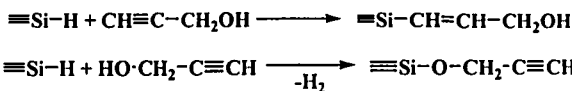
მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერის მოდიფიკაციის მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან და მის ტრიმეთილსილილირებული ეთერთან, კატალიზატორის, პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას, თანაობისას. რეაქციები შესწავლილ იქნა $50-70^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში პლატინა-ქლორწყალბადმჟავა აიღებოდა $4 \pm 5 \times 10^{-5}$ გ მასის ოდენობით 1 გ სარეაქციო პროდუქტზე.

ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები შესწავლილ იქნა როგორც ნაღვლოში, ასევე ხსნარში. ნაღვლოში რეაქციის ჩატარებისას რეაქცია მიმდინარეობდა ძალიან აქტიურად და რამდენიმე წუთში, $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიის დაბალ სტადიებზე (27-30%), ადგილი ჰქონდა გელის წარ-

მოქმნას. გელის წარმოქმნის პროცესების თავიდან აცილების მიზნით, შემდგომი რეაქციები ნატარებულ იქნა აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის განზავებულ ხსნარებში.

ლიტერატურიდან ცნობილია რომ [12] პლატინაქლორწყალბად-მჟავა წარმოადგენს როგორც უკერ ბმასთან მიერთების კატალიზატორს, ასევე მისი თანაობისას მიმდინარეობს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები. ამიტომ ჩვენს მიერ ჰიდროსილილირების რეაქციები დეტალურად იქნა შესწავლილი. კერძოდ სარეაქციო სისტემა შეერთებული იყო ისეთ ხელსაწყოთთან, სადაც ხდებოდა ჰიდროსილილირებისას, დეჰიდროკონდენსაციის გზით გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის გაზომვა.

პროპარგილის სპირტთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედების რეაქციის დროს შესაძლებელია შემდეგი კონკურენტული რეაქციების წარმართვა:



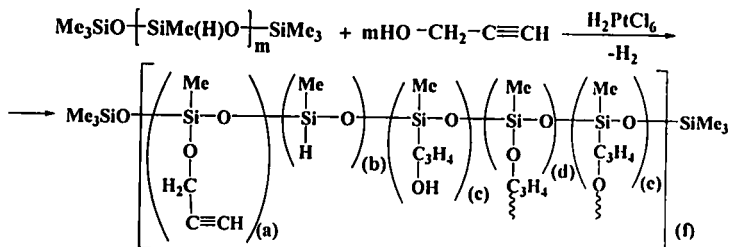
თუმცა ამავე დროს ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პროპარგილის სპირტთან ჰიდრიდორგანოსილანების მოქმედებისას დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს აღვილი არ აქვს [91, 116-117].

შეკერვის რეაქციების შემცირების მიზნით და ხსნადი ოლიგომერების მისაღებად ჩვენს მიერ ზემოთ აღნიშნული რეაქციები ნატარებულ იქნა 50-60°C ტემპერატურაზე აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში (60%). მიუხედავად იმისა, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ტარდებოდა ტოლუოლის ხსნარში, გარდაქმნის მაღალ სტადიებზე მაინც შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნის რეაქციები. ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების მიმდინარეობისას ასევე ვახდენდით დეჰიდროკონდენსაციის გზით გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის განსაზღვრას. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის

სპირტთან ურთიერთქმედებისას პიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 70%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ~10%. ამის შემდეგ კი ადგილი ქონდა გელის წარმოქმნის რეაქციებს. რეაქციის პროდუქტის ხსნადი ნაწილის გამოსავალი შეადგენდა ~50-60%. ასე, რომ ზემოთ აღნიშნული პიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების დროს ადგილი აქვს სხვადასხვა რგოლიანი თერმორეაქტიული ოლიგომერების წარმოქმნას მე-10 სექმის მიხედვით.

სქემა 10

მეთილპიდრიდსილოქსანის პიდროსილილირება დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები პროპარგილის სპირტთან



სადაც: $m \approx 35$. $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)] \times (f) = m$; XIV - 60°C, XIV¹ - 50°C.

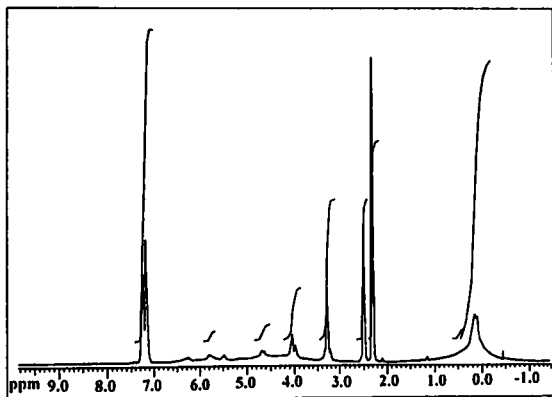
რეაქციის შედეგად მიიღება არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ნარინჯისფერი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,05-0,08$, რომლის შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ელემენტური ანალიზით და ¹H ბმრ სპექტრის საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერის ზოგერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 8.

ცხრილი 8

სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ოლიგომერი	რეაქციის ტემპერატურა	გამოსავალი, %	η_{sp} 1%-იანი ხსნარით ტოლუოლის არეში, 25°C	$M_w \times 10^{-3}$, $M_n \times 10^{-3}$, (D)	$T_{გაბ}$, °C	10% მასის დანაკარგი	d_4 , Å	ელემენტური ანალიზი, %		
								C	H	Si

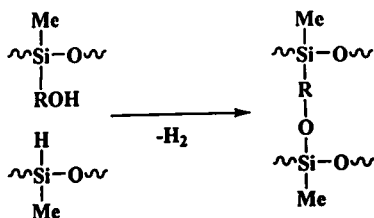
მიერთების დროს შეიმჩნევა სიგნალი CH= პროტონებისათვის ($\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{ჯგუფში}$) ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 5,5$ ვმნ, მეთინის პროტონებისათვის ($=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ჯგუფში) სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 5,9$ ვმნ. უნდა აღინიშნოს, რომ სპექტრში შეიმჩნევა მკირე ინტენსიობის სიგნალი დამახასიათებელი ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის $\delta \approx 4,7$ ვმნ, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ მიერთების შემდეგ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფი მონაწილეობს დებულობს, როგორც მოლეკულათშორის, ასევე შიგამოლეკულურ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში მე-12 სქემის მიხედვით.



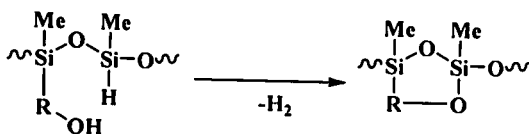
ნახაზი 47. XIV ოლიგომერის ^1H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი.

სქემა 12

მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები



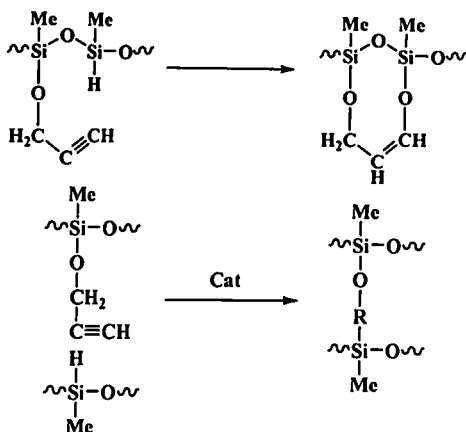
სადაც: $R = -CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-$,
 Me



ჩვენ აგრეთვე არ გამოვრიცხავთ შიგამოლეკულურ და მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციებსაც მე-13 სქემის მიხედვით.

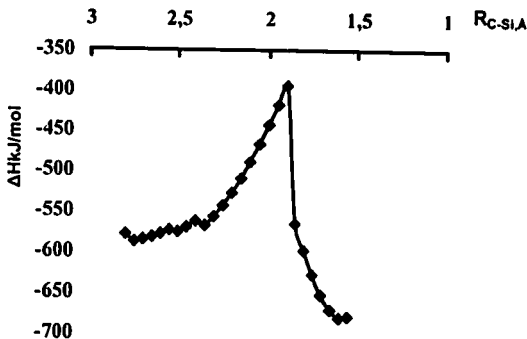
სქემა 13

მოლეკულათშორის და შიგამოლეკულური ჰიდროსილილირების რეაქციები



სადაც: $R = -CH_2-CH=CH-$, $-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-CH_2-$.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირიტან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქციისათვის ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით [152]. მოდელურ რეაქციაში: ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯის (ΔH) ცვლილება $\equiv C-$



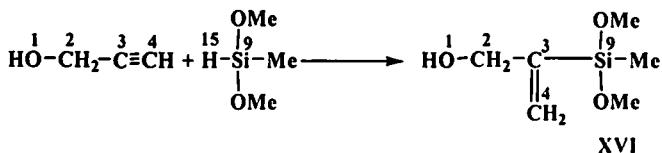
ნახაზი 48. სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის (C_4) ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას პროპარგილის სპირტთან. (მოდელურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

როგორც 48-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_4) ატომთან $R_{C-Si}=1,90 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი C_3 და C_4 ატომებს შორის პროპარგილის სპირტის მოლეკულაში მცირდება 2.897-დან 2.469-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0.914-0.654$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.020-0.233$ და $P_{C_3-H}=0.002-0.070$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_4) ატომს შორის $1,85 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, სამმაგი ბმა გადადის ორმაგ $C=C$ ბმაში ($P_{C_3-C_4}=1.938$). ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0,007$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_3 მდგომარეობაში ($P_{C_3-H}=0,865$). სილიციუმისა და ნახშირბადის (C_4) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერჯია მონოტონურად მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება.

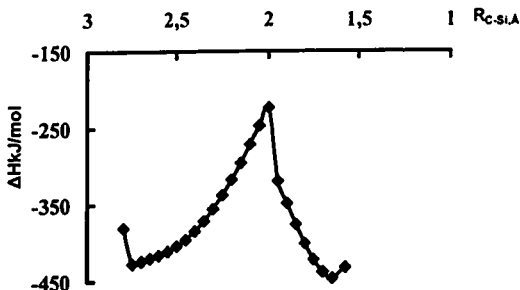
ჩვენს მიერ ასევე განხილულია მეთილდიმეთოქსისილანსა და პროპარგილის სპირტს შორის მიმდინარე პიდრიდული მიერთების მოდულური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. პიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი მე-15 სქემის მიხედვით, XVI ნაერთის წარმოქმნით.

სქემა 15

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან პიდროსილილირების მოდულური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით



49-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის მანძილზე. როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევაში, ასევე აქაც მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის ადებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_3-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_3) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით.



ნახაზი 49. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას პროპარგილის სპირტთან მოდელურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით.

როგორც 49-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_3) ატომთან $R_{C-Si}=2,05 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი C_3 და C_4 ატომებს შორის პროპარგილის სპირიტის მოლეკულაში მცირდება 2,879-დან 2,486-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0,910-0,676$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.016-0.171$ და $P_{C_4-H}=0.001-0.106$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_3) ატომს შორის $2,00 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, სამმაგი ბმა გადადის ორმაგ $C=C$ ბმაში ($P_{C_3-C_4}=1.963$). ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0,010$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_4 მდგომარეობაში ($P_{C_4-H}=0,898$).

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^\circ$ და რეაქციების სითბური ეფექტები ΔH . ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერჯია ტოლია $\Delta\Delta H^\circ=185,0$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H=-190,2$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას აქტივაციის ენერჯია შეადგენს $\Delta\Delta H^\circ=168,5$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H=-191$ კჯ/მოლი.

აქტივაციის ენერჯიების შედარება, მიუთითებს ჰიდროსილილირების რეაქციის უპირატესად მარკოვნიკოვის წესით წარმართვაზე. თეორიული გათვლებიდან გამომდინარე მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ფარმე-

რის წესით რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელია სილიციუმისა და C_4 ნახშირბადის ატომების მიახლოება $1,90 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე, მაშინ როდესაც მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისათვის სილიციუმისა და C_3 ნახშირბადის ატომების მიახლოება აუცილებელია $2,05 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე. ყოველივე ეს კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ ენერგეტიკულად ხელსაყრელია ჰიდროსილიდრების რეაქციის წარმართვა მარკოვნიკოვის წესით. თუმცა ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული მონაცემებით ეს უპირატესობა არ გამოიხატება.

ექსპერიმენტული მონაცემებით ნაჩვენებია, რომ რეაქცია მცირედ, მაგრამ მაინც, მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის მიმართულებით. აქედან გამომდინარე, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით [152] ჩატარებულ იქნა მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელური (სქემა 16) რეაქციისათვის გათვლები. გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯიის (ΔH) ცვლილება $-O-Si\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{O_4-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია მე-11 ცხრილში.

პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფის (O_4) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულია $1,0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{O_4-Si}) სილიციუმის ატომსა და პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის (O_4) ატომს შორის ხდებოდა $0,05 \text{ \AA}$ ბიჯის ინტერვალით. სისტემის ენერჯიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება მანძილზე (R_{O_4-Si}) სილიციუმის ატომსა და პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის (O_4) ატომს შორის მოცემულია 50-ე ნახაზზე.

ცხრილი 9

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება ხელიცემისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებს შორის ხიდების სიდიდეზე (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისოლანის პროპარტივის სპირტთან ჰიდროდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესის მიხედვით

R_{C-Si}	R_{C-Si}	ΔH	q_1	q_2	q_{12}	μ	P_{11}	P_{12}	P_{21}	P_{22}
2.80	2.65	-580.02	-0.164	1.381	-0.217	1.435	2.897	0.914	0.020	0.0019
2.75	2.60	-588.11	-0.158	1.381	-0.217	1.431	2.888	0.913	0.019	0.0019
2.70	2.55	-585.57	-0.153	1.385	-0.218	1.428	2.885	0.913	0.022	0.0026
2.65	2.50	-582.41	-0.147	1.388	-0.221	1.323	2.881	0.912	0.026	0.0025
2.60	2.45	-578.52	-0.140	1.391	-0.225	1.262	2.877	0.910	0.030	0.0024
2.55	2.40	-573.79	-0.134	1.395	-0.230	1.267	2.872	0.908	0.035	0.0023
2.50	2.35	-575.74	-0.125	1.391	-0.265	1.696	2.866	0.883	0.040	0.0006
2.45	2.30	-570.42	-0.121	1.391	-0.268	1.854	2.858	0.881	0.046	0.0004
2.40	2.25	-562.92	-0.114	1.393	-0.271	1.980	2.850	0.879	0.053	0.0004
2.35	2.20	-567.97	-0.145	1.403	-0.288	1.233	2.841	0.866	0.060	0.0003
2.30	2.15	-556.87	-0.133	1.407	-0.279	1.324	2.831	0.862	0.068	0.0004
2.25	2.10	-543.50	-0.120	1.413	-0.299	1.429	2.818	0.857	0.077	0.0006
2.20	2.05	-527.81	-0.104	1.419	-0.306	1.564	2.803	0.851	0.087	0.0009
2.15	2.00	-509.78	-0.086	1.428	-0.314	1.722	2.785	0.843	0.099	0.0014
2.10	1.95	-489.51	-0.066	1.440	-0.325	1.913	2.761	0.832	0.113	0.0025
2.05	1.90	-467.18	-0.042	1.455	-0.338	2.134	2.730	0.816	0.129	0.0059
2.00	1.85	-443.10	-0.014	1.476	-0.354	2.392	2.686	0.793	0.149	0.0093
1.95	1.80	-418.12	0.019	1.509	-0.373	2.710	2.617	0.751	0.178	0.0220
1.90	1.75	-394.05	0.064	1.572	-0.397	3.081	2.469	0.654	0.233	0.0696
1.85	1.70	-566.02	-0.176	1.499	0.170	0.982	1.938	0.007	0.825	0.8650
1.80	1.65	-598.89	-0.164	1.519	0.173	0.793	1.930	0.005	0.826	0.8730
1.75	1.60	-628.63	-0.152	1.538	0.177	0.642	1.922	0.004	0.826	0.8800
1.70	1.55	-653.77	-0.138	1.559	0.179	0.529	1.914	0.003	0.826	0.8870
1.65	1.50	-672.40	-0.123	1.580	0.180	0.564	1.905	0.002	0.825	0.8940
1.60	1.45	-682.27	-0.107	1.601	0.180	0.746	1.895	0.002	0.825	0.9000
1.55	1.40	-680.68	-0.090	1.622	0.180	1.020	1.885	0.001	0.825	0.9060

ცხრილი 10

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება ხილციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანიბლზე (R_{c-s}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთოდში მოქსისილანის პროპარტიის სპირტიან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

R_{c-s}	R_{c-15}	ΔH	q_b	q_c	q_d	q_e	q_{15}	μ	P_{c-1}	P_{c-15}	P_{c-9}	P_{c-15}
2.80	2.45	-564.5	-0.201	1.384	-0.169	-0.227	3.197	2.879	2.879	0.910	0.016	0.0007
2.75	2.40	-567.0	-0.208	1.383	-0.158	-0.230	3.292	2.870	2.870	0.908	0.019	0.0007
2.70	2.35	-563.23	-0.221	1.382	-0.139	-0.234	3.451	2.863	2.863	0.905	0.023	0.0006
2.65	2.30	-558.19	-0.227	1.382	-0.129	-0.237	3.628	2.857	2.857	0.903	0.027	0.0006
2.60	2.25	-553.60	-0.233	1.375	-0.120	-0.245	4.451	2.850	2.850	0.894	0.032	0.0008
2.55	2.20	-546.33	-0.238	1.377	-0.113	-0.248	4.512	2.844	2.844	0.892	0.041	0.0014
2.50	2.15	-537.26	-0.244	1.380	-0.106	-0.251	4.92	2.837	2.837	0.889	0.036	0.0010
2.45	2.10	-526.22	-0.251	1.385	-0.098	-0.254	4.680	2.828	2.828	0.886	0.047	0.0020
2.40	2.05	-513.12	-0.258	1.391	-0.090	-0.258	4.803	2.816	2.816	0.881	0.055	0.0030
2.35	2.00	-497.93	-0.268	1.399	-0.081	-0.262	4.941	2.802	2.802	0.874	0.063	0.0048
2.30	1.95	-480.61	-0.280	1.407	-0.070	-0.267	5.077	2.784	2.784	0.866	0.072	0.0074
2.25	1.90	-461.18	-0.295	1.417	-0.057	-0.273	5.229	2.760	2.760	0.854	0.082	0.0115
2.20	1.85	-439.81	-0.313	1.431	-0.041	-0.281	5.382	2.729	2.729	0.838	0.095	0.0180
2.15	1.80	-416.90	-0.338	1.450	-0.021	-0.290	5.565	2.686	2.686	0.812	0.111	0.0293
2.10	1.75	-414.40	-0.411	1.481	-0.001	-0.299	4.108	2.641	2.641	0.782	0.128	0.0438
2.05	1.70	-392.47	-0.467	1.543	0.037	-0.317	4.203	2.486	2.486	0.676	0.171	0.1060
2.00	1.65	-538.80	-0.504	1.479	-0.204	0.119	1.230	1.963	1.963	0.010	0.751	0.8980
1.95	1.60	-574.93	-0.519	1.492	-0.194	0.124	1.332	1.957	1.957	0.008	0.755	0.9060
1.90	1.55	-610.05	-0.536	1.505	-0.181	0.125	1.410	1.952	1.952	0.007	0.760	0.9140
1.85	1.50	-649.60	-0.525	1.511	-0.171	0.121	1.442	1.949	1.949	0.005	0.797	0.9244
1.80	1.45	-681.96	-0.545	1.529	-0.161	0.123	1.574	1.944	1.944	0.004	0.798	0.9291
1.75	1.40	-709.45	-0.566	1.547	-0.151	0.127	1.609	1.939	1.939	0.003	0.798	0.9327
1.70	1.35	-730.50	-0.589	1.565	-0.140	0.130	1.675	1.933	1.933	0.002	0.798	0.9359
1.65	1.30	-742.85	-0.612	1.585	-0.128	0.132	1.771	1.927	1.927	0.002	0.798	0.9389
1.60	1.25	-743.79	-0.637	1.605	-0.116	0.134	1.912	1.921	1.921	0.002	0.798	0.9418
1.55	1.20	-730.01	-0.663	1.625	-0.102	0.135	2.069	1.914	1.914	0.001	0.798	0.9446

ცხრილი II

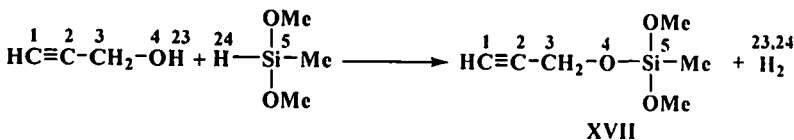
ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სელიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანილზე (R_{C-s}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთილსილანის პროპარტილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელურ რეაქციაში

R_{C-s}	R_{S-23}	R_{C-24}	ΔH	q_4	q_5	q_{23}	q_{24}	μ	P_{4-24}	P_{5-23}	P_{4-5}	P_{23-24}
2.77	1.49	0.96	-613.67	-0.329	1.384	-0.232	0.202	1.377	0.934	0.897	0.022	0.003
2.72	1.54	1.01	-605.7	-0.330	1.369	-0.221	0.208	1.410	0.929	0.899	0.027	0.003
2.67	1.59	1.06	-584.19	-0.332	1.353	-0.210	0.215	1.436	0.923	0.900	0.032	0.004
2.62	1.64	1.11	-555.26	-0.335	1.342	-0.203	0.222	1.486	0.917	0.898	0.038	0.0054
2.57	1.69	1.16	-519.47	-0.339	1.334	-0.198	0.231	1.542	0.909	0.895	0.046	0.006
2.52	1.74	1.21	-478.55	-0.344	1.329	-0.197	0.241	1.611	0.898	0.888	0.055	0.009
2.47	1.79	1.26	-434.42	-0.364	1.341	-0.216	0.265	1.724	0.876	0.865	0.069	0.017
2.42	1.84	1.31	-389.57	-0.390	1.363	-0.240	0.294	1.660	0.837	0.824	0.099	0.037
2.37	1.89	1.36	-424.68	-0.634	1.613	-0.249	0.282	0.958	0.228	0.188	0.387	0.625
2.32	1.94	1.41	-445.86	-0.628	1.597	-0.190	0.235	1.083	0.142	0.121	0.475	0.745
2.27	1.99	1.46	-473.04	-0.613	1.582	-0.148	0.197	1.062	0.096	0.085	0.535	0.814
2.22	2.04	1.51	-502.87	-0.598	1.570	-0.120	0.167	0.993	0.069	0.064	0.579	0.858
2.17	2.09	1.56	-533.83	-0.583	1.560	-0.099	0.143	0.914	0.051	0.049	0.616	0.889
2.12	2.14	1.61	-564.81	-0.573	1.553	-0.083	0.123	0.805	0.039	0.040	0.645	0.910
2.07	2.19	1.66	-594.76	-0.564	1.549	-0.070	0.107	0.977	0.031	0.033	0.673	0.926
2.02	2.24	1.71	-622.43	-0.564	1.551	-0.059	0.093	0.805	0.024	0.028	0.690	0.938
1.97	2.29	1.76	-644.78	-0.567	1.558	-0.051	0.084	0.641	0.019	0.026	0.704	0.945
1.92	2.34	1.81	-665.20	-0.573	1.566	-0.044	0.073	0.529	0.015	0.023	0.718	0.954
1.87	2.39	1.86	-680.31	-0.581	1.577	-0.037	0.064	0.518	0.012	0.020	0.730	0.960
1.82	2.44	1.91	-689.05	-0.591	1.591	-0.032	0.055	0.615	0.009	0.017	0.741	0.966
1.77	2.49	1.96	-690.32	-0.604	1.608	-0.026	0.047	0.788	0.007	0.015	0.751	0.971
1.72	2.54	2.01	-681.93	-0.617	1.629	-0.018	0.036	1.094	0.005	0.013	0.762	0.975

სქემა 16

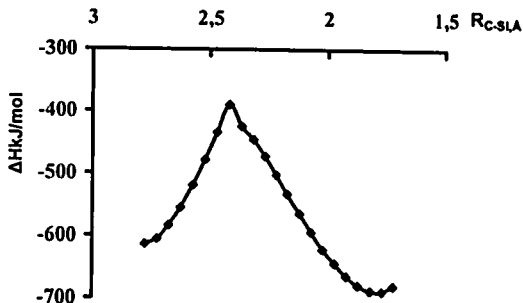
მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირ ტთან

დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია



როგორც 50-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ჟანგბადის (O₄) ატომთან R_{O₄-Si}=2,42 Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი O₄ და H₂₄ ატომებს შორის პროპარგილის სპირტის მოლეკულაში მცირდება 0.934-დან 0.837-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება (R_{Si-H}=0.900-0.824) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა (P_{O-Si}=0.022-0.099 და P_{H-H}=0.003-0.037). სილიციუმის ატომსა და ჟანგბადის (O₄) ატომს შორის 2,37 Å მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ≡Si-H ბმაში წყალბადის ატომი წყდება სილიციუმის ატომს (P_{Si-H}=0.900-0.188), ასევე პროპარგილის მოლეკულაში წყალბადის ატომი წყდება ჟანგბადის ატომს (P_{O-H}=0.934-0.228) და შეიმჩნევა Si-O ბმის ფორმირება (P_{Si-O}=0.099-0.387), სილიციუმის და ჟანგბადის ატომების შემდგომი დაახლოებისას ბმის რიგი აღწევს P_{Si-O}=0.762. ასევე შეიმჩნევა წყალბადის მოლეკულის წარმოქმნა (P_{H-H}=0.003-0.625). ამგვარად წყალბადის ატომი (H₂₃) სრულად წყდება სილიციუმის ატომს (P_{Si-H}=0,013), ასევე პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომიც სრულად წყდება ჟანგბადის ატომს (P_{O-H}=0,005) და მოწყვეტილ წყალბადის ატომებს შორის წარმოიქმნება ბმა (P_{H-H}=0.975).

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელური რეაქციისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენ-

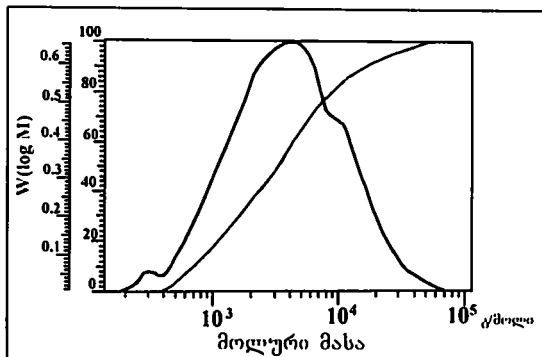


ნახაზი 50. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ჟანგბადის ატომებს შორის მანძილზე ($R_{0, \%}$), დეჰიდროკონდენსაციის პროპარგილის სპირტთან მოლეკულურ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის დროს.

ერგია $\Delta\Delta H^\circ$ და რეაქციის სითბური ეფექტები ΔH . აქტივაციის ენერგია ტოლია $\Delta\Delta H^\circ = 224,0$ კჯ/მოლი, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი $\Delta H = -76,0$ კჯ/მოლი. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგიის და სითბური ეფექტის შედარება ჰიდროსილილირების აქტივაციის ენერგიებთან და წარმოქმნის სითბოებთან, მიუთითებს რეაქციის უპირატესად ჰიდროსილილირებით წარმართვაზე, რაც თანხმობაშია ექსპერიმენტულ და სპექტრულ შედეგებთან.

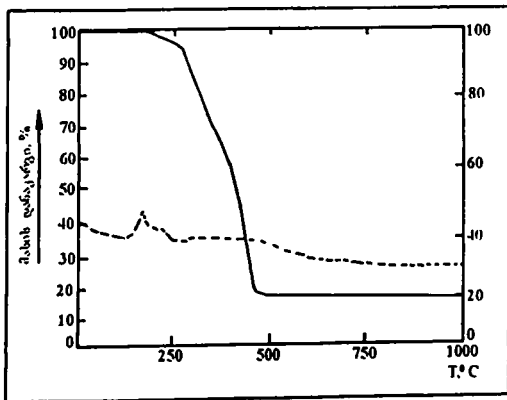
ხსნადი ნაწილისათვის ნატარებულია გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა და ნაჩვენებია, რომ მათ გააჩნიათ ტრიმოდალური ფართო მოლეკულურ-მასური განაწილება (ნახაზი 51). გათვლილია საშუალო მოლეკულური მასის მნიშვნელობა, რომელიც შესაბამისად შეადგენს $\bar{M}_n \approx 6,5 \times 10^3$, $\bar{M}_w \approx 30,55 \times 10^3$, ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D \approx 4,7$. ნაპოვნი მოლეკულური მასა $\sim 8,7$ -ჯერ აღემატება თეორიულად გათვლილ მნიშვნელობას რაც მიუთითებს რეაქციის მოლეკულათშორის მიმდინარეობაზე. ამავე დროს, არ არის გამორიცხული,

რომ მაკრომოლეკულათშორისი რეაქციები წარიმართოს სისტემაში არსებული $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ხარჯზე პომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები.



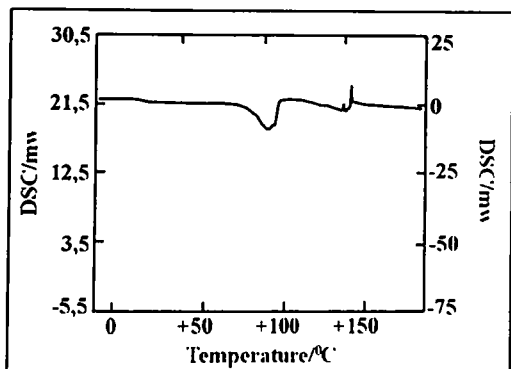
ნახაზი 51. XIV ოლიგომერის გელ-შელწვეადი ქრომტოგრაფიული მრუდი.

სინთეზირებული XIV ოლიგომერისათვის ჩატარებულია თერმობრაუნიმეტრული გამოკვლევა (ნახაზი 52). ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერისათვის 10%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 270°C უბანში. დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს $300-480^{\circ}\text{C}$ უბანში, რის შემდეგაც მასის დანაკარგს აღვილი არ აქვს.



ნახაზი 52. XIV ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული მრუდი.

ჩატარებულია XIV ოლიგომერის დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევა (ნახაზი 53). ნახვენებია, რომ ოლიგომერს გაანინათ მაღალი გამინების ტემპერატურა $T_{გამინ} \approx +90^{\circ}\text{C}$ დამკითხვისილოქსანურ პოლიმერებთან შედარებით, რაც მიუთითებს პოლიმერში ჯაჭვთაშორისი გაკერების არსებობას ხისტი სისტემების წარმოქმნით.



ნახაზი 53. XI პოლიმერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი.

რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით ნახვენებია, რომ XIV ოლიგომერი წარმოადგენს ამორფულ სისტემას ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1 \approx 7,8 \text{ \AA}$.

ჩატარებულ იქნა მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ფორმთან პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($40+60^{\circ}\text{C}$) აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში.

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით კატალიზატორთან ერთად $40+60^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში დადგენილია, რომ

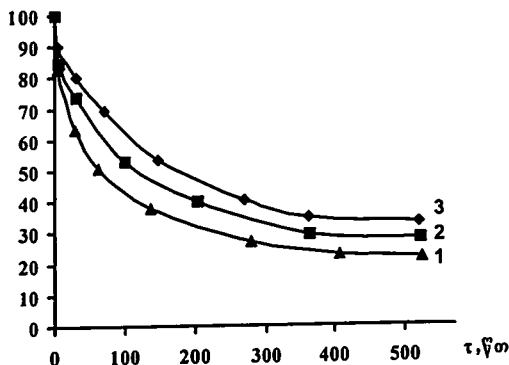
საწყისი ნივთიერებების კონდენსაციას, ან პოლიმერიზაციას, ან სხვა რაიმე გვერდით რეაქციებს ადგილი არა აქვს.

რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკუირდებოდათ აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. ჰიდროსილილირების რეაქციებზე დაკვირვების მიზნით, რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში ($C \approx 5,4 \times 10^{-2}$ მოლი/ლ) სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში 54-ე ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან (40, 50 და 60°C). საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად 40°C-დან 60°C-მდე ჰიდროსილილირების სიღრმე იცვლება 68%-დან 79%-მდე. ე.ი. მიღებულ ოლიგომერში უნდა იყოს რეაქციაში შეუსვლელი ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმები.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან სივსადად შეიძლება გამოისახოს მე-17 სქემით.

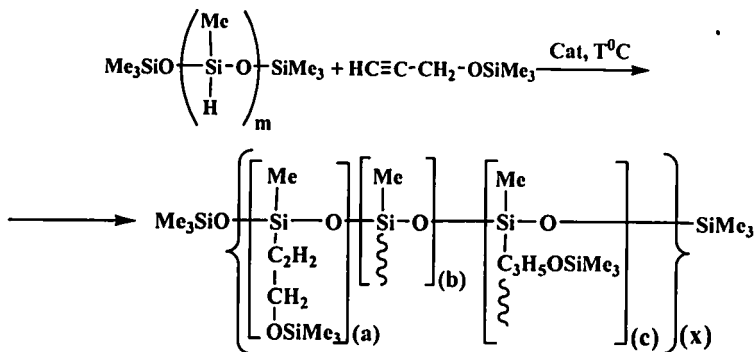
Si-H, %



ნახაზი 54. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან (სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2 - 50°C , 3 - 40°C).

სქემა 17

მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქცია



სადაც: $[(a)+(b)+(c)](x)=m \approx 35$; 50°C - XVIII¹, 40°C - XVIII², 60°C - XVIII

ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია უმთავრესად სწრაფად მიმდინარეობს პირველი ერთი საათის განმავლობაში, შემდეგ კი რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალი სიჩქარით. რეაქციის შედეგად მიიღება ნარინჯისფერი, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,07-0,08$. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ¹H ბმრ სპექტრის საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების ელემენტური ანალიზი, გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია მე-12 ცხრილში.

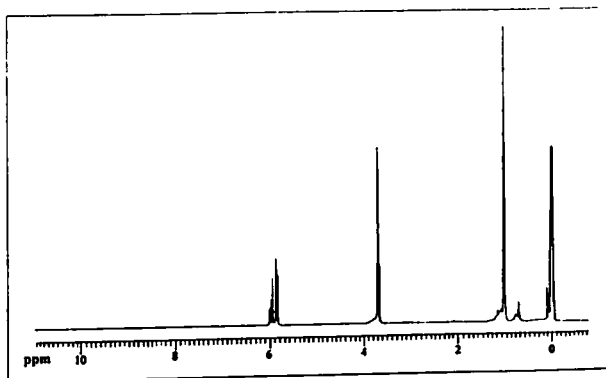
ცხრილი 12

სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ოლიგომერი	რეაქციის ტემპერატურა	გამოსავალი, %	η_{sp} 1%-იანი ხსნარი ტოლოუოლის არეში, 25°C	$M_w \times 10^{-3}$, $M_n \times 10^{-3}$, (D)	10% მასის დანაკარგი $T, ^\circ C$	$d_1, \text{Å}$	ელემენტური* ანალიზი, %		
							C	H	Si
XVIII ¹	40	89	0.06	-	240	8.0	42.86	6.59	31.34
							42.77	6.49	31.25
XVIII ²	50	87	0,07	-	-	-	43.26	6.78	30.99
							43.37	6.72	30.84
XVIII	60	87	0,08	23,2	250	8,0	43.76	6.85	30.74
				6,1 (3,8)			43.37	6.72	30.61

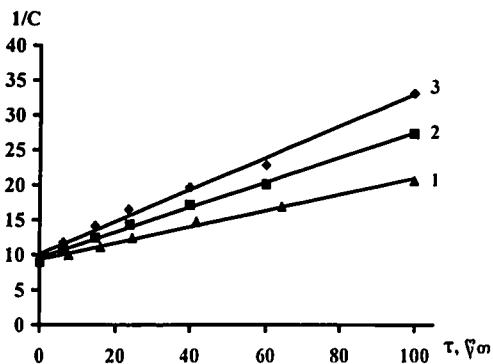
*თეორიული მნიშვნელობები მოცემულია ხაზს ზევით, ხოლო ექსპერიმენტული - ხაზს ქვევით.

XVIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი $\delta=1,2$ ემნ, რომელიც შეესაბამება მეთილენური ჯგუფის პროტონებს, რომლის წარმოქმნას ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების რეაქციების მიმდინარეობისას. ორი კვადრუპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=5,9$ და 6,1 ემნ, შეესაბამება მეთინურ პროტონებს ფრაგმენტებში $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{}$ და $-\text{CH}=\text{CH}-$ და მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობისას ტრანს- β - და ცის- β -პროლექტების წარმოქმნაზე (ნახაზი 55).



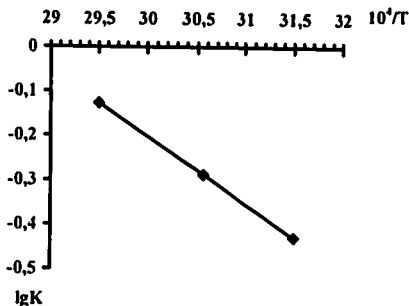
ნახაზი 55. XVIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.

56-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან მიერთების დროს, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირება საწყის ეტაპზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარეების მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურებზე, კერძოდ $k_{60}^0 \approx 2,0124 \times 10^{-2}$, $k_{50}^0 \approx 1,3296 \times 10^{-2}$ და $k_{40}^0 \approx 0,8997 \times 10^{-2}$ მოლი/ლ·სეკ. აღნიშნული რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეადგენს $\gamma \approx 1,5$.



ნახაზი 56. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C, 2 - 50°C, 3 - 40°C.

57-ე ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდრიდული მიერთების დროს. საიდანაც დადგენილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E_{აქტ} \approx 59,8$ კჯ/მოლი.



ნახაზი 57. რეაქციის სინქარის კონსტანტის ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდულ სიდიდესთან, α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.

სინთეზირებული XVIII ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა გულ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები და გათვლილია საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები (ცხრილი II). ნაპოვნი მოლეკულური მასები მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციები მაკრომოლეკულური ხასიათისაა. ე.ი. ადგილი აქვს ნარჩენი Si-H ბმის ჰიდროსილილირებას უჯერ ბმასთან. აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ დროთა განმავლობაში ოლიგომერები (XVIII¹, XVIII² და XVIII) განიცდიან ავტოკატალიზურ სტრუქტურირებას, სისტემაში არსებული პლატინაქლორწყალბადმჟავის კატალიზატორის ხარჯზე და მიიღება უხსნადი პროდუქტები. აღნიშნული ოლიგომერების სტრუქტურირების პროცესი მიმდინარეობდა უფრო დაბალი სინქარით ვიდრე XIV ოლიგომერისა.

როგორც სინთეზირებული XVIII ოლიგომერის თერმოგრაფიკურული გამოკვლევებიდან ჩანს, იგი ხასიათდება მაღალი თერმოუზნეოთი სტაბილურობით. 10%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 250°C ტემ-

პერატურაზე. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ტემპერატურაზე არაბლოკირებული პოლიდიმეთილსილოქსანი სრულად განიცდის დესტრუქციას.

სინთეზირებული XVIII ოლიგომერი, სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე განიცდის გაკურვას და ბლანტი მდგომარეობიდან გადადის მყარ მდგომარეობაში. აღნიშნული მყარი სისტემისათვის ნატარებულ იქნა თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევა. იგი ხასიათდება მაღალი თერმოჟანგვითი სტაბილურობით, 750°C ტემპერატურაზე მასის დანაკარგი შეადგენს 9%-ს.

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგინილია, რომ მიღებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1 \approx 8.0 \text{ \AA}$.

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილრების რეაქცია პროპარგილის სპირტთან და მის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. ნაჩვენებია, პროპარგილის სპირიტს შემთხვევაში ჰიდროსილილირებასთან ერთად ადგილი აქვს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციას. სინთეზირებულია თერმორეაქტიული ოლიგომერები, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას კარბოჟაჭვური (პოლიბუტადიენი, პოლიიზოპრენი) პოლიმერების მოდიფიკატორებად, ასევე ის შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც შემაკავშირებელი, სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად.

ექსპერიმენტული ნაწილი

დისერტაციის აღნიშნულ თავში განხილულია სავარცხლისებური აგებულების ორგანოსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზისა ტიპური მეთოდები.

3.1 ინსტრუმენტული გამოკვლევები

მონომერული ნივთიერებების სისუფთავეს ვაკონტროლებდით გას-თხევადურ ქრომატოგრაფზე “LXM-8MD”, ფაზა CKTΦT-100 (10%), ქრო-მოსორბზე NAW, გაზ-მატარებელი – კელიუმი, 2 მ სიგრძის კალონკა.

იწ სპექტრები ყველა სინთეზირებული ნივთიერებისთვის გადაღ-ბულია იწ სპექტროფოტომეტრზე R-20, ვაზელინში ან CCl_4 -ში.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე “Bruker”, სამუშაო სიხშირით 250 და 400 მკერცი, დეი-ტერირებული ქლოროფორმის ან $C_2D_2Cl_4$ ხსნარში. დეიტერირებული გა-მსხნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს.

გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია “Waters Model 6000A” ტიპის ქრომატოგრაფზე, რომელიც აღჭურვილი იყო R 401 ტიპის დიფერენციალური რეფრაქტომეტრული დეტექტორით, რომელიც შეესებული იყო 10^3 და 10^4 Å “Utrastyrigel”-ის სვეტით. ნიმუ-შის კონცენტრაცია იყო დაახლოებით 3% წონით ტოლუოლში, ოლიგო-ორგანოსილოქსანებისათვის შესხურების საშუალო მოცულობა შეად-გენს 5 μ L. მიღებული გელშელწვევადი მრუდების სტანდარტიზაცია ტარ-დებოდა ცნობილი მოლეკულური მასის მქონე სტიროლისა და პოლი-დიმეთილსილოქსანის სტანდარტებით.

დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებულია “Perkin-Elmer-7” ხელსაწყოზე, ტემპერატურის მატებისა და შემცირების სიჩქარე $v \approx 10$ გრად/წთ.

ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული, გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული და დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებულ იქნა ქ მაინცის (გერმანია) პოლიმერების სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში.

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია ხელსაწყოზე “ДРОН-2 М”, А-СuK_α გადაღებას ვაწარმოებდით ფილტრის გარეშე, მობრუნების კუთხური სინქარე $\alpha \approx 2$ გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულ იქნა საქართველოს მინერალური ნედლეულის სამეცნიერო კვლევით ინსტიტუტში.

თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებულია “Paulic-Paulic-Erdey, MOM-102” სისტემის დერივატოგრაფზე. ტემპერატურის მატების სინქარე $v=5$ გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულ იქნა თსუ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრაზე.

3.2. საწყისი ნახეარპროდუქტების დახასიათება

α-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი $m \approx 35$ გამოყენებულ იქნა მზა სახით ABCR-იდან.

ნ-ჰესენი $T_{ღღ} \approx 63,68^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 116,32^{\circ}\text{C}$

ნ-ოქტენი $T_{ღღ} \approx 109,44^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 93,78^{\circ}\text{C}$ ($T_{ღღ} \approx 122-123^{\circ}\text{C}$, $T_{ღღ} \approx 101^{\circ}\text{C}$)

ნ-დეცენი $T_{ღღ} \approx 155,2^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 71,24^{\circ}\text{C}$

ნ-დოდეცენი $T_{ღღ} \approx 200,96^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 48,7^{\circ}\text{C}$

ნ-ოქტადეცენი $T_{ღღ} \approx 338,24^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 18,92^{\circ}\text{C}$

სტიროლი $T_{ღღ} \approx 146,66^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 69,08^{\circ}\text{C}$

α-მეთილსტიროლი $T_{ღღ} \approx 162,57^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 71,77^{\circ}\text{C}$

ფენილაცეტილენი $T_{ღღ} \approx 142,4^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 44,8^{\circ}\text{C}$

პროპარგილის სპირტი $T_{ღღ} \approx 114-115^{\circ}\text{C}$; $T_{ღღ} \approx 48$.

პროპარგილის სპირიტს ტრიმეთილსილილირებული ეთერი $T_{ღღ} \approx 87^{\circ}\text{C}$.

სადისერტაციო ნაშრომის შესრულებისას გამოყენებული ნივთიერებები და გამოსნელები გასუფთავებულ იქნა შესაბამისი მეთოდებით და მათი სისუფთავე დადგენილია დუდილის ტემპერატურებით. გარდატეხის მანევრებლების მნიშვნელობებით და გას-თხვევადური ქრომატოგრაფიული ანალიზებით

3.3. α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი

3.3.1. α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ჰექსენ-1-თან (თანაფარდობა 1:35). სამკვლეა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, ინერტული აირის გასატარებელი მილი და კატალიზატორის შესატანი მოხრილი მილი. მოვათავსეთ 0,9862გ (0,00044 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 1,2810 გ (0,0153 მოლი) ჰექსენ-1 და 5,2 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი მოვახდინეთ სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირება 50°C ტემპერატურამდე. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის რაოდენობა განვსზღვრეთ ნუგაევ-ცერევეტინოვის ცნობილი მეთოდის ანალოგიური მეთოდით - KOH-ის ნაჯერი სპირტსხნარის მოქმედებით, გამოყოფილი წყალბადის მიხედვით. სინჯი ავიღეთ კატალიზატორის შეტანამდე, ამ შემთხვევაში მიღებული $\equiv\text{Si-H}$ პროცენტის მნიშვნელობა ჩაკთვალეთ 100%-ად, ხოლო შემდეგ შევიტანეთ სამკვლეა კოლბაში კატალიზატორი - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის 0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურავდით მაგნიტური სარეველათი ინერტული აირის - არგონის გატარების პირობებში დროის გარკვეულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის პროცენტობას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით ოლიგომერის გადაღქვას ნაქქსანით და შემდგომ ვაკუუმირებას მუდმივ მასამდე. მიღებულ იქნა 2,1089 გ გამჭვირვალე ბლანტი ოლიგომერი I, 93%-იანი გამოსავლით. დანარჩენი α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ(აღკილ)სილოქსანების

სინთეზი ჩატარებულ იქნა ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალიტიკურად, (იხ. ცხრილი 13).

ცხრილი 13

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აღკვებთას
ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა
და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

№	$\text{Me}_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{35} \text{SiMe}_3$ ჩატვირთვა გ (მოლი)	აღკენი	ჩატვირთვა გ(მ-მოლი)	T°C	კატალი- ზატორი	საწყისი კომპონენ- ტების თანაფარ- დობა	ოლიგო- მერის გამოსავ ალი (%)
I ¹	0,9126 (0,4034)	C ₆ H ₁₂ -1	1,1862 (14,12)	40	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	1,9310 (92%)
I ²	0,8879 (0,3925)	C ₆ H ₁₂ -1	1,1534 (13,73)	30	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	1,8789 (92%)
II	0,9902 (0,4378)	C ₈ H ₁₆ -1	1,7161 (15,32)	60	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	2,4627 (91%)
II ¹	0,9897 (0,4375)	C ₈ H ₁₆ -1	1,7153 (15,32)	50	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	2,4599 (90%)
II ²	0,8892 (0,3931)	C ₈ H ₁₆ -1	1,5410 (13,76)	40	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	2,1872 (90%)
III	0,9893 (0,4374)	C ₁₀ H ₂₀ -1	2,1432 (15,31)	70	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	2,7565 (88%)
IV	0,9728 (0,4301)	C ₁₂ H ₂₄ -1	2,5289 (15,05)	70	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	3,0114 (86%)
V	0,9749 (0,4310)	C ₁₈ H ₃₆ -1	3,8019 (15,09)	70	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	4,0599 (85%)
VI	0,8785 (0,3884)	იზო- C ₅ H ₁₀ -1	0,9519 (13,60)	40	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	1,6653 (91%)

3.3.2. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია სტიროლთან (თანაფარდობა 1:35). საჩქელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, ინერტული აირის გასატარებელი მილი და კატალიზატორის შესატანი მოხრილი მილი. მოვათავსეთ 0,9768 გ (0,00049 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 1,5533 გ (0,0149 მოლი) სტიროლი და 5,1 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. მოვახ-

დინეთ სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირება 90°C ტემპურატურამდე. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის რაოდენობა განესაზღვრეთ ნუგაეე-ცერევეტინოვის ცნობილი მეთოდის ანალოგიური მეთოდიკით - KOH -ის ნაჯერი სპირტხსნარის მოქმედებით გამოყოფილი წყალბადის მიხედვით. სინჯი ავიღეთ კატალიზატორის შეტანამდე, ამ შემთხვევაში მიღებული $\equiv\text{Si-H}$ პროცენტის მნიშვნელობა ჩავთვალეთ 100%-ად, ხოლო შემდეგ შევიტანეთ სამყელა კოლბაში კატალიზატორი - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის 0,1M ხსნარი ტერაჰიდროფურანში. სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურავდით მაგნიტური სარეველათი ინერტული აირის - არგონის გატარების პირობებში. დროის გარკვეულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის პროცენტობას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევიდან ვახდენდით სინთეზირებული ოლიგომერის გადალექვას ნაკეხანით და შემდგომ გამხსნელის ვაკუუმირებას. მივიღეთ 2,4191 გ გამჭვირვალე ბლანტი ოლიგომერი IX, 94%-იანი გამოსავლით. α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან 80 და 85°C -ზე და 90°C -ზე α -მეთილსტიროლთან ნატარებულ იქნა ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილებში (14,15) მოცემულია α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 14

α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

№	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \text{ }_{\text{35}}$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	T ⁰ C	კატალი- ზატორი	საწყისი კომპონენ- ტების თანაფარ- დობა	ოლიგო- მერის გამოსავ ალი (%)
IX ¹	0,8957 (0,3960)	1,4243 (13,70)	85	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	2,1511 (92%)
IX ²	0,9586 (0,4238)	1,5243 (14,65)	80	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	2,2759 (91%)

ცხრილი 15

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის α-მეთილ-სტიროლთან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატეირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

№	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO}-\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \text{ }_{\text{35}}$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	T ⁰ C	კატალი- ზატორი	საწყისი კომპონენ- ტების თანაფარ- დობა	ოლიგო- მერის გამოსავ ალი (%)
X	0,9577 (0,4234)	1,7280 (14,64)	90	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	2,4629 (91%)

3.3.3. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ფენილაცეტილენტან სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, არგონის გასატარებელი მილი და კატალიზატორის შესატანი მოხრილი მილი. მოვათავსეთ 1,4699 გ (0,65 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 2,0469 გ (22,74 მმოლი) ფენილაცეტილენი და 5,4 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. მოვახდინეთ სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირება ზეთის აბაზანაზე 60°C ტემპერატურაზე. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკვირდებოდით ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში ზემოთ განხილული (თავი 3.3.1 და 3.3.2.) მეთოდის მიხედვით. სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურავდით მაგნიტური სარეველათი ინერტული აირის - არგონის გატარების პირო-

ბებში. რეაქციის დამთავრების შემდეგ ვახდენდით სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებას და გადალექვას ნაქესანით და ვაკუმირებას შედეგად მასამდე. რეაქციის შედეგად სინთეზირებულია ნარინჯისფერი, ბლანცი ოლიგომერი XIII, 3,2355 გ (92%). ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ფენილაკეტილენთან 50 და 40°C ტემპერატურაზე ნატარებულია ანალიზიურად.

ქვემოთ მოყვანილ მე-16 ცხრილში მოცემულია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილაკეტილენთან ჰიდრიდული მიერთების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 16

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილაკეტილენთან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

№	$\text{Me}_3\text{SiO} \begin{bmatrix} \text{Me} \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{H} \end{bmatrix}_{35} \text{SiMe}_3$ ნატვირთვა გ(მ მოლი)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ ნატვირთვა გ(მ მოლი)	T°C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი (%)
XIII ¹	0,6724 (0,2973)	0,9364 (10,40)	50	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	1,4639 (91%)
XIII ²	0,6233 (0,2756)	0,8681 (9,646)	40	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	1,3571 (91%)

3.3.4. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია პროპარგილის სპირტთან. ორყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და კატალიზატორის შესატანი მოხრილი მილი, მოვათავსეთ 0,8677გ (0,38 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 0,7519 გ (13,43 მმოლი) პროპარგილის სპირტი და 4,2 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. დახშულ მილში, მოვათავსეთ კატალიზატორი - H₂PtCl₆·6H₂O (0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) ნავის საშუალებით. სარეაქციო სისტემა მოთავსებული იყო ზეთის აბაზანაში და

ხდებოდა თერმოსტატირება 60°C ტემპერატურაზე. უკუმაცივარი შეერთებული იყო ისეთ ხელსაწყოსთან, რომლითაც ვახდენდით გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის განსაზღვრას. რეაქციას ვწყვეტდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის 60% კონვერსიის დროს. სარეაქციო ნარევეს ვუმატებდით 3 მლ ტოლუოლს, ვახდენდით ხსნადი ნაწილის ექსტრაგირებას და ოლიგომერს ვლექავდით ნ-ჰექსანით. მიღებულ იქნა 0,88 გ (60%) ოლიგომერი XIV¹.

ანალოგიურად იქნა ჩატარებული მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია 50°C ტემპერატურაზე და მიღებულ იქნა XIV ოლიგომერი (ცხრილი 17).

ცხრილი 17

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

№	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO} - \text{Si} - \text{O} - \text{SiMe}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \cdot 35$ <p>ჩატვირთვა გ(მ-მოლი)</p>	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>ჩატვირთვა გ (მ-მოლი)</p>	T°C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი (%)
XIV ¹	0,8677 (0,3836)	0,7519 (13,43)	60	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:35	0,88 (60)

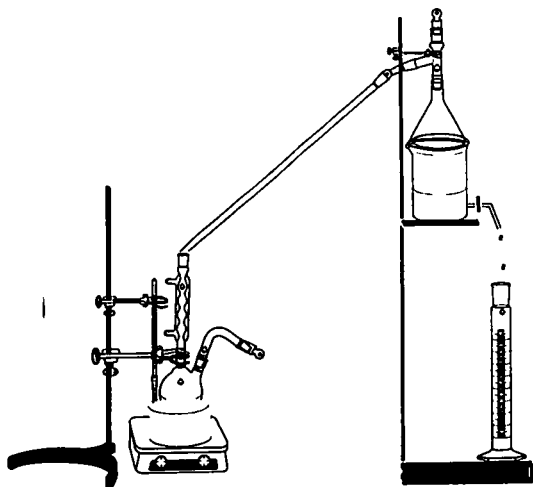
α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ვატარებდით ზემოთმოყვანილი მეთოდის მიხედვით. ქვემოთ მოყვანილ მე-18 ცხრილში მოცემულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდრიდული მიერთების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 18

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ნატეირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

№	$\text{Me}_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si-O-SiMe}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	$\text{CH}\equiv\text{C CH}_2 \text{OSiMe}_3$ ნატეირთვა გ(მ-მოლი)	T°C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი (%)
XVIII	0,8677 (0,3836)	1,7185 (13,43)	60	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:35	3,2355 (87%)
XVIII ¹	0,7985 (0,3530)	1,5757 (12,31)	50	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:35	2,0944 (88%)
XVIII ²	0,8559 (0,3784)	1,6947 (13,24)	40	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:35	2,2449 (88%)

მე-60 ნახაზზე მოცემულია ხესაწყო სადაც ხდებოდა მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების შესწავლა.



ნახაზი 60. დეჰიდროკონდენსაციის დროს გამოყოფილი წყალბადის მოცულობის განმსაზღვრელი ხელსაწყო.

დასკვნები

1. შესწავლილია ა,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სხვადასხვა სიგრძის ნ-ალკენებთან და 2-მეთილბუთენ-1-თან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობისას, როგორც ნაღვლებში ასევე ხსნარში. სხვადასხვა ტემპერატურაზე და სინთეზირებულია არომატულ გამხსნელებში ხსნადი, სავარცხლისმაგვარი აგებულების ორგანოსილოქსანები ალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად. დადგენილია, რომ რეაქცია საწყის სტადიაზე მეორე რიგისაა, გათვლილია რეაქციის სინქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.

2. პირველად იქნა შესწავლილი ა,ω-ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდროსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α-მეთილსტიროლთან, პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას და სინთეზირებულია სხვადასხვა რგოლიანი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები არილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის სტიროლთან ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგეიები

3. შესწავლილია ა,ω-ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდროსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტილენთან, პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას და სინთეზირებულია სხვადასხვა რგოლიანი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ბმებით და არილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ფენილაცეტილენთან ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგეიები.

4. შესწავლილია მეთილჰიდრიდისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან და მის სილილირებულ ეთერთან. პლატინაკლორწყალბადმჟავას თანაობისას და სინთეზირებულია თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები.

-დადგენილია, რომ პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირებასთან ერთად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები.

5. სინთეზირებული ყველა ოლიგომერის შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^1H , ^{13}C და "COZY" ბმრ სპექტრალური გამოკვლევებით. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდისილოქსანების აღკენებთან, სტიროლთან, α -მეთილსტიროლთან, პროპარგილის სპირტთან და მის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობენ, როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით.

6. სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ნატარებულია დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევები, დადგენილია რომ სინთეზირებულ ოლიგომერებს გააჩნიათ ერთი გადასვლის ტემპერატურა, რომელიც შეესაბამება გამინების ტემპერატურებს

7. მეთილჰიდრიდისილოქსანის აღკენებთან და სტიროლთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნატარებულია გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM 1 მეთოდით

ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C-Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{C-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). თეორიული გათვლებიდან გამომდინარე დადგენილია, რომ ენერგეტიკულად ხელსაყრელია ჰიდროსილილირების რეაქციის წარმართვა ფარმერის წესით.

8. მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან მიერთების მოდელური რეაქციისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები.

-დადგენილია, რომ მოდელურ რეაქციაში ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია ჰიდროსილილირების რეაქციების წარმართვა მარკოვნიკოვის წესით. თუმცა ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული მონაცემებით ეს უპირატესობა არ გამოიხატება.

-თეორიული გათვლებით დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის გზით რეაქციის წარმართვა ენერგეტიკულად არახელსაყრელია, თუმცა ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია მაინც მიმდინარეობს დაბალი ხარისხით.

9. გელ-შელწვეადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, ჩვენს მიერ მიღებული ოლიგომერების მასა რამდენჯერმე აღემატება გათვლილი მასის თეორიულ მნიშვნელობებს, რაც შეიძლება ახსნილი იქნას გვერდითი კონკურენტული რეაქციების მიმდინარეობით. განტოტვის რეაქციების მიმდინარეობა ახსნილია ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ხარჯზე.

10. სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართო-კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები და ნაჩვენებია, რომ ისინი წარმოადგენენ ერთფაზიან სისტემებს. ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა უშუალოდ განპირობებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიდიდით.

1. "Silicon-Containing Polymers"; Jones R.G., Ando W., Chojnowski J., // Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 2000, p. 79-112.
2. Gray G. W., Hawthorne W. D., Lacey D., White M. S., Semlyen J.A., "29Si NMR Investigations of Polysiloxanes"// *Liq. Cryst.*, 1989, vol. 6, №5 p. 503-513.
3. Richard H., Mauzac M., Sigaud G., Achard M.-F., Hardouin F., "Side-Chain Liquid Crystalline Polymers"// *Liq. Cryst.* 1991, vol. 9, №6, p. 679-688.
4. Hu J.-Sh., Zhang B.-Y., Liu Z.-J., Zang B.-L., "Synthesis and phase behavior of chiral side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesogenic groups"// *J Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 86, №11, p. 2670-2676.
5. Zhu Z., Einset A. G., Yang C.-Y., Chen W.-X., Wnek G. E., "Synthesis of Polysiloxanes Bearing Cyclic Carbonate Side Chains. Dielectric Properties and Ionic Conductivities of Lithium Triflate Complexes"// *Macromolecules*, 1994, vol. 27, №15, p. 4076-4079.
6. Bisberg J., Cumming W.J., Gaudiana R.A., Hutchinson K.D., Ingwall R.T ; Kolb E. S., Mehta P. G., Minns R. A., Petersen C. P., "Excimer Emission and Wavelength Control from Light-Emitting Diodes Based on Side-Chain Polymers"// *Macromolecules*, 1995, vol. 28, №1, p. 386-389.
7. Belfield K. D., Chinna C., Najjar O., "Synthesis of Novel Polysiloxanes Containing Charge Transporting and Second-Order Nonlinear Optical Functionalities with Atom Economical Constructs"// *Macromolecules*, 1998, vol. 31, N 9, p.2918-2924.
8. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J., "Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity"// *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chem.*, 2003, vol. 41, № 19, p. 2939-2948.
9. Hazziza-Laskar J., Helarry G., Sauvet G., "Biocidal polymers active by contact IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and

- quaternary ammonium groups”// *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 58, № 1, p. 77-84.
10. Bratcher M. S., DeClue M. S., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B. R., Moerner W. E., Siegel, J. S., “Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain: Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization”// *J. Am. Chem. Soc.* 1998, vol. 120, № 37, p. 9680-9681.
 11. Chang-Chien G.-P., Kuo J.-F., “Synthesis, characterization, and thermotropic properties of side-chain liquid crystalline polysiloxane polymers with an oligo(ethylene oxide) unit in the side chain”// *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 57, № 10, p. 1183-1204.
 12. Manners I. “Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science”// *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* 1996, vol. 35, №12, p. 1602-1621.
 13. Abbasi F, Mirzadeh H, Katbab AA., “Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review” // *Polym. Int* , 2001;vol. 50, № 5, 1279-1287.
 14. Finkelmann H., Kock Yans-J., Rehage G., “Investigation on Liquid Crystalline Polysioxanes, liquid Crystalline Elastomers – A New Type of Liquid Crystalline Material” // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, vol. 2, № 2, p. 317-322.
 15. Rindsdorf H., Schneller A. “Liquid Crystalline Side Chain Polymers With Low Glass Transition Temperatures”. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1982, vol 3, №3, p. 557-562.
 16. Kawatsuki N., Sakashita Si., takatani K., Yamamoto T., Sangan O., “Synthesis, Characterization and Photoreaction of Side Chain Liquid Crystalline Polymers Comprising Cinnamoyl Biphenyl Mesogen”. // *Macromol. Chem.Phys.* 1996, vol 197, № 12, p. 1919-1935.
 17. Godovsky Iu. K., Mamaeva I.I., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N., “Influence of Molecular Weight on the Thermotropic Mesophase Behaviour of

- Polydipropylsiloxane”, // *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 797-801.
18. Годовский Ю.К., Макарова И.И., Папков В.С., Кузьмин И.И. “Термотропная мезофаза в линейном полидипропилсилоксане”.// *Высокомолекуляр. соед. сер. Б*, 1985, vol. 27, №3, p. 164-165.
19. Godovsky Yu. K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N N. “Crystalline Phases and a Mesophase Poly(dipropylsiloxane)”, // *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 443-450.
20. Rao A.V., Pajonk G.M., “Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels” // *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 285, №1-2, p. 202-209.
21. Ackerman W.C., Vlachos M., Rouanet S., Freundt J., “Use of surface treated aerogels derived from various silica precursors in translucent insulation panels”// *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 285, №1-2, p. 264-271.
22. “Comprehensive Handbook on Hydrosilylation”, Marciniak B.,//Pergamon Press, 1994, p.1-792.
- 23.“Encyclopedia of Catalysis”, Marciniak B., Guli J., Maciejewski H., // John Wiley & Sons Inc., 2002, p. 1-28.
- 24.Sommer L.H., Pietrusza E.W., Withmore F.C., “Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene”.//*J. Amer.Chem.Soc.*, 1947, vol. 69, № 1, p. 188
- 25.“Comprehensive Handbook on Hydrosilylation”, Marciniak B.,// Pergamon Press, Oxford, 1992, p.1-766.
- 26.«Гидросилилирование, гидрогермирование и гидростаннирование». Луковец Э.Я. Воронков М.Г.// *Издательство Академии наук Латвийской ССР. Институт органического синтеза*. 1964, с. 7-22.
- 27.Попелева Г.С., Андрианов К.А., Голубцев С.А., Попков К.К. «Термическое присоединение гидридхлорсиланов к алкенилхлорсиланам».//*Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1963, №10, с. 2041.

28. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», Фрейдлина Р.Х., Несмянов А.Н., Чуковская Е.Ц., Карапетян Ш.А. // Л. вып. 6, 1961, с.72-73.
29. Schott G., Berg H. "Addition of Ethylene to Silicochloroform".// Chem. Technik (Berlin) 1954, vol. 6, №3, p. 503-504.
30. Lipscom R.D., "Organosiloxanes".// 18 Sept. 1948-9 Oct. 1951. USP 2576462, (E.I. du Pont De Nemours & Comp.); C.A., 1952, vol. 46, p. 6141.
31. Wagner G.H., Strother C.O., "Organosilicon Compounds", // 6 Mar. 1951 - 17 Mar. 1953, USP 2632021 (Union Carbide and Carbon Corp.); C.A., 1954, 48, p. 2761.
32. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A., "A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene"// Journal of Molecular Structure: Theochem, 2003, vol. 623, № 1-3, p. 277-288.
33. Speier J.L., Hook P.F., "Organosilicon Compounds".// 5 Dec. 1955- 11 Feb. 1958. USP 2823218, (Dow Corning Corp.); C.A. 1959, vol. 53, p. 16965.
34. Speier J.L., Webster J.A., Bernes G.H. "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. II. The Use of Group VIII Metal Catalysts" // J. Amer.Chem.Soc., 1957, vol.79, № 4, p. 974-979.
35. Plueddemann E.P., Fange G. "Epoxyorganosiloxanes" // J.Amer.Chem.Soc., 1959, vol.81, № 11, p. 2632-2635.
36. Ryan J.W., Speier J.L. "Addition of Silicon Hydride to Olefinic Double Bonds. IV. The Addition of Styrene and α -Methylstyrene"// J.Org.Chem., 1959, vol 24, №10, p. 2052-2053.
37. Sakaki S., Mizoe N., Sugimoto M., Musashi Y., "Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism". // Coordination Chemistry Reviews, vol. 190-192, p. 933-960.
38. Пухнаревич В.Б., Трофимов Б.А., Колылев Л.И., Воронков М.Г., "Эволюция гомогенных катализаторов в процессе ацетиленовых углеводородов". // Журн.Общ.Хим., т. 43, №12, с. 2691-2694.

39. Фрейдлинка С.Х., Чуковская Е.Ц. «Присоединение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбонила никеля» // Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, №4, с. 761-763.
40. Черкаев В.Г., Пономоренко В. А., Задорожный Н. А., Петров А.Д. «Платина-хлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям». // Изв., АН СССР, сер.хим., 1958, №2, с. 247-249.
41. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В. А., Садых-заде С.И., Чернышев Е.А. «Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров» // Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, №5, с. 954-963.
42. Зимин А.В., Верина А.Д., Сидорова Л.П., Гувкова А.В. «Радиационно-химический синтез кремнийорганических и кремнийфторорганических соединений». // Докл. АН СССР, 1962, т.144, №3, с. 576-578.
43. Фрейдлинка А.Х., Чуковская Е.Ц., Цао Н., Нестанов А.И. «Образование непредельных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии пентакарбонила железа» // Докл. АН СССР, 1960, т.132, №2, с. 374-377.
44. Benkeser R.A., Muench W.C. "New synthesis of Internally Substituted Alkyl Silanes" // J. Am. Chem. Soc. 1973, vol. 95, №1, p. 285.
45. Capka M., Svoboda P., Bazant V., Chvalovsky V. "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds" // Collect.Czech.Chem.Commun 1971, vol 36, № 12, p. 2785-2794.
46. Greber G., Hallensleben M.L., "Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen. 19. Mitt. Über siliciumorganische ferrocenderivate mit zwei butadienyl- oder isoprenylgrupp" // Die Makromolekulare Chemie, 1967, vol. 104, №1, p. 90-100.
47. Meals R.N. "Hydrosilylation of unsaturated organic compounds by platinum catalyst", // Pure Appl. Chem., 1966, vol. 13, №1, p.141-147.

48. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Т.И., "Образование непредельных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии платиновых катализаторов" // Докл. АН СССР, 1959, т.126, №5, с. 1001-1003.
49. Barry A.J., DePree L., Hook D.E. "Production of Organohalosilanes". // 3 Jun. 1947 – 19 Dec. 1949, B.P.633732 (Dow Corning Corp.); C.A., 1951, vol. 45, p. 3409.
50. Barry A.J., DePree L., Hook D.E. "Production of Organohalosilanes". // 6 Jun. 1946 – 20 Jan. 1953, USP 2626271, (Dow Chemical Comp); C.A., 1953, vol. 47, p. 2766.
51. Fontaine F.G., Nguyen R.V., Zargarian D. "Hydrosilylation of alkenes and ketones catalyzed by nickel(II) indenyl complexes", // Canadian Journal of Chemistry, 2003, vol. 81, № 11, p. 1299-1306.
52. Yamamoto K., Kumada M., "Hydrosilation of cyclooctadienes and bicyclo-[3.3.0]octene-2", // J. Organometal. Chem., 1968, vol. 13, № 1, p. 131-137.
53. Yamamoto K., Hayashi T., Zembayashi M., Kumada M., "Catalytic Asymmetric Hydrosilylation Catalysts", // J. Organometal. Chem., 1976, vol 118, N 2, p. 161-181.
54. Green M., Spencer J.L., Gordon F., Stone A. "Hydrosilylation of Olefins Catalysed by trans-Di- μ -hydrido-bis(tricyclohexylphosphine)bis(silyl)diplatinum Complexes", // J. Chem. Soc. Dalton, 1977, vol. 16, № 9, p. 1519-1525.
55. Marciniak B., Foltynowicz Z., Urbaniak W., "Aminoorganosiloxane-silicate-supported rhodium complexes as catalysts for hydrosilylation of alkenes and vinylsilanes" // Journal of Molecular Catalysis, 1987, Vol. 42, № 2, p. 195-203.
56. Drake R., Dunn R., Sherrington D. C., Thomson S. J., "Polymethacrylate and polystyrene-based resin-supported Pt catalysts in room temperature, solvent-less, oct-1-ene hydrosilylations using trichlorosilane and methyl-dichlorosilane" // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, vol. 177, № 1, p. 49-69.

57. Tsuji J., Hara M., Ohno K., "Organic synthesis by means of noble metal complexes—XCIV : Palladium catalyzed hydrosilylation of monoenes and conjugated dienes", //Tetrahedron, 1974, vol. 30, № 14, p. 2143.
58. Saam J.C., Speier J.L., "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part III. The Addition to Non-terminal Olefins in the Presence of Chloroplatinic Acid", // J.Amer.Chem.Soc., 1958, vol. 80, N 15, p. 4104-4106.
59. Cornish A.J., Lappert M.F., Filatovs G.L., Nile T.A., "Homogeneous Catalysis VI Hydrosilylation using tris(pentanedionato)rhodium(III) or tetrakis(μ -acetato)dirhodium(II) as catalyst", // J. Organometal. Chem., 1979, vol. 172, № 2, p. 153-156.
60. Kiso Y., Kumada M., Maeda K., Sumitani K., Tamao K., "Silicon hydrides and nickel complexes : II. Mechanism of the hydrosilylation catalyzed by nickel-phosphine complexes", // J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, №1, p. 311-318.
61. Журинкая Н.Т., Миронов В.Ф., Петров А.Д., "Присоединение германийгидридов к непредельным соединениям", // Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 5, с. 1107-1110.
62. Chandra Grish "Silicon-Containing Complexes". // 17 Jan. 1973 – 2 Aug. 1973. DE.P. 2302231, (Dow Corning ltd); C.A. 1973, vol. 79, p 105400q.
63. «Реакция Гидросилилирования Олефинов», Юрьев В П., Салимгарева И.М.// Издательство «Наука», Москва, 1982, с. 1-224.
64. Saam J.S., Speier J.L., "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part VI. Addition to Branched Olefins"// J.Amer.Chem.Soc., 1961, vol. 83, №6, p. 1351-1355.
65. Musolf M.C. Speier J.L., "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. X. Addition to Phenylalkenes. The Nuclear Magnetic Resonance Proton Spectra of (Phenylalkyl)silanes"// J.Org.Chem., 1964, vol.29, № 9, p. 2519-2524.
66. Чернышев Е.А., Долгая М.Е., Лубуж Е.Д., "Присоединение арилфторкремнегидридов к стиролу"// Изв., АН СССР. Сер.хим., 1965, №4, с. 650-654.

67. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Тартаковская Л.М., "Арил(алкил)гидридсиланы в реакциях с м-нитростиролом". // Изв. АН СССР. Сер.хим., 1971, № 5, с. 1118-1119.
68. Рейхсфельд В.О., Астраханов М.И., "Исследование гомогенного гидросилилирования в присутствии платиновых катализаторов. III Влияние природы ненасыщенного соединения и кремнийгидрида". // Журн.Общ.Хим., 1977, т. 47, №7, с. 1493-1497.
69. Рейхсфельд В.О., Астраханов М.И., "Исследование гомогенного гидросилилирования в присутствии платиновых катализаторов. IV. Гидросилилирование арилалкенов под влиянием соли цейзе и платинохлористоводородной кислоты". // Журн.Общ.Хим., 1977, т. 47, №7, с. 1497-1504.
70. Королева Г.Н., Рейхсфельд В.О., "Исследование в Области моноорганосиланов. XIII. Присоединение моноорганосиланов к ненасыщенным соединениям". // Журн.Общ.Хим., 1967, т. 37, №11, с. 2559-2564.
71. Рейхсфельд В.О., Королева Г.Н., "Исследование в Области моноорганосиланов. X. Кинетика взаимодействия с гексеном-1 и α -метилстиролом". // Журн. Общей Хим., 1966, т. 36, №8, с. 1474-1477.
72. Yamamoto K., Hayashi T., Uramoto Y. et al. "Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Olefins. II. Chiral Phosphine-Nickel(II) and -Rhodium(I) Complex-Catalyzed Reaction", // J. Organometal. Chem., 1976, vol. 118, № 3, p. 331-348.
73. Yamamoto K., Hayashi T., Kumada M., "Asymmetric Homogeneous Hydrosilylation with Platinum (II) Complexes of Chiral Phosphines", // J. Am. Chem. Soc. 1971, vol. 93, № 20, p. 5301-5302.
74. Kiso Y., Yamamoto K., Tamao K., Kumada M., "Asymmetric Homogeneous Hydrosilylation with Chiral Phosphine-Palladium Complexes", // J. Am. Chem. Soc. 1972, vol. 94, № 12, p. 4373-4374.
75. Bogdan Marciniec "Catalysis of Hydrosilylation of Carbon-carbon Multiple Bonds". // Silicon Chemistry, 2002, №1, p. 155-175.

76. Larry N. Lewis "On the Mechanism of Metal Colloid Catalyzed Hydrosilylation: proposed Explanations for Electronic Effects and Oxygen Cocatalysis".// J. Am. Chem. Soc. 1990, vol. 112, № 16, p. 5998-6004.
77. Sprengers J.W., Mars M.J., Duin M.A., Cavell K.J., "Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityl-dihydroimidazol-2-ylidene) catalyst"// J. Organometal. Chem., 2003, vol. 679, № 2, p. 149-152
78. Hopf A., Dötz K.H., "Quinone platinum complex catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes", // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, vol 164, № 1-2, p. 191-194.
79. Guo X.-X., Xie J.-H., Hou G.-H., Shi W.-J., Wang L.-X., Zhou Q.-L., "Asymmetric Palladium-catalyzed Hydrosilylation of Styrenes Using Efficient Chiral Spiro Phosphoramidite Ligands", // Tetrahedron: Asymmetry, 2004, vol 15, № 14, p. 2231-2234.
80. Buriak J.M., Stewart M.P., Geders T.W., Allen M.J., Choi H.Ch., Smith J., Raftery D. and Canham L.T., "Lewis Acid Mediated Hydrosilylation on Porous Silicon Surfaces",// J. Am. Chem. Soc. 1999, vol.121, № 49, p. 11491-11502
81. Holland J.M., Stewart M.P., Allen M.J. and Buriak J.M., "Metal Mediated Reactions on Porous Silicon Surfaces",// Journal of Solid State Chemistry, 1999, vol 147, № 1, p. 251-258.
82. Stewart M.P, Buriak J.M., "Exciton-mediated hydrosilylation on photoluminescent nanocrystalline silicon",// J Am Chem Soc. 2001; vol. 123, №32, p. 7821-7830
83. Schmelzter J.M., Porter Jr.L., Stewart M.P., Buriak J.M. "Hydride Abstraction Initiated Hydrosilylation of Terminal Alkenes and Alkynes on Porous Silicon",// Langmuir 2002, vol. 18, № 8, p. 2971-2974.
84. Buriak J.M., Allen M.J., "Photoluminescence of porous silicon surfaces stabilized through Lewis acid mediated hydrosilylation",// J. Luminescence 1998, vol. 80, № 15, p. 29-35.

85. Шостаковский М.Ф., Шмонина Л.И., "Гидросилилирование непредельных соединений в присутствии платиновых катализаторов", // Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, №1, с. 64.
86. Goodman L., Silverstein R.M., Benitez A., "The Addition of Chloro- and Ethoxysilanes to Vinyl and Allyl Monomers", // J. Amer. Chem. Soc. 1957, vol. 79, N 12, p. 3073-3077.
87. Barnes G.H., "Beta-Acetoxyethyl Siloxanes" // 1 Aug. 1956 – 3 Feb 1959, USP 2872434, (Dow Corning Corp.), C.A. 1959, vol. 53, p.13107.
88. Lewis F.D., Salvi G.D., "Platinum(II) bis(beta)-diketonates as photoactivated hydrosilation catalysts". // Inorganic Chemistry, 1995, vol. 34, № 12, p. 3182-3189.
89. Merker R.L., "Preparation of Acyloxyalkyl Substituted Siloxanes", // 1 Feb. 1957 – 26 Jan. 1960, USP 2922806, (Dow Corning Corp.), C.A. 1960. vol. 54, p.16008.
90. Speier J.L., Webster J.A., Bernes G.H. "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. II. The Use of Group VIII Metal Catalysts" // J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol.79, № 4, p. 914-919.
91. Bailey D.L., Snyder N.Y., "Organofunctional Siloxanes", // 17 Dec. 1957 – 10 Jan. 1961, USP 2967876. (Union Carbide Corp.), РЖХ, 1962, т. 5, Л109.
92. Pike R.A., Bochert R.C., "Process for preparing beta-phenylethylchlorosilanes". // 5 Dec. 1957 – 27 Sept. 1960, USP 2954390, (Union Carbide Corp.). РЖХ. 1962, т.7, Л116.
93. Pike R.A., Black W.Th., "Organosilicon compounds and processes for producing the same". // 3 Oct. 1957 – 15 Nov. 1961, В.Р. 882101, (Union Carbide Corp.).
94. Фрейдлина Р.Х., Цао И., Чуковская Е.И. "Взаимодействие гидридсиланов с арилнитрилом в присутствии пентакарбонила железа и хлористого никеля", // Докл., АН СССР 1960, т.132, №1, с. 149-152.
95. Wagner G.H., Whitehed W.G., Kenmore N.Y., "Processes for the reaction of silanic hydrogen-bonded compounds with unsaturated hydrocarbons", // 23 Dec.

- 1955 – 9 Sept. 1958, USP 2851473, (Union Carbide Corp.). C.A., 1959, vol. 53, p 3060.
96. Wagner G.H., Whitehed W.G., "Improved processes for the reaction of silanic hydrogen-bonded compounds with unsaturated compounds". // 20 Dec 1956 – 4 Nov. 1959, B.P. 822830, (Union Carbide Corp.); C.A., 1960, vol. 54, p 3204.
97. Gerber G., Metzinger L. "Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen", // Makrom. Chem., 1960, vol.39, № 3, p. 189-217
98. Benkesar R.A., Nikne R.A. "The Stereochemistry of the Addition of Silicochloroform to Acetylenes". // J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol.80, N 19: p. 5298-5300.
99. Benkeser R.A., Burrous M.L., Nelson L.E., Swisher J. V. «The Stereochemistry of the Addition of Silicochloroform to Acetylenes. A Comparison of Catalyst Systems». // J. Amer. Chem. Soc. 1961, vol. 83, № 21, p. 4385-4389.
100. Андрианов К.А., Абхазова И.И., Хананашвили Л.М., Багратишвили Г.Д., Доксопуло Т.П., Чагелишвили В.А. "Синтез олигомеров диметилсилоксанового ряда с концевыми гидридсилильными и карбоксильными группами" // Журн., Общ., Химии, 1971, т.41, №3, с.606-609.
101. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Зайцева И.Г., Хананашвили Л.М. "1-гидро-3-винилгексаметилциклотетrasilоксан и его полимеризация" Гетероцикл., Соед., 1967, №1, с. 32-36.
102. Жданов А.А., Астапова Т.В. "Синтез и свойства карбосилоксановых полимеров циклолинейного строения". // Высокомолек , Соед., 1981, г.23А, № 3, с. 626-631.
103. Садык-заде С.И., Петров А.Д. "Синтез и реакции простых виниловых эфиров силанолов". // Журн., Общ., Химии, 1959, т.29, № 10, с. 3194-3198.
104. Youngim N., Sukbok Ch. "Highly Stereoselective and Efficient Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ ". // Organic Letters, 2000, vol. 2, № 13, p.1887-1889.

105. Rivera-Claudio M., Rozell J., Ramirez-Oliva E., Cervantes J., Parmell K. H., "Hydrosilylation of acetylenes using a H_2PtCl_4/CO catalytic system; significantly enhanced yields of α -products". // *Journal of Organomet. Chem.* 1996, vol 521, №1-2, p. 267-270.
106. Lee S. J., Park M.K., Han B.H., "Selective Hydrosilylation of 1-Alkynes with Alkylsilanes Catalyzed by Rhodium in a Carbon Monoxide Atmosphere"// *Silicon Chemistry*, 2002, vol.1, № 1, p. 41-46.
107. Michalska Z.M., Strzelec K., Sobczak J.W., "Hydrosilylation of phenylacetylene catalyzed by metal complex catalysts supported on polyamides containing a pyridine moiety"// *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 156, № 1-2, p. 91-102.
108. Takeuchi R, Tanouchi N., "Solvent-controlled Stereoselectivity in the Hydrosilylation of Alk-1-yne Catalysed by Rhodium Complexes"// *J.Chem.Soc.Perkin Trans.1*, 1994, vol. 20, № 12, p. 2909-2914.
109. Takeuchi R, Ebata I., "Cationic Rhodium Complex Catalyzed Highly Selective Hydrosilylation of Propargylic Amine Derivatives", // *Organometallics*, 1997, vol. 16, №16, p. 3707-3710.
110. Green M., Spencer J.L., Gordon F., Stone A. "Hydrosilylation of Alkynes Catalysed by trans-Di- μ -hydrido-bis(tertiaryphosphine)bis(silyl)diplatinum Complexes"// *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, vol. 16, № 9, p. 1525-1530.
111. Chauhan M., Hauck B.J., Keller L.P., Boudjouk P., "Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon"// *J. Organomet. Chem.*, 2002, Vol. 645, №1-2, p. 1-13.
112. Stewart M.P., Robins E.G., Geders T.W., Allen M.J., Choi H.Ch., Buriak J.M., "Three Methods for Stabilization of Porous Silicon via Hydrosilylation and Electrografting Reactions"// *Phys. Stat. Sol.*, 2000, vol. 182, №1, p. 109-115

113. Захаркин Л.И., Писарева Т.Б., Агаханова Ц.В., "Гидросилилирование олефинов и ацетиленов катализируемое гидриродийкарборанами" // Изв. АН СССР сер.хим., 1977, т. 12, с. 2389-2393.
114. Пухнаревич В.Б., Копылова Л.И., Чапка М., Гетфлейш И, Сацук Э.И., Сигалов М.В., Хваловский В., Воронков М.Г., "Гидросилилирование фенилацетилена в присутствии родиевых катализаторов" // Журн. Общ. Химии, 1980, т.50, № 7, с. 1554-1558.
115. Katayama H., Taniguchi K., Kobayashi M., Sagawa T., Minami T., Ozawa F., "Ruthenium-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes: stereodivergent synthesis of (*E*)- and (*Z*)-alkenylsilanes", // J. Organomet. Chem., 2002, Vol. 645, №1-2, p. 192-200.
116. Миронов В.Ф., Максимова Н.Г. "Синтез непредельных кремнеорганических соединений на основе пропаргильного спирта", // Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, т. 10, с. 2059-2060.
117. Bailey D.L., Snyder N.Y., "Beta-(Hydroxymethyl)vinyl-Bis(trimethylsiloxy)methylsilane" // 17 Dec. 1957 – 5 Jan. 1960, USP 2920093, (Union Carbide Corp.), С.А., 1960, vol.54, p. 8674.
118. Carey F.A., Toler J.R., "Formation of Vinylsilanes and Allylsilanes in Thermal Elimination Reactions of Esters of β -Hydroxyalkyltrimethylsilanes". // J. Org. Chem., 1976, vol. 41, № 11, p. 1966-1971.
119. "Исследования в области кремнийорганических соединений", Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Г.И. // М. Изд. Наука, 1962, с.56-74.
120. Bailey D.L., "Processes for the Reaction of Silane-Hydrogen-bonded Siloxanes with Unsaturated Compounds with a Platinum Catalyst". // 17 Dec. 1957 – 31 Jan. 1961, USP 2970150, (Union Carbide Corp); С.А., 1961, vol. 55, p.16423.
121. Mukbaniani O.V., Gurgenzidze G.N., Meladze S.M. and Khananashvili L.M.. "Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol". // Russian Polymer News, 2001, vol. 6, № 4, p. 18-24.

122. Reddy P.N., Yayashi T., Tanaka M., Itoh M. "Synthesis and Thermal Properties of New Thermoresisting Polysiloxanes Containing Si-H and C \equiv C Moieties on the Silicon Atom"// Polymer Preprints, 2000, vol 41, № 2, p. 1594-1596
123. Цетлина Е.О., Пухнаревич В.Б., Лукевиц Э.Я., Воронков М.Г., "Необычное направление реакции гидросилилирования диметилпропаргиламина",// Журн. Общ., Химии, 1976, т.46, № 9, с. 2155-2156.
124. "Improvements in or Relating to Substituted Organosilicon Compounds". // 30 Jul. 1959 – 5 Jul. 1961, В.Р. 872138, Midland Silicones Ltd.; С.А., 1961, vol. 55, p. 24102.
125. Caporussi A.M., Barontini S., Pertici P., Vitulli G., Salvadori P., "Unusual Pt-catalyzed stereo and regioselective intramolecular hydrosilylation of propargyl alcohols to (E,E)-1,6-dioxo-2,7-disila-3,8-ecidienes". // J. Organometal. Chem.. 1998, vol 564, № 1-2, p. 57-59.
126. Speier J.L., "Aminated Mono-organosilanes and Method Dyeing Glass Therewith"// 26 Mar. 1958 – 14 Feb. 1961, USP 2971864, (Dow Corning Corp.); С.А. 1961, vol. 55, p. 14310.
127. Машляковский Л.И., Челпанова Л.Ф., "О направлении присоединения метилдиэтилсилана к бутин-1-ону-3 и 2-метилбутин-3-олу-2 в присутствии катализатора спейера",// Журн., Общ., Химии, 1965, т.35, №. 11, с. 2009-2013
128. Гвердцители И.М., Гелашвили Е.С., "Изучение реакций гидросилилирования 3-метил-5-метоксипентин-1-ола-3", // Журн. Общ. Химии, 1971, т.41, № 9, с. 2061-2066.
129. Гвердцители И.М., Черкезишвили К.И., Петров А.Д., " Гидросилилирование ацетиленовых α - и γ -гликолей в присутствии платиновых"// Докл., АН СССР 1961, т. 136, № 4, с. 817-820.
130. Черкезишвили К.И., Кублашвили Р.И., Гвердцители И.М., "Гидросилилирование ацетиленовых α -гликолей в присутствии катализатора спейера",// Журн. Общ. Химии, 1971, т.41, вып. 9, с. 2051-2055.

131. Maifeld S.V., Tran M.N., Lee D., "Hydrosilylation of alkynes catalyzed by ruthenium carbene complexes", // *Tetrahedron Letters*, 2005, vol. 46, N 1, p 105-108.
132. Лукевиц Э.Я., Ерчак И.П., "Элементарноорганические производные фурана XXI гидросилилирование этиленовых и ацетиленовых соединений фурилгидридаланинами" // *Журн., Общ. Химии*, 1977, т.47, вып 4, с. 809-819
133. Donald L. Bailey, Snyder N.Y., "Trimethylsilyl-Endblocked Stearyl-Oxyethyl-Methyl-Polysiloxanes". // 17 Dec. 1957 - 17 Nov. 1959, USP 2913473. (Union Carbide Corp.), С.А. 1960, vol. 54, p. 4389.
134. Нестеров Н.И., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А., "Стереонаправленный синтез и окисление органических и кремнийорганических γ -замещенных аллиловых спиртов" // *Журн. Общ. Химии*, 1976, г. 47, №6, с. 1366-1371.
135. Пономоренко В.А., Одобашян Г.В., Лифанова И.Н., Петров А.Д., "Каталитическое присоединение гидросиланов к непредельным соединениям" // *Журн. Прикл. Химии*. 1960, т. 33, №12, с. 2751-2756.
136. Matsumoto H, Hoshino Y., Nagai Y., "Hydride Addition Reactions of Hydridesilanes with Unsaturated Organic Compounds" // *Chem. Lett.*, 1982, vol 65, №7, p 1663-1668.
137. Ярош О.Г., Комаров Н.В., Иванова З.Г., "Гидросилилирование органоалкоксисилилацетиленов и органоэтинилдисилоксанов", // *Изв. АН СССР. сер.хим.*, 1972, т. 12, с. 2751-2755.
138. Гвердцители И.М., Мелуа М.С., Доксопуло Т.П., "Синтез непредельных кремнеорганических соединений на базе 9,10-дигидроантрацена". // *Журн Общ. Химии*, 1972, т.42, № 9, с. 2022-2026.
139. გურგენიძე გ. "სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა", // *დისერტაცია ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატის ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი. 2003 წ.*

140. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadziev-Shengelia D.K., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M., Samsoania A.Sh., "Methylsiloxane Oligomers with Thioalyl Fragments in the Side Chain", // Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1998, vol. 158, №2, p. 257-260.
141. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadziev-Shengelia D.K., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M., "Methylsiloxane Oligomers with Alkylthioethane Fragments in the Side Chain", // Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1998, vol. 158, №3, p. 435-437.
142. ფირცხელიანი ნ., "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილქიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის შეყვებთან და მათ ეთერებთან", // დისერტაცია ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატის ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი. 2003 წ.
143. Mukbaniani O., Scherf U., Karchkhadze M., Koberidze Kh., Labartkava M., "Hydride Addition of Methylhydridesiloxanes to dicyclopentadiene", // International Journal of Polymeric Materials, 2000, vol. 48, №2, p. 177-191.
144. Movsum-zade E.M., "Hydride Addition of Cycloliner polymethylhydridesiloxane to acrylonitrile", // Azerb. Khim. Zh., 1981, №1, p. 90-94.
145. Angelone R., Castè C., Castelvetro V., Ciardelli F., Colligiani A., Greco F., Mazzotta A., Ruggeri G., "Synthesis and electrooptical characterization of polysiloxanes containing indolyl groups acting as photoconductive substrates for photorefractive materials", // e-Polymers, 2004, № 75, p. 1-15.
146. Touloukhonova I., Bjerke-Kroll B., West R., "Synthesis and photophysical properties of novel fluorescent silicones", // J Organometal. Chem., 2003, vol. 686, p. №1, 101-104.
147. Wermter H., Finkelmann H., "Liquid crystalline elastomers as artificial muscles", // e-Polymers, 2001, № 13, p. 1-13.

148. Finkelmann H., Rehage G., "Investigation on Liquid Crystalline Polysiloxanes. I Synthesis and Characterization of Linear Polymers", // *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, vol. 1, №1, p. 31-34.
149. Li Zh., Li J., Qin J., Qin A., Ye Ch., "Synthesis and characterization of polysiloxanes containing carbazolyl and sulfonyl-indole based chromophore as side chains" // *Polymer*, 2005, vol. 46, № 2, p. 363-368.
150. Flipsen T.A.C., Derks R., Van Der Vegt H., Pennings A.J., Handzcionnou G., "Densely crosslinked polycarbosiloxanes. I. synthesis" // *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1997, vol. 35, №1, p. 41-53.
151. Трофимов Б.А., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Опарина Л.А. "Гомодегидроконденсация полиметилгидридсилоксанов под действием H_2PtCl_6 в процессе гидросилилирования виниловых эфиров олигоэтиленгликолей" // Тез. докл. Всероссийской конференции "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение", Москва, 2000, Л-36.
152. Dewar M.I.S., Zeobish E.G., Healy E.F., Stewart J.S. «Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model». // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol.107, N 13, p. 3902-3909.
153. "Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы", Плате И.А., Шибачев В.П. // М., "Химия", 1980, с 1-304.
154. Булкин А.Ф., Папков В.С., Жданов А.А., Андрианов К.А. «Особенности окисления полиметилфенилсилоксановых жидкостей». // *Высокомолекулярное соединение*, 1978, т.20Б, №1, с.70-73.
155. Thomas T.H., Kendric T.C. «Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. Thermal degradation in controlled atmospheres». // *Journ. Polym. Sci.*, 1969, vol 2A, №7, p.537-547.
156. Alexander G., Garzo G. «Gas chromatographic retention characteristic of low molecular weight methylsiloxanes». // *Journ. Chromatography*, 1974, vol.7, №5, p. 225-237.

157. "Инфракрасные спектры сложных молекул", Беллами Л.// М. Изд., ИЛ., 1963, с. 480-485.
158. "Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB группы", Чумаевский П.А... // М., Изд. Наука, 1971, с 1-242.
159. Lukevics E., Sturkovich R Ya. and Pudova O.A., "Hydrosilylation of the C-C triple bond by phenyl- and thienyl-silanes"// J. Organomet. Chem., 1985, vol 292, №2, p. 151-158.