

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

ნანა ფირცხელიანი

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის
ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკ-
რილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დისერტაცია

02.00.06 მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი
ქ.მ.დ., პროფესორი ო.ვ. მუკბანიანი

თბილისი
2003

სარჩევი

შესავალი.....4

თავი 1

ლიტერატურის მიმოხილვა

- 1.1. $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი ჰიდროსილილირების რეაქცია.....10
- 1.2. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი.....11
- 1.3. $\text{C}=\text{C}$ ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი.....22
- 1.4. $\text{C}\equiv\text{C}$ ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი.....38
- 1.5. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი.....40

თავი 2

სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

- 2.1. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრო-
დული მიერთების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავებთან.....58
- 2.2. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრო-
დული მიერთების რეაქცია აკრილის- და მეთაკრილის მჟავას
ნ-ალკილირებულ ეთერებთან.....83
- 2.3. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრო-
დული მიერთების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავას
სილილირებულ ეთერებთან.....110

თავი 3

ექსპერიმენტალური ნაწილი

3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები.....	141
3.2. საწყისი ნივთიერებების მახასიათებლები.....	142
3.3. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილი- ლირების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავებთან.....	143
3.4. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსი- ლილირების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკი- ლირებულ ეთერებთან.....	146
3.5. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსი- ლილირების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავას სილილი- რებულ ეთერებთან.....	148
დასკვნები.....	152
გამოყენებული ლიტერატურა.....	155

შესავალი

პოლიორგანოსილოქსანები პირველი წარმომადგენელია ნაერთთა იმ კლასისა, რომელიც არაორგანული და ორგანული ქიმიის ზღვარზე იმყოფება. სილოქსანური ბმა ~50% იონური ხასიათის მატარებელია. პოლიორგანოსილოქსანებს შუალედური მდგომარეობა უკავიათ კვარცსა და ორგანულ პოლიმერებს შორის. სილიკონები იჩენენ საკმაოდ მაღალ გამძლეობას სინესტის, სიცივისა და სითბოს მიმართ. ისინი ქიმიურად ინერტულები არიან დამჟანგველების მიმართ. სწორედ ამ თვისებებით აიხსნება, რომ სილიციუმორგანული ნაერთები ფართოდ გამოიყენება მრეწველობისა და ტექნიკის მრავალ დარგში.

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება მიიპყრო სავარცხლისებური ავტობულების თანაპოლიმერებმა, რომელთა ძირითადი მაკრომოლეკულური ჯაჭვი შეიცავს გარკვეული სიგრძის გვერდით განშტოებებს. ჩვეულებრივი ავტობულების განშტოებული პოლიმერებიდან მათ განასხვავებს გვერდითი განშტოებების სიმრავლე. თითქმის ერთი განშტოება მაინც თითოეულ ელემენტარულ რგოლზე. ეს რაოდენობრივი განსხვავება განაპირობებს პოლიმერების ახალ კომპლექსურ თვისებებს, რომელიც არ გააჩნიათ ხაზოვან და ნაკლებად განშტოებულ პოლიმერებს.

სილიციუმორგანული ნაერთების სწორი, ეკონომიური და მიზანმიმართული გამოყენებისათვის ვაათვალისწინებელია მისი თვისებების ცოდნა და ამ თვისებების დამოკიდებულება ნაერთის აღნაგობაზე და შედგენილობაზე. არანაკლებ მნიშვნელოვანია სილიციუმორგანული ნაერთების ურთიერთქმედების მექანიზმის ცოდნა, ვინაიდან მხოლოდ ასეთ შემთხვევაში წარმართება პროცესი სწორად და მიიღწევა სასურველი ეფექტი მიღებული ნივთიერების თვისებების გაუმჯობესებაში.

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება მიიპყრო სავარცხლისებური ავტობულების თანაპოლიმერებმა, სადაც ჰიდროფობური თვისებების პუნქტუ-

თილსილოქსანურ მატრიცასთან დაკავშირებულია სხვადასხვა ტიპის, სიგრძის და ბუნების ორგანული ჩამნაცვლებლები, რომელთა ვარიანტებით შეიძლება აღნიშნული თანაპოლიმერების თვისებების ცვლილება და ფართო გამოყენება სხვადასხვა სფეროში. სავარცხლისებური აგებულების თანაპოლიმერებიდან აღსანიშნავია მეთილსილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა კლასიკური მეზოგენური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში [1-3], რაც თანაპოლიმერებს თხევად-კრისტალურ ბუნებას ანიჭებს. თუმცა აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ პოლიდიალკილსილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიძლება უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ($R=C_nH_{2n+1}$, $n \geq 2$) [4,5]. ამდენად ახალი ტიპის თხევადკრისტალური სისტემების, გვერდით ჯაჭვში ფუნქციური ჯგუფების შემცველი თანაპოლიმერების, მიღებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება.

დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ისეთი პოლიმერების სინთეზს, რომლებიც შეიცავენ იონურ ჯგუფებს (~15%), ძირითად ჯაჭვთან დაკავშირებულ პოლიელექტროლიტებს და იონომერებს. იონური ჯგუფების შეტანით პოლიმერულ ჯაჭვში მთლიანად იცვლება პოლიმერული მასალის თვისება. ასეთ სისტემაში მეტალის იონების შეყვანით პოლიმერები განიცდიან სტრუქტურირებას ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ხარჯზე.

სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერების სინთეზის ორი პრინციპული ვა არსებობს. პირველი – უწყერი ან ციკლური აგებულების ნაერთის პოლიმერიზაცია. აადაც გვერდითი ფრაგმენტი უკვე არსებობს მონომერის მოლეკულაში. მეორე პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა, როდესაც წინასწარ მიღებულ პოლიმერულ მატრიცაზე ხდება გვერდითი განშტოებების დამატება.

ამიტომ მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციები, ახალი ტიპის სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ახალი ტიპის ფუნქციური (კარბოქსილის, ეთოქსილის) ჯგუფების შემცველი სავარცხლისებური აგებულების მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზის პრეპარატული მეთოდების შემუშავება; მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებისას აკრილისა და მეთაკრილის მკვებთან და მათ ეთერებთან. მიღებული ოლიგომერების თვისებების შესწავლა მათ ქიმიურ აღნაგობაზე დამოკიდებულებით და პრაქტიკაში მათი გამოყენების გზების ძიება.

სადისერტაციო ნაშრომი შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის მალალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრაზე საკვლეო-სამეცნიერო თემატიკის შესაბამისად.

მეცნიერული სიახლე: შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილისა და მეთაკრილის მკვებთან, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში, კატალიზატორების პლატინაქლორწყალბადმკვას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირებასთან (1,2- და 1,4-მიერთება) ერთად ადგილი აქვს როგორც შიგამოლეკულურ ასევე მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებისა და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს, რასაც თან ახლავს სხვადასხვა რგოლიანი განშტოებული აღნაგობის პოლიმერების წარმოქმნა.

– ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით დადგენილია და შემოთავაზებულია რეაქციის სავარაუდო მექანიზმი, რომლის თანახმად მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკ-

რილის მჟავასთან ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს უმთავრესად 1,4-მიერთების გზით, გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რომლის ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას მიიღება ფარმერის წესით 1,2-მიერთების პროდუქტი, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავასთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის (1,2-მიერთება) წესით, ასევე 1,4-მიერთების გზით. ჰიდროსილირების რეაქციას თან ახლავს ინტერმედიური პროდუქტების წარმოქმნა, რომელთა გადაჯგუფებითაც ხორციელდება სხვადასხვა აღნაგობის მქონე სტრუქტურების სინთეზი.

— შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია, როგორც აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკილირებულ ეთერებთან, ასევე სილილირებულ ეთერებთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას, ისე Pt/C თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი აღნაგობის ოლიგომერები. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციები საწყის სტადიებზე მეორე რიგისაა; გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგიები.

— ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით დადგენილი და შემოთავაზებულია აავარაუდო მექანიზმი, რომლის თანახმად მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს უმთავრესად 1,4-ჰიდროსილილირების გზით, გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით. რომლის ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას მიიღება ფარმერის წესით 1,2-მიერთების პროდუქტი, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავასთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს, როგორც მარკოვნიკოვის (1,2-მიერთება) წესით და ასევე 1,4-მიერთების გზით. რეაქციას თან ახლავს ინტერმედიური პროდუქტების წარმოქმნა.

რომელთა გადაჭრუფებითაც ხორციელდება სხვადასხვა აღნაგობის მქონე სტრუქტურების სინთეზი.

– გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზით ნაჩვენებია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთება აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ეთერებთან ნაწილობრივ მიმდინარეობს მოლეკულათშორისი ჰიდროსილირების გზით.

– α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და ასევე მათ ეთერებთან ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AMI მეთოდით, ჩვენს მიერ გამოთვლილია მოდელური ნაერთის, მეთილდემეთოქსისილანის, აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტების წარმოქმნის სიბოები (ΔH_f) და სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების სიბოური ეფექტები ($\Delta\Delta H$). მიღებული შედეგები და დასკვნები თანხვედნაშია სპექტრულ მონაცემებთან.

– სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულ იქნა იწ, 1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული გამოკვლევებით; ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიული გამოკვლევები.

პრაქტიკული მნიშვნელობა: მიღებული სავარცხლისებური აგებულების ოლიგომერები ეთოქსი ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში წარმოდგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად, ასევე სილიკაგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად. ხოლო ოლიგომერები ტრიმეთილსილირებული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

წარმოადგენენ პერსპექტიულ პროდუქტებს სილიციუმშემცველი პოლიმერების მისაღებად.

ავტორის პირადი წვლილი: სავარცხლისებური აღნაგობის სილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში ჩატარებულია უშუალოდ დისერტანტის მიერ. დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული, თერმოგრავეტრიული, გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული და ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული გამოკვლები ჩატარებულია ქ. მაინცის (გერმანია) პოლიმერების სამეცნიერო კვლევით ინსტიტუტში, ქ. მიუნსტერის (გერმანია) ფარმაცევტულ უნივერსიტეტში და ლ.ი. კარპოვის სახელობის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში მოსკოვი (რფ). რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია კავკასიის მინერალურ ნედლეულთა საკვლეო-სამეცნიერო ინსტიტუტში. ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია თსუ ორგანული ქიმიის კათედრაზე. მიღებული შედეგების ინტერპრეტირება ხდებოდა უშუალოდ ავტორის თანამონაწილეობით.

პუბლიკაცია: ჩატარებული კვლევის შედეგები გამოქვეყნებულია 3 სამეცნიერო სტატიისა და 5 თეზისის სახით.

ნაშრომის აპრობაცია: ნაშრომის ცალკეული შედეგები განხილულია პ. მელიქიშვილის დაბადების 150 წლისთავისადმი მიძღვნილი მესამე რესპუბლიკურ სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენციაზე ქიმიაში, თბილისი 2000; და მეოთხე რესპუბლიკურ სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენციაზე ქიმიაში, თბილისი 2002.

დისერტაციის მოცულობა: სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს შესავალს. ლიტერატურის მიმოხილვას, სამუშაოს შედეგების განსჯას, ექსპერიმენტულ ნაწილს, დასკვნებს და გამოყენებული ლიტერატურის სიას (144 დასახელება). დისერტაცია შედგება 171 ნაბეჭდი თაბახისაგან, მოიცავს 27 ცხრილს და 34 ნახაზს.

თავი 1.

ლიტერატურის მიმოხილვა

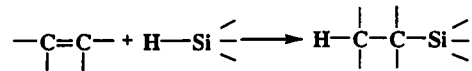
1.1. $\equiv\text{Si-H}$ -გმისათვის ღამასანიათებელი

ჰიდროსილილირების რეაქცია

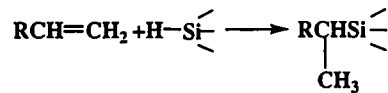
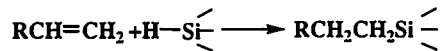
ჰიდროსილირების უფრო ბმასთან მიერთების რეაქციებმა, რომლებიც ცნობილია ჰიდროსილირების სახელწოდებით, თავიდანვე მკვლევართა ფართო წრის ყურადღება მიიპყრო. აღნიშნული ტიპის მიერთების რეაქციებისადმი დიდი ინტერესი განპირობებულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით და შესაძლო სინთეზების ფართო სპექტრით. უკანასკნელი მონაცემებით ბოლო 15 წლის მანძილზე აღნიშნული მეთოდით სინთეზირებულია 2000-ზე მეტი მონომერი.

ლიტერატურაში [6] აღწერილია $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ ტიპის უფერი ორგ, ანული ნაერთების ჰიდროსილირების რეაქციები.

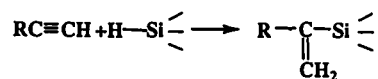
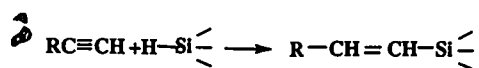
$\text{C}=\text{C}$ ბმასთან ჰიდროსილირების მიერთების რეაქცია ზოგადად ასე შეიძლება გამოისახოს:



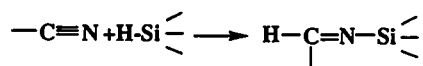
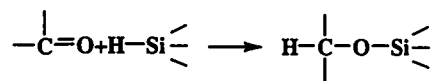
ამ დროს მიერთება მოსალოდნელია წარიმართოს ორი მიმართულებით - ფარმერის წესის თანახმად ან მის საწინააღმდეგოდ:



უფრო რთული სურათია სამმაგი $\text{C}\equiv\text{C}$ ბმის ჰიდროსილირებისას, რადგან სამმაგ ბმასთან შეიძლება მოხდეს, როგორც ერთი, ისე ორი მოლეკულა ჰიდრიდისთან მიერთება. აქაც რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესის თანახმად, ისე საწინააღმდეგოდ.



C=O და C≡N ტიპის უფერი ბმების სილილირების დროს წყალბადი უკვე შირდება ნახშირბად ატომს, ხოლო სილილის ჭგუფი უფრო ელექტროუარყოფით ქანგბადის ან აზოტის ატომს:



თუ მოლეკულა შეიცავს რამდენიმე ტიპის უფერ ბმას, მაშინ რეაქცია შეიძლება გარკვეული პირობების შექმნით წარიმართოს სასურველი მიმართულებით

აღნიშნული რეაქციების მიმართულება და სიჩქარე განისაზღვრება გამოყენებული კატალიზატორით, გამხსნელის ბუნებით, უფერი ნაერთისა და ჰიდრიდ-სილიანის სტრუქტურით.

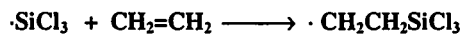
1.2. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის

მექანიზმი

უფერ ნაერთებთან ჰიდროსილილირება უკატალიზატორად მიმდინარეობს დაახლოებით 300°C-ზე ულტრაიისფერი სინათლის, ელექტრული მუხტის, γ-გამოსხივების გავლენით აღნიშნული რეაქციები უფრო დაბალ ტემპერატურებზე წარიმართებიან რეაქციის უფრო დაბალ ტემპერატურებზე მაღალი გამოსავლის მისაღებად გამოიყენება სხვადასხვა ტიპის კატალიზატორები.

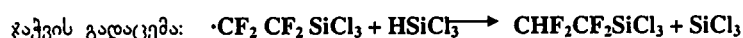
მაღალ ტემპერატურაზე HSiCl₃-ის დისოციაცია მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით. რეაქციის სიჩქარე ხასიათდება S-ის მაგვარი კინეტიკური მრუდით, რაც მიუთითებს მის ჭაჭურ მექანიზმზე [7,8]. პროცესს

ჩვეულებრივ წინ უძღვის ინდუქციის პერიოდი, რის შემდეგ სწრაფად იზრდება რეაქციის სიჩქარე, ხოლო შემდეგ პრაქტიკულად მუდმივი ხდება. ჯაჭვის ინიცირება ხდება $\equiv\text{Si-H}$ ბმის თერმული გახლეჩის შედეგად. მიღებული სილილის რადიკალი უკავშირდება უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბად ატომს. პროცესის მექანიზმი შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



რეაქციის პროდუქტებში წყალბადის არ არსებობა მიუთითებს, რომ ჯაჭვის გაწყვეტა წყალბადის ატომების რეკომბინაციების ხარჯზე არ მიმდინარეობს ჯაჭვის გაწყვეტის მიზეზი აგრეთვე არ არის ტრიქლორსილილის რადიკალების დიმერიზაცია, რადგანაც ტრიქლორსილანის თერმული მიერთებით ოლეფინებთან არ წარმოიქმნება ჰექსაქლორდისილანი.

ჰიდროსილანების მიერთების რეაქცია, რომელიც ინიცირდება ულტრაიისფერი სინათლით და უკავშირდება, მიმდინარეობს რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმით:



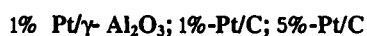
უფრო ნაერთების ჰიდროსილირების რეაქციის კარგი კატალიზატორებია პერიოდული სისტემის VIII ჯგუფის მეტალები. მათი აქტივობა დამოკიდებულია, როგორც მეტალის, ისე მატარებლის ბუნებაზე. მეთილდიქლორსილანის პენტენ-1-თან მიერთებისას კატალიზატორის აქტივობა იზრდება რიგში



მეთილმეტაკრილატის მეთილდიქლორსილანთან მიერთება კატალიზდება ნახშირბაღზე დაფენილი პლატინით, თუმცა ეს რეაქცია არ მიმდინარეობს Rh/C-თანაობისას [10,11].

მატარებლის გავლენა კარგად ჩანს ტრიქლორსილანის აცეტილენთან მიერთების დროს. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ზე დაფენილი პლატინა უფრო აქტიურია, ვიდრე Pt/C-ზე, ხოლო კალციუმის კარბონატზე დაფენილი პლატინა არ აკატალიზებს მიერთების რეაქციას [12,13,14].

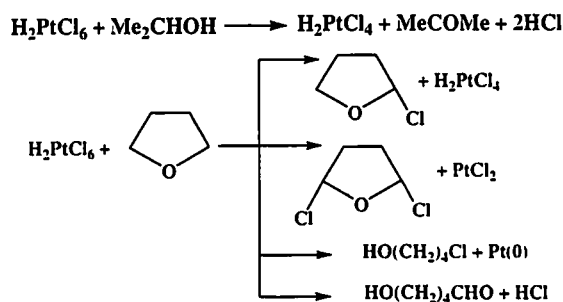
უფრო ხშირად გამოიყენება შემდეგი კატალიზატორები:



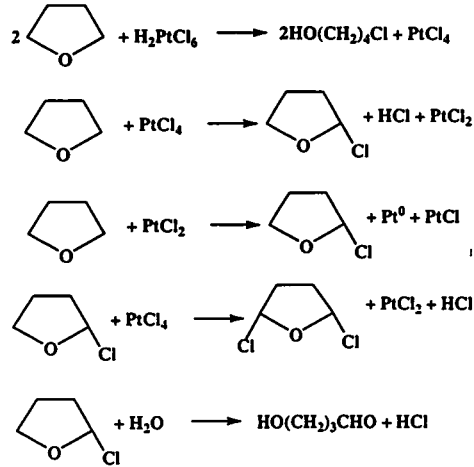
ოპტიმალური შედეგები მიიღება 150-170°C-ის ტემპერატურის ფარგლებში.

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“) [9,15]. ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ს ხსნარი მესამეულ ბუთილის სპირტში [16], დიოქსან-ეთანოლის ნარევეში [17], დიმეთილკარბინოლში [18,19] ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია მინიმალური კონცენტრაციის დროს 5×10^{-5} - 5×10^{-6} მოლი ოლეფინის ერთ მოლზე.

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის გახსნისას იზოპროპილის სპირტში ან ტეტრაჰიდროფურანში Pt(IV)-ის ნაწილობრივი აღდგენა Pt (II)-მდე მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით [20,21]:



როგორც სქემიდან ჩანს $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ტეტრაჰიდროფურანში გახსნისას განიცდის ცვლილებას: გამოიყოფა HCl და ტეტრაჰიდროფურანი. ხსნარიდან გაზთხევადი ქრომატოგრაფიის საშუალებით იდენტიფიცირებულია 2-ქლორ-2,5-დიქლორტეტრაჰიდროფურანი და 1-ქლორბუტანოლ-4. უფრო ღრმად იქნა შესწავლილი ტეტრაჰიდროფურანის ურთიერთქმედების რეაქციები დაშლილი პლატინის კატალიზატორის შუალედ პროდუქტებთან [22]:



კატალიზატორის შენახვის შემთხვევაში $Pt(IV)$ აღდგება $Pt(0)$ -მდე, რომელიც შემდეგ გამოილექება ხსნარიდან.

ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში ელექტრონული სპექტრების საშუალებით დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 იზოპროპანოლის და ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში არსებობს $Pt(IV)$, $Pt(III)$ და $Pt(II)$ სახით.

ჰიდროსილილირების რეაქცია უჯერ ნაერთებთან მიმდინარეობს კატალიზატორის რთული გარდაქმნით. პლატინა მიერთების პროცესში მონაწილეობს ფაქტიურად რამდენიმე ფორმით, რაც ართულებს კინეტიკურ კვლევას. [21].

სპაიერის კატალიზატორის - $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ხსნარის შენახვისას (იზოპროპილის სპირტსა და ტეტრაჰიდროფურანში) მიმდინარე ცვლილებები შეს-

წავლილია ელექტრონული სპექტრების საშუალებით - ხილულ და ულტრაიის-ფერ უბანში.

დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 -ის იზოპროპანოლის ახლად დამზადებულ ხსნარში ჯერ კიდევ არსებობს $PtCl_6^{2-}$ -ის იონი (სპექტრში შეიმჩნევა $PtCl_6^{2-}$ იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 267, 360 და 465 უბანში). დამზადებიდან 10 დღის განმავლობაში ხსნარში $PtCl_4^{2-}$ -ის შემცველობა მატულობს ($PtCl_4^{2-}$ იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 240, 380 და 474 უბანში). 10 დღის შემდეგ ცვლილებები სპექტრში თითქმის აღარ შეიმჩნევა.

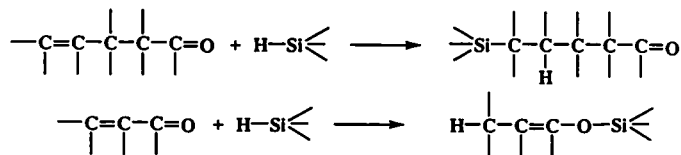
ერთი წლის განმავლობაში დაყოვნებული კატალიზატორის სპექტრში აღმოჩენილია შთანთქმის ზოლი 290 ნმ უბანში, რომელიც შესაძლოა შეესაბამებოდეს აცეტონისა და პლატინის კომპლექსური ნაერთის სპექტრს.

სპაიერის კატალიზატორი ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) გაცილებით სწრაფად სტაბილიზდება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე იზოპროპილის სპირტში. ამრიგად, პლატინაქლორწყალბადმეჯვის ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში და იზოპროპილის სპირტში) შენახვისას განიცდის ცვლილებას. ამიტომ Pt(IV) აღდგება Pt(2)-მდე და ნაწილობრივ Pt(0)-მდე. კატალიზატორის ურთიერთქმედებით გამხსნელებთან შეიმჩნევა იზოპროპილის სპირტის შემთხვევაში - აცეტონის, ხოლო ტეტრაჰიდროფურანის დროს კი მისი ქლორირებისა და ჰიდროქლორირების პროდუქტების გამოყოფა.

ფექტურ მ-მარიენტირებელ კატალიზატორებს წარმოადგენს ტრიეთილამინი [23], ტრიფენილფოსფინი [24], დიმეთილფორმამიდი [25,26] და დიეთილამინოტრიეთილსილანი [27,28] α -იზომერის წარმოქმნას ხელს უწყობს პირიდინის კომპლექსები ნიკელის ქლორიდთან [29].

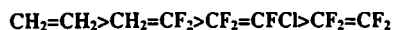
ვერცხლი, თუთიის მტვერი და თუთიის ქლორიდი აკატალიზირებენ ჰიდრილისილანების მიერთებას ალდეჰიდების და კეტონების კარბონილის ჯგუფთან [30,31,32] თუთიის ქლორიდი აგრეთვე წარმოადგენს ტრიალკილისილანების მიერთების რეაქციის კატალიზატორს ნიტრილების სამმაგ ბმასთან [33]

თუ უჯერი წვერთი შეიცავს ორმაგ ბმას და კარბონილის ჯგუფს, მაშინ გამოყენებული კატალიზატორის ბუნების მიხედვით, მიერთების რეაქცია შეიძლება წარიმართოს როგორც C=C, ასევე C=O ბმის მიმართულებით. თუთიის ქლორიდი აკატალიზებს მხოლოდ კარბონილის ჯგუფთან მიერთებას [30]. H₂PtCl₆ და Pt-ით დაფენილი კატალიზატორები აკატალიზებს მიერთებას C=C ბმასთან არაშეუღლებულ კარბონილშემცველ ნაერთებში, იწვევს 1,4-მიერთებას და Si-O ბმის წარმოქმნას შეუღლებული სისტემის დროს:



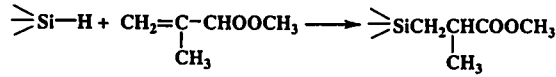
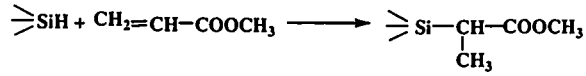
სილილირების რეაქციებში ჰიდრიდსილანების რეაქციისუნარიანობაზე სხვადასხვა ფაქტორებთან (კატალიზატორის ბუნება და რაოდენობა, ტემპერატურა, გამხსნელის ბუნება და სხვა) ერთად, დიდ გავლენას ახდენს სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ჯგუფების ინდუქციური და სტერიული ეფექტები ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარე აგრეთვე დამოკიდებულია უჯერი ნაერთის აღნაგობაზე. ერთნაირ პირობებში უჯერი ნაერთის აქტივობა დამოკიდებულია, როგორც ნახშირბადოვანი ჯაჭვის განტოტვის ხარისხზე, ასევე უჯერი ბმისა და ჩანაცვლებლების ბუნებასა და მდებარეობაზე.

ჩანაცვლებულ ოლეფინებთან მიერთების რეაქციის დროს, რომელიც კატალიზდება H₂PtCl₆-ით, შეიმჩნევა რეაქციის სიჩქარის შემცირება წყალბადის ატომის ელექტროუარყოფითი ჯგუფებით ჩანაცვლებისას, რიგში [34,35]:



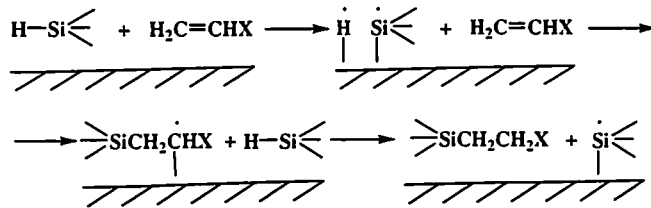
ვინილაცეტატის ჰიდროსილილირების რეაქციით ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის Pt/C თანაობისას წარმოიქმნება β-იზომერი, ხოლო მეთილაცრილატის შემთხვევაში - α-იზომერი [36]. ამ ნაერთებში მიერთების ასეთ თანმიმდევრობას შეესაბამება ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება. აკრილის

მეცხვას მეთილის ჯგუფის შემთხვევაში წარმოიქმნება α-იზომერი, რადგანაც ტრიქლორსილილის ელექტროფილური ჯგუფი უტევს ნახშირბადის ატომს, რომელსაც გააჩნია უფრო მეტი ელექტრონული სიმკვრივე α-მდგომარეობაში მეთილაკრილატის ელექტროდონორული მეთილის ჯგუფი ზრდის β-ნახშირბადის C=C ბმის ნუკლეოფილურობას. ამიტომ მეთილმეტაკრილატის მიერთებისას ტრიქლორსილილთან წარმოიქმნება β-იზომერი [11,37].

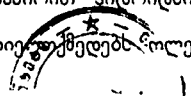


ჰიდროსილილირების რეაქციის მექანიზმი VIII ჯგუფის მეტალების ან მათი წარმოებულების კატალიზატორად გამოყენების დროს სრულყოფილად ჯერ კიდევ არ არის დადგენილი. ზოგიერთი ფაქტორი მეტყველებს იონური მექანიზმის სასარგებლოდ. ჰიდროსილილირებისას თითქოს შეინიშნება სილილის კათიონის ელექტროფილური შეტევა, გაზრდილი ელექტრონული სიმკვრივის მქონე ნახშირბადის ატომზე.

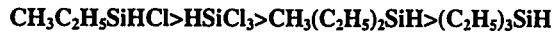
ჰიდრიდსილიანების ფტორეთილალილის ეთერებთან კონკურირებადი მიერთების შედეგები უკეთ აიხსნება რადიკალური მექანიზმით, განსაკუთრებით: მაშინ, თუ მიერთების რეაქცია განიხილება როგორც პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს კატალიზატორის ზედაპირზე [6]:



მოცემული სქემა [35] ასახავს კატალიზატორის ზედაპირით ჰიდრიდსილიანის ჰემოსორბციას ჰემოსორბირებული მოლეკულა ურთიერთქმედებს კოლე-

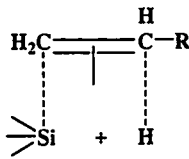


ფინთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება სილიციუმორგანული რადიკალი. ეს უკანასკნელი ურთიერთქმედებს ჰიდრიდსილანის ახალ მოლეკულასთან, რის გამოც ხდება წარმოქმნილი პროდუქტის დესორბცია და ახალი ქემოსორბირებული სილილის რადიკალის წარმოქმნა. საწყისი რეაგენტების და წარმოქმნილი პროდუქტების ადსორბციული თვისებები პლატინის კატალიზატორებზე მცირედ არის შესწავლილი და მექანიზმის ცალკეული სტადიების თანმიმდევრობა არ არის დამტკიცებული. ჰიდრიდსილანების უფერ ნაერთებთან მიერთების რეაქციის დროს ადსორბციის როლი შესწავლილ იქნა 1%Pt/C-ს მაგალითზე [38] ადსორბციული თვისებები იზრდება რიგში:



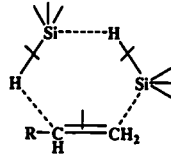
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის კატალიზური მოქმედების მექანიზმი კიდევ უფრო რთულია, ვიდრე პლატინა მატარებლებზე. მოწოდებულია რეაქციის მექანიზმის რამდენიმე ვარიანტი, ისე რადიკალური სტეპები, რაც მატარებლებზე დაფუძნებული პლატინის შემთხვევის ანალოგიურია. მაგრამ ძნელია ლაპარაკი ტიპიურ იონურ ან რადიკალურ პროცესზე.

1-ალკენების და სხვა უფერი ნაერთების შემთხვევაში, რომლებიც შეიცავენ ორმაგ ბმას ჯაჭვის ბოლოში ჰიდროსილირების რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს ოთხწევრიანი ციკლური გარდამავალი აქტიური კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც მიღებულია ალკენისა და ჰიდრიდსილანის ურთიერთქმედებით



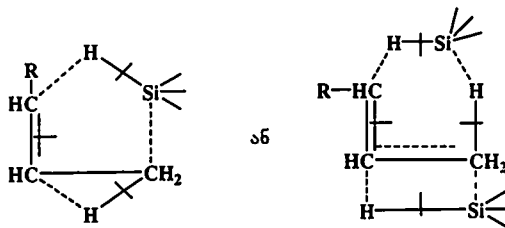
ამ დროს კომპლექსში შემავალი ერთ-ერთი მოლეკულა ქემოსორბირებულია კატალიზატორით.

არანაკლებ სავარაუდოა, რომ ალკენის მოლეკულა ურთიერთქმედებს ჰიდრიდსილანის ორ მოლეკულასთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ექვსწევრიანი გარდამავალი კომპლექსი:



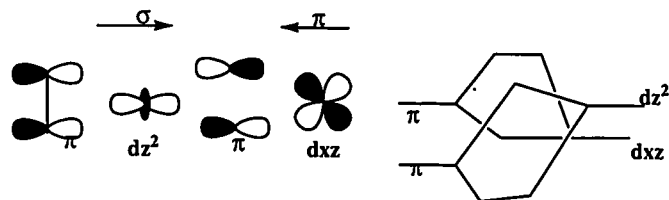
ამ შემთხვევაში კომპლექსში შემაველი ერთი მოლეკულა მაინც ქმნის ორბიტალურ უნდა იყოს კატალიზატორის ზედაპირით.

იმ ოლეფინების ჰიდროსილირებისას, რომლებიც ორმაგ ბმას შეიცავენ ჯაჭვის შუაში, გართულებულია ზედაპირული ციკლური აქტიური კომპლექსის წარმოქმნა. ამ დროს, როგორც ჩანს გარდამავალ პროდუქტს წარმოადგენს ბიციკლური აქტიური კომპლექსები:

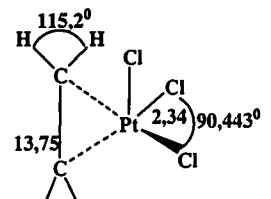


აღნიშნული გარდამავალი კომპლექსების დაშლით წარმოიქმნება $RCH_2CH_2CH_2Si \Leftarrow$ მიერთების პროდუქტი, რომელიც სილილის ჯგუფს შეიცავს 1-მდგომარეობაში.

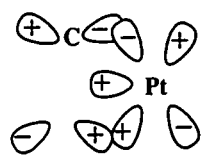
მეტალკომპლექსური კატალიზის მრავალი პროცესი იწყება ოლეფინთან ან დიენთან მეტალის იონის კოორდინირებით. ამ დროს წარმოქმნილ საკმაოდ უმდგრად π კომპლექსში ბმა წარმოადგენს დონორ-აქცეპტორული σ -კომპონენტისა და დატიური π -კომპონენტის შეხამებას.



ნახაზზე მოყვანილია ცეიზეს ანიონის მარილის სტრუქტურა $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{PtCl}_3^-$ ნეიტრონოგრაფიისა და რენდგენოსტრუქტურული ანალიზის საფუძველზე და ამ იონის მოლეკულური ორბიტალების გათვლის შედეგები X_α შეთანხმებული ველის მეთოდით განზნეული ტალღების მიახლოებაში. (ამ დროს ჩათვლილია, რომ $\text{C}=\text{C}$ ბმის სიგრძე 1,354 Å). ცეიზეს მარილში უდიდესი წვლილი მეტალის და ოლეფინის მოლეკულის კოორდინაციაში შეაქვს σ -კომპონენტი. ამის გარდა ადგილი აქვს ოლეფინის π ორბიტალის მნიშვნელოვან გადაფარვას d_z^2 ორბიტალსა და $d_{x^2-y^2}$ ორბიტალთან.



ჭ. ჩატმა და ლ. დუნკანსონმა გამოიყენეს გელმან-დიუარის იდეა ცეიზეს მარილში Pt(II) ეთილენთან ბმის ასახსნელად [39]. ისინი თვლიდნენ, რომ მეტალ-ეთილენის σ ბმა წარმოიქმნება ეთილენის ელექტრონებით შევსებული π ორბიტალის პლატინის ვაკანტურ d_{sp^2} ორბიტალთან გადაფარვით. რაც შეეხება π -უკუკავშირს, იგი წარმოიქმნება პლატინის შევსებული $5d_{np}$ ჰიდრიდული ორბიტალის ეთილენის ფაშარ π ორბიტალთან გადაფარვით.

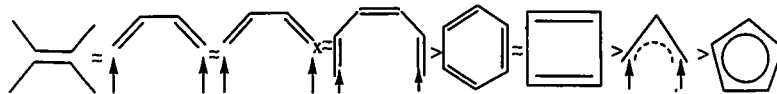


ოლეფინის π დიენის პლატინის დადებით იონთან კოორდინირებისას მცირდება ოლეფინის ან დიენის მიდრეკილება ელექტროფილური მიერთების რეაქციების მიმართ, რაც აიხსნება π -დამაკავშირებელ ორბიტალიდან ელექტრონული სიმკვრივის მეტალის იონის თავისუფალ ორბიტალზე გადატანით. დატიური ბმის წარმოქმნა ელექტრონული სიმკვრივის ამ წანაცვლებას არ ანაზღაურებს. ყოველივე ამის გამო ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომი შედარებით დადებით მუხტს იძენს და ადვილდება მისი მონაწილეობა ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციაში უნდა აღინიშნოს, რომ კოორდინირებული ლიგანდის ნუკლეოფილური მიერთების მიდრეკილებას განაპირობებს მეტალის იონის დადებითი მუხტი. მორეაგირე სუბსტრატთან $Me...H$ ბმის წარმოქმნა კიდევ უფრო ზრდის კომპლექსწარმოქმნელი იონის დადებით მუხტს და ზრდის ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციისკენ უჭერი ფრაგმენტის სწრაფვას. დევისმა, გრინმა და მინგოსმა [40] ფაქტიურ მასალაზე დაყრდნობით ჩამოაყალიბეს წესები, რომლებიც შესაძლებლობას იძლევიან განისაზღვროს ნუკლეოფილის შეტევის ორიენტაცია აქტივირებულ კომპლექსში.

1 ნუკლეოფილი უპირატესად უტევეს კოორდინირებულ პოლიენურ ლიგანდებს, რომელიც ნახშირბადის ატომების ლუწ რიცხვს შეიცავს.

2 ნუკლეოფილი უპირატესად უტევეს ღია ლიგანდს

3. კენტი ღია პოლიენური ლიგანდის შემთხვევაში, რომელიც ძლიერ ელექტრონაქცეპტორულ Me-თან არის კოორდინირებული და ლუწი ლიგანდების შემთხვევაში Me-ის აქცეპტორული ბუნებისაგან დამოუკიდებლად ნუკლეოფილი უპირატესად უტევეს ტერმინალურ ნახშირბადის ატომებს. აღნიშნული წესებით შესაბამისად ლიგანდები შემდეგ ჯგუფში ერთიანდებიან

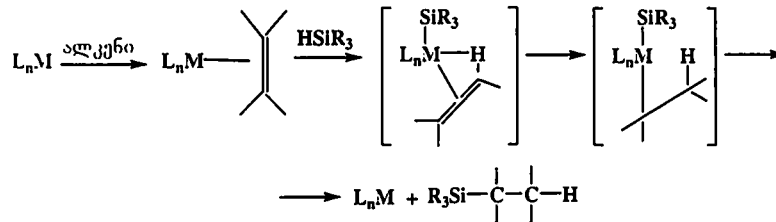


კოორდინირება თავის მხრივ გავლენას ახდენს კოორდინირებული მოლეკულის რეაქციისუნარიანობაზეც იკუყუშეინმა ჩამოაყალიბა ლიგანდის რეაქ-

ციისუნარიანობის შეცვლის შემდეგი გამოვლინებანი: 1) კოორდინირებულ ლიგანდში ადგილი აქვს ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლებას და ხშირ შემთხვევაში რეაქტიის ცენტრის შეცვლასაც. 2) იცვლება ლიგანდის კონფორმაცია, რის შედეგადაც აღვილდება მისი სარეაქციო ცენტრის შეტევა. 3) კოორდინირებისას ადგილი აქვს ლიგანდის „ფუნქციონალური ჯგუფების შენიღბვას“.

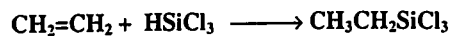
სილანის ალკენთან მიერთების რეაქციებში პლატინის გარდა კატალიზატორის როლს ასრულებს ასევე როდიუმისა და კობალტის კომპლექსები.

აღნიშნული კატალიზატორების მონაწილეობისას ჰიდროსილირების რეაქცია მიმდინარეობს რამდენიმე საფეხურის გავლით, ჯერ ხდება ალკენის ურთიერთქმედება π -კომპლექსთან, რის შედეგადაც მიიღება უჯერი კოორდინაციული ნაერთი, რომელზეც შემდეგ მოქმედებს R_3SiH - მიიღება ოთხცენტრიანი დაჯგუფება. შემდეგ საფეხურებზე ხდება მეტალიდან წყალბადის შოწყვეტა, რომელიც მიგრირდება ალკენისაკენ, ხდება ალდგენითი გახლეჩვა ნ-ალკილური ჯგუფისა და ნარჩენი R_3Si -ისა, რაც მიღის ალკილსილანის წარმოქმნამდე და კატალიზატორის რეგენერაციამდე, შემდეგი სქემის მიხედვით [41]:



1.3. C=C ბმის ჰიდროსილირების რეაქციებით სილიციუმობრუნული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი

ტრიქლორისილანის ეთილენთან თერმული მიერთების რეაქცია იოლად მიმდინარეობს 280°C-ზე წნევის ქვეშ:



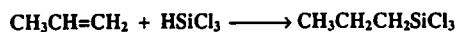
35 საათის შემდეგ ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოე-

ბით 60%-ს [7,8] ტრიქლორისილანის ეთილენთან ფოტოქიმიური მიერთება აირად ფაზაში ეთილის ეთერის კვალის თანაობისას მიმდინარეობს რაოდენობითი გამოსავლით [42]. ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას იგივე რეაქცია არ ხდება, ხოლო აცეტილენის ზეჟანგის თანაობის ეთილტრიქლორისილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 4%-ს [43].

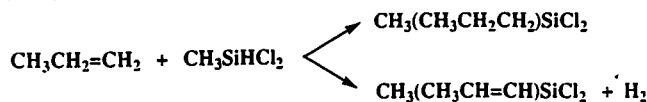
კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენენ პლატინის შავი [44] და პლატინა დაფენილი მატარებლებზე [45], რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწევისა და რეაქციის დროის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატორად 0,2% Pt/C გამოყენება საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის ცხელების შედეგად მიღებულ იქნას ეთილტრიქლორისილანი 97%-იანი გამოსავლით. C₂H₅SiCl₃-ის რაოდენობითი გამოსავალი აღინიშნება H₂PtCl₆·6H₂O გამოყენების შემთხვევაშიც [15]

კოლოიდური რკინა, რკინის კარბონილი [46] და Pt/SiO₂ [47] აკატალიზებენ მეთილდიქლორისილანის ეთილენთან მიერთებას 100-150°C-ზე. H₂PtCl₆·6H₂O-ის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე და მეთილეთილდიქლორისილანი წარმოიქმნება დიდი გამოსავლით ~93%-მდე [34].

ტრიქლორისილანის კატალიზური მიერთება პროპილენთან მიმდინარეობს ისევე იოლად, როგორც ეთილენის შემთხვევაში γ-გამოსხივებით ინიცირებისას პროპილტრიქლორისილანის გამოსავალი შეადგენს 70% [48]:

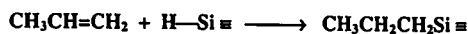


მეთილდიქლორისილანის პროპილენთან მიერთების დროს კოლოიდური რკინის [49] და რკინის კარბონილის [49,50] გამოყენების შემთხვევაში მიერთების რეაქცია კონკურირებს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციასთან:

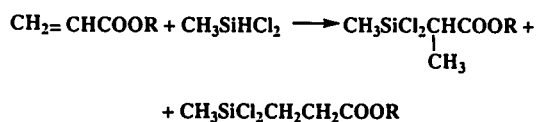


სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებისას მეთილდიქლორსილანი უერთდება პროპილენს ოთახის ტემპერატურაზე $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_2$ -ის 92% გამოსავლით [46].

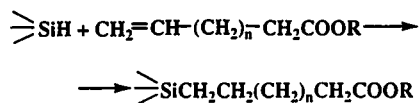
პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით - წარმოიქმნება პროპილსილანები პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობით:



ზეჟანგური კატალიზატორების გამოყენებით აკრილის მკვავს ეთერები განიცდიან პოლიმერიზაციას [51], ხოლო Pt/C და Pt/Al₂O₃ თანაობისას მეთილდიქლორსილანი აკრილის მკვავს ეთერთან მიერთების დროს წარმოქმნის ორ იზომერულ პროდუქტს [9,52].

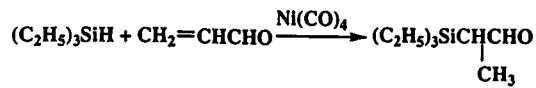


ჰიდროსილანების რეაქცია უჯერ მკვავათა ეთერებთან, სადაც ორმაგი ბმა არ არის შეუღლებული კარბონილის ჯგუფთან, შეიძლება განხორციელდეს არა მარტო პლატინის კატალიზატორების თანაობისას [15,53], არამედ ზეჟანგით [51, 54,55] და ულტრაიისფერი სხივის მოქმედებით [56]:



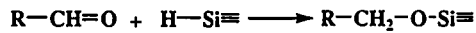
ზეჟანგების თანაობისას ჰიდროსილანების მიერთება ხდება მაღალი რიგის უჯერ მკვავებთან (უნდეცილის) [57], ანჰიდრიდებთან [51] და ქლორანჰიდრიდების [58] რიგ ციკლოპექსან- და ბიციკლოპექტენკარბონის მკვავებთან.

α, β-უჯერი ალდეჰიდებისა და კეტონების შემთხვევაში, რომლებიც შეიცავენ კარბონილის ჯგუფთან შეუღლებულ ორმაგ ბმას, შეიძლება ჰიდროსილანების მიერთების რეაქცია ჩატარდეს C=O ბმის ხელუხლებლად მაგალითად, ტრიეთილსილანის მიერთება აკროლენის C=C ბმასთან ნიკელის ტეტრაკარბონილის თანაობისას [59]:



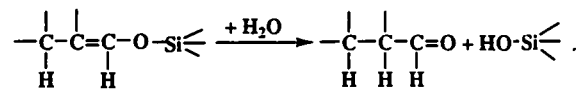
ხოლო პლატინის კატალიზატორების თანაობისას მიერთება მიმდინარეობს 1,4-მიმართულებით.

უჯერ მკვავათა რთულ ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულება დამოკიდებულია ორივე რეაგენტის აღნაგობაზე და გამოყენებული კატალიზატორის ბუნებაზე. თუ ნახშირწყალბადის რადიკალის ორმაგი ბმა შეუღლებულია კარბონილის ჯგუფთან ხშირად შეინიშნება მიერთება 1,4-მდგომარეობაში, რომლის დროსაც სილილის ჯგუფი უკავშირდება C=O ბმის ჟანგბადის ატომს. ჰიდროსილიანების მიერთება ალდეჰიდების კარბონილის ჯგუფთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



მეთილჰიდროპოლისილოქსანისა და ტრიეთილსილანის მიერთება ბენზალდეჰიდთან მიმდინარეობს ფხენილისებრი ვერცხლისა [60] და თუთიის [61,62] თანაობისას ხანგრძლივი გაცხელებით H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ტრიალკილსილანების მიერთება ხდება ფურფუროლთან, 5-მეთილფურფუროლთან და თიოფენალდეჰიდთან [63].

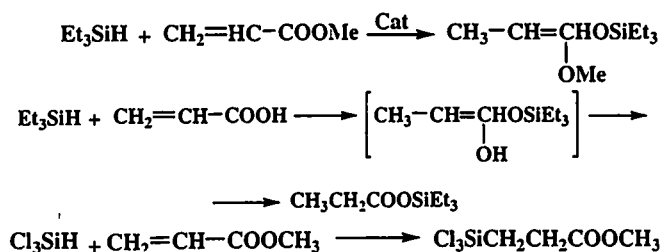
ტრიალკილსილანებსა და უჯერ ალდეჰიდებს შორის რეაქცია, რომელიც შეიცავს ორმაგ ბმიან შეუღლებულ სისტემას, მიმდინარეობს 1,4-მიერთების პროდუქტის მაღალი გამოსავლით და შეუძლია C=C ორმაგი ბმის, სელექციური აღდგენა, ისე, რომ ჰიდროლიზის შემდეგ წარმოქმნილი ვინილოქსილანებიდან მიიღებინ გაჯერებული ალდეჰიდები:



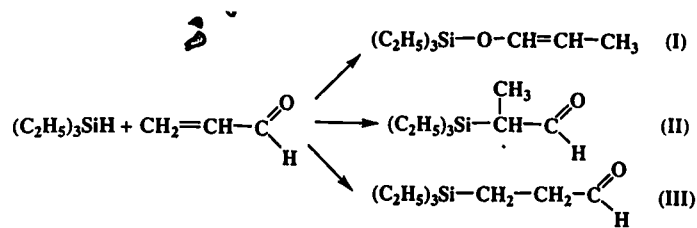
450°C-ზე სილანის მიერთება აცეტონთან მიმდინარეობს იზოპროპოქსილანის წარმოქმნით [64,65]:

მეთილდიქლორსილანის მიერთება ხორციელდება 9-10 მდგომარეობაში, ლიმეთილქლორსილანის როგორც 1-2, ასევე 9-10 მდგომარეობაში, ხოლო ტრიმეთილსილანი უერთდება 1-2 მდგომარეობაში. ანალოგიურად მიდის რეაქცია კობალტის კარბონილის თანაობისას ჰეპტანის ან ტოლუოლის არეში.

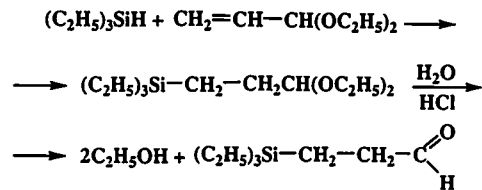
ჰიდროსილილირების რეაქციები აკრილის მჟავასთან და მის ეთერებთან პლატინაქლორწყალბადმჟავის თანაობისას შესწავლილია აგრეთვე პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ [68] და ნაჩვენები იქნა, რომ $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმის მიერთება ორმაგ ბმასთან, (1,2- ან 1,4-მიერთება) დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული ჯგუფების ხასიათზე და კარბონილური ნაერთების აღნაგობაზე. მაგალითად, ტრიეთილსილანის მიერთება აკრილის მჟავის მეთილის ეთერთან მიმდინარეობს 1,4-მიერთებით, მაშინ როდესაც ტრიქლორსილანის მიერთება ხდება 1,2-მიმართულებით. ამრიგად დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების უნარი ტრიალკილსილანებში თანდათანობით იცვლება ალკილური ჯგუფების შეცვლით უფრო ელექტროუარყოფითი ჰალოგენიდებით:



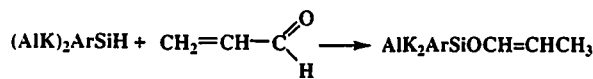
ასევე ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ მეთილდიქლორსილანის მიერთება აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან ნახშირბადადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს როგორც 1,4- ასევე 1,2-მიმართულებით [68]



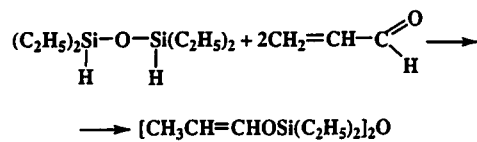
პროდუქტი (I) განზავებულ მქავაში ჰიდროლიზდება პროპიონის ალდეჰიდისა (2,4-დინიტროფენილჰიდრაზონი Tლლ=155⁰) და პექსათილდისილოქსანის წარმოქმნით. ნაერთი (II)-ის მიღება შესაძლებელია ქვემოთ მოცემული რეაქციითაც:



აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების ფიზიკური და ოპტიკური თვისებები განსხვავებულია დამტკიცებულია, რომ ტრიალკილსილანებში ერთი ალკილური რადიკალის შეცვლა არილით იწვევს ვინილის ეთერების გამოსავალის მკვეთრად შემცირებას [70]:



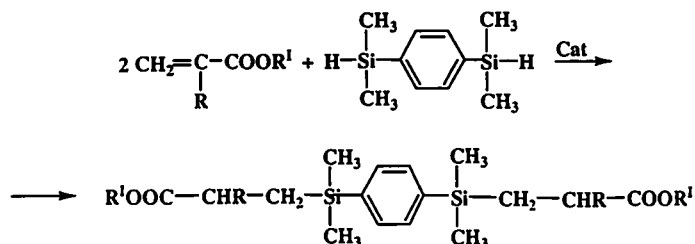
უჯერი ალდეჰიდების (და კეტონების) მიერთებით ტეტრაალკილდისილოქსანებთან წარმოიქმნება დივინილის ეთერები [70]:



განსხვავებული შედეგები იქნა მიღებული ანდრიანოვისა და მისი თანამშრომლების მიერ ტეტრამეთილდისილოქსანისა და ასევე α,ω-დიჰიდრიდდიმეთილსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების დროს აკრილისა და მეთაკრილის მქავასთან პლატინაქლორწყალბადმქავას კატალიზატორის თანაობისა და ნაჩვე-

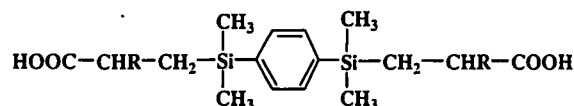
ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლის ურთიერთქმედება ნახშირბაღზე დაფენილი კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ანალოგიურად.

სილილირებული ორფუძიანი მჟავების მიღების მიზნით ავტორების მიერ [73] შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ეთერების ჰიდროსილირება 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლით ჰიდროქინონისა და სპაიერის ან ნახშირბაღზე დაფენილი კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ჰიდროსილირების მიმართულებით, შემდეგი სქემის მიხედვით [73]:

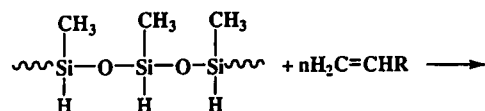


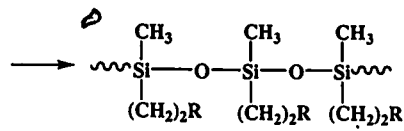
სადაც: R'=Et₃Si, Me; R=H, Me

სინთეზირებული ეთერების ჰიდროლიზით მჟავე გარემოში, ოთახის ტემპერატურაზე, განზავებულ ხსნარებში ადგილი აქვს შესაპნის რეაქციებს და მიიღება შესაბამისი დიკარბონმჟავები შემდეგი სტრუქტურით:



მეთილჰიდროსილოქსანები შედიან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციაში ორმაგი ბმების შემცველ ნაერთებთან (Pd, Pt) კატალიზატორების თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [74]:



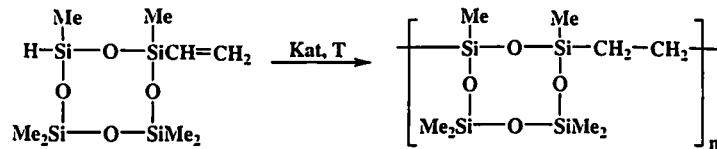


სადაც : R=COOH, -CN

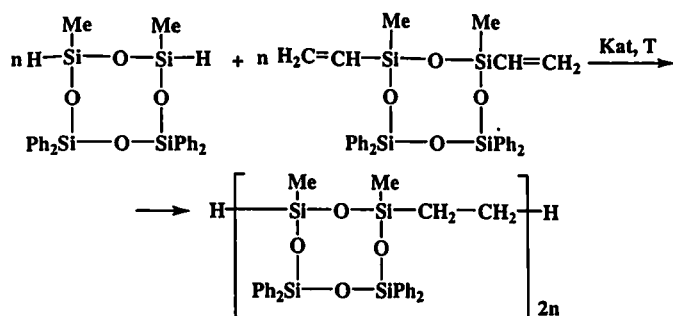
როგორც ზემოთ განხილული ლიტერატურული მონაცემებიდან ჩანს აკრილის და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან და ასევე ვინილურ ეთერებთან ჰიდრიდორგანოსილანების და -სილოქსანების ჰიდროსილირების შესახებ ურთიერთსაწინააღმდეგო მონაცემები არსებობს. რეაქციის დროს მიღებული პროდუქტების აღნაგობა უმრავლეს შემთხვევაში დამტკიცებულია იწ სპექტრული მონაცემებით და მოლეკულური რეფრაქციის საშუალებით, რაც საკმარისი არ არის რეაქციის მიმდინარეობის სრული დახასიათებისათვის.

ჰიდროსილირების რეაქციები ფართოდ გამოიყენება როგორც ხაზოვანი აგებულების, ასევე სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერების მისაღებად.

ავტორების მიერ [75] შესწავლილია ვინილის ჯგუფის შემცველი ჰიდრიდორგანოციკლოსილოქსანების ავტოპოლიჰიდრიდული მიერთების რეაქცია. კერძოდ, 1-ჰიდრიდ-3-ვინილპექსამეტილციკლოტეტრასილოქსანის ბაზაზე სპაიერის კატალიზატორის (პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,01M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) გამოყენებით მიღებული იქნა ხსნადი, ციკლობზოვანი აგებულების პოლიმერები შემდეგი სქემის მიხედვით:

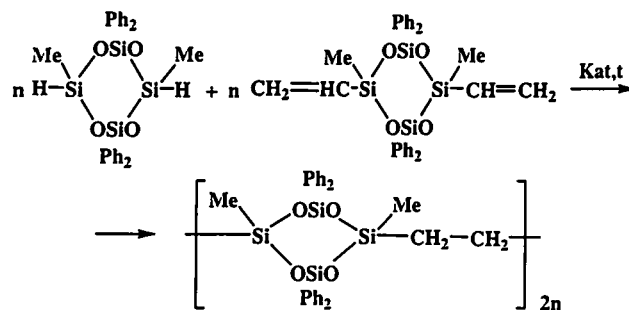


1,3-დიჰიდრიდ-1,3-დიმეთილტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის 1,3-დივინილ-1,3-დიმეთილტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანთან ჰიდრიდული მიერთებით მიღებული იქნა თანაპოლიმერები ციკლური ფრაგმენტების 1,3-განლაგებით [76].



ავტორების მიერ დადგენილია, რომ პიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით.

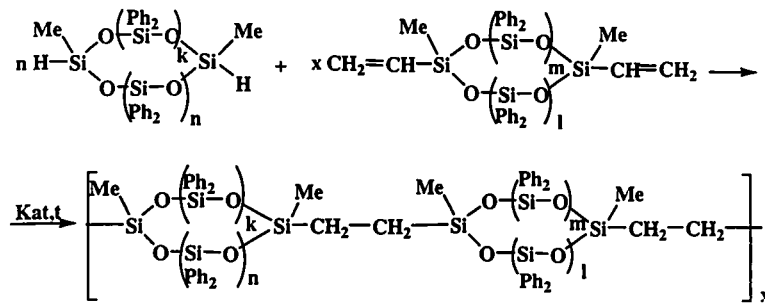
ანალოგიურად, 1,5-დიჰიდრიდორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიჰიდრიდული მიერთებით 1,5-დივინილორგანოციკლოტეტრასილოქსანებთან სინთეზირებული იქნა თანაპოლიმერები ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტების 1,5-განლაგებით [76].



დადგენილ იქნა, რომ პოლიმეროება ძირითადად მიდის β მდგომარეობაში რეაქციის წარმართვას არეგულირებს ფუნქციური ჯგუფების ურთიერთგანლაგება ციკლებში. ფუნქციური ჯგუფების 1,5-განლაგებისას ციკლში, 1,3-ურთიერთმდებარეობასთან შედარებით მიიღება გაცილებით მაღალი მოლეკულური მასის პოლიმერები.

პოლიმერების კინეტიკა შესწავლილი იქნა დივინილორგანოციკლოპენტა-(ჰექსა)სილოქსანების დიჰიდრიდორგანოციკლოტეტრა(პენტა,ჰექსა)სილოქსანებთან

ურთიერთქმედების მაგალითზე. პოლიჰიდრიდული მიერთება ხორციელდება კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმეყავას (0,1 მოლური ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანდასწრებით [77]:

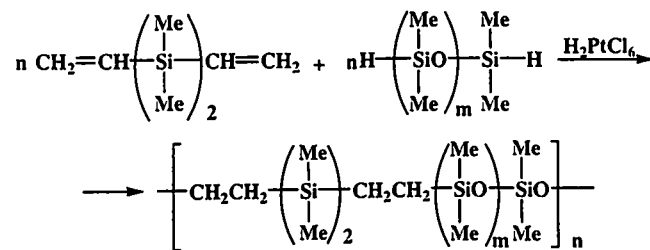


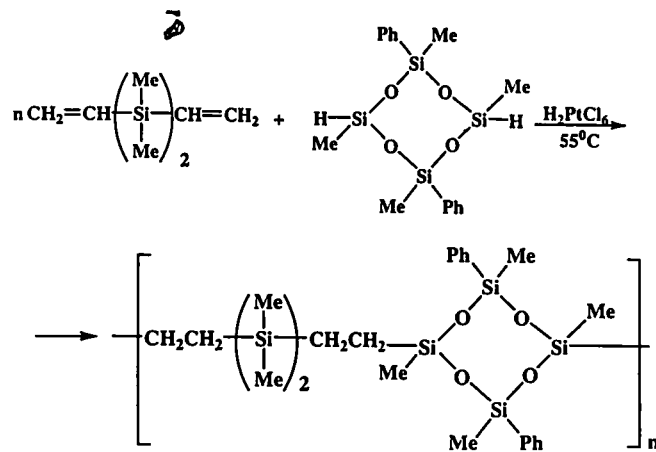
სადაც: $k=n=1, m=1, l=2, m=l=2$.

$k=1, n=l=2, m=1; k=1, n=m=l=2; k=n=m=l=2$.

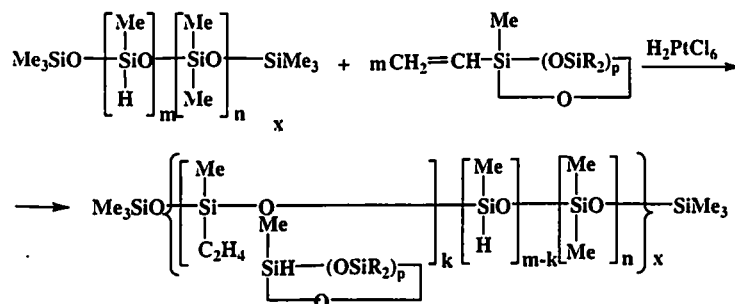
გამოთვლილია ჰიდრიდული პოლიმიერთების რეაქციის აქტივაციის ენერგია და სიჩქარის კონსტანტები. დადგენილია, რომ მონომერში ციკლური ფრაგმენტის სიდიდის გაზრდა იწვევს ჰიდრიდული მიერთების სიჩქარის შემცირებას.

შესწავლილია α, ω -დივინილოლიგოსილანების კერძოდ, 1,2-დივინილტეტრაშეთილდისილანის ჰიდროსილირების რეაქცია α, ω -დიჰიდროპერმეთილოლიგოსილოქსანებთან და 1,5-დიჰიდროციკლოტეტრასილოქსანთან, რის შედეგადაც მიღებულ იქნა შესაბამისი რეგულარული აღნაგობის ხაზოვანი და ციკლოხაზოვანი პოლიკარბოსილანსილოქსანები სილილენური ფრაგმენტებით ძირითად ჯაჭვში [78]





ჩატარებულია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილირების რეაქციები ვინილციკლოსილოქსანებთან პლატინაქლორწყალბადმქავას თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე [79]. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდით ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება, მაგრამ ყველა აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის შეცვლა ციკლოსილოქსანური ფრაგმენტებით არ ხორციელდება. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით.

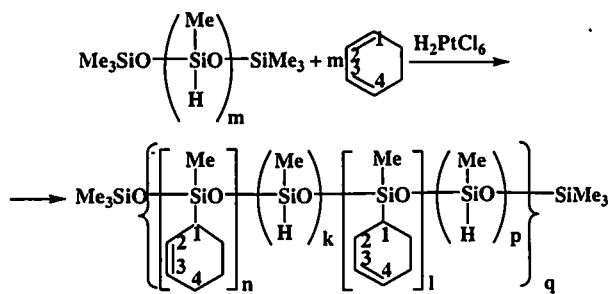


სადაც $m=35$; $n=0-23$; $p=2+4$; $R=\text{Me,Ph}$.

დადგენილია, რომ ხაზოვანი დიმეთილსილოქსანური რგოლის განსაზღვრული მნიშვნელობისა და Si-თან დაკავშირებული ფრაგმენტის ბუნებისაგან დამოკიდ-

ბულებით თანაპოლიმერები წარმოადგენენ ერთფაზიან სისტემებს. ხისტი ფენილ-ციკლოსილოქსანური ფრაგმენტების რაოდენობის გაზრდა გვერდით ჯაჭვში იწვევს ორფაზიანი სისტემის წარმოქმნას. ორფაზიანი სისტემის წარმოქმნა დამტკიცებული იქნა დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული და რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით.

შესასწავლია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($m=30$) 1,3-ციკლოპექსადიენთან მიერთების რეაქცია აბსოლუტური ტოლუოლის არეში კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმეფავს თანაობისას $60+80^{\circ}\text{C}$ -ზე, რის შედეგადაც მიღებულია სხვადასხვა რგოლიანი აღნაგობის ხაზოვანი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ციკლოპექსენილის ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში [80] რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სადაც. $m=30: (n+k+l+p)q=m$.

ნაჩვენებია, რომ მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს შეკერილი სტრუქტურის წარმოქმნას.

ავტორების მიერ შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან, კატალიზატორების პლატინაქლორწყალბადმეფავსა (0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) და PVC (5%) თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:30 და 1:53 თანაფარდობისას. დადგენილია რომ ჰიდროსილირება უმთავრესად მიმდინარეობს

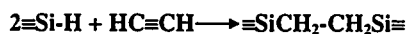
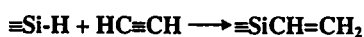
სადაც: $(n+k+l+p)x=m$; $m=30$, $t=90^{\circ}\text{C}$ (I); $m=53$, $t=60^{\circ}\text{C}$ 90^oC.

განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია $E=32,3$ კჯ/მოლი ჩატარებულია სინთეზირებული ოლიგომერების გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული, დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული და თერმოგრავიმეტრული გამოკვლევები.

1.4. $\text{C}\equiv\text{C}$ -ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმობრუნული

მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი

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

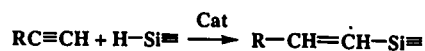


VIII ჯგუფის ლითონები წარმოადგენს საუკეთესო კატალიზატორებს აცეტილენის ჰიდროსილილირების დროს. მატარებლებზე დაფენილი პლატინის კატალიზური მოქმედების შესწავლამ აჩვენა, რომ კატალიზატორის აქტიურობა დამოკიდებულია მატარებლის ბუნებაზე. $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ უფრო აქტიურია, ვიდრე Pt/C და გაცილებით აქტიურია, ვიდრე $\text{Pt}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ [83,84] ტრიქლორსილანისა და დიქლორსილანის აცეტილენთან მიერთების რეაქციის დროს Pt/C -ზე გამოყენების შემთხვევაში შეინიშნება მათი დისპროპორციონირება, რომელსაც ადგილი არა აქვს $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ზე გამოყენებისას. კატალიზატორის რაოდენობა გავლენას ახდენს ერთდროულად წარმოქმნილი ვინილტრიქლორსილანის და 1,2-ბის(ტრიქლორსილილ)ეთანის თანაფარდობაზე.

სპაიერის კატალიზატორის გამოყენება აცეტილენის ჰიდროსილილირების დროს განაპირობებს კარგ გამოსავალს ოთახის ტემპერატურაზე [15]

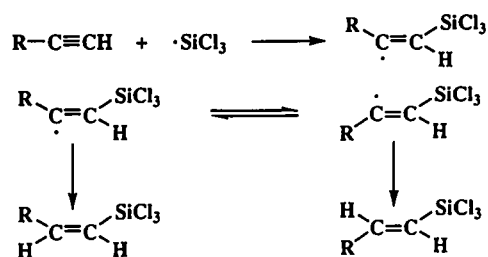
აცეტილენის მოქმედება ჰიდროსილანებთან და სილოქსანებთან, რომლებიც შეიცავენ რამდენიმე $\equiv\text{Si-H}$ ბმას, მიმდინარეობს პოლიმერების წარმოქმნამდე [13, 85].

ალკილაცეტილენების ჰიდროსილირების დროს სილილის ჯგუფი დგება ნახშირბადის ბოლო ატომთან:



გამოყენებული კატალიზატორებიდან გამომდინარე მიღებული სილიციუმ-ოლეფინის ცის-და ტრანს-იზომერების თანაფარდობა სხვადასხვაგვარია. პენტინ-1, ჰექსინ-1, ჰეპტინ-1 [10,86] და 3-მეთილბუტინ-1 [86]-ის ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას ტრიქლორსილანთან მიერთების რეაქციის შედეგად მიღებული ცის-და ტრანს-იზომერების თანაფარდობაა 3:1, ხოლო 3,3-დიმეთილბუტინ-1 ამ პირობებში გვაძლევს მხოლოდ ცის-იზომერს [86]. ტრიქლორსილანის ალკინებთან მიერთებისას, Pt/C და H₂PtCl₆·6H₂O-ს თანაობის დროს მიიღება მხოლოდ ტრანს-იზომერი.

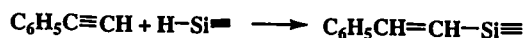
ორივე იზომერის ერთდროული წარმოქმნა შეიძლება აიხსნას ორნაირად: ვარაუდობენ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს სტერეოსელექტიურად, როგორც ტრანს-მიერთება - ცის-იზომერის წარმოქმნით. ტრიქლორსილილის რადიკალის მიერთების შემდეგ შესაძლოა წარმოქმნილი სილიციუმორგანული რადიკალის იზომერიზაცია წყალბადის მიერთებამდე. რაც საბოლოო ჯამში მიდის ტრანს-იზომერის წარმოქმნამდე:



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

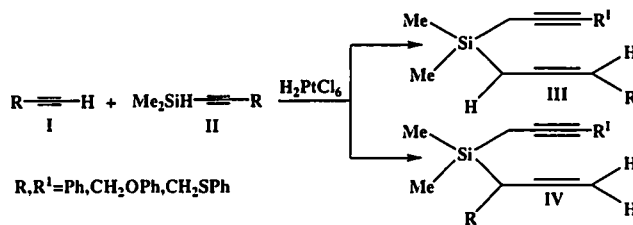
იოლად მიმდინარეობს მეთილდიქლორსილანის [87] და ტრიქლორსილანის [10,87] მიერთება ფენილაცეტილენთან Pt/C და H₂PtCl₆·6H₂O-ს თანაობისას ამ

დროს მიღებულ სტრუქტურულ სტიროლს შეუძლია მეორე მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება [70].



ნაშრომში [88] ნაჩვენებია, რომ 1-დიმეთილსილილ-3-ფენოქსი-1-პროპინი $\text{Me}_2\text{SiHC}\equiv\text{CCH}_2\text{OPh}$ H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ჩვეულებრივი ტემპერატურის პირობებში განიცდის ციკლოაუტოჰიდროსილირებას 1,1,4,4-ტეტრამეთილ-2,5-ბის-(ფენოქსიმეთილ)-1,4-დისილაციკლოპექსა-2,5-დიენის წარმოქმნით (80% გამოსავლით).

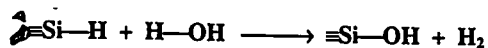
შესწავლილ იქნა რიგი არილაცეტილენთა $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{CH}_2\text{OPh}$) (I) ჰიდროსილირება α -ეთინილჰიდროსილანებთან $\text{Me}_2\text{SiHC}\equiv\text{CR}$ (II) H_2PtCl_6 -ის თანაობისას. მიერთება მიმდინარეობს აარაგეოსელექტიურად, რის შედეგადაც წარმოიქმნება α -(IV) და β -ადუქტების (III) ნარევი. ფენილური რადიკალის შეცვლა ფენოქსიმეთილურით განაპირობებს სარეაქციო ნარევეში α -ადუქტის წილის ზრდას, რომლის შემცველობაც 10-60%-ს შეადგენს:



გამოყოფილი ვინილეთინილსილანის აღნაგობა დადასტურებულია იწ, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ბმრ-სპექტრული მეთოდებით

1.5. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით სილიციუმორბანული მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი

ცნობილია, რომ ტუტე კატალიზატორების თანაობისას $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმა ურთიერთქმედებს წყალთან წყალბადის ელიმინირებით [89].

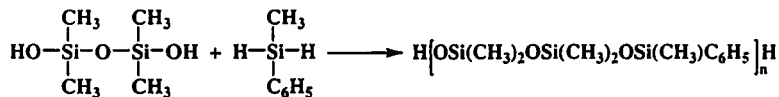


ანალოგიურად მიმდინარეობს ჰიდროქსილშემცველი ორგანული ნაერთების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ≡Si-H ბმასთან [90].

ნაშრომში [91] შესწავლილია ნუკლეოფილური კატალიზატორების გავლენა იმ ნაერთების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციაზე, რომლებიც შეიცავენ ≡Si-H და ≡Si-OH ჯგუფებს. ორგანოჰიდროქსილანების ორგანოჰიდრიდსილანებთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის, კოლოიდური ნიკელის ან უწყლო თუთიის ქლორიდის თანაობისას მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [91]:



მოგვიანებით ნაჩვენები იქნა, რომ მოცემულ რეაქციაში უკვე ჰიდრიდ-ორგანოსილოქსანების უმარტივესი წარმომადგენლების (მაგ: ტეტრამეთილდისილოქსანის) მონაწილეობა შეზღუდულად ავითარებს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციას. 1,1,3,3-ტეტრამეთილდისილოქსანდიოლის ურთიერთქმედებისას მეთილფენილსილანთან 65°C -ზე დეჰიდროკონდენსაცია ძირითადად მიდის შემდეგი სქემით.



სადაც $n=1;2$.

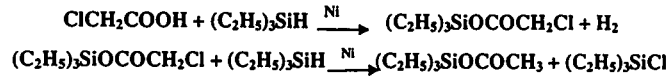
წყალბადის კონვერსია აღწევს მხოლოდ 10% დეჰიდროკონდენსაციას თან ახლავს მეთილფენილსილანის წყალთან ურთიერთქმედების თანამდე რეაქცია.

რეაქციის მოცემული სქემით შემოფარგვლას ავტორები ხსნიან [91] $\text{HSiR}_2(\text{OSiR}_2)_x\text{H}$ -ტიპის ნაერთების უნარის კლებით ჰეტეროკონდენსაციის და აღდგენის რეაქციებისადმი, რიგში: $x=0,1,2$ და ა.შ.

შესწავლილია ტრიორგანოჰიდრიდსილანის ურთიერთქმედება ორგანულ მეკვებთან კოლოიდური ნიკელის თანაობისას. მიღებულია მონოკარბონმეკვების ტრიორგანოსილილირებული ეთერები (გამოსავალი 50-85%) და ტრიეთილფორმოქსი-

სილანი, რომლის წარმოქმნა არ ხდება კატალიზატორად ალუმინის იოდიდის გამოყენების შემთხვევაში [92].

დადგენილი იქნა, რომ დეჰიდროკონდენსაციის უნარის გარდა კოლოიდური ნიკელს გააჩნია ჰიდრირების უნარიც, რომელიც ნათლად ვლინდება ტრიორგანოსილანის პალაგენჩანაცვლებულ და უჯერ მჟავებთან ურთიერთქმედებაში [92]:



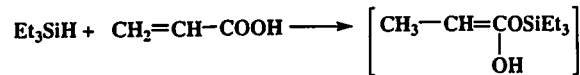
ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით მონოქლორმმარმჟავასთან, საწყისი პროდუქტების მოლური თანაფარდობისაგან დამოკიდებულებით მიიღება ქლორმმარმჟავას ან მმარმჟავას ტრიეთილსილილირებული ეთერი.

ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით უჯერ მჟავებთან, კოლოიდური ნიკელის თანაობისას მიიღება როგორც დეჰიდროკონდენსაციის, ასევე ჰიდროსილირების პროდუქტები. ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით კროტონისა და მალენის მჟავებთან მიიღება ნ-ერბოსი და ქარვის მჟავას ტრიეთილსილილირებული ეთერები, რომელთა გამოსავალი 94-60% ფარგლებშია [93]



ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით მმარმჟავასთან ჰექსენ-1-ის არეში მიიღება არა მარტო ტრიეთილაცეტოქსისილანი, არამედ ნ-ჰექსანიც (გამოსავალი 17%).

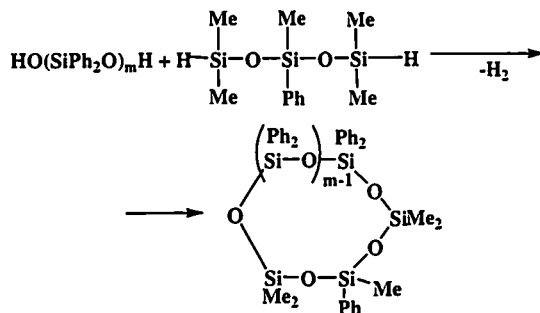
პეტროვის და სადინ-ზადეს შრომებში ნაჩვენებია, რომ ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედება აკრილისმჟავასთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მიმდინარეობს შუალედური ენოლური ფორმის წარმოქმნით [68].



ვინაიდან დადგენილია, რომ ისევე როგორც ნიკელის კატალიზატორი, პლატინაქლორწყალბადმჟავაც ხელს უწყობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს

შესწავლილი 1,5-დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების ურთიერთქმედება ტრიეთილ-ჰიდროქსისილანთან ფხვნილისებური KOH-ის თანაობისას (საწყისი პროდუქტების მასის 0,2-0,8%-ის რაოდენობით). აღსანიშნავია, რომ წყალბადის გამოყოფა შეინიშნება უკვე ოთახის ტემპერატურაზე, თუმცა საკმარის ნელა; ტემპერატურის აწევა 80-90°C-მდე ხელს უწყობს წყალბადის გამოყოფის შესამჩნევ გაზრდას და დეჰიდროკონდენსაციის პროცესი ძირითადად მთავრდება 2-3 საათში კატალიზატორის KOH-ის ოპტიმალური რაოდენობა აღმოჩნდა საწყისი ნივთიერებების მასის 0,4-0,6% [94].

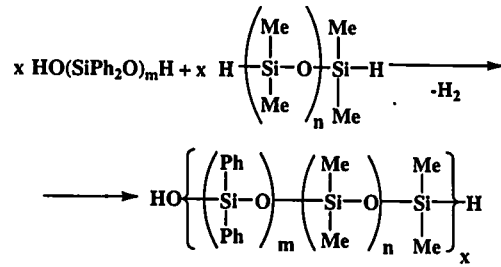
ავტორების მიერ [95] შესწავლილი იქნა α,ω-დიჰიდროჰაიდროენილსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია 1,5-დიჰიდრო-1,1,3,5,5-პენტამეთილ-3-ფენილტრისილოქსანთან 70-80°C ტემპერატურაზე ნუკლეოფილური კატალიზატორის კალიუმის ტუტის თანაობისას და ნაჩვენებია იქნა, რომ ამ დროს რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მოლეკულათაშორისი კონდენსაციის, ასევე შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გზით, შემდეგი სქემით:



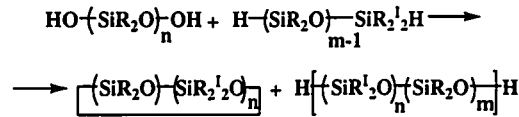
სადაც: m=2;3

ნაჩვენებია იქნა, რომ რეაქციის დროს გამოყენებული უწყლო კალიუმის ტუტე არ იწვევდა რეაქციის პირობებში ციკლოსილოქსანური ფრაგმენტის გახსნას

იგივე ავტორების [95] მიერ ნაჩვენებია იქნა, რომ მორეაგირე ნივთიერებაში სილოქსანური ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობდა სილოქსანური ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნით.



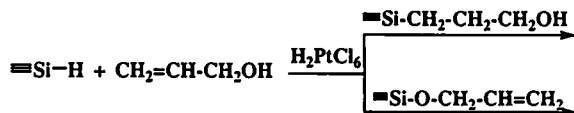
კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება სილიციუმორგანული ოლიგომერებისა და პოლიმერების მისაღებად. ავტორების [96] მიერ α - ω -დიჰიდროქსიდიორგანოსილოქსანების α - ω -დიჰიდრიდიორგანოსილოქსანებთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციების შესწავლისას ფხვინი კალიუმის ტუტის თანაობისას (0,1%) ნაჩვენები იქნა, რომ სილოქსანური ჯაჭვის მოკლე სიგრძის დროს დეჰიდროკონდენსაცია მიმდინარეობს, როგორც შიდამოლეკულური ციკლიზაციით - დაბალმოლეკულური ციკლური ნაერთების წარმოქმნით, ასევე მოლეკულათაშორისი კონდენსაციით - მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოქმნით შემდეგი სქემის მიხედვით:



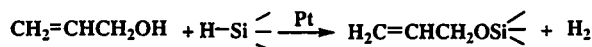
იგივე ავტორების მიერ კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები გამოყენებულ იქნა „მძივისებრი“ აღნაგობის პოლიმერების მისაღებად [97]. კერძოდ. შესწავლილი იქნა დიჰიდროქსიორგანოციკლოსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები დიჰიდრიდიორგანოციკლოსილოქსანებთან. კატალიზატორად გამოიყენებული იქნა როგორც პლატინაქლორწყალბადმეჯავას 0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში, ასევე ფხვინი კალიუმის ტუტე (მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 0,1%).

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პლატინაქლორწყალბადმქავა და Pt/C აკატალიზებენ, როგორც ჰიდროსილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს [98].

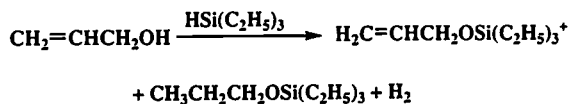
აქტორების მიერ შესწავლილია ალილის სპირტის ჰიდრიდორგანოსილანებთან ურთიერთქმედების რეაქციები და ნაჩვენებია პლატინაქლორწყალბადმქავას ორმაგი ბუნება: მისი როგორც მიერთების და როგორც კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის პროცესის ხელშემწყობი როლი:



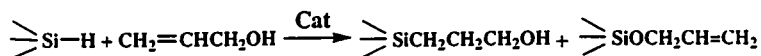
მიერთების რეაქციები ამ დროს მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით ალილის სპირტი რეაგირებს მეთილდეითილსილანთან [99] და ტრიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმქავას თანაობისას, ტრიმეთილ და ტრიეთილსილანთან Pt/C-ის თანაობისას [100] და პენტამეთილდისილოქსანთან 1% Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის [98] თანაობისას ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე და წარმოქმნის შესაბამის ალილოქსისილანებს:



პარალელურად ამისა H_2PtCl_6 -ის თანაობისას შესაძლებელია აგრეთვე ნაწილობრივი აღდგენა, რომელიც მიდის პროპოქსისილანების წარმოქმნამდე.

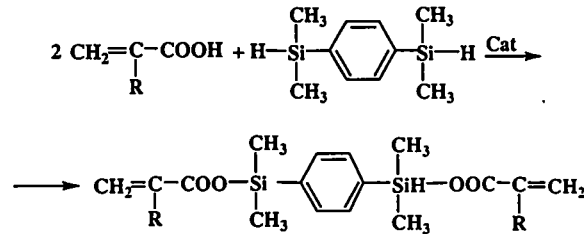


ალილის სპირტის ტრიბუთილ- და ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედებისას [100] Pt/C თანაობისას ერთდროულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და მიერთების რეაქციები:



არსებობს მითითება [98], რომ ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილსილანი ალილის სპირტთან შედის მხოლოდ მიერთების რეაქციაში.

შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილისმჟავას ურთიერთქმედების რეაქციები 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლთან ჰიდროქინონისა და სპაიერის ან ნახშირბადაზე დაფენილი კატალიზატორის თანაობისას და დადგენილია, რომ რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის გზით შესაბამისი აცილოქსისილანების წარმოქმნით [73]. აღნიშნულ რეაქციაში ჰიდროქინონი აღებულ იყო პოლიმერიზაციის რეაქციების გამოსარიცხად:

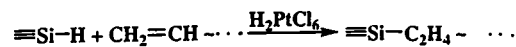


სადაც: R=H (I), CH₃ (II)

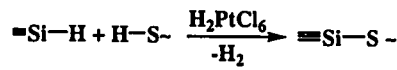
შესწავლილია ალილმერკაპტანის α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან ჰიდრიდული პოლიმერთების რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას [101].

როგორც ლიტერატურიდან არის ცნობილი [102] ალილმერკაპტანის მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან ურთიერთქმედების დროს პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას შეიძლება წარიმართოს შემდეგი კონკურენტული რეაქციები:

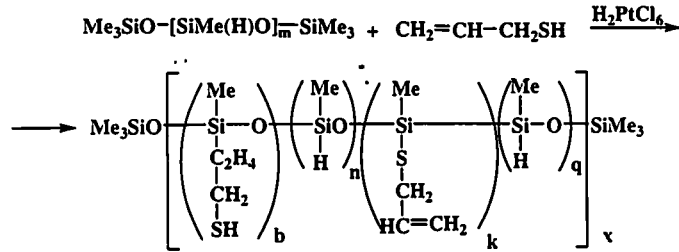
1. ჰიდრიდული მიერთება უჯერ ჭგუფებთან:



2. კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები $\equiv\text{Si}-\text{H}$ და $\equiv\text{S}-\text{H}$ მერკაპტოჭგუფებს შორის:

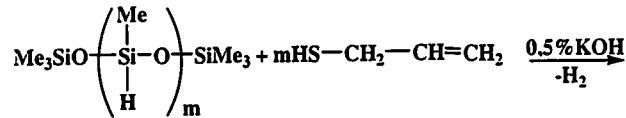


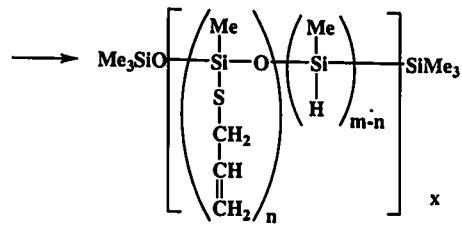
აღმოჩენილი იქნა, რომ 60°C-ზე რეაქციის წარმოქმნისას ადგილი აქვს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციას და 4 საათის განმავლობაში წყალბადის კონვერსია შეადგენს ~7%, მაშინ როდესაც ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობს $\equiv\text{Si-H}$ ბმების 44% კონვერსიით. ე.ი. ამ შემთხვევაში მიიღებიან ანომალური აღნაგობის ოლიგომერები, რომლებიც მაკროჯაქვში შეიცავენ გვერდით განშტოებებს, როგორც თიოეთერული ასევე კარბოსილანური ბმებით. აღნიშნული რეაქცია მოცემულ შემთხვევაში სავარაუდოდ მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების წარმოქმნით, შემდეგი სქემით [103,104]:



სადაც: $m \approx 53$.

ანალოგიური მეთოდით შესწავლილ იქნა α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ალილმერკაპტანთან ფხვიერი კალიუმის ტუტის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [102, 103]:

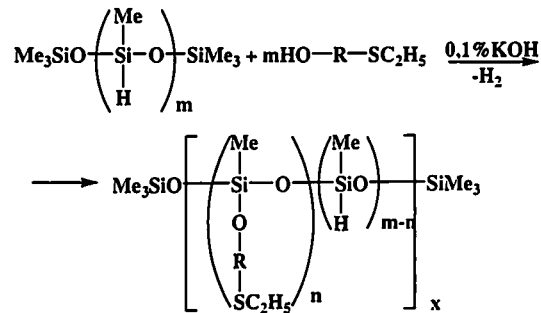




სადაც: $m \approx 53$.

დადგენილია, რომ ამ შემთხვევაში კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები უფრო ძნელად და ნელა მიმდინარეობს, ვიდრე ჰიდროქსი(ალკილთიო)ეთანებთან განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, სიჩქარის კონსტანტები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია.

იგივე ავტორების მიერ შესწავლილია ჰიდროქსი(ალკილთიო)ეთანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანებთან სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში $30+50^\circ\text{C}$, კატალიზატორის ფხვიერი KOH-ის თანაობისას და სინთეზირებული იქნა ოქსი(ალკილთიო)ეთანის გვერდით ჯაჭვში შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერები [103, 105]:

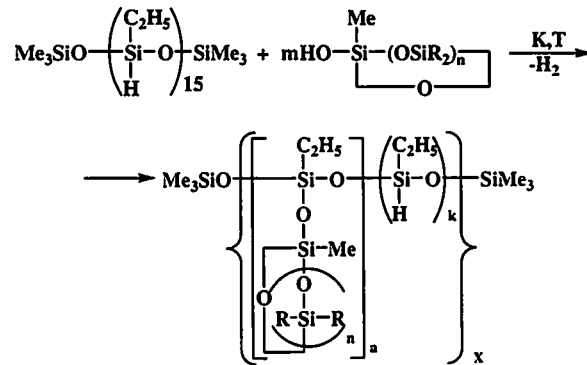


სადაც: $m \approx 53$. $\text{R} = (\text{CH}_2 = \text{CH}_2)$; $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$.

რომელთა აღნაგობა დამტკიცებული იქნა იწ და ბმრ სპექტრებით, სადაც ნაჩვენებია, რომ ყველა აქტიური ჰიდრიდული ჯგუფის ჩანაცვლება ოქსი(ალკილ-

თიოქთანების ფრაგმენტით არ ხდება, რაც შეიძლება აიხსნას სივრცითი დაბრკოლებებით. დადგენილია დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის რიგი, სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.

ავტორების მიერ [106, 107] შესწავლილია ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებით ბლოკირებული ოლიგოჰიდრიდეთილსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ჰიდროქსიჰექსამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:15 და 1:7,5 სხვადასხვა პირობებში ფხვიერი უწყლო კალიუმის ტუტის და სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიდის შემდეგი სქემით:

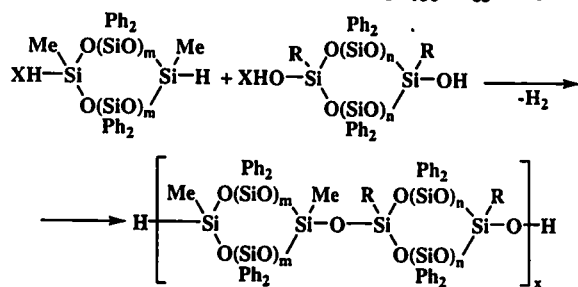


სადაც: R=Me, Ph. n=2-4.

დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს სილოქსანური ბმების გაწყვეტის გარეშე და ციკლის გახსნას ადგილი არა აქვს. განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, აქტივაციის ენერგია და რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები.

მძივისებური აგებულების მქონე ციკლოხაზოვანი სილიციუმორგანული პოლიმერების მიღების მიზნით ჩატარებულია 1,5-დიჰიდროქსი-1,5-დიმეთილტეტრაფენილ- და 1,5-დიჰიდროქსიჰექსამეთილციკლოტეტრასილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები 1,5-დიჰიდრიდ-1,5-დიმეთილტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანთან 20-40°C ტემპერატურის ინტერვალში ტოლუოლის არე-

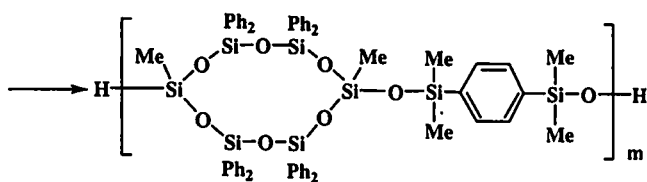
ში, როგორც პლატინაქლორწყალბადმეჯავას, აგრეთვე ფხვიერი KOH-ის თანაობისას დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია მიმდინარებს შემდეგი სქემით [108-110]:



სადაც: $m=n=1,2,3$; $m \neq n$.

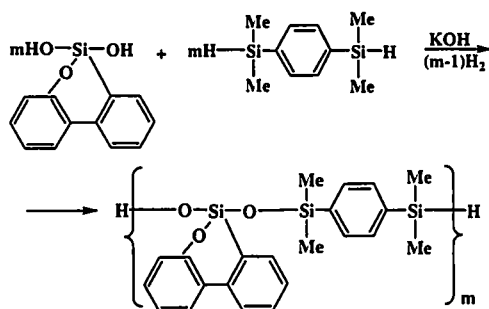
დადგენილია, რომ KOH-ის გამოყენებისას დეჰიდროკონდენსაციის სიჩქარე და სიღრმე იზრდება. KOH-ის თანაობისას დეჰიდროკონდენსაციის სიჩქარეები 1,5-ჯერ აღემატება პლატინაქლორწყალბადმეჯავას მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციების სიჩქარეებს. ამასთანავე ნაჩვენებია, რომ რეაქციის პროცესში არ ხდება სილოქსანური ბმების გაწყვეტა და კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების აქტივაციის ენერგია ორივე კატალიზატორისათვის თითქმის ერთი და იგივეა და შეადგენს ~28-29 კჯ/მოლზე.

იგივე ავტორების მიერ შესწავლილია ცის-1,3,5,7-ტეტრაკის(ჰიდრიდდიმეთილ-სილოქსი)-1,3,5,7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ცის-ტეტროლთან და ოლიგოტეტროლებთან, 40+ 60°C ტემპერატურაზე, საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობით 1:1, როგორც პლატინაქლორწყალბადმეჯავას, აგრეთვე ფხვიერი KOH-ის თანდასწრებით [108, 111] საწყისი ორგანოციკლოსილოქსანები წინასწარ გაცხელებულია დიოქსანის არეში. გამოყენებული კატალიზატორების გავლენით. არ შემჩნევა ცვლილებები ორგანოციკლოსილოქსანების ¹H. ბმრ და ი.წ. სპექტრებში აღნიშნულ პირობებში



განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია $E=32,55$ კჯ/მოლ. ჩატარებულია სინთეზირებული თანაპოლიმერების გელ-შელწვეადი ქრომატოგრაფიული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიმეტრიული გამოკვლევები.

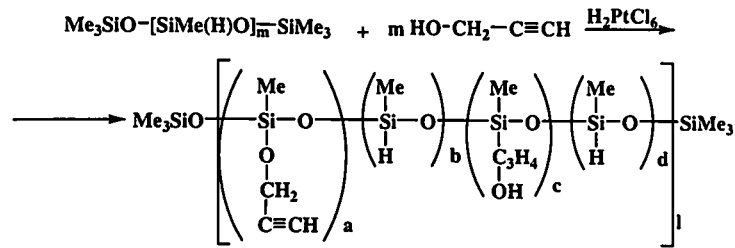
შესწავლილია [114, 115] 1,1-დიჰიდროჟსი-1-სილა-2-ოქსადიჰიდროფენანტრენის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლთან, ფხვიერი უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას $40-60^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, მშრალი დიმეთილფორამიდის ხსნარში. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდენი სტემის მიხედვით:



დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია არის მეორე რიგის. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია.

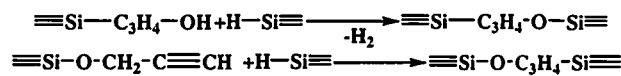
შესწავლილია მეთილპილრიდსილაქსანების პიროსილილირების რეაქციები პროპარგის სპირტთან აბს ტოლუოლის არეში $0,1$ მოლარობის პლატინა-ქლორწყალბადმეჯავს თანდასწრებით ტეტრაჰიდროფურანში [116].

ნაჩვენებ იქნა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით: მიდის როგორც ჰიდროსილილირების (~50%), ასევე დეჰიდროკონდენსაციის (~10%) რეაქცია მიერთება მიდის როგორც ფარმერის, ასევე შარკონიკოვის წესით (3:2) შემდეგი სტრუქტურის მიხედვით:



სადაც: $m \approx 53,30 \cdot (a+b+c+d+e+f)I = m$

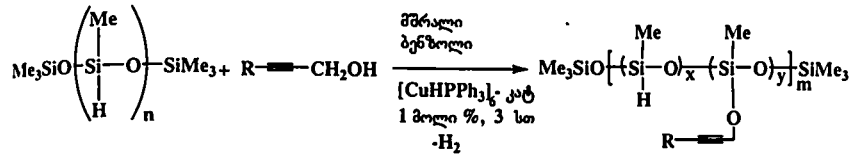
დადგენილია, რომ აქტიური ჰიდრიდული ჯგუფების 60% კონვერსიის ზემოთ მიმდინარეობს გელის წარმოქმნა შემდეგი სტრუქტურის მიხედვით:



შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია პროპარგილის სპირტთან KOH-ის თანდასწრებით და ნაჩვენებია, რომ აღნიშნულ პირობებში ძირითადად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაცია [116]

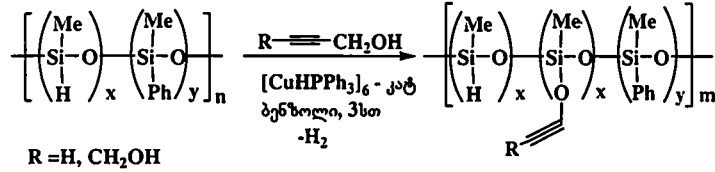
თერმორეაქტიული პოლისილოქსანების სინთეზი, როლმეზიცი შეიცავენ $\equiv\text{SiH}$ და პროპარგილოქსი ფრაგმენტებს Si-ის ატომთან, მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციით პროპარგილის სპირტისა და პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანს შორის $[\text{CuHPPPh}_3]_6$ კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას. სპილენძის ჰიდრიდის კლასტერი ეფექტურია, მაგრამ სრულიად ინერტულია გაუაქტივებული ალკინების მიმართ ამგვარად, პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფი ადვილად შეიძლება იქნას სალილირებული ეთინილის ჯგუფით. ჰიდროსილილირების ან ჰიდრირების რეაქციებს ამ შემთხვევაში, როგორც ავტორები

აღნიშნავენ ადგილი არ აქვს. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი ძირითადი სქემით [117].



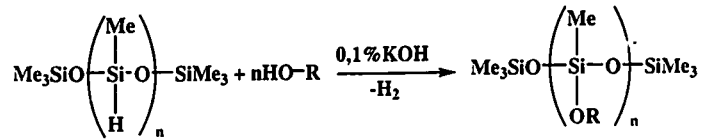
სადაც: R=H, Ph.

პოლი[[მეთილჰიდრიდსილოქსან(მეთილფენილსილოქსან)]ური თანაპოლიმერი ასევე შედის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციაში პროპარგლის სპირტთან ზემოთ აღნიშნული რეაქციის ანალოგიურად [117].



აღსანიშნავია, რომ ხსნადი პოლიმერი მიიღება მხოლოდ გარდაქმნის დაბალ სტადიაზე.

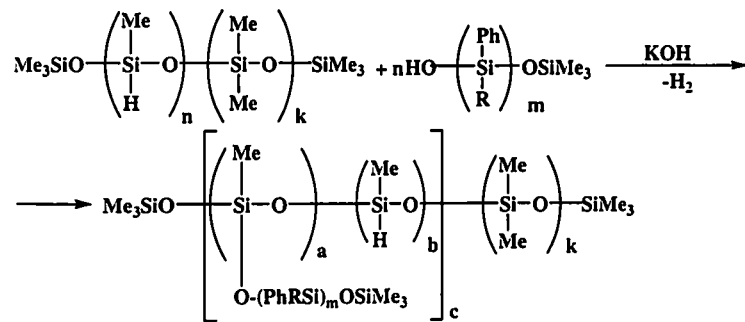
თერმოტროპული მეზოფაზის შემცველი პოლიმერების მიზნით შესწავლილი იქნა [118, 119] α-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან სხვადასხვა სიგრძის ნორმალური ალკანების ნაჯერი სპირტების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები, უწყლო ფხვნილისებრი კალიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას, სხვადასხვა ტემპერატურაზე 30+50°C-ზე, მორეაგირე კომპონენტების 1:30 თანაფარდობით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც: n≈30, R=C₄H₉, C₆H₁₁... C₁₆H₃₁, (OC₂H₄)₂₀C₁₆H₃₃, (OC₂H₄)₂₃C₁₂H₂₅

განსაზღვრულ იქნა [118] დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების რიგი, სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. სინთეზირებულ ნაერთთა შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილი იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: იწ, ¹H და ¹³C-ბმრ სპექტრებით. დადგენილია, რომ ალკილსილოქსი ჯგუფის სიგრძის განსაზღვრული მნიშვნელობების დროს ოლიგომერებში შეიმჩნევა ფსევდო მეზომორფული ბუნება

შესწავლილ [120, 121] იქნა α-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის და α-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდდიმეთიოსილოქსანის α-ჰიდროქსი-ω-ტრიმეთილსილოქსიდორგანოსილილენთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები უწყლო ფხვიერი კალიუმის ტუტის თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე და სინთეზირებულია სავარცხლისმაგვარი ოლიგომერები და თანაპოლიმერები დორგანოსილილენური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში:



სადაც: R=α-C₁₀H₇; Ph; Me.

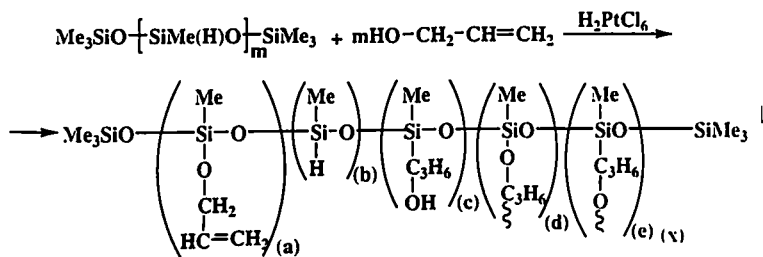
ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის სიღრმე, მაგრამ ყველა აქტიური ≡Si-H ჯგუფის შეცვლა ოქსიპოლისილოქსანური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში არ ხერხდება.

დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები არის მეორე რიგის გათვლილია დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. ნაჩვენებია, რომ დიმეთილსილოქსანური ჯაჭვის გარკვეული მნიშვნელო-

ბების დროს (n=25) თანაპოლიმერებში შეიმჩნევა ბლოკური თვისება, ორთაზიანი სისტემის წარმოქმნა.

შსწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები (1:53 და 1:26,5 მოლური თანაფარდობით), უწყლო, ფხვნილისებრი კალიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას, 20-40°C ტემპერატურულ ინტერვალში და სინთეზირებულია სავარცხლისებური აგებულების თერმორეაქტიული თვისებების მქონე სილიციუმორგანული ოლიგოეთერები [118].

შსწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტთან, კატალიზატორის, პლატინაქლორწყალბამეხავას (0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, 30+40°C ტემპერატურულ ინტერვალში, როგორც გამხსნელში ასევე მის გარეშე; დადგენილია, რომ ჰიდროსილირებასთან ერთად კონკურენტულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია, რასაც თან ახლავს ნაწილობრივ შეკერილი პოლიმერების წარმოქმნა. ნაჩვენებია, რომ α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების პროცესი ალილის სპირტთან მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესით, თანაფარდობით 3:1 და ამას თანავე დადგენილია, რომ ადგილი აქვს მოლეკულათშორის და შიგამოლეკულურ ჰიდროსილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს. რეაქცია მიდის შემდეგი სქემით [118, 122, 123]:



სადაც: m≈53, [(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x)=53.

სინთეზირებული ხსნადი ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ და ბმრ სპექტრული მონაცემებით.

ამრიგად, როგორც ლიტერატურული მასალის მიმოხილვიდან ჩანს ჰიდროსილილირებისა და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან გზას განსაზღვრული სტრუქტურისა და თვისებების მქონე სილიციუმ-ორგანული პოლიმერების მისაღებად. მასალიდან ჩანს, რომ ფუნქციური ჯგუფების შემცველი უჯრებშიანი ნაერთების ჰიდროსილილირების შესახებ არსებობს ურთიერთსაწინააღმდეგო მონაცემები. სინთეზირებული მონომერების აღნაგობის შესახებ დასკვნები ბევრ შემთხვევაში გაკეთებულია მხოლოდ იწ სპექტრების, ელემენტური ანალიზის, და მოლეკულური რეფრაქციის მონაცემების საფუძველზე, რაც რეაქციის მიმართულების და სინთეზირებული პაროდუქტების სტრუქტურის შესახებ რეალურ სურათს არ იძლევა.

თავი 2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

2.1. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები

აკრილის და მეთაკრილის მჟავებთან

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს სავარცხლისმაგვარი აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი, როგორც უჭერი, ასევე კარბოქსილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ეს პროდუქტები საინტერესონი არიან იმ თვალსაზრისით, რომ აქ შეხამებული იქნება ძირითადი სილიციუმორგანული პოლიმერული მატრიცის ჰიდროფობური თვისება და გვერდით განშტოებაში არსებული კარბოქსილის ჯგუფის ჰიდროფილური ბუნება.

როგორც ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ნაერთების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან მიმდინარეობს სხვადასხვა გზით და ერთმანეთთან ურთიერთწინააღმდეგობაშია.

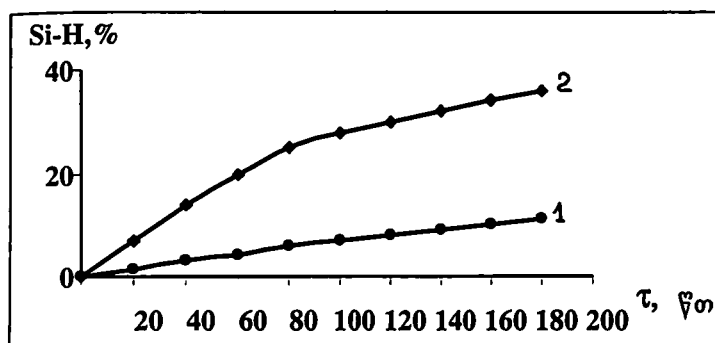
ჰიდრიდული მიერთებების უფრო ღრმად შესწავლის და სავარცხლისებური აგებულების სილიციუმორგანული ოლიგომერების (კარბოქსილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში) მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის მჟავასთან, პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0,1 M ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში) ან ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის (Pt/C-5%) კატალიზატორების თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 და 1:17,5 თანაფარდობით, ახვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტური ტოლუოლის 50-60% ხსნარში.

საწყისი მორეაგირე კომპონენტების ცალცალკე წინასწარი გაცხელებიო კატალიზატორთან ერთად $50+70^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, ნაჩვენებია, რომ

საწყისი ნივთიერებების კონდენსაციას, პოლიმერიზაციას, ან სხვა რაიმე გვერდით რეაქციას ადგილი არ ჰქონდა.

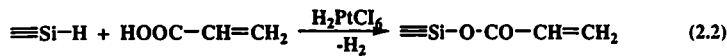
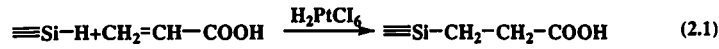
ავტორებისაგან [75-78] განსხვავებით, ლიტერატურიდან ცნობილი არის, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორი გარდა ჰიდროსილირების რეაქციებისა აკატალიზებს აგრეთვე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს [97,107,109], ამიტომ რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკვირდებოდით გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის ცვლილებას. რეაქციის ჩატარებისას გამხსნელის გარეშე 70°C აღმოჩნდა, რომ წყალბადის კონვერსიის დაბალ სტადიაზე (10-20%), ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას. ამ დროს ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა ~54%. გელის წარმოქმნის პროცესების თავიდან აცილებისა და შემცირების მიზნით, შემდეგში რეაქციები შესწავლილი იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში. გამხსნელში რეაქციების შესწავლისას დადგენილ იქნა, რომ აქაც წყალბადის ~35% კონვერსიის პირობებში (ნახაზი 1), ადგილი აქვს გელის წარმოქმნას. შეკერილი პოლიმერიდან გამოტანილ ხსნად ნაწილში აქტიური წყალბადის განსაზღვრით დადგენილი იქნა, რომ ამ დროს ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა ~50%. რაც მიუთითებს იმაზე, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას აბსოლუტური ტოლუოლის განზავებულ ხსნარებში ჰიდროსილირების რეაქციისა გარდა, მიმდინარეობს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ~30% (ნახაზი 1, მრუდი 1).

ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით აღნიშნული რეაქციები შესწავლილ იქნა იგივე პირობებში აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში, ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის (5%) კატალიზატორის თანაობისას. მაგრამ აქაც აღმოჩნდა, რომ მართალია დეჰიდ-

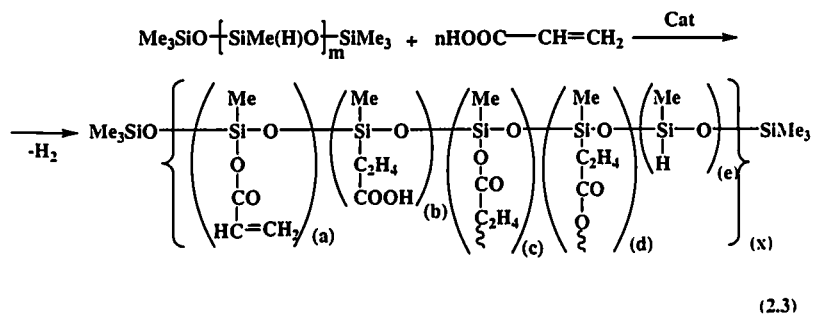


ნახაზი 1. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპირიდისილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის დროს აკრილისმეფასთან 60°C ტემპერატურაზე. სადაც სადაც 1 მრუდი შეესაბამება Pt/C , 2 მრუდი შეესაბამება H_2PtCl_6 .

როკონდენსაცია მიმდინარეობს უფრო ნაკლები ხარისხით, მაგრამ წყალბადის -9-10% კონვერსიის დროს ნახაზი 1 (მრული 2) ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე ამ დროს შეადგენს ~54%. ამდენად რეაქცია ორივე კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ორი კონკურირებადი რეაქციის ჰიდროსილილირების და დეჰიდროკონდენსაციის გზით:



განზავებისას დეჰიდროკონდენსაციის და ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე მცირდება. სამაგიეროდ იზრდება რეაქციის პროდუქტის ხსნადი ნაწილის გამოსავალი. ამდენად, ზოგადად ზემოთ აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების წარმოქმნით, შემდეგი სქემის მიხედვით [124,125]:



ადაც $m=35$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x)=m$; cat- H_2PtCl_6 I (თანაფარდობა 1:35); II (თანაფარდობა 1:17,5); Pt/C - I¹ (თანაფარდობა 1:35).

შეკერილი პოლიმერებიდან გამოყოფილი იქნა ხსნადი ნაწილი ~50-66% ვა-მოსავლით, რომელიც წარმოადგენს უფრო გამჭვირვალე ბლანტ ნაერთება.

რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი თვისებები და გამოსავალი მოცემულია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

ვანტოტვილი სილიციუმორგანული ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ოლიგომერი, №	გამოსავალი, %	თანაფარდობა	წვ. 1%-ნი ხსნარის ტოლში, 25°C	H ₂ კონც., %	ჰიდროსილილის რების სიღრმე, %	d ₁ , Å	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	T _{გამ.} , °C
I	57	1:35	0,08	30	50	8,85	7,2	-67
II	49	1:17,5	0,06	23	49	-	-	-
I ¹	66	1:35	0,08	10	54	8,23	-	-70
III	13	-	0,07	-	-	8,92	60,8	-23

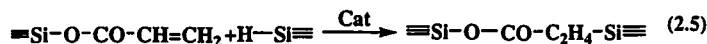
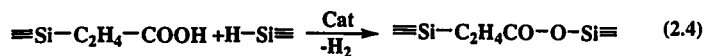
აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ დროთა განმავლობაში. დაყოვნებისას ოლიგომერები თვითნებურად განიცდიან სტრუქტურირებას. I ოლიგომერიდან გამოტანილია ხსნადი ნაწილი (III), რომლის გამოსავალი შეადგენს -13%. აღნიშნული ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა ¹H და ¹³C ბმრ გამოკვლევა. ¹H ბმრ აპექტრში (ნახაზი 2) შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=1,25 ვ.მ.ნ., (J=6,0 ჰერცი) დამახასიათებელი წყალბადის პროტონებისათვის ≡Si-CH₂-ჯგუფში. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლე-

ბით $\delta=2,5$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{CH}_2\text{-CO-}$ ჯგუფში, და აგრეთვე სინგლეტური სიგნალები $\delta=0,1$ და $\delta=0,3$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის $-\text{SiMe}_3$ და $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფში შესაბამისად. სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე ვინილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი რთული მულტიპლეტი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=5,8+6,1$ ვ.მ.ნ., რაც თავის მხრივ მიუთითებს რეაქციის წარმართვას დეჰიდროკონდენსაციის გზით.

სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=4,2$ ვ.მ.ნ. ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა ნარჩენი მჟავას პროტონისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის სიგნალი, ქიმიური წანაცვლებით $\delta=10,2$ ვ.მ.ნ., და აგრეთვე მცირე ინტენსივობის მულტიპლეტური სიგნალი ტოლუოლის ფენილის პროტონებისათვის ქიმიური წანაცვლებით $\delta=7,2+7,6$ ვ.მ.ნ., რაც მიუთითებს სარეაქციო პროდუქტში ტოლუოლის კვალის არსებობაზე.

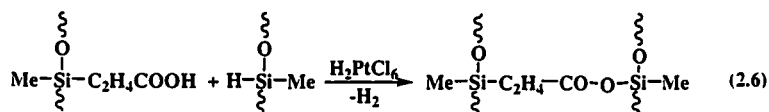
III ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 3) კარგად ჩანს ნარჩენი მჟავას კარბოქსილში არსებული ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=179,3$ ვ.მ.ნ., $\equiv\text{Si-Me}$ - სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=7,5$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3$ სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=6,9$ ვ.მ.ნ., სილიციუმთან მდგომი $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ჯგუფისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=25,9$ ვ.მ.ნ., კარბოქსილთან მდგომი მეთილენური ჯგუფისათვის $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=27,5$ ვ.მ.ნ. რაც შეეხება რეაქციის წარმართვას მეორე მიმართულებით. დეჰიდროკონდენსაციის გზით, იგი დასტურდება ^{13}C სპექტრში პროტონისაგან თავისუფალი კარბოქსილის ჯგუფის $\equiv\text{Si-OCO-CH}_2-$ არსებობით, რომელსაც შეესაბამება სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=171,7$ ვ.მ.ნ.

არარეგულარულად განშტოებული ან შეკერილი სისტემების წარმოქმნა შეიძლება აიხსნას მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდროსილირების რეაქციებით:

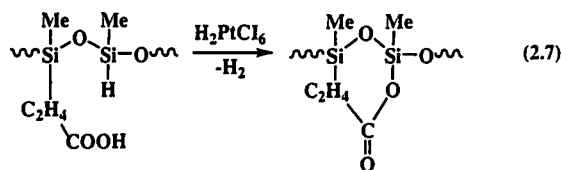


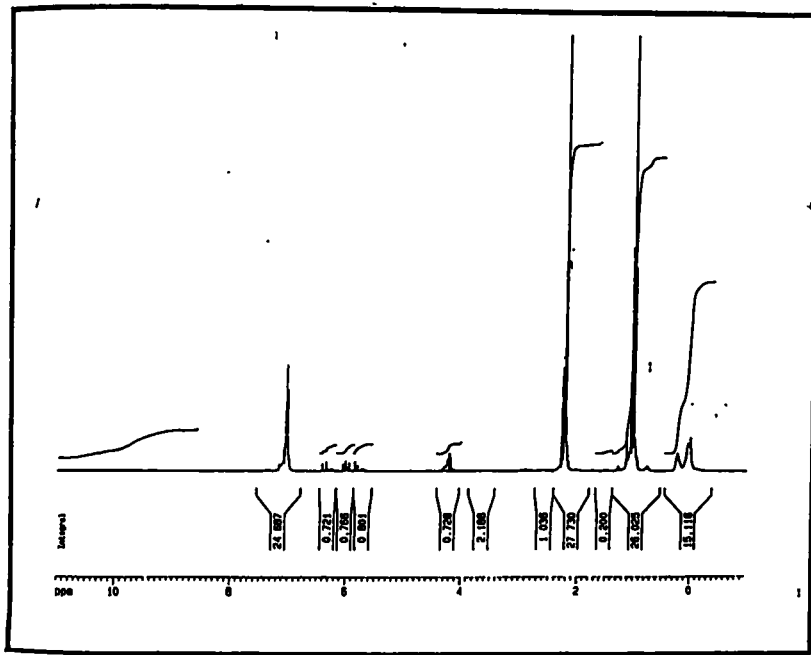
სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ და $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1020 და 1080 სმ⁻¹ უბანში. აგრეთვე შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{Me}$, რეაქციებში შეუსვლელი $\equiv\text{SiH}$, ეთერული და უკერი ორმაგი ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები შესაბამისად 1275, 2160-2170, 1720 და 1640 სმ⁻¹ უბანში [126, 127].

უნდა აღინიშნოს, რომ იწ სპექტრში არ შეიმჩნევა ასოცირებული და არასოცირებული ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, რაც აიხსნება იმით, რომ მიერთების შემდეგ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფები მონაწილეობას ღებულობენ შემდგომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში, რომელიც მიმდინარეობს როგორც მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენსაციის გზით:

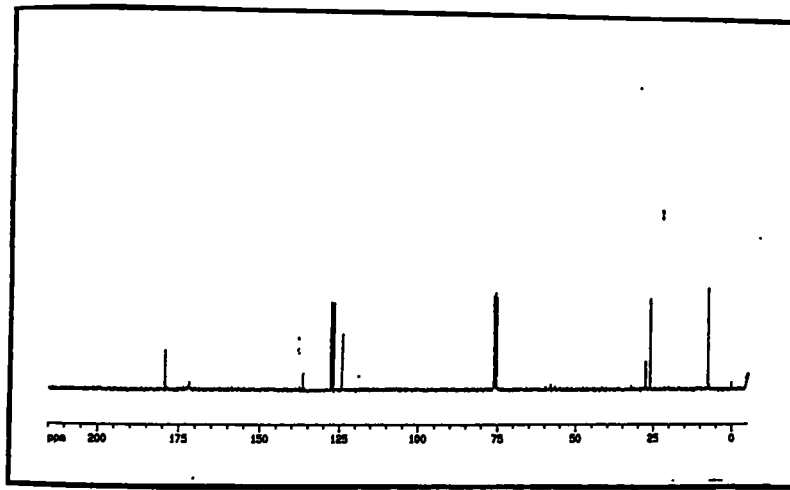


ასევე შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციის გზით, შემდეგი სქემით:

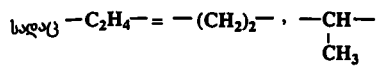




ნახაზი 2. III ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.

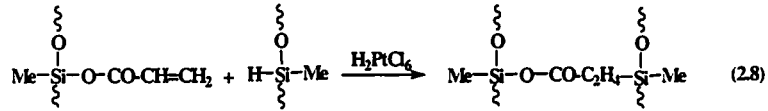


ნახაზი 3. III ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრი.

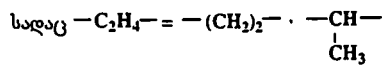
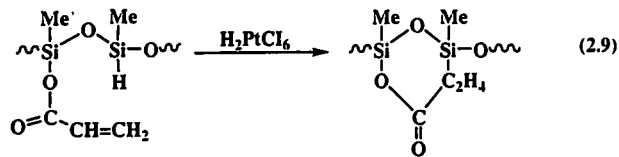


ყველა ზემოთ აღნიშნულ რეაქციას მივყავართ არარეგულარულად განტოტვილი ან შეკერილი სხვადასხვა რგოლიანი სისტემების წარმოქმნამდე.

მეორეს მხრივ, რეაქციის დეჰიდროკონდენსაციის გზით წარმართვის დროს, სინთეზირებულ ოლიგომერების ¹H ბმრ სპექტრში ნახაზი 2, უნდა იყოს უჭერი ენილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი საკმაოდ ინტენსიური მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=5,5+6,2 ვ.მ.ნ., როგორც III ოლიგომერების ¹H ბმრ სპექტრიდან ირკვევა სპექტრში შეიმჩნევა ძალიან სუსტი მულტიპლეტური სიგნალი ველის ამ უბანში, რაც მიგვანიშნებს იმაზე, რომ დასაშვებია ≡Si-O-CO-CH=CH₂ ფრაგმენტის მონაწილეობა ჰიდროსილილირების რეაქციებში, როგორც მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების გზით, შემდეგი სქემით:



ასევე ჰიდროსილილირება შიგამოლეკულურ ციკლიზაციის გზით, შემდეგი სქემით:

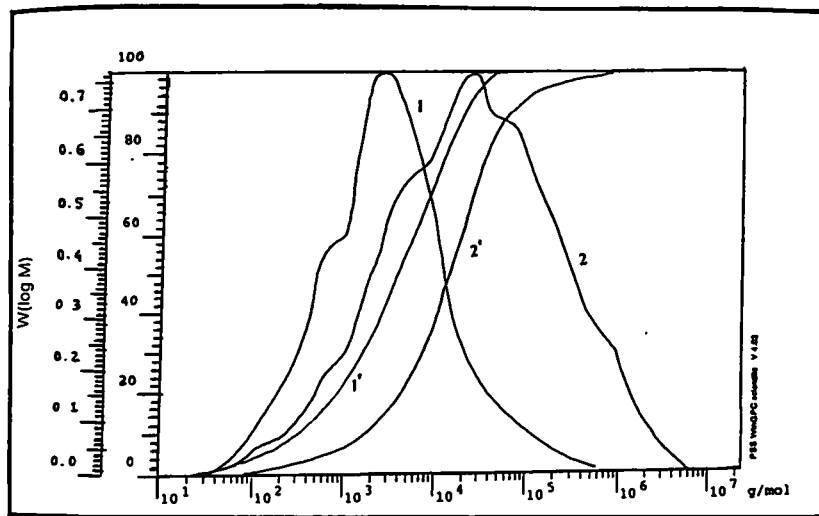


ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფიკული გამოკვლევა. კვლევამ აჩვენა, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან

ამორფულ სისტემებს, სადაც ჯაჭვთა შორისი მანძილის მნიშვნელობა იცვლება $d_1=8,23-8,85\text{\AA}$ ინტერვალში. რაც შეეხება III ოლიგომერში ჯაჭვთა შორისი მანძილის მნიშვნელობას, ის მცირედ განსხვავდება საწყისი ოლიგომერების ჯაჭვთა შორისი მანძილის მნიშვნელობისაგან და შეადგენს $d_1=8,92\text{\AA}$.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. მე-4 ნახაზზე მოცემულია I და III ოლიგომერების (ხსნადი ნაწილის) გელშედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები, რომლებიც ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავდებიან. I ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი ბიმოდალური ხასიათისაა (ნახაზი 4, მრუდი 1), ხოლო III ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი პოლიმოდალური ხასიათისაა (ნახაზი 4, მრუდი 2). ყოველივე ეს ერთხელ კიდევ მიუთითებს იმაზე, რომ აკრილისმჟავას ჰიდროსილირებისას მეთილჰიდრიდ-სილოქსანებით, ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებთან ერთად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებიც; ორივე რეაქცია შეიძლება წარმართოს როგორც მაკრომოლეკულათშორისი ასევე შიგამოლეკულური გზით, რაც წინააღმდეგობაშია ადრე გამოთქმულ მოსაზრებასთან [68,70-72]. I ოლიგომერის საშუალო წონითი მოლეკულური მასა შეადგენს $\bar{M}_w=7,2 \times 10^3$ და პოლიდისპერსულობა $p=9,4$. არარეგულარულად განტოტვილი III ოლიგომერისათვის საშუალო წონითი მოლეკულური მასის მნიშვნელობა შეადგენს $\bar{M}_w=60,8 \times 10^3$ ხოლო პოლიდისპერსულობა კი $p=35,3$.

ანალოგიურად შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ-სილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავასთან – კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბად მჟავას $0,1\text{ M}$ ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერა-

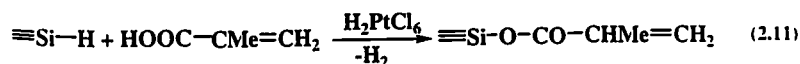
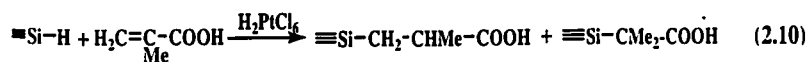


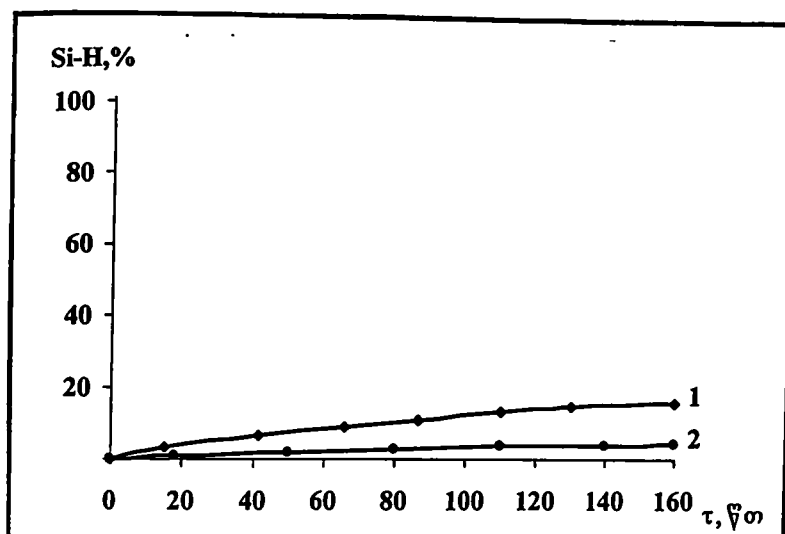
ნახაზი 4. ოლიგომერების გელ-შელეწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება I ოლიგომერს და მრუდი 2 შეესაბამება III ოლიგომერს.

ტურაზე როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის 50-60% ხსნარში [128].

საწყისი მორეაგირე კომპონენტების ცალცალკე წინასწარი გაცხელებით 40-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში კატალიზატორთან ერთად, დადგენილია, რომ პოლიმერიზაციას ან სილოქსანური ბმების გახლეჩვას ადგილი არ ჰქონდა. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკვირდებოდით დეჰიდროკონდენსაციის დროს გამოყოფილ წყალბადის რაოდენობის განსაზღვრას. ანალოგიურად აკრილის მჟავისა, მეთაკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედებისას გამხსნელის გარეშე, გარდაქმნის დაბალ სტადიებზე, შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნა, ამიტომ რეაქციები ჩავატარეთ აბსოლუტური ტოლუოლის 50-60%-იან ხსნარში.

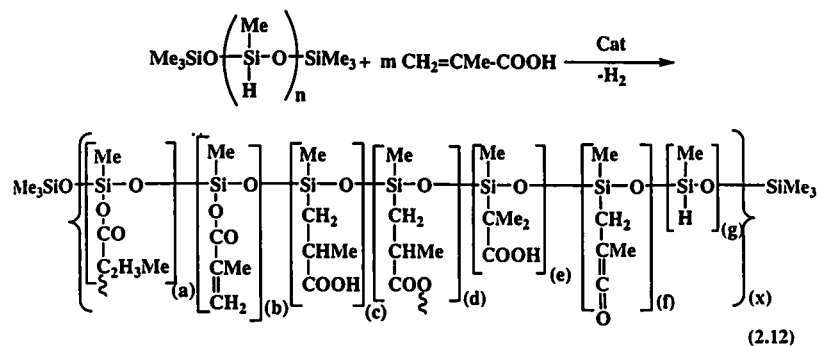
დადგენილ იქნა, რომ 40°C ტემპერატურაზე წყალბადის -2% კონვერსიის პირობებში ადგილი ჰქონდა გელის წარმოქმნას. შეკერლი სისტემიდან გამოტანილ ხსნად ნაწილში, აქტიური წყალბადის განსაზღვრით აღმოჩენილ იქნა, რომ ამ დროს ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა -84 %. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 50 და 60°C იზრდება დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის წილი -3,8%-დან -15,0% (იხილეთ ნახაზი 5), ხოლო ჰიდროსილილირების წილი შეადგენს -82% (60°C). რაც მიუთითებს იმაზე, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას აბსოლუტური ტოლუოლის განზავებულ ხსნარებშიც კი, ზემოთ აღნიშნულის მსგავსად (სქემა 2.4 და 2.5), აქაც, გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციისა (ორივე მიმართულება – ფარმერი, მარკოვნიკოვი), ასევე მიმდინარეობს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია:





ნახაზი 5. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპირიდისილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის დროს მეთაკრილის მუავასთან. სადაც 1 მრული შეესაბამება 50°C ტემპერატურას, 2 მრული შეესაბამება 60°C ტემპერატურას.

განზავებისას აქაც მცირდება დეჰიდროკონდენსაციის და ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე და იზრდება ხსნადი ნაწილის გამოსავალი. რეაქცია მეთაკილის მეშვეობით შემთხვევით მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი სისტემების წარმოქმნით შემდეგი სქემით [128]:



სადაც [(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x)=n; 40°C-IV¹; 50°C-IV² და 60°C-IV³.

შეკერილი პოლიმერებიდან, მიღებული განტოტვილი აღნაგობის ოლიგომერები ბლანტი სისტემებია, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. $\eta_{sp}/c=0,04+0,06$. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოტანილია მე-2 ცხრილში.

უნდა აღინიშნოს, რომ ხსნადი ოლიგომერები დროთა განმავლობაში, ოთახის ტემპერატურაზე დაყოვნებისას, თვითნებურად განიცდიან სტრუქტურირებას და მიიღება შეკერილი სისტემები.

ცხრილი 2

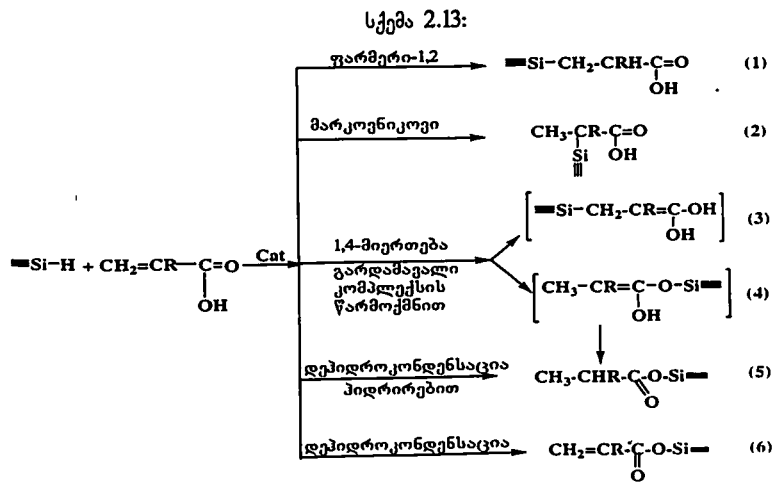
IV¹-IV³ ოლიგომერის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

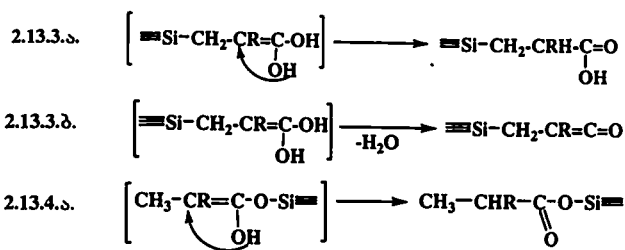
№	გამოსავალი, %	თანაფარდობა	$\eta^*_{\text{ხე.}}$	$T_{\text{რეაქ.}}$ °C	H_2 , %	ჰიდროსილილირება, %	d_1 , Å
IV ¹	68	1:35	0,04	40	2,0	84	-
IV ²	66	1:35	0,05	50	3,8	88	-
IV ³	64	1:35	0,06	60	15	82	9,07

*1%-იანი ხსნარი, ტოლუოლში, 25°C -ზე.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთაკრილის მეჯვასთან ჰიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის დროს მიღებული ხსნარი ოლიგომერების აღნაგობა დადგენილია ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრების მონაცემებით.

ზოგადად აკრილისა- და მეთაკრილის მეჯვასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია შეიძლება წარმართოს რამდენიმე კონკურირებადი მიმართულებით:





IV³ ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი შეიცავს სინგლეთურ სიგნალს ქიმიური წანაცვლებით δ=1,22 ვ.მ.ნ., და ასევე გაფართოებული სინგლეთურ სიგნალს δ=1,0-1,1 ვ.მ.ნ., რომელიც განეკუთვნება α (მარკოვნიკოვით) მიერთების პროდუქტს (სქემა 2.13.2). სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,8 ვ.მ.ნ., განეკუთვნება β მიერთების პროდუქტს, რომლის წარმოქმნა შეიძლება განხილული იქნას (სქემა 2.13), როგორც 1,4-მიერთების ინტერმედიატის-საშუალებდო პროდუქტის, ე.წ. ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებით მიღებული სტრუქტურა (სქემა 2.13.3.ა); აღნიშნული სქემით წარმოქმნილი პროდუქტის აღნაგობა ფარმერის გზით (1,2-მიერთება) პროდუქტის ანალოგიურია. რაც შეეხება დანარჩენ პროტონებს მათი ქიმიური წანაცვლება და მულტიპლეტობა შემდეგნაირია: მეთინური ჯგუფისათვის (≡CH) სექსტეტი (R=Me – შემთხვევაში) ქიმიური წანაცვლებით δ=2,6 ვ.მ.ნ., (J=6,83 ჰერცი), მეთილის ჯგუფისათვის სინგლეთი ქიმიური წანაცვლებით δ=1,21 ვ.მ.ნ., (J=7,07 ჰერცი), და კარბოქსილური პროტონის ფართო სიგნალი δ=10+11 ვ.მ.ნ., რაც შეეხება რეაქციის მიმდინარეობის კიდევ ერთ გზას (სქემა 2.13.3), რომლის დროსაც ადგილი აქვს ინტერმედიატისა და წყლის მოლეკულის მოხლეჩას 2.13.3.ბ სქემის მიხედვით. კენტენური დაჯგუფების წარმოქმნით, მისი შესაბამისი სიგნალები ასეთია: ≡Si-CH₂-ისათვის სინგლეთი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,78 ვ.მ.ნ., მეთილის პროტონებისათვის -CMe=C=O ფრაგმენტში სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით

$\delta=1,96$ ვ.მ.ნ. უნდა აღინიშნოს, რომ სქემა 2.13.4-ის მიხედვით, გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რეაქციის მიმართულება მოწოდებული იყო ა.დ. პეტროვისა და ს.ი. სადინ-ზადეს მიერ ტრიეთილსილანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების დროს [68]. მიღებული გარდამავალი კომპლექსი შემდგომ განიცდის გადაჯგუფებას 2.13.4ა სქემის მსგავსად და მიიღება ერთდროული დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების პროდუქტი, სქემა 2.13.5-ის მსგავსად. თუმცა, აღსანიშნავია, რომ ზემოთ აღნიშნული სქემის მიხედვით რეაქციის მიმართულება ჩვენს მიერ დაფიქსირებულ იქნა მეთაკრილის მჟავას შემთხვევაში და არა აკრილის მჟავას შემთხვევაში.

მეთაკრილის მჟავასთან მიერთების სამი სხვადასხვა ადუქტის წარმოქმნა დასტურდება ^{13}C ბმრ სპექტრალური ანალიზითაც. თითოეული ადუქტი ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით: მარკოვნიკოვის გზით მიერთების პროდუქტისათვის (სქემა 2.13.2) Me-ჯგუფისათვის რეზონანსული სიგნალი $\delta=18,11$ ვ.მ.ნ., მეოთხეული ნახშირბადისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=34,01$ ვ.მ.ნ., და კარბოქსილის ჯგუფში არსებული ნახშირბადისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=172,74$ ვ.მ.ნ. ფარმერის 1,2-მიერთების პროდუქტში (სქემა 2.13.1) $\equiv\text{Si-CH}_2$ -ფრაგმენტში ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=18,98$ ვ.მ.ნ.; =CH-თვის სიგნალი $\delta=29,58$ ვ.მ.ნ.; მეთილის ჯგუფისათვის Me-CH-ფრაგმენტში სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=22,92$ ვ.მ.ნ.

სიგნალების ანალოგიური მნიშვნელობა შეიმჩნევა კეტენური დაჯგუფების მქონე ნაერთებისათვის: $\equiv\text{Si-CH}_2$ -ფრაგმენტში სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=18,98$ ვ.მ.ნ.; $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}$ ჯგუფში სიგნალი წანაცვლებით $\delta=30,2$ ვ.მ.ნ. -

$\underline{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}$ ჯგუფში სიგნალი - $\delta=135,6$ ვ.მ.ნ., და $=\underline{C}=\text{O}$ ჯგუფში - $\delta=183,43$ ვ.მ.ნ.

ჩვენს მიერ აკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედებით მიღებული III ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემები მიღებულია სპექტრომეტრ Bruker-250, გამსნელი და ეტალონი CDCl_3 , NS-16, რელაქსაციის დრო 1,0 წმ. როგორც ავლნიშნეთ მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედება პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას უმთავრესად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდროსილილირების (ფარმერი 1,2) გზით (რეაქციის სქემა 2.3, ნახაზი 1, 2).

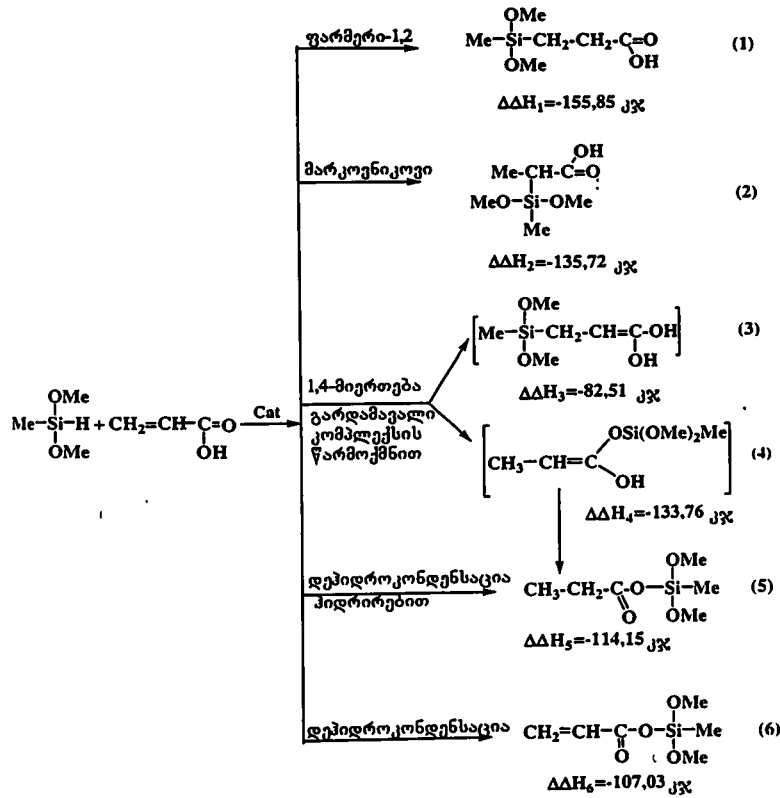
აკრილის მჟავისაგან განსხვავებით მეთაკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემებით (სპექტრომეტრ Mercury-400 BB, "m400", გამსნელი და ეტალონი CDCl_3 , NS-24+250, რელაქსაციის დრო 0,3-2,0 წმ). მიმდინარეობს მე-2.13 სქემაზე მოცემული თითქმის ყველა შესაძლო მიმარ-თულებით.

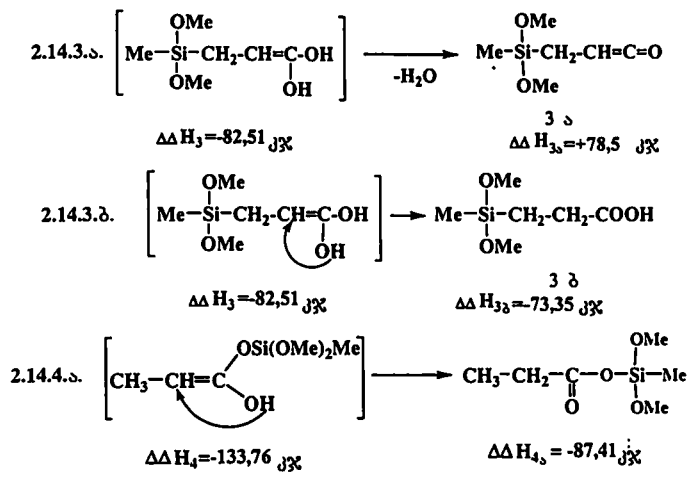
როგორც ზემოთ მოყვანილი ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემების მსჯელობიდან ჩანს α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის მიმდინარეობა განსხვავდება ლიტერატურაში არსებული ორგანოჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავასთან მიერთების რეაქციებისაგან [68- 70].

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით, ჩვენს მიერ გამოთვლილია მოლეკულური ნაერთის მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პრო-

ლუქტების წარმოქმნის სიბოგები (ΔH_f) და სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების სიბოგური ეფექტები ($\Delta\Delta H$). 2.14 სქემაზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილის მჟავასთან კონკურენტულად მიმდინარე ყველა შესაძლო რეაქციის ეფექტები.

სქემა 2.14:

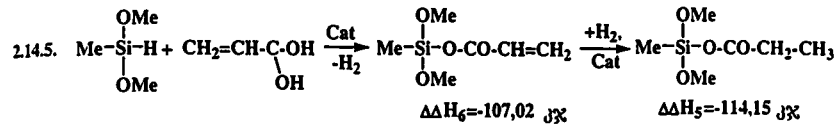




როგორც 2.14 სქემიდან ჩანს, მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილის მკვასთან ურთიერთქმედების ყველა შესაძლო რეაქციის სითბური ეფექტიდან გამომდინარე, თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესაბამისად. თუმცა აღსანიშნავია ისიც, რომ 1,4-მიერთება შედეგად მიღებული შუალედური პროდუქტის (სქემა 2.14.3) შემდგომი ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებით წარმოქმნილი პროდუქტი (სქემა 2.14.3ბ) ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის იდენტურია, იდენტურია ასევე მათი სითბური ეფექტებიც $[\Delta\Delta H_1 = \Delta\Delta H_3 + \Delta\Delta H_{3b} = -82,51 \text{ კჯ} + (-73,35 \text{ კჯ}) = -135,85 \text{ კჯ}]$. ამ სქემის მიხედვით შუალედური პროდუქტიდან კეტენის წარმოქმნის ალბათობა ყველაზე ნაკლებია. მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილის მკვასთან ურთიერთქმედების პროდუქტებში კეტენის წარმოქმნა არ იქნა დაფიქსირებული, რასაც ადასტურებს III ოლივომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები. რაც შეეხება დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების რეაქციით (სქემა 2.14.5) მიღებულ ნივთიერების აქრუტუ-

რას, მისი სტრუქტურა შუალედური პროდუქტის (სქემა 2.14.4) ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას (სქემა 2.14.4ა) მიღებული პროდუქტის სტრუქტურას შეესაბამება.

სავარაუდო რეაქციის სქემა 2.14.5 გაშლილად შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

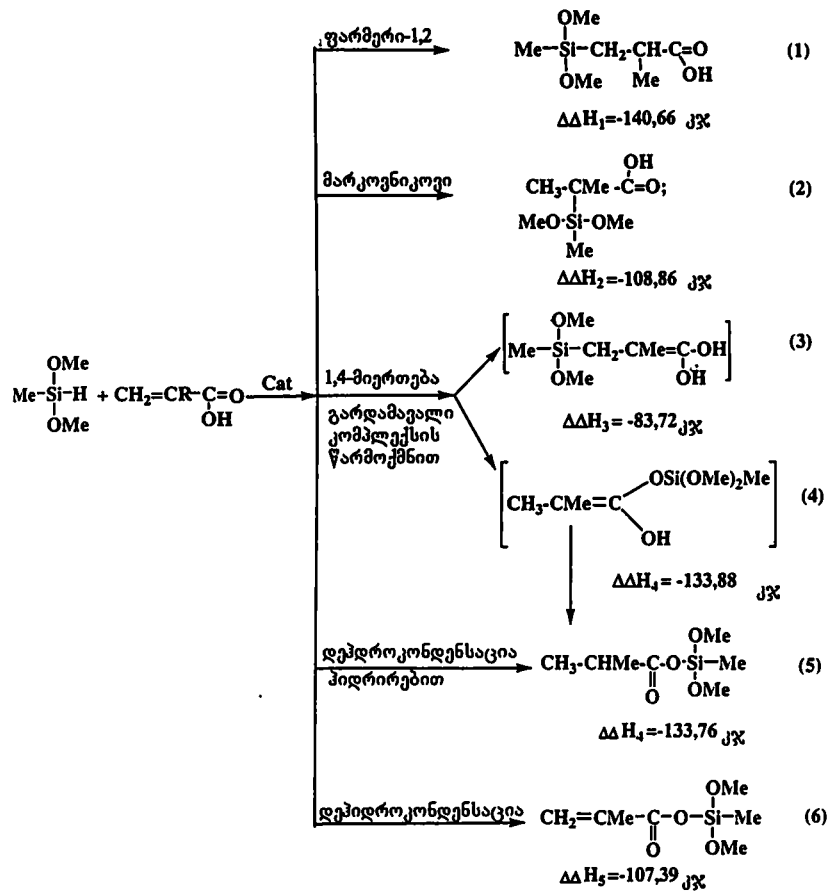


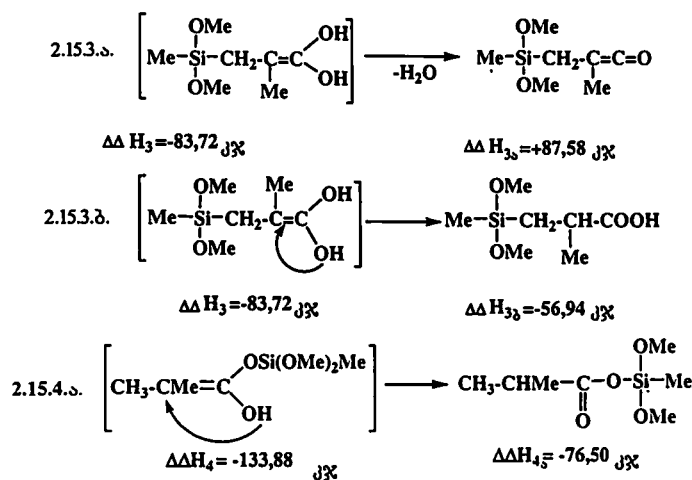
ამ გზით მიღებული პროდუქტის აღნაგობა ემთხვევა 2.14.4ა სქემით გარდა-
 მავალი შუალედური პროდუქტის გარდაქმნით მიღებული ნივთიერების სტრუქტურ-
 რას. ერთმანეთს ემთხვევა ასევე მათი რეაქციის სითბური ეფექტებიც
 ($\Delta\Delta H = \Delta\Delta H_4 + \Delta\Delta H_5 = \Delta\Delta H_6 + \Delta\Delta H_5 = -221,17$ კჯ). 2.14.4ა და 2.14.5 სქემებით რე-
 აქციის მიმდინარეობა, სხვა მიმართულებებთან შედარებით ენერგეტიკულად უვე-
 ლაზე ხელსაყრელია. მაგრამ რეაქციის წარმართვა დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრი-
 რების გზით სქემა 2.14.5 ვფიქრობთ, რომ გამორიცხულია, ვინაიდან მთლილდ-
 რიდსილოქსანის ურთიერთქმედების რეაქცია ჩვენს მიერ ისეთ პირობებში წარი-
 მართებოდა, რომ ამ დროს გამოყოფილი წყალბადი იდევნებოდა სარეაქციო არე-
 ღან. რაც რეაქციების დროს იქნა დაფიქსირებული, თუმცა ამის სრულად უარყოფა
 არ შეიძლება.

გარდა ამისა, შესაძლებელია ხელსაწყოს მგრძობიარობა და სპექტრის მილე-
 ბის რეჟიმი საკმარისი არ აღმოჩნდა დაბალი კონცენტრაციით წარმოქმნილი სხვა
 შეაძლებელი პროდუქტების იდენტიფიცირებისათვის.

2.15 სქემაზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის მეთაკრილის ჰეადასთან
 კონკურენტულად მიმდინარე უველა შესაძლო რეაქციის ეფექტები.

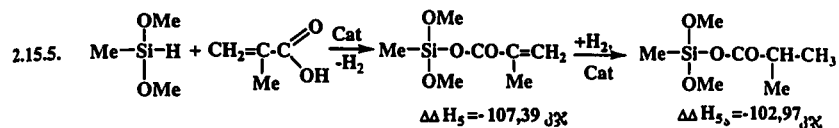
სქემა 2.15:





სქემა 2.15 რეაქციების სითბური ეფექტიდან გამომდინარე, აქაც თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესაბამისად, რომელიც, ზემოთ აღნიშნული 2.14 სქემის მსგავსად, შეიძლება განვიხილოთ როგორც 1,4-მიერთების შედეგად მიღებული შუალედური პროდუქტის (სქემა 2.15.3) შემდგომი ელტეკოვის წესის მიხედვით წარმოქმნილი პროდუქტი (სქემა 2.15.3.ბ), ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის იდენტურია, იდენტურია მათი სითბური ეფექტებიც ($\Delta\Delta H_1 = \Delta\Delta H_3 + \Delta\Delta H_{3b} = [-83,72 \text{ კჯ} + (-56,94 \text{ კჯ})] = -140,66 \text{ კჯ}$). ამ სქემის მიხედვით შუალედური პროდუქტიდან კეტენის წარმოქმნა (სქემა 2.15.3.ა) ყველაზე ნაკლებ სააღბათოა, ვინაიდან მისი წარმოქმნის სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H_{3a} = +87,58$ კჯ ტოლია. მიუხედავად ამისა ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით მისი წარმოქმნა დადასტურებულია, აკრილის მჟავისაგან განსხვავებით.

ხოლო რაც შეეხება მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთაკრილის მჟავასთან დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების რეაქციას, რომელიც გაშლილი სახით ასე შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



ზემოთ აღნიშნულის ანალოგიურად, ნაკლებ სააღბათოა, თუმცა მისი გამორიცხვა აქაც არ შეიძლება.

სინთეზირებული IV^3 ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს და ხასიათდებიან ჯაჭვთაშორისი მანძილის მხოლოდ ერთი მნიშვნელობით $d_1 = 9,07 \text{ \AA}$. სავარცხლისებური აღნაგობის ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ამდენად ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა- და მეთაკრილის მჟავასთან, კატალიზატორების როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას, ისე Pt/C თანაობისა და ლიტერატურული მონაცემებისაგან განსხვავებით ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილირებასთან (1,2- და 1,4-მიერთება) ერთად ადგილი აქვს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციას; სინთეზირებულია სხვადასხვა რგოლიანი აღნაგობის თერმორეაქტიული ოლიგომერები.

**2.2. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის
ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის და მეთაკრილის მჟავას
ნ-ალკილირებულ ეთერებთან**

ლიტერატურაში ცნობილი არის სავარცხლისმაგვარი აგებულების მეთილ-სილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა ორგანული განშტოებებით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ ჯგუფებს [1-3]. ასეთი თანაპოლიმერები ხასიათდებიან თხევად-კრისტალური თვისებებით. მეორეს მხრივ ცნობილი არის ისეთი დიორგანოსილოქსანური პოლიმერები, რომლებიც არ შეიცავენ მეზოგენურ ჯგუფებს, მაგრამ ხასიათდებიან თხევადკრისტალური ბუნებით. ამგვარ პოლიმერებს მიეკუთვნებიან მეთილპროპილ-, დიეთილ- და დიპროპილსილოქსანური ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები [4,5,129], ასევე მძივისებრი აგებულების მეთილ(ეთილ)ციკლოტეტრა(პენტა,ჰექსა)სილოქსანები [130-133].

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს სავარცხლისმაგვარი აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა სიგრძის ხაზოვანი ორგანული განშტოებებით გვერდით ჯაჭვში.

საწყის ნივთიერებებად გამოყენებული იქნა ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებით ბლოკირებული მეთილჰიდრიდსილოქსანი პოლიმერიზაციის ხარისხის საშუალო მნიშვნელობით $\eta_{inh} \approx 35$; აკრილის და მეთაკრილის მჟავას რთული ეთერები.

სავარცხლისებური აგებულების სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, რომელიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავდა რთულ ეთერულ ალკილურ ჯგუფებს ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა α,ω -ბის- (ტრიმეთილსილოქსი) მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის მჟავას რთულ ეთერებთან, კატალიზატორ პლატინაქლორწყალბადმჟავას $0,1 \text{ M}$ ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 და 1:30 თანაფარდობით. სხვადა-

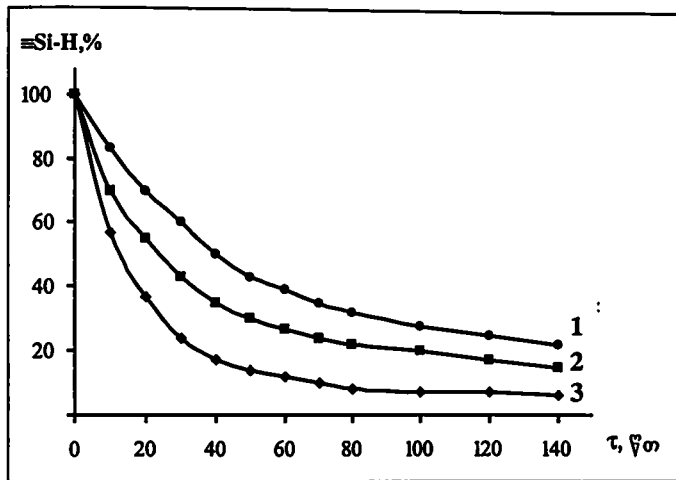
სხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში.

მორეაგირე კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით კატალიზატორთან ერთად $50\pm 70^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში ნაჩვენებია, რომ საწყისი ნივთიერებების კონდენსაციას, ან პოლიმერიზაციას, ან სხვა რაიმე გვერდით რეაქციას ადგილი არ ჰქონდა.

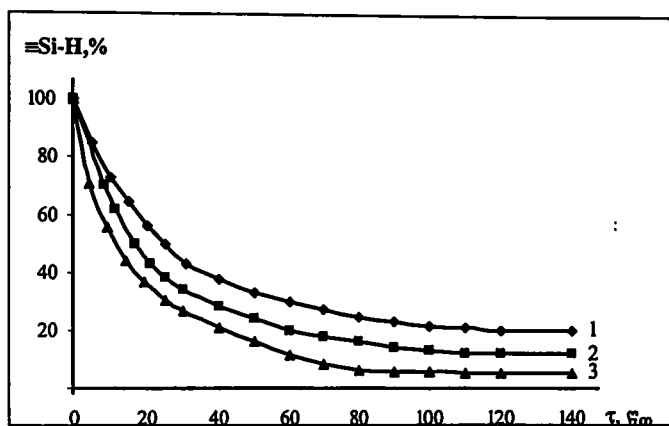
რეაქციის მიმდინარეობისას ვსაზღვრავდით აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. აღმოჩნდა, რომ გამხსნელის გარეშე ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს ძალიან სწრაფად, ამიტომ ჰიდროსილილირების რეაქციებზე დაკვირვების მიზნით შემდგომში რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის არეში ($C=5,3\times 10^{-2}$ - მოლი/ლ), დაბალ ტემპერატურებზე $30\pm 60^{\circ}\text{C}$.

დადგენილია, რომ ყველა აქტიური წყალბადი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში. მე-ნ ნახაზზე მოცემულია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების მრუდები დროში, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილისმჟავას მეთილის ეთერთან. საიდანაც ჩანს, რომ 30°C ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის 82%-იანი კონვერსიით, ხოლო 50°C ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის 95%-იანი კონვერსიით.

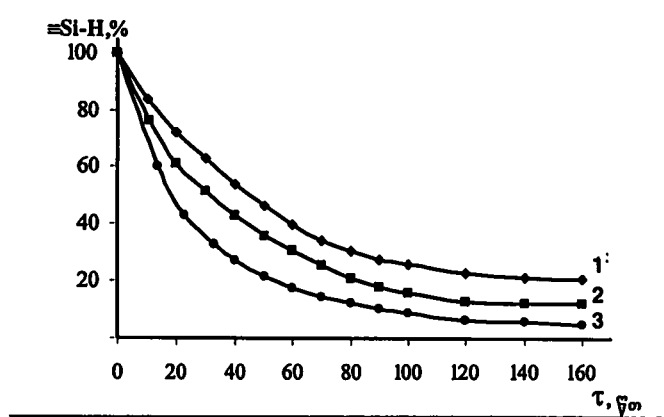
მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქცია 30 და 40°C ტემპერატურაზე (ხსნარში) მიმდინარეობს ძალიან დაბალი სიჩქარით. რაც შეიძლება აიხსნას სტერიული ეფექტით, ამიტომ რეაქცია ჩატარებულ იქნა 50 - 60°C ტემპერატურაზე. ხოლო რაც შეეხება მეთაკრილის მჟავას ბუთილის ეთერს, აქ ჰიდროსილილირების რეაქციები უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. როგორც მე-7 და მე-8 ნახაზიდან ჩანს მეთილჰიდრიდსილოქსანების



ნახაზი 6. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 30°C , 2 – 40°C და 3 – 50°C ტემპერატურას.



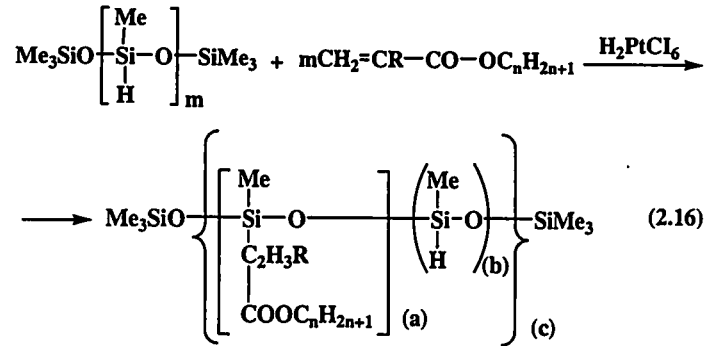
ნახაზი 7. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 50°C , 2 - 55°C და 3 - 60°C ტემპერატურას.



ნახაზი 8. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მეავას ბუთილის ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2 - 70°C და 3 - 80°C ტემპერატურას.

ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად, ხოლო ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება.

ამდენად, მეთილჰიდრიდსილოქსანების მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის მჟავას რთულ ეთერებთან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების წარმოქმნით შემდეგი სქემით [134,135]:



სადაც: $m=30,35$ $[(a)+(b)](c)=m$; $R=H$; $n=1$ [CH_3 - 30°C -V¹, 40°C -V², 50°C -V]; $n=2$ (C_2H_5 - VI); $n=4$ ($6-\text{C}_4\text{H}_9$ -VII); $n=6$ ($6-\text{C}_6\text{H}_{13}$ -VIII); $n=16$ ($6-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ - IX). $m=35$; $R=Me$, $n=1$ [Me - 50°C (X¹), 55°C (X²), 60°C (X)]; $n=4$ [C_4H_9 - 60°C (XI¹), 70°C (XI²), 80°C (XI)].

ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად უმთავრესად პირველი ერთი საათის განმავლობაში, შემდეგ კი რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალი სიჩქარით. რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები, $\eta_{sp}/c=0,03-0,05$. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, იწ, ¹H და ¹³C ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრების საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია მე-3 და მე-4 ცხრილში.

ცხრილი 3.

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება
პროპიონოქსიეთერული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

№	გამოსა- ვალი, %	R	$\eta^*_{ხე}$	$d_1, \text{Å}$	$T_{გამ}, \text{C}$	ელემენტური** ანალიზი, %		
						C	H	Si
V ¹	95	CH ₃	0,05	8,63	-	40,08	6,98	21,15
						39,79	6,37	20,87
V ²	89	CH ₃	0,04	-	-	39,34	6,62	22,44
						39,00	6,20	22,08
V	82	CH ₃	0,03	-	-120	38,51	6,98	23,26
						38,23	6,60	23,00
VI	95	C ₂ H ₅	0,08	10,10	-93	44,50	7,61	18,63
						44,12	7,40	18,28
VII	95	C ₄ H ₉	0,05	-	-	50,11	8,54	16,25
						49,79	8,29	15,68
VIII	93	C ₆ H ₁₃	0,03	15,37	-87	54,17	9,23	14,57
						53,76	8,95	14,21
IX	89	C ₁₆ H ₃₃	0,05	27,1	-82	66,02	11,13	9,14
						65,79	10,86	8,85

*1%-ანი ხსნარი ტოლუოლში, 25⁰C.

**ხაზს ზევით გამოთვლილი მნიშვნელობებია, ხაზს ქვევით ნაპოვნი.

ცხრილი 4.

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
თვისება იზოგერბოს მყავას ეთერული ჯგუფებით

გვერდით ჯაჭვში №	გამოსა- ვალი, %	R	$\eta^*_{ხე}$	$d_1, \text{Å}$	$T_{გამ}, \text{C}$	ელემენტური** ანალიზი, %		
						C	H	Si
1	2	3	4	5	6	7	8	9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
X ¹	76	CH ₃	0,04	8,23	-	<u>43,25</u> 42,87	<u>7,56</u> 7,21	<u>20,05</u> 19,87
X ²	72	CH ₃	0,04	-	-	<u>43,82</u> 43,24	<u>7,57</u> 7,31	<u>19,38</u> 19,07
X	80	CH ₃	0,06	7,23	-110	<u>44,51</u> 44,11	<u>7,59</u> 7,30	<u>18,55</u> 18,70
XI ¹	73	C ₄ H ₉	0,06	-	-	<u>51,38</u> 51,52	<u>8,84</u> 8,60	<u>16,21</u> 15,89
XI ²	75	C ₄ H ₉	0,06	-	-	<u>51,83</u> 51,74	<u>8,87</u> 8,54	<u>15,75</u> 15,79
XI	70	C ₄ H ₉	0,06	11,41	-88	<u>52,48</u> 52,32	<u>8,91</u> 8,87	<u>15,10</u> 14,78

*1%-ანი ხსნარი ტოლუოლში, 25⁰C.

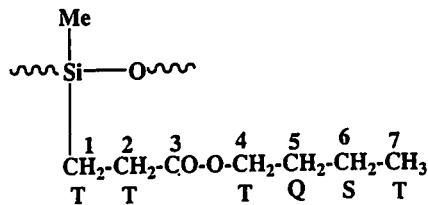
**ზაზს ზევით გამოთვლილი მნიშვნელობებია, ხაზს ქვევით ნაპოვნი.

სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა ≡Si-O-Si≡ და C-O-C ბმების γ_{as} რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1020 და 1150 სმ⁻¹ უბანში, ≡Si-C ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1240სმ⁻¹ უბანში, C-H ბმების ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 2950-3100 სმ⁻¹ უბანში. აღსანიშნავია, რომ ჩამნაცვლებელი ორგანული რადიკალის სიდიდის ზრდასთან ერთად შთანთქმის ინტენსივობები ამ უბანში იზრდება. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რთული ეთერული ჯგუფისათვის -CO-O-C- ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1150 სმ⁻¹ უბანში და რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2165 სმ⁻¹ უბანში [126, 127].

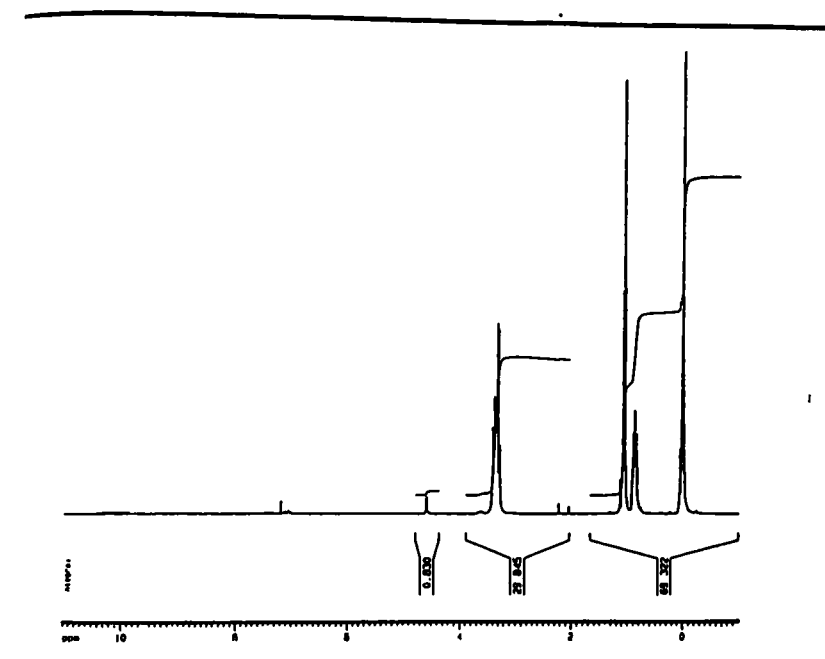
ნახაზებზე 9-12 წარმოდგენილია V-XI ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრები. V ნაერთის ¹H სპექტრში შეიმჩნევა ≡Si-Me და -SiMe₃ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით

$\delta=0,05$ ვ.მ.ნ., მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტში, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,85$ ვ.მ.ნ. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,05$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის ჯგუფისათვის $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში. ასევე სპექტრში შეიმჩნევა კვარტეტული სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3,3$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილენური ჯგუფისათვის $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტში, რომელიც განიცდის $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ფრაგმენტში მეთილენის პროტონების სიგნალების ზედდებას. მისი წანაცვლება სუსტ ველში განპირობებულია კარბონილის ჯგუფის ანიზოტროპიული კონუსის ზემოქმედებით [136]. სპექტრში სჩანს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო ინტენსივობის სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=4,2$ ვ.მ.ნ. (ნახაზი 9).

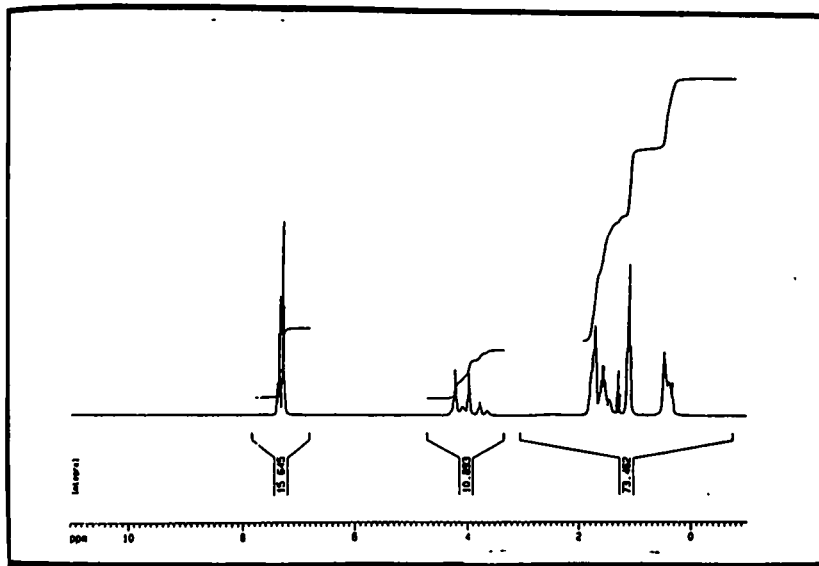
VI ნაერთის ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $-\text{SiMe}_3$ და $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0,1$ და $\delta=0,2$ ვ.მ.ნ., შესაბამისად. სპექტრში შეიმჩნევა მეთილენური ჯგუფის პროტონებისათვის $-\text{C}^1\text{H}_2-$, $-\text{C}^2\text{H}_2-$ და C^4H_2 დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0,8$; $\delta=3,6$ და $\delta=3,95$ ვ.მ.ნ.. შესაბამისად (ნახაზი 10).



^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{C}^5\text{H}_2-$ დამახასიათებელი კვინტეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,55$ ვ.მ.ნ., $-\text{C}^6\text{H}_2-$ დამახასიათებელი სექსტეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვ-



ნახაზი 9. VI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.



ნახაზი 10. VII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.

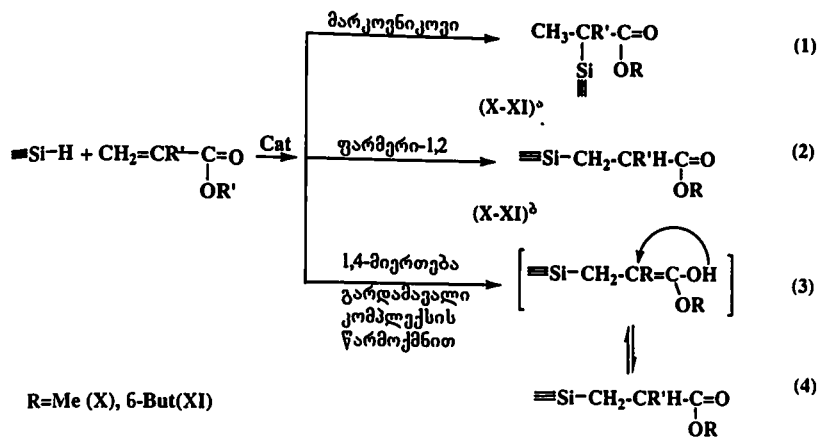
ლების ცენტრით $\delta=1,20$ ვ.მ.ნ. უნდა აღინიშნოს, რომ ორი მეთილენური ჯგუფის $-C^{\alpha}H_2$ და $-C^{\beta}H_2-$, სექსტეტური და კვინტეტური სიგნალი ერთმანეთს ფარავენ და რეზონირებენ დიაპაზონში $\delta=1,55-1,20$ ვ.მ.ნ-ში. როგორც სპექტრიდან ჩანს, ალბათ არსებობს იზომერები, რომელებიც ჩნდება გრძელი ჩამაცვლებლების მიზეზით. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1,0$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის $-C^{\gamma}H_3$. 1H ბმრ სპექტრებიდან გამომდინარე მიერთების რეაქციები უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

იზომერების ორი ჯგუფის არსებობა ანუ კონფორმერების არსებობა ელინდება ^{13}C სპექტროსკოპიით (ნახაზი 11), სადაც სიგნალები წყვილ-წყვილად ჩანს. მაგალითად, $\equiv Si-Me$ -ში სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=10,17$ და $\delta=10,56$ ვ.მ.ნ, $-C^{\alpha}H_2$ -სათვის სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=14,73$ და $\delta=14,89$ ვ.მ.ნ, $-C^{\gamma}H_3$ -სათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=22,41$ ვ.მ.ნ., $-C^{\beta}H_2$ -სათვის სიგნალი $\delta=28,60$ ვ.მ.ნ., $-C^{\delta}H_2$ -სათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=65,11$ და $\delta=68,29$ ვ.მ.ნ. უნდა აღვნიშნოთ, რომ კონფორმაციები ყველაზე მკაფიოდ ამ ფრაგმენტზე ჩანს.

მე-12 ნახაზზე მოცემულია X ოლიგომერის 1H ბმრ სპექტრი. სპექტრალური მონაცემებიდან ჩანს, რომ მეთაკრილისმჟავას ეთერებთან მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც 1.2- ასევე 1.4 მიერთების მიმართულებით (თანაფარდობით 1:1,3 შესაბამისად).

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილისმჟავას მეთილის ეთერთან მიმდინარეობს, როგორც ფარმერის წესით (რეაქციები 1 და 3), ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, ზოგადად სავარაუდო სქემის 2.17 მიხედვით.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთაკრილისმჟავას ეთერებთან
ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სავარაუდო სქემა 2.17:

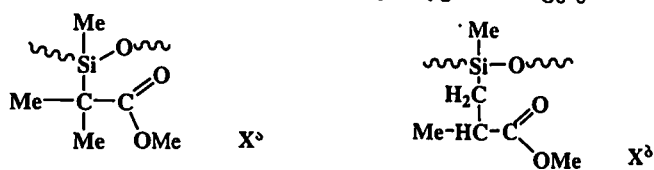


როგორც 2.17 სავარაუდო სქემიდან ჩანს ჰიდრიდული 1,4-მიერთებისას ადგილი უნდა ჰქონდეს გარდამავალი პროდუქტის წარმოქმნას (3), რომლის ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას (4) მიიღება ფარმერის გზით 1,2-მიერთების პროდუქტი.

X ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მეთილის (Me-C) (მარკოვნიკოვის გზით მიერთება, სქემა 2.17.1, სტრუქტურა X^a) ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტი, ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1,25$ ვ.მ.ნ., ტრიმეთილისილოქსი ჯგუფებისათვის (Me₃SiO-) დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0,113$ ვ.მ.ნ., და მეთოქსი (COOMe) ჯგუფის მკვეთრი სინგლეტი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=3,66$ ვ.მ.ნ. ^{13}C ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი დამახასიათებელი ეთერული კარბონილის ჯგუფისათვის ველის სუსტ ნაწილში წანაცვლებით $\delta=166,2$ ვ.მ.ნ., მეთოქსი ჯგუფის (COOMe) შესაბამისი სიგნალი $\delta=41,4$ ვ.მ.ნ., და მეთოქსი ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=33,8$ ვ.მ.ნ., ხოლო მეთილის ჯგუფის (CH₃-CH) სიგნალების ქიმიური წანაცვლება $\delta=19,7$ ვ.მ.ნ. (იხილეთ ცხრილი 5)

ცხრილი 5

X ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრალური მონაცემები



სტრუქტ.	Me-C	COOMe	Me ₃ Si	SiCH ₂ -	CH	Me-CH	Me-Si	%
X ^a	1,25s	3,66s	0,11s	-	-	-	0,07s	43
X ^b	-	3,72s	0,11s	0,84d J=6,62	2,6 sex	1,57d J=7,27	0,07s	57

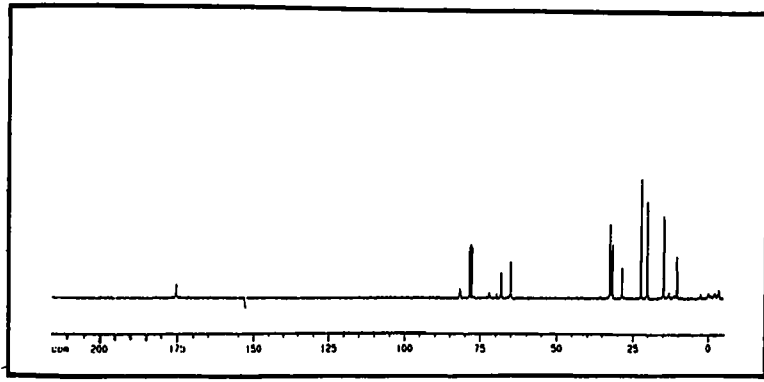
ცხრილი 6

X ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრალური მონაცემები

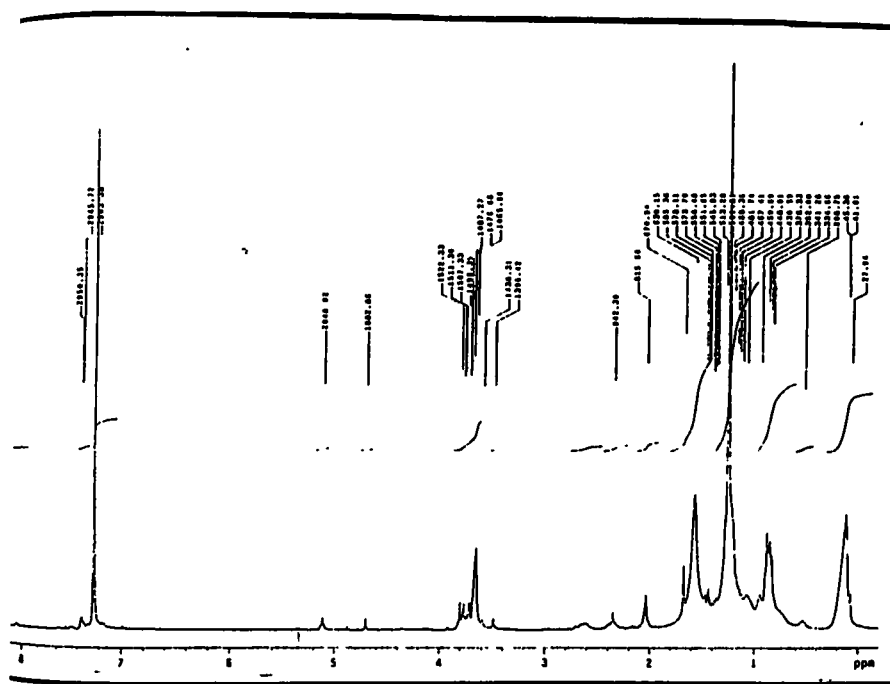
სტრუქტ.	Me-C	-C≡	OMe	C=O	SiCH ₂ -	CH	Me-CH	SiMe ₃	≡SiMe
X ^a	19,7	33,8	41,4	166,2	-	-	-	14,2	1,8
X ^b	-	-	41,2	166,2	18,2	30,2	19,7	14,2	1,8

ფარმერის გზით მიერთების პროდუქტისათვის (სქემა 2.17.3 სტრუქტურა X^b) ¹H სპექტრი შეიცავს ≡Si-CH₂- ჯგუფისათვის დამახასიათებელ დუბლეტურ სიგნალს ქიმიური წანაცვლებით δ=0,84 ვ.მ.ნ. (J=6,62 ჰერცი), მეთინის (≡CH) ჯგუფის პროტონის სექსტეტურ სიგნალს, ქიმიური წანაცვლებით δ=2,6 ვ.მ.ნ., და ასევე მეთილის პროტონის (Me-CH) დუბლეტურ სიგნალს δ=1,57 ვ.მ.ნ., მეთოქსი-ჯგუფის შესაბამისი რეზონანსული შთანთქმა δ=3,72 ვ.მ.ნ.-ში მკლავდება.

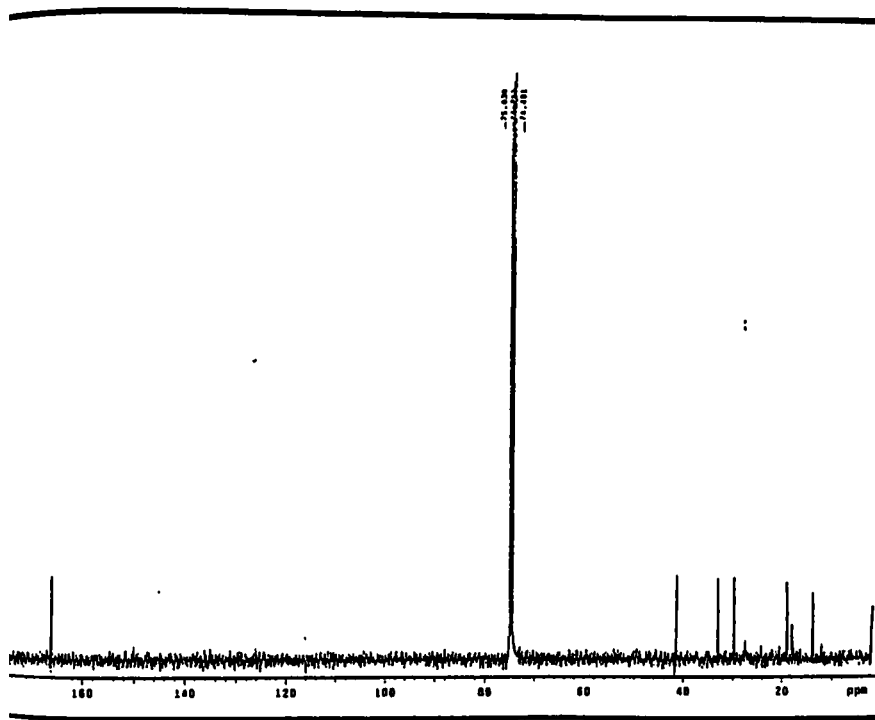
რაც შეეხება (სტრუქტურა X^b) ¹³C ბმრ სპექტრს, აქ შეიმჩნევა ეთერული კარბოქსილის ჯგუფის (COOMe) სიგნალი, რომელიც X^a სტრუქტურის ანალოგიურად რეზონირებს δ=166,2 ვ.მ.ნ. დამატებით შეიმჩნევა მეთინის (≡CH) ჯგუფის რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=30,2 ვ.მ.ნ., და მეთილის



ნახაზი 11. VII ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრი.



ნახაზი 12. X ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.



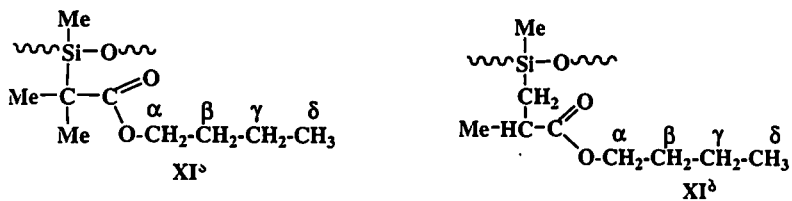
ნახაზი 13. X ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.

ჟგუფისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=19,7$ კ.მ.ნ., და მეთილენური ჟგუფის($\equiv\text{Si-CH}_2-$) პროტონებისათვის სიგნალი $\delta=18,2$ კ.მ.ნ. (იხილეთ ცხრილი 6).

XI ოლიგომერისათვის X-ის მსგავსად ჩატარებულია ^1H და ^{13}C ბმრ გა-მოკვლევები და შედეგები მოყვანილია მე-7 და მე-8 ცხრილებში.

ცხრილი 7

XI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრალური მონაცემები



N ^o	Me	CH ₂ (α)	CH ₂ (β)	CH ₂ (γ)	CH ₃ (δ)	SiCH ₂ 2	CH	Me- CH	SiMe	SiMe ₃ 3	%
XI ^a	0,88 s	3,97 m J=6,4 5	1,53 J=6,6 6	1,29kv J=6,66 J=7,23	0,85m J=7,22	-	-	-	0,01	0,0 3	9
XI ^b	-	3,99 m J=6,6 4	1,53 J=6,6 6	1,29	0,85	0,66d J=7,62	2,5 1m	1,13 d	0,01	0,0 3	91

ცხრილი 8

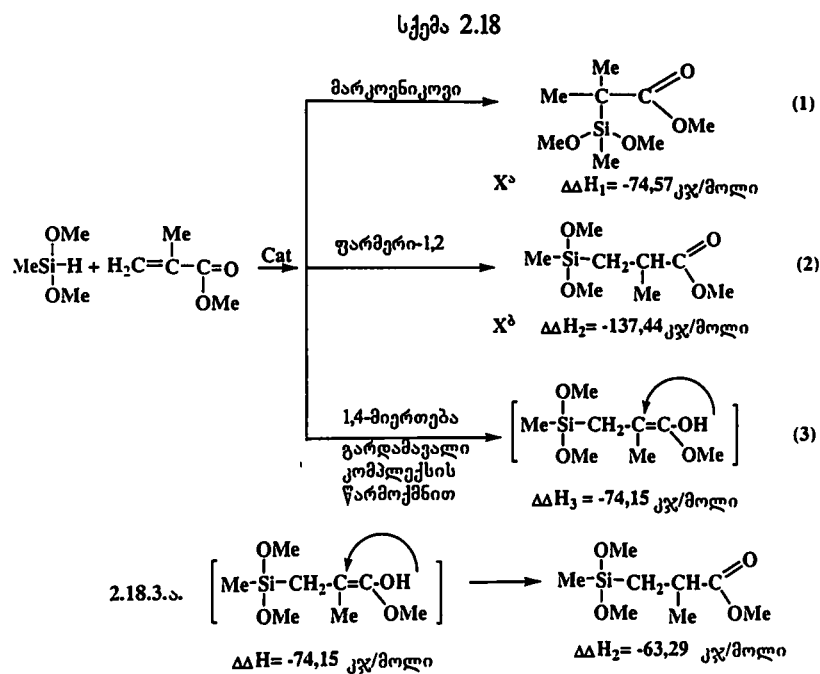
XI ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემები

N ^o	Me	CH ₂ (α)	CH ₂ (β)	CH ₂ (γ)	CH ₃ (δ)	SiCH ₂	CH	Me- CH	COO	SiMe	SiMe ₃	-C≡
XI ^a	19,0	64,6	19,4	21,9	14,1	-	-	-	177,1	1,9	2,03	34,8
XI ^b	-	64,8	19,4	21,9	14,1	20,1	30,8	19,3	177,4	1,9	2,03	-

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპირიდისილოქსანის მეთილმეთაკრილა-ტონ ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ნახევრადმე-

რიული ქვანტურქიმიური AM1 მეთოდით, ჩვენს მიერ გამოთვლილ იქნა მოდე-
ლური ნაერთის მეთილდიმეთოქსისილანის მეთილმეთაკრილატთან ურთიერთქმე-
დების ყველა საწყისი ნივთიერების. შუალედური და საბოლოო პროდუქტების
წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f) და სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების
სითბური ეფექტები ($\Delta \Delta H$).

როგორც 2.18 სქემიდან ჩანს:



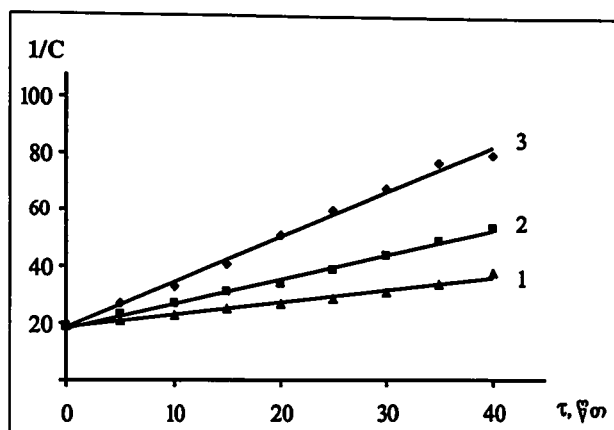
მეთილდიმეთოქსისილანის მეთილმეთაკრილატთან პირდაპირი ყველა შე-
საძლო რეაქციის სითბური ეფექტიდან გამომდინარე თერმოდინამიკურად უფრო
ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესა-
ბამისად. აღსანიშნავია, რომ 1,4-მიერთების შედეგად მიღებული შუალედური

პროლუქტის (სქემა 2.18.3) შემდგომი ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჭვდუღებისას წარმოქმნილი პროლუქტი (სქემა 2.18.3ა) ფარმერის წესით მიღებული პროლუქტის იდენტურია.

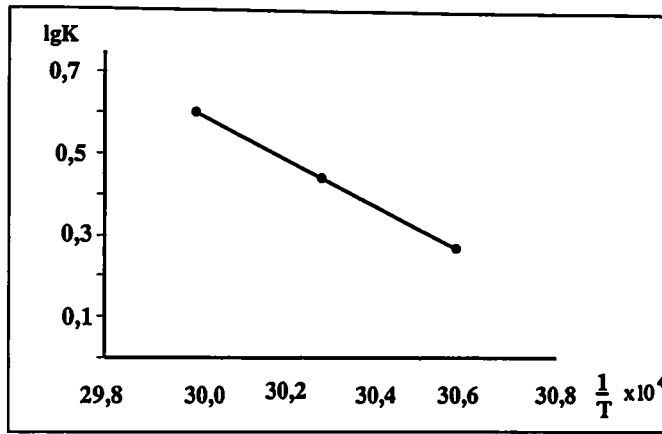
მე-14.1-14.3 ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან, მეთილმეთაკრილატთან და ბუთილმეთაკრილატთან, საიდანაც ჩანს რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე. აკრილის მჟავას მეთილის ეთერისათვის: $K_{30}^0 \approx 0,3838$, $K_{40}^0 \approx 0,7813$ და $K_{50}^0 \approx 1,6003$ ($\gamma=2$). მეთილმეთაკრილატისათვის: $K_{50}^0 \approx 1,9314$, $K_{55}^0 \approx 3,3286$ და $K_{60}^0 \approx 4,1006$; ბუთილმეთაკრილატისათვის: $K_{60}^0 \approx 0,9754$, $K_{70}^0 \approx 1,5072$ და $K_{80}^0 \approx 3,3286$ ($\gamma=2$);

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან (ნახაზი 15) დამოკიდებულებიდან გამოთვლილია ჰიდროსილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიები: აკრილისმჟავას მეთილის ეთერისათვის $E=55,7$ კჯ/მოლი, მეთილმეთაკრილატისათვის $E=62,1$ კჯ/მოლი და ბუთილმეთაკრილატისათვის $E=58,0$ კჯ/მოლი. როგორც ზემოთ მოყვანილი მნიშვნელობებიდან ჩანს, აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.

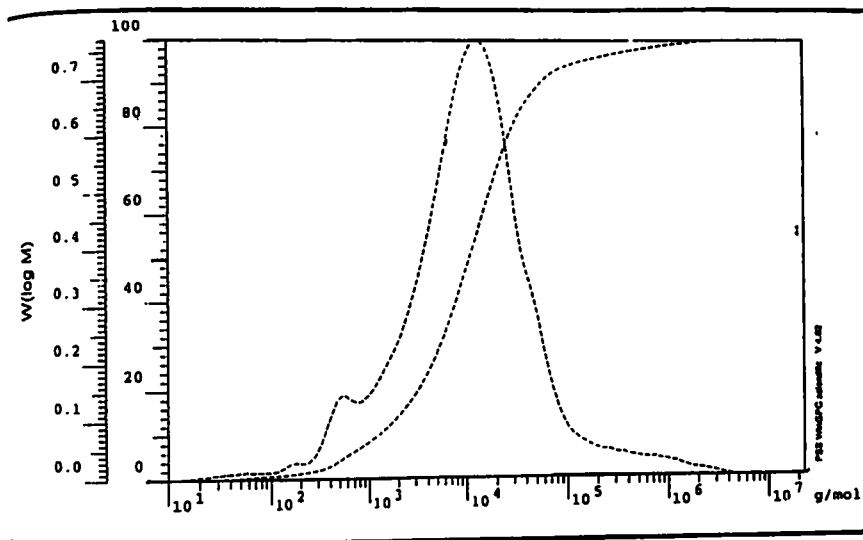
ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული VI ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა (ნახაზი 16). განსაზღვრულ იქნა VI ოლიგომერის საშუალო მოლეკულური მასები: $\bar{M}_w=56,66 \times 10^3$, $\bar{M}_n=1,877 \times 10^3$, $M_z=2,661 \times 10^6$. როგორც ნაპოვნი საშუალო მოლეკულური მასის მნიშვნელობიდან ჩანს. იგი დაახლოებით 11,4-ჯერ აღემატება თეორიულად გათვლილ მოლეკულურ მასას $\bar{M}_w=4962$ (სრული ჰიდროსილილირების დროს), ხოლო პოლიდისპერსულობა ოლიგომერისა $p=30$ ტოლია. ანალოგიურად იქნა დადგენილი VIII და



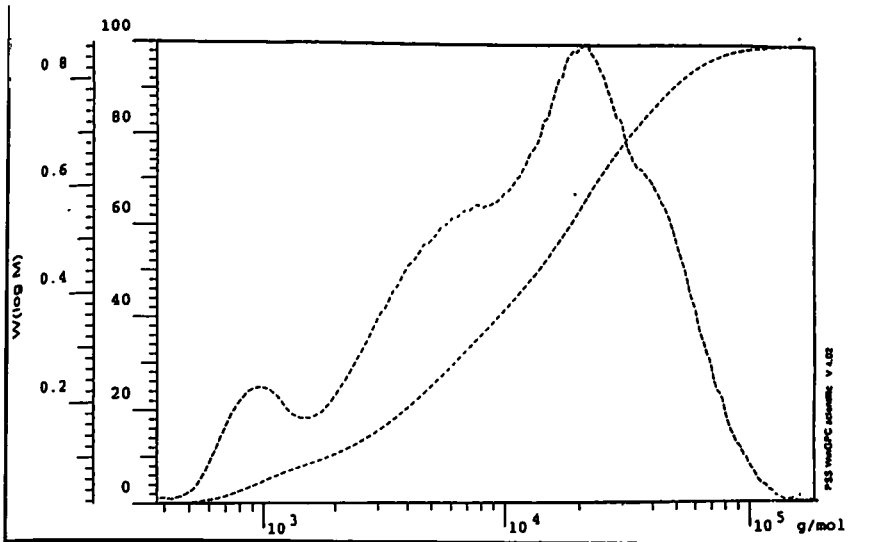
ნახაზი 14. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე მეთილპიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილმჟავას მეთილისეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 30°C , მრუდი 2 შეესაბამება 40°C , ხოლო მრუდი 3 შეესაბამება 50°C .



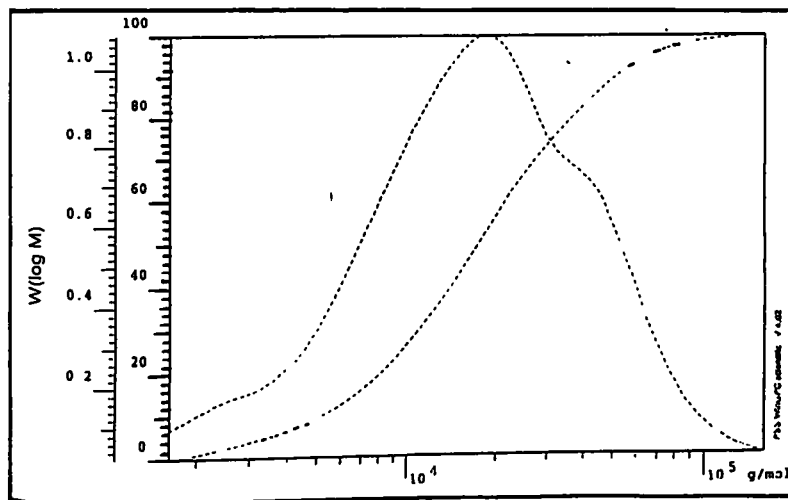
ნახაზი 15. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდესთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილმეკავას მეთილისეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 50°C , მრუდი 2 შეესაბამება 55°C , ხოლო მრუდი 3 შეესაბამება 60°C .



ნახაზი 16. VI ოლიგომერის გელ-შელწევალი ქრომატოგრაფიული მრუდები.



ნახაზი 17. VIII ოლიგომერის გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.



ნახაზი 18 IX ოლიგომერის გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

IX ოლიგომერებისათვის საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსობა: VIII ოლიგომერისათვის $\bar{M}_n=1,125 \times 10^4$, $\bar{M}_m=2,378 \times 10^4$, $\bar{M}_z=4,193 \times 10^4$, $p=4,08$; IX-ოლიგომერისათვის $\bar{M}_n=4,901 \times 10^3$, $\bar{M}_m=2,00 \times 10^4$, $\bar{M}_z=4,219 \times 10^4$, $p=2,14$; მოლეკულური მასის გაზრდილი მნიშვნელობა მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქციის მიმდინარეობისას ნაწილობრივ ადგილი აქვს კარბონილის ჯგუფზე ჰიდროსილილირებას, რაც ლიტერატურული მონაცემებიდანაც დასტურდება [68]. კერძოდ, ა.დ. პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა ჰიდრიდსილანების აკრილისმჟავას ეთერებთან ჰიდროსილირების რეაქციები, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას და ნაჩვენები იქნა, რომ $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მიერთება ორმაგ ბმასთან (1,2- ან 1,4-) დამოკიდებულია სილიციუმთან დაკავშირებული ორგანული ჯგუფის ხასიათზე და კარბონილური ნაერთის აღნაგობაზე. თუმცა აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ აღნიშნულ შრომაში [68] არ არის გამოყენებული კვლევის ისეთი მეთოდი როგორცაა ბმრ სპექტროსკოპია, რომელიც ერთნიშვნელოვნად დაადასტურებდა მიღებული ნაერთების სტრუქტურას.

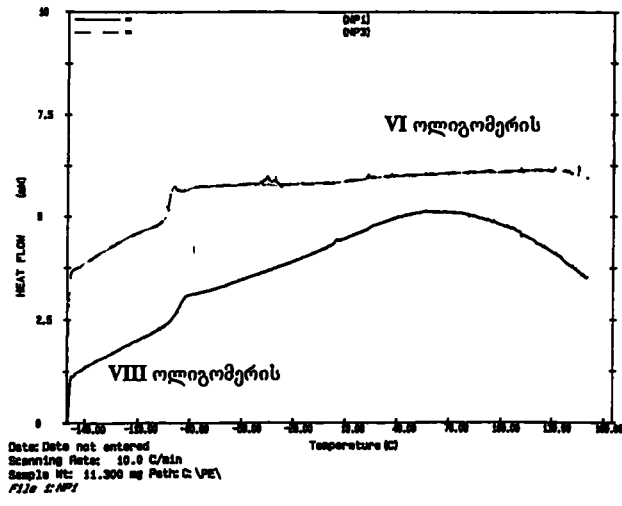
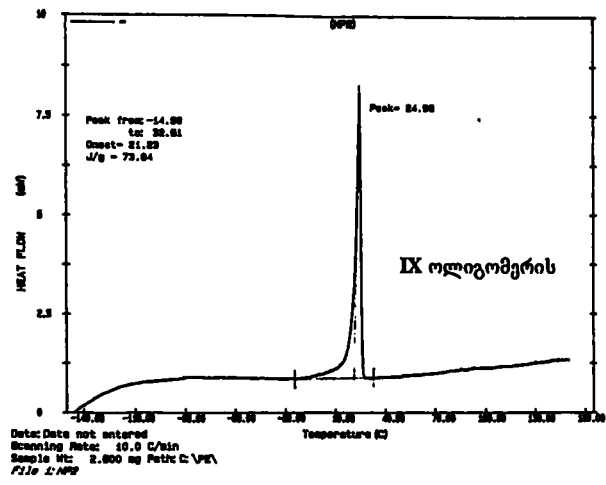
ამდენად, ბმრ სპექტროსკოპიაზე და გელშელწევად ქრომატოგრაფიაზე დაყრდნობით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს 1,2-მიმართულებით და ამასთანავე ადგილი აქვს ოლიგომერულ ჯაჭვში არსებული ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მოლეკულათშორის ჰიდრიდულ მიერთებას კარბონილის ჯგუფთან. თუმცა ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრში $\equiv\text{C-O-Si}\equiv$ ბმის დამახასიათებელი სიგნალები არ ჩანს, რაც შეიძლება გამოყენებული სპექტრომეტრის ნაკლები ტექნიკური შესაძლებლობით აიხსნას.

რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. გვერდითი ჩამნაცვლებელი კუთხის სიდიდის გაზრდასთან ერთად ოლიგომერებში ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა იზრდება $d_1=15,37 \text{ \AA}$ -დან (ოლიგომერი VIII) $d_1=27,1 \text{ \AA}$ -მდე. აღნიშ-

ნული ოლიგომერების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა ახლოა შესაბამისი აღნაგობის ორგანული ანალოგების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობასთან [137], და ბევრად აღემატება დიმეთილსილოქსანური პოლიმერის ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობას რომელიც $7,2 \text{ \AA}$ ტოლია.

ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. კვლევამ აჩვენა (ნახაზი 19-20), რომ სინთეზირებულ ოლიგომერებში შეიმჩნევა ტემპერატურული გადასვლა – $82 \pm 93^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერების გამინების ტემპერატურას. კალორიმეტრულ მრუდებზე შეიმჩნევა ასევე ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის ლობის ტემპერატურას, რომელიც მკაფიოდ ჩანს IX ოლიგომერის დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდიდან $+24,96^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე. როგორც აღნიშნულ ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდებიდან ჩანს მათ არ გააჩნია თხევად-კრისტალური ბუნება. განსხვავებით ნაშრომისაგან [118], სადაც მეთილსილოქსანურ ოლიგომერებში, სხვადასხვა სიგრძის ოქსიალკილური ჯგუფებით, შეიმჩნეულია თერმობროპული მეზოფაზის არსებობა.

ამდენად ჩვენს მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილისა და მეთაკრილისმჟავას ეთერებთან და პირველად იქნა სინთეზირებული სავაცხლისებური აგებულების მეთილსილოქსანური ოლიგომერები რთულეთერული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ისინი წარმოადგენენ საინტერესო ნივთიერებებს რომელთა ჰიდროლიზით შესაძლებელია მიღებული იქნას წყალში ხსნადი სილიციუმორგანული კარბონმჟავები და შესაბამისი მარილები.



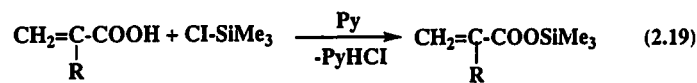
ნახაზი 19-20. ოლიგომერების დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები.

2.3. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის
ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის- და მეთაკრილის
მჟავას სილილირებულ ეთერებთან

სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, პროპიონის მჟავას და იზოერბოს მჟავას სილილირებული ჯუფებით გვერდით ჯაჭვში, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა- და მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერთან.

საწყისი აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერის მიღების მიზნით ჩვენს მიერ პირველ სტადიაზე ჩატარებული იქნა აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ტრიმეთილქლორსილანთან, განზავებული აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში, მორეაგირე კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით პირიდინის თანაობისას, $0+-5^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე.

რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$.

მიღებული აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [138, 139].

აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერები ჩვენს მიერ სინთეზირებულ იქნა აკრილისა და მეთაკრილის მჟავების ურთიერთქმედებით

ტეტრაეთოქსისილანთან ცნობილი მეთოდით [140], გამოყოფილი ეთილის სპირტი იდენებოდა სარეაქციო არედან. შემდგომში სარეაქციო პროდუქტები გამოხდით იქნა ვაკუუმზე. მეთაკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებული ეთერი ლიტერატურაში ცნობილი იყო [140,141], ხოლო რაც შეეხება აკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერს იგი ჩვენს მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

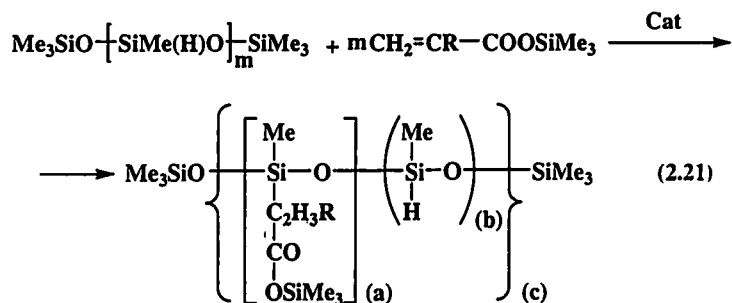


სადაც: R=H (XIV), Me.

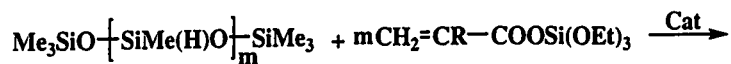
მიერთების რეაქციები შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. კერძოდ აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ჩატარებულ იქნა 40-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში, ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 0,1% რაოდენობით. რაც შეეხება მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან 60°C ტემპერატურაზე ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილება არ აღემატება 62% (~4 საათის განმავლობაში, ამიტომ ჰიდროსილირების რეაქციები ჩატარებულ იქნა უფრო მაღალ ტემპერატურებზე (80-90°C). ხოლო რაც შეეხება აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიეთოქსილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილირება ჩატარებულ იქნა 60-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. დადგენილია, რომ აკრილის მჟავას ტრიეთოქსილილირებული ეთერის შემთხვევაში 80°C ტემპერატურაზე ≡Si-H კონვერსია შეადგენს 95%, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავას ტრიეთილსილილირებულ ეთერთან ≡Si-H კონვერსია 84%-ია, ეს შეიძლება აიხსნას იმ სტერიული

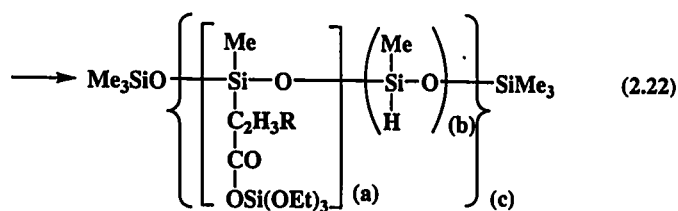
ფაქტორით, რომელსაც კმნის ჩამნაცვლებელი მეთილის ჯგუფი და ეს ეფექტი იგრძნობა ორივე, ტრიმეთილსილილირებული და ტრიეთოქსისილილირებული ეთერების შემთხვევაში.

მე-20 და 21-ე ნახაზებზე მოცემულია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. როგორც ნახაზებიდან ჩანს ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე და სიჩქარე. ჰიდროსილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფები. ასე რომ ჰიდროსილირების რეაქციის დროს მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [142,143]:



სადაც: $m=35$, $[(a)+(b)](c)=35$. $\text{R}=\text{H}$; XII¹ (40°C), XII² (50°C), XII (60°C).
 $\text{R}=\text{Me}$, XIII¹ (80°C), XIII² (85°C), XIII (90°C);





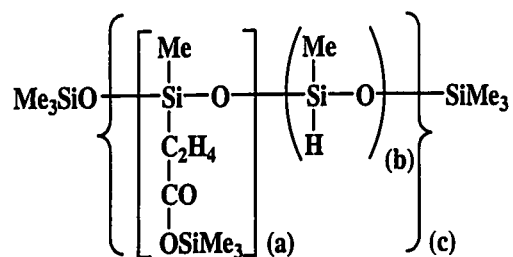
სადაც: $m \approx 35$, $[(a)+(b)](c) = 35$. $R = \text{H}$; XIV^1 (60°C), XIV^2 (70°C), XIV (80°C).

$R = \text{Me}$, XV^1 (60°C), XV^2 (70°C), XV (80°C);

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში $\eta_{sp}/c = 0,03-0,05$; რომელთა აღნაგობა დამტკიცებული იქნა იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით. სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია მე-9+11 ცხრილებში.

ცხრილი 9

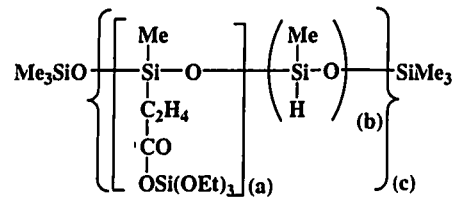
სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება



ოლიგომერი, №	გამოსავალი, %	η_{sp}	$d_1, \text{Å}$	ჰიდროსილირების სიღრმე, %	$T_{გაბ.}^{\circ C}$	ელემენტური შედგენილობა, %		
						C	H	Si
XIII ¹	79	0,04	-	66	-	41,12 40,72	8,14 7,70	28,49 28,53
XIII ²	87	0,04	-	72	-	41,79 41,16	8,18 7,96	27,89 28,02
XIII	92	0,05	9,56	78	-65	42,31 41,93	8,21 7,93	27,42 27,15

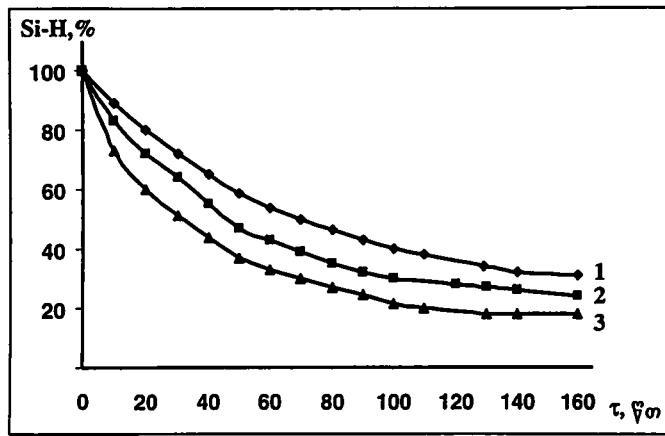
ცხრილი 11

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
თვისება

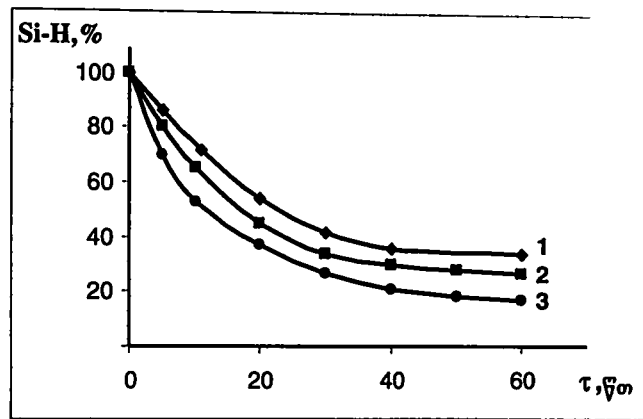


№	გამოსავალი, %	რეაქციის ტემპ-რა, °C	ჰიდროსილირების სიღრმე, %	η_{sp}^{***}	$d_1, \text{Å}$	k. მოლი.ლ/სექ
XIV ¹	80	60	90	0,03	-	3.2006
XIV ²	85	70	93	0,05	-	5.2102
XIV	89	80	95	0,05	8,63	10.2890

$E_{აქტ} \approx 56,0$ კვ/მოლი, $\gamma \approx 1,8$



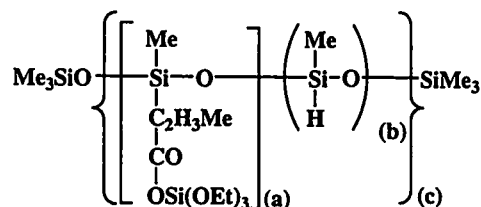
ნახაზი 20. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მეჯავას ტრიმეთილსილირებულ ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C ტემპერატურას, 2 – 50°C და 3 – 40°C .



ნახაზი 21. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილირებულ ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 90°C ტემპერატურას, 2 – 85°C და 3 – 80°C .

ცხრილი 12

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
თვისება



N ^o	გამოსავალი, %	რეაქციის ტემპრა, °C	ჰიდროსილირების სიღრმე, %	η _{sp}	d ₄ , Å	k, მოლი.ლ/სეკ
XV ¹	78	60	63	0,03	-	0,7678
XV ²	79	70	74	0,03	-	1,2498
XV	80	80	84	0,04	8,63	2,3008

E_{აქტ}≈52,0 კკ/მოლი, γ=1,7

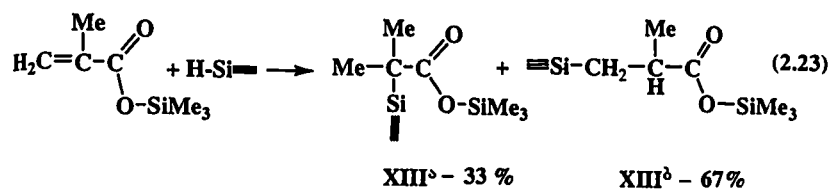
სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2165 სმ⁻¹ უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ≡Si-O-C≡ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1155 სმ⁻¹ უბანში. ≡Si-Me და-SiMe₃ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840 სმ⁻¹ უბანში [126,127].

XII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 22) შეიმჩნევა გაფართოებული აინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,1 ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის -SiMe₃ და ≡Si-Me ჯგუფში. ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=0,8 ვ.მ.ნ. დამახასიათებელი წყალბადის პროტონებისათვის

$\equiv\text{Si-CH}_2$ - ჯგუფში. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=2,3$ ვ.მ.ნ. დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ჯგუფში. ე.ი. ჰიდროსილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის გზით. ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე ჰიდროსილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის შთანთქმის ზოლი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=4,2$ ვ.მ.ნ., რაც ოლოგომერული ჯაჭვის სხვადასხვა რგოლიანობის დამამტკიცებელია იწ სპექტრებთან ერთად.

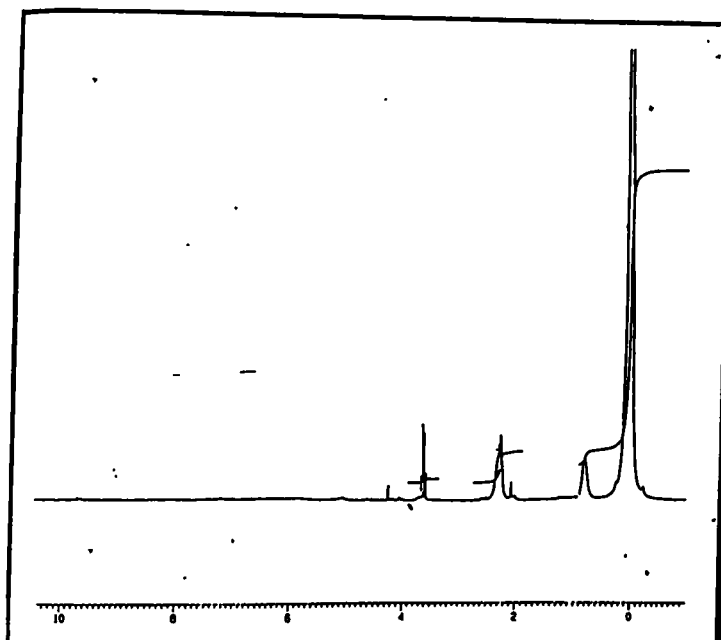
23-ე ნახაზზე მოცემულია XII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი. ნახაზიდან ჩანს კარბოქსილში არსებული ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალი $\delta=178,3$ ვ.მ.ნ., $\equiv\text{Si-Me}$ - სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=7,5$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3$ - სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=7,28$ ვ.მ.ნ., სილიციუმთან მდგომი $\equiv\text{Si-CH}_2$ - ჯგუფისათვის რეზონანსული შთანთქმა ქიმიური წანაცვლებით $\delta=25,7$ ვ.მ.ნ., კარბონილთან მდგომი მეთილენური $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ჯგუფისათვის შთანთქმა ქიმიური წანაცვლებით $\delta=56,7$ ვ.მ.ნ.

რაც შეეხება XIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრს, აქ რეაქციის ორი შესაძლო ვარიანტიდან მარკოვნიკოვის წესით მიერთების პროდუქტის წარმოქმნის ალბათობა ნაკლებია მეთილის ჯგუფისა და მორეაგირე სილოქსანის დიდი სივრცითი აგებულების გამო. რეაქციის ამ მიმართულებით მიმდინარეობის მცირე ალბათობაზე მეტყველებს ისიც, რომ სპექტრში არსებული მეთილის ჯგუფების სინგლეტური სიგნალების ინტენსივობა ნაკლებია დუბლეტური სიგნალის ინტენსივობასთან შედარებით და 1:2 ტოლია, ანუ 33% (მარკოვნიკოვი) და 67% (ფარმერი)

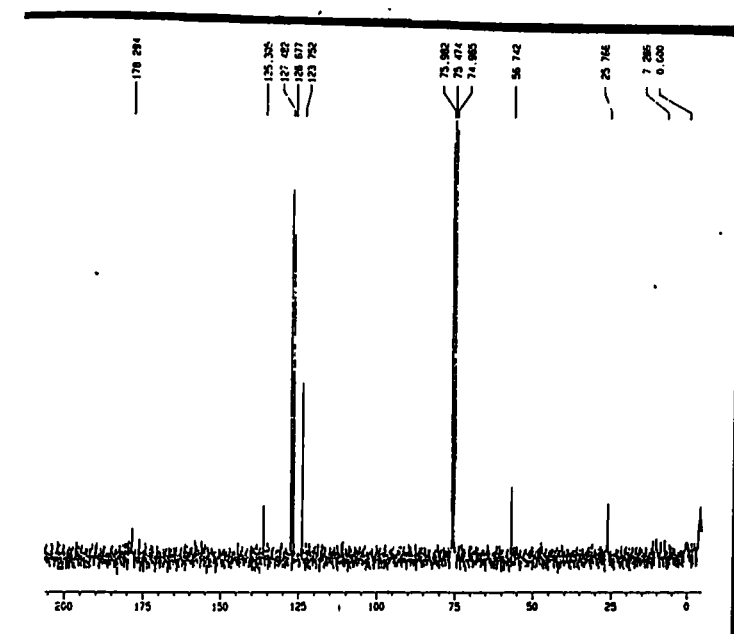


ანუ ერთერთ შესაძლო ვარიანტს წარმოადგენს მიერთება მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგო მიმართულებით. თუმცა ისევე, როგორც წინა შემთხვევებში აქაც უფრო სავარაუდოა, რომ ადგილი აქვს სილილირებულ ეთერებთან 1,4-მიერთებას და წარმოქმნილი საშუალოდ ინტერმედიატში ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯუფებას. ყოველივე ამის გამო აღნიშნული ადუქტის ¹H ბმრ სპექტრი შემდეგი მახასიათებლებით ხასიათდება (ნახაზი 24): XIII^a სტრუქტურის შემთხვევაში შეიძინევა მეთილის პროტონებისათვის ≡Si-Me და -SiMe₃ ჯგუფში სინგლეთური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ=0,07 და δ=0,15 ვ.მ.ნ., შესაბამისად. მეთილის პროტონებისათვის (Me-C) სინგლეთური სიგნალი δ=1,27 ვ.მ.ნ.-ში. XIII^b სტრუქტურის შემთხვევაში სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფებისათვის სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,07-0,1 ვ.მ.ნ., მეთილის პროტონებისათვის (Me-C) დუბლეთი ქიმიური წანაცვლებით δ=1,23 ვ.მ.ნ., (J=5,28 ჰერცი), დუბლეთური სიგნალი ≡Si-CH₂-სათვის δ=0,97 ვ.მ.ნ., და ≡CH ჯგუფისათვის მულტიპლეთური სიგნალი δ=2,6 ვ.მ.ნ.-ში.

მოცემული ოლიგომერის ¹³C სპექტრში (ნახაზი 25) შესაბამისად შეიძინევა სიგნალების ორი ჯგუფი: XIII^a სტრუქტურის შემთხვევაში -COO - δ=171,57 ვ.მ.ნ., Me - δ=19,02 ვ.მ.ნ., მეოთხეული ნახშირბადისათვის ≡C- 38,8 ვ.მ.ნ., -SiMe - δ=1,3 ვ.მ.ნ., და -SiMe₃ - δ=14,4 ვ.მ.ნ. XIII^b სტრუქტურის შემთხვევაში -COO - 167,6 ვ.მ.ნ., Me - 18,2 ვ.მ.ნ., ≡Si-CH₂-სათვის - 19,4 ვ.მ.ნ., =CH- 33,9 ვ.მ.ნ., -Si-Me



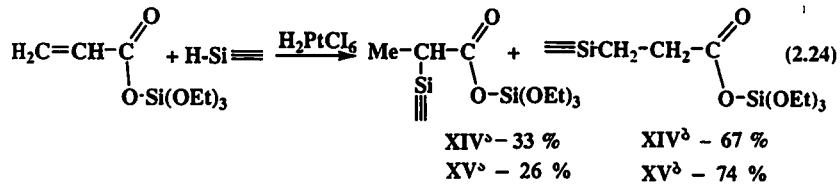
ნახაზი 22. XII ოლიგომერის ^1H ბპრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).



ნახაზი 23. XII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
 (გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

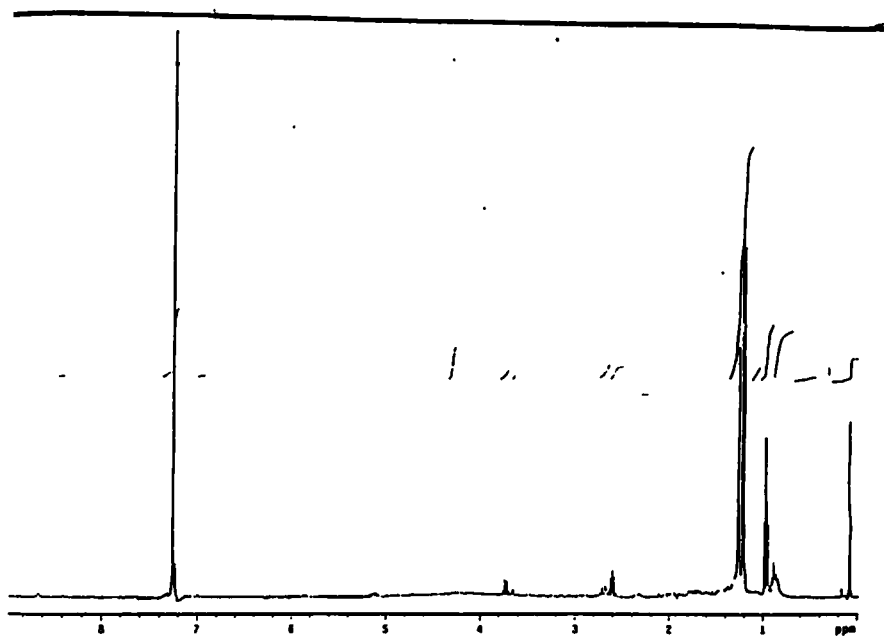
1,29 ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3$ -13, 98 ვ.მ.ნ. ამდენად ბმრ სპექტრალური მონაცემები ერთ-
 წიშენლოვნად ადასტურებს მეთაკრილის მყავას ტრიმეთილსილილირებული ეთე-
 რების შემთხვევაში ჰიდროსილილირების რეაქციების ორივე მიმართულებით მიმდი-
 ნარეობას.

ანალოგიურად ჩატარებულია XIV და XV ოლიგომერებისათვის ^1H და ^{13}C
 ბმრ გამოკვლევები (ნახაზები 26 და 27). მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმე-
 დებისას ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან მოსალოდნელია ორი, 1,2- და 1,4-მიერ-
 თების პროდუქტის წარმოქმნა:



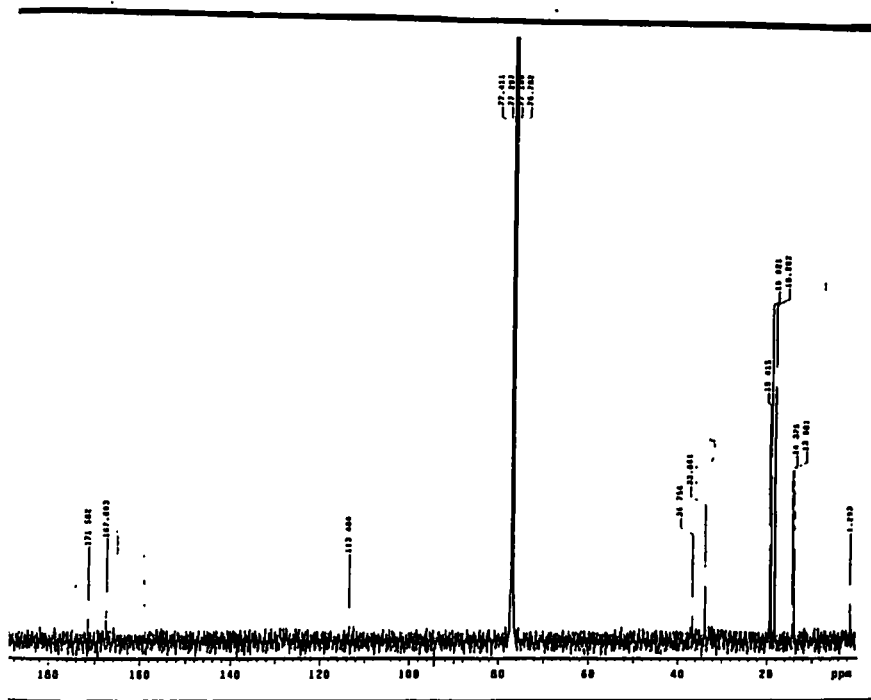
რეალურად სპექტრში გვაქვს ორივე ალუქტის ნარევი თანაფარდობით 1:2.
 XIV^a სტრუქტურისათვის მეთილის ჯგუფის დუბლეტური სიგნალი, სპინ-სპინური
 ურთიერთქმედების კონსტანტით $J=7,62$ ჰერცით, მელავნდება $\delta=1,1$ ვ.მ.ნ-ში. მეთინის
 ჯგუფის ($\equiv\text{CH}$) პროტონი, რომელიც განიცდის მეთილის ჯგუფის სამი პროტონის
 გავლენას კვარტეტული ბუნებისაა იგივე სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონს-
 ტანტით და რეზონირებს ველის $\delta=2,16$ ვ.მ.ნ-ში. ამის გარდა სპექტრში გვაქვს ეთ-
 ოქსი ჯგუფის შესაბამისი მეთილენისა და მეთილის პროტონები ქიმიური წანაცვლე-
 ბით $\delta=3,58$ ვ.მ.ნ., (კვარტეტი $J=7,03$ ჰერცი) და $\delta=1,1$ ვ.მ.ნ., (ტრიპლეტი $J=7,03$
 ჰერცი) (ნახაზი 26).

XIV ოლიგომერის (XIV^a სტრუქტურისათვის) ^{13}C ბმრ სპექტრი სრულ შეა-
 ტყვისობაშია პროტონულ სპექტრთან და შეიცავს ხუთ სინგლეტურ სიგნალს.
 ყველაზე სუსტ ველში $\delta=174,9$ ვ.მ.ნ-ში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფის $-\text{COO}-$



ნახაზი 24. XIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.

(გამხსნელი და ეტალონი CDCl₃).



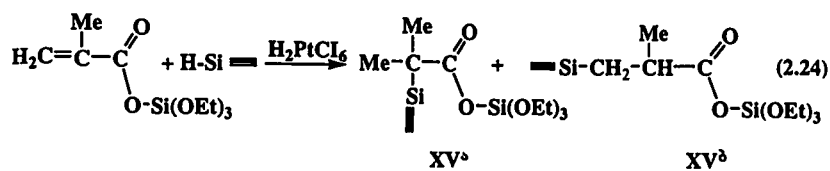
ნახაზი 25. XIII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

ნახშირბადის ატომი. სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთინის მესამეული ნახშირბადის ატომი ხასიათდება ქიმიური წანაცვლებით $\delta=29,9$ ვ.მ.ნ. მეთილის ორი ჯგუფიდან ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილი რეზონირებს უფრო ძლიერ ველში $\delta=15,5$ ვ.მ.ნ., მესამეულ ნახშირბადთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფისაგან განსხვავებით ($\delta=20,19$ ვ.მ.ნ.). ელექტროუარყოფით ქანგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომი შედარებით სუსტ ველშია განთავსებული, წანაცვლებით $\delta=60,4$ ვ.მ.ნ.

რაც შეეხება XIV^b სტრუქტურის 1H სპექტრს, XIV^a სტრუქტურისაგან განსხვავებით მისი სპექტრი არ შეიცავს მეთილის ჯგუფის დამახასიათებელ სიგნალებს და იგი ხასიათდება სტრუქტურის შემადგენლობაში შემავალი პროტონების შემდეგი ქიმიური წანაცვლებით: $-Si-CH_2-$ $\delta= 1,24$ ვ.მ.ნ. (ტრიბლეთი $J=7,03$ ჰერცი); $-CH_2-COO-$ - $\delta=2,2$ ვ.მ.ნ. (ტრიბლეთი $J=7,03$ ჰერცი); ეთოქსი ჯგუფის ქიმიური წანაცვლებები XIV^a სტრუქტურის შემადგენლობაში შემავალი ეთოქსი ჯგუფის წანაცვლების ანალოგიურია.

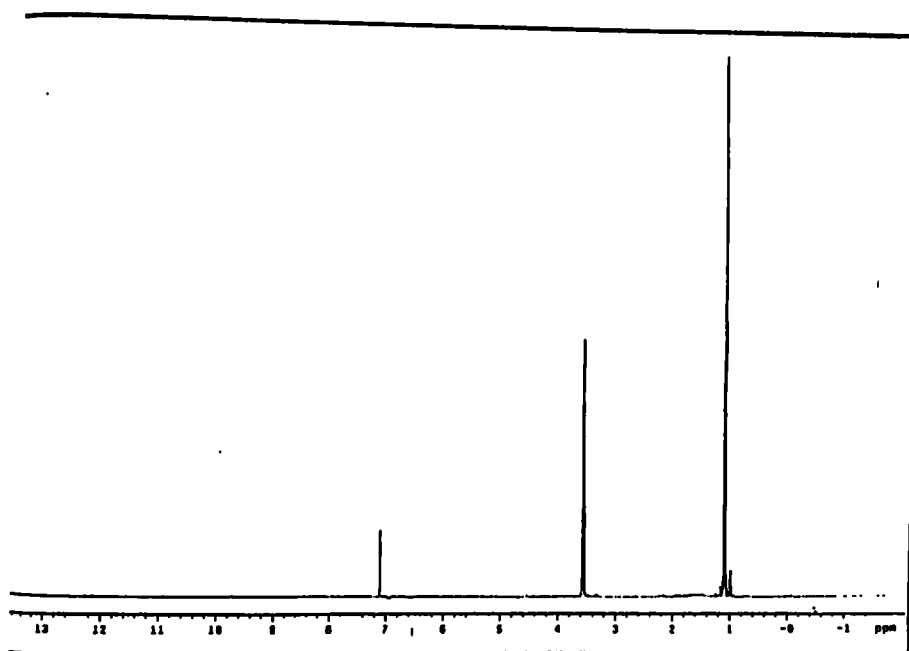
XIV^b სტრუქტურის შემცველი ოლოგომერის (XIV) ^{13}C სპექტრი ასევე ხუთი სინგლეთური სიგნალითაა წარმოდგენილი. მათგან ყველაზე ძლიერ ველში რეზონირებს ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილის პირველადი ნახშირბადის ატომი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=14,5$ ვ.მ.ნ. სილიციუმთან დაკავშირებული მეორადი ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება დაფიქსირებულია $\delta=23,2$ ვ.მ.ნ., ხოლო უარყოფითი მეზომერული ეფექტის მქონე კარბოქსილთან $-COO-$ დაკავშირებული CH_2- ის რეზონანსული შთანთქმა - $\delta=27,4$ ვ.მ.ნ. კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება XIV^a სტრუქტურის ანალოგიურია. რაც შეეხება ტრიმეთილსილოქსი- და $Me-Si\equiv$ ჯგუფების მეთილის

ლაში მეთილის ჯგუფის სივრცითი დაბრკოლებით. ამგვარად ჰიდროსილილირება შეიძლება ორი მიმართულებით წარიმართოს:



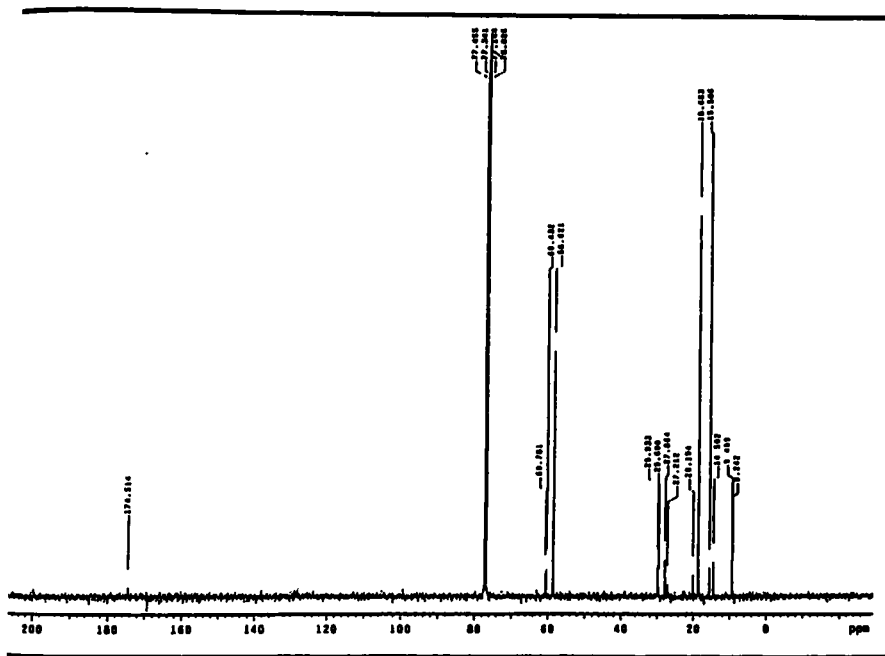
XV ნივთიერების (XV^a სტრუქტურა) ¹H ბმრ სპექტრში ნახშირბადის მეოთხეულ ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის პროტონები სინგლეტურ სიგნალს იძლევა ქიმიური წანაცვლებით δ=1,05 ვ.მ.ნ. რაც შეეხება ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალ მეთილენისა და მეთილის ჯგუფის პროტონებს მათი ქიმიური წანაცვლებები შესაბამისად δ=3,96 ვ.მ.ნ., (კვარტეტი, J=7,23 ჰერცი) და δ=1,08 ვ.მ.ნ., (ტრიპლეტი, J=7,23 ჰერცი) (ცხრილი 16, ნახაზი 28). იგივე ოლიგომერის (XV^b სტრუქტურა) ¹³C ბმრ სპექტრი რამდენიმე ნახშირბადის ატომის არსებობას ადასტურებს. მათგან მაქსიმალურად სუსტ ველში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფში შემავალი ნახშირბადის ატომი, რომლის ქიმიური წანაცვლება δ=172,0 ვ.მ.ნ-შია. ელექტროუარყოფით ენგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება δ=60,4 ვ.მ.ნ-შია. მეოთხეული ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება δ=34,2 ვ.მ.ნ. მეოთხეული ნახშირბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფში შემავალი პირველადი ნახშირბადის ატომების ქიმიური წანაცვლება δ=19,26 ვ.მ.ნ-ის ტოლია. ხოლო ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება δ=18,3 ვ.მ.ნ. (ცხრილი 17).

1,4-მიერთების პროდუქტის (სტრუქტურა XV^b) პროტონულ სპექტრში ელექტროდადებით სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის პრო-

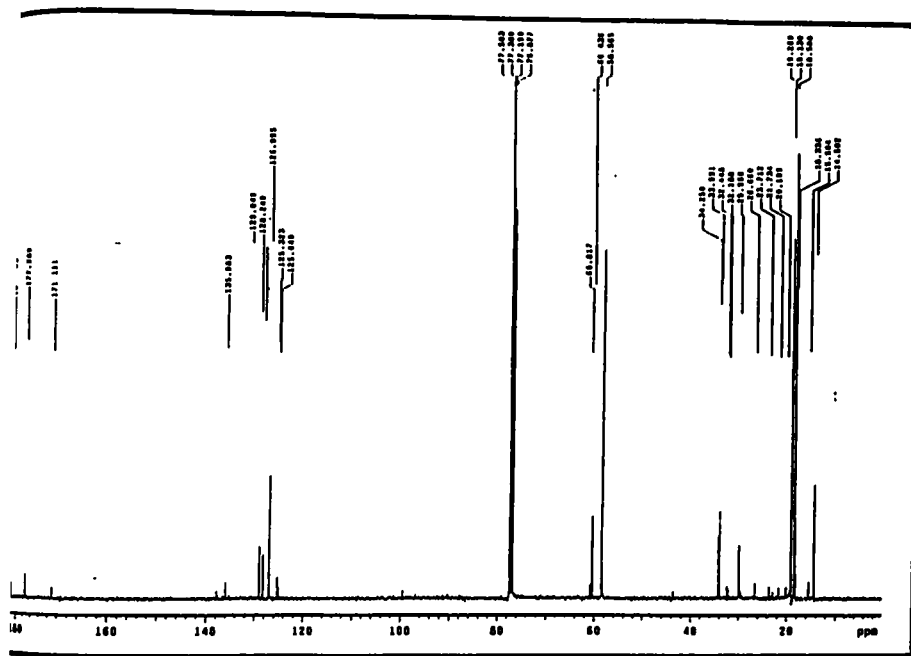


ნახაზი 26. XIV ოლიგომერის ^1H ბპრ სპექტრი.

(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).



ნახაზი 27. XIV ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).



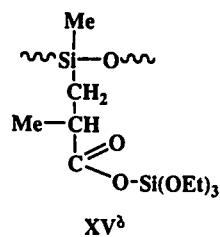
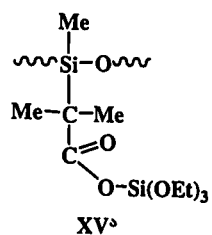
ნახაზი 29. XV ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

ტონები დუბლეტურ სიგნალს იძლევიან ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1,11$ ვ.მ.ნ., სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტით $J=7,04$ ჰერცი. მეთინის პროტონი სექსტეტური ხასიათისაა ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=2,4$ ვ.მ.ნ., ტრიპლეტური ხასიათისაა მეთინის ჯგუფთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის პროტონებიც, რომელთა ქიმიური წანაცვლება $\delta=1,08$ ვ.მ.ნ-ის ტოლია.

იმავე ნივთიერების 1,4-მიერთების პროდუქტის ^{13}C ბმრ სპექტრში ველის მაქსიმალურად სუსტ უბანში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომი, ქიმიური წანაცვლებით $\delta=178,0$ ვ.მ.ნ.; ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta=58,5$ ვ.მ.ნ-ის ტოლია. ელექტროდადებით სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta=29,2$ ვ.მ.ნ-შია. მეთინის ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მესამეული ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta=33,9$ ვ.მ.ნ. ნახშირბადის მესამეულ ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფი, მეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალ მეთილის ჯგუფისაგან განსხვავებით ველის შედარებით სუსტ ნაწილში მკლავდება ($\delta=19,1$ ვ.მ.ნ., და $\delta=18,5$ ვ.მ.ნ-ში შესაბამისად). რაც შეეხება ტრიმეთილსილისა და $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფების შემადგენლობაში, შემავალი ნახშირბადის ატომებს, მათი ქიმიური წანაცვლება $\delta=9,1$ ვ.მ.ნ.

ცხრილი 16

XV ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრული მონაცემები



სტრუქ.	C-Me	Me	OCH ₂ -	≡SiCH ₂ -	Me	-CH-	Me-Si	%
XV ^a	1,05 s J=7,6 2	1,08 t J=7,03	3,96 q J=7,23	-	-	-	0,07s	26
XV ^b	-	1,08 t J=7,03	3,56 q J=7,03	1,11 d J=7,04	1,0 J=7,03	2,4 sex J=7,03	0,07s	74

ცხრილი 17

XV ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრული მონაცემები

სტრუქ.	Me-C	-C≡	OCH ₂	-COO-	≡SiCH ₂ -	Me	Me	SiMe ₃	SiMe
XV ^a	19,26	34,2	60,4	172,0	-	18,3	-	14,2	9,1
XV ^b	-	-	58,5	178	22,2	18,5	19,1	14,2	9,1

30-ე და 31-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შეზღუდული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილის- და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდრო-აილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და ჰიდროსილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგები აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერის შემთხვევაში: $K_{40}^0 = 2,2217 \times 10^{-1}$; $K_{50}^0 = 3,3528 \times 10^{-1}$; $K_{60}^0 = 5,5498 \times 10^{-1}$ და $\gamma = 1,55$.

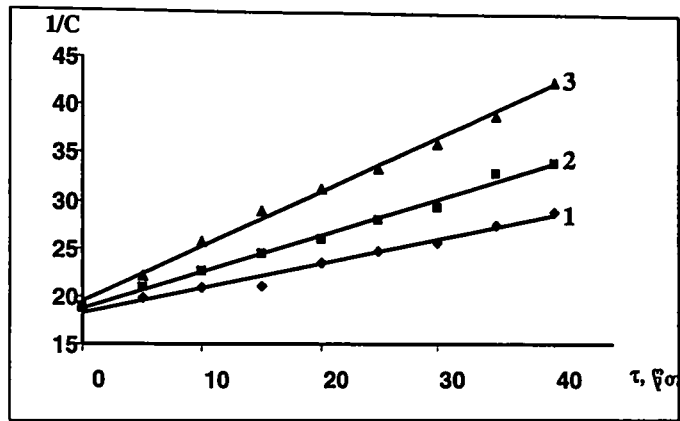
მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან: $K_{85}^0 \text{ } \text{ } = 1,0330$, $K_{85}^0 \text{ } \text{ } = 1,3357$; $K_{90}^0 \text{ } \text{ } = 1,9484$.

32-ე და 33-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდვებულ სიდიდესთან, საიდანაც გათვლილია აქტივაციის ენერგიები შესაბამისად $E=39,9$ და $E=69,0$ კჯ/მოლი. ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიის გაზრდილი მნიშვნელობა მეთაკრილისმჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს შესაძლებელია აიხსნას სტერიული ფაქტორით.

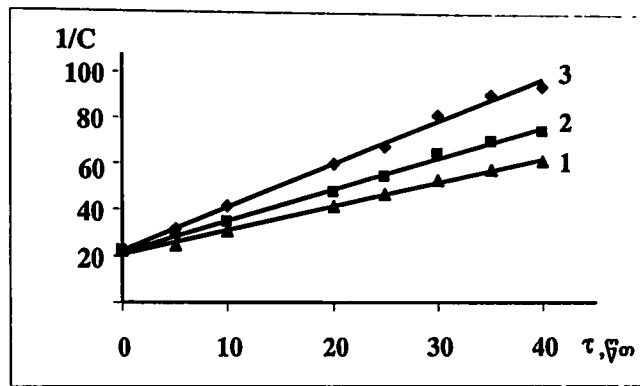
სინთეზირებული XII ოლიგომერისათვის ჩატარებულია გელ-შელწვეადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა და ნაპოვნია მოლეკულური მასა, რომელიც შეადგენს $\bar{M}_w=4,42 \times 10^3$. უნდა აღინიშნოს, რომ მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირება კარბონილურ ჯგუფზე დაფუძნებული არ იქნა.

თერმომექანიკური გამოკვლევებით განსაზღვრულია XII ოლიგომერის გამინების ტემპერატურა, რომელიც შეადგენს $T_{გამ}=-72^0\text{C}$. რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ოლიგომერები XII-XV წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემას, ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1=8,63-8,65\text{ \AA}$.

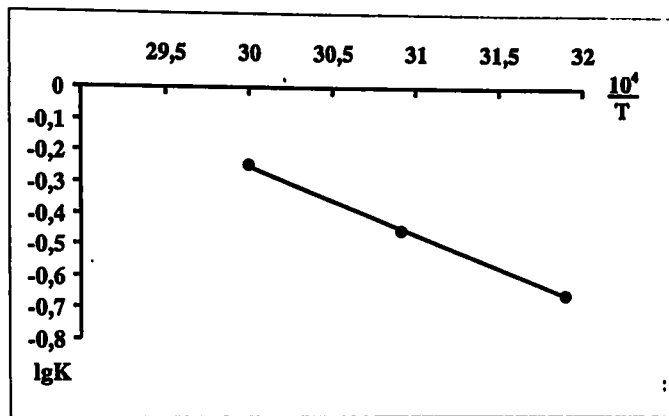
ჩატარებულ იქნა ჩვენს მიერ სინთეზირებული გვერდით ჯაჭვში ტრიეთოქსი ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ჰიდროლიზური კონდენსაცია ეთილის სპირტსნარში ამონიუმისჰიდროქსიდის ან NH_4F -ის თანაობისას და სინთეზირებულ იქნა გამჟვავალე სილიკატები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ პროდუქტებს სილიკააეროგელების მისაღებად და ასევე როგორც შემკავშირებელი სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად.



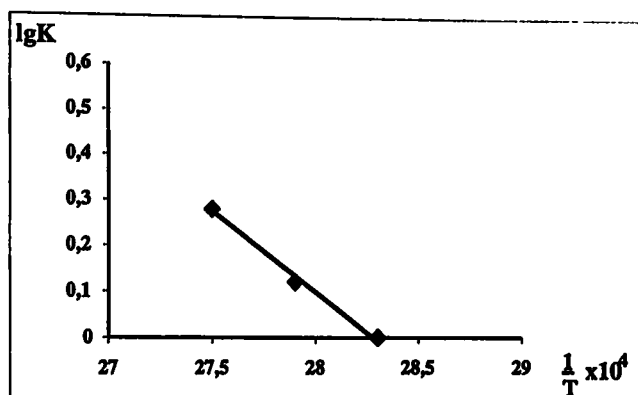
ნახაზი 30. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის (ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მკავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 40°C ტემპერატურას, 2 მრუდი შეესაბამება 50°C ტემპერატურას, 3 მრუდი შეესაბამება 60°C ტემპერატურას.



ნახაზი 31. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. სადაც 1 მრული შეესაბამება 80°C ტემპერატურას, 2 მრული შეესაბამება 85°C ტემპერატურას, 3 მრული შეესაბამება 90°C ტემპერატურას.



ნახაზი 32. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდულ მფერებებს დროს აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.



ნახაზი 33. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის (ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მყავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერებთან, კატალიზატორების როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას ისე Pt/C თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს ორი კონკურირებადი რეაქციის სახით, როგორც მოლეკულათშორისი ასევე შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გზით. პირველად იქნა სინთეზირებული სავარცხლისებური მეთილსილოქსანური ოლიგომერები პროპონისა და იზოერბოს-მჟავას ტრიმეთილსილილირებული და ტრიეთოქსისილილირებული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

თავი 3

ექსპერიმენტული ნაწილი

დისერტაციის აღნიშნულ თავში განხილულია მეთილსილოქსანური სავარცხლისებური აღნაგობის ოლიგომერების სინთეზის ტიპური მეთოდები.

3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები

მიღებული მონომერული ნივთიერებების სისუფთავეს ვაკონტროლებდით გაზ-თხევადურ ქრომატოგრაფზე „JXM-8MД“, ფაზა CKTΦT-100 (10%), ქრომოსორბზე NAW, გაზმატარებელი-პელიუმი, 2 მ სიგრძის კალონკა.

იწ სპექტრები ყველა სინთეზირებული ნივთიერებისათვის გადაღებულია იწ სპექტროფოტომეტრზე UR-20, ვაზელინში ან CCl₄-ში.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე – «Bruker», სამუშაო სიხშირით 250 მპერცი, დეიტერირებულ ქლოროფორმის ან C₂D₂Cl₄ ხსნარში. დეიტერირებული გამხსნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს (ქ. მიუნსტერი, ქ. მაინცი, გერმანია) და სპექტრომეტრ «Mercury-400 BB, "m400», გამხსნელი და ეტალონი CDCl₃, NS-24+250 – რელაქსაციის დრო 0,3-2,0 წმ) (მოსკოვი, რუსეთის ფედერაცია).

გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებული იქნა «Waters Model 6000A» ტიპის ქრომატოგრაფზე, რომელიც აღჭურვილი იყო R 401 ტიპის დიფერენციალური რეფრაქტომეტრული დეტექტორით, რომელიც აღჭურვილი და შევსებული იქნა 10³ და 10⁴ Å «Ultra-styragel»-ის სვეტით. ნმუშის კონცენტრაცია იყო დაახლოებით 3% იყო წონით ტოლუოლში. და სილოქსანებისათვის შესხურების საშუალო მოცულობა შეადგენს 5μ. მიღებული გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდების სტანდარტიზაცია ტარდებოდა ცნობილი მოლეკულური მასის მქონე სტიროლისა და პოლიდიმეთილსილოქსანის სტანდარტებით (ქ. მაინცი, გერმანია).

დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებული იქნა «Perkin Elmer-7» ხელსაწყოზე, ტემპერატურის მატებისა და შემცირების სიჩქარე $v=10$ გრად/წთ. გამოკვლევები ჩატარებულ იქნა ქმინცის (გერმანია) პოლიმერების სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში და ლ.ი. კარპოვის სახელობის ფიზიკურ-ქიმიურ სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში (მოსკოვი, რუსეთის ფედერაცია).

გელ-მელწვეადი ქრომატოგრაფიული და დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებულია ქმინცის (გერმანია) პოლიმერების სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში.

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია «ДРОН-2 М» ხელსაწყოზე; A-CuK α , გადაღებას ვაწარმოებდით ფილტრის გარეშე, კუთხური მობრუნების სიჩქარე $\omega=2$ გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულ იქნა საქართველოს მინერალური ნედლეულის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში.

3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება

α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი: ($m=30$ და $m=35$) გამოყენებულ იქნა მზა სახით ABCR-დან.

აკრილის მჟავა: $M=72,06$; $T_{\text{ლლ}}=13^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ლლ}}=141^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=1,062$; $n_D^{20}=1,4224$

მეტაკრილის მჟავა: $M=86$; $T_{\text{ლლ}}=15-16^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ლლ}}=161-163^{\circ}\text{C}$; წყლის ვაკუუმზე $T_{\text{ლლ}}=65^{\circ}\text{C}$ (40-35 მმ.წყ.სვ.); $d_4^{20}=1,015$;

პირიდინი: $M=79,10$; C_5H_5N ; $d_4^{20}=0,982$;

აკრილის მჟავას მეთილის ეფერი: $M=86$; $T_{\text{ლლ}}=80,3^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0,9740$; $n_D^{20}=$

აკრილის მჟავას ეთილის ეფერი: $M=100,1$; $T_{\text{ლლ}}=-71^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ლლ}}=99^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0,924$; $n_D^{20}=1,4060$.

აკრილის მჟავას ბუთლის ეთერი: $M=132$; $T_{\text{ღლ}}=145^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,894$; $n_D^{20}=1,4180$;
[144 გვ. 233].

აკრილის მჟავას ჰექსილის ეთერი: $M=156$;

აკრილის მჟავას ჰექსადეცილის ეთერი: $M=296$;

მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერი: $M=100,11$; $T_{\text{ღლ}}=100^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0,936$;
 $n_D^{20}=1,4130$; წყლის ვაკუუმზე $T_{\text{ღლ}}=65^{\circ}\text{C}$ (40-35 მმ.წყ.სე).

მეთაკრილის მჟავას ბუთლის ეთერი: $M=146$; $T_{\text{ღლ}}=160-163^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,894$,
 $n_D^{20}=1,4230$;

აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილირირებული ეთერი: $M=144,3$; $T_{\text{ღლ}}=53-54^{\circ}\text{C}$ (62
მმ.წყ.სე); $d_4^{20}=0,8939$; $n_D^{20}=1,4112$

მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილირირებული ეთერი: $M=158,27$; $T_{\text{ღლ}}=43-50/23$;
 $d_4^{20}=0,8854$; $n_D^{20}=1,4147$;

ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანი: $M=248,4$; $n_D^{20}=1,4048$;

3.3. α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ(ალკილ)სილოქსანური ოლიგომერების სითეზი

3.3.1. α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($n=35$) მიერთება
აკრილის მჟავასთან (თანაფარდობა 1:35). ორყელა კოლბაში, რომელსაც
მორგებული ჰქონდა კატალიზატორის შესატანი მოხრილი მილი და უკუმაცივა-
რი, რომელიც მიერთებული იყო გაზომეტრთან, მოვათავსეთ 0,2010 გ (0,0888
მ.მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი 0,2238 გ ($35 \times 0,0888$ მ.მოლი) აკრილის მჟავა
და 3,6 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. მოვახდინეთ სისტემის თერმოსტატირება
 60°C ტემპერატურამდე. ჰერმეტიკობის დაცვის შემდეგ სარეაქციო არეში შე-
ვიტანეთ მინის პატარა ნაგი, რომელშიც მოთავსებული იყო 2-3 წვეთი სპაიერის

კატალიზატორი- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში. სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურევდით მაგნიტური სარეველათი. აღმოჩნდა, რომ 60°C -ზე 2,5-3 საათის განმავლობაში ადგილი ჰქონდა წყალბადის კონვერსიას ~30%-მდე დეჰიდროკონდენსაციის გზით, ხოლო ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა $\equiv\text{Si-H}$ - ბმების ~50% კონვერსიით.

სარეაქციო ნარევის შემდგომი გაცხელებით შეინიშნა უხსნადი მასის წარმოქმნა, მისი შემდგომი დამუშავების, წყლით გარეცხვის, გაფილტვრის, უწყლო გლაუბერის მარილზე გაშრობის, გამხსნელის გადადენისა და ვაკუუმირების შემდეგ დადგინდა, რომ რეაქციის დამთავრების შემდეგ მიღებულია 0,3196 გ პროდუქტი, რომლისგანაც 0,1815 გ (56,76%) ორგანულ გამხსნელებში ხსნადია, ხოლო 0,1381 გ (43,24%) უხსნადი ნაწილია.

დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდროსილირების მიმართულებით მიმდინარე რეაქციები ჩატარებულია სპეციალურ ხელსაწყოზე (იხილეთ ნახაზი 34), სადაც ხდებოდა გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის განსაზღვრა.

აღწერილი მეთოდიკის ანალოგიურად მორეაგირე კომპონენტების მოლური თანაფარდობისას 1:17,5 შესწავლილ იქნა α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთების რეაქცია აკრილის მჟავასთან. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიამ დეჰიდროკონდენსაციის გზით შეადგინა ~23%, ხოლო მიერთების გზით ~49%. ამ შემთხვევაშიც შემდგომი გაცხელებით შეინიშნა უხსნადი მასის წარმოქმნა. მისი გარეცხვის, გაფილტვრის, უწყლო გლაუბერის მარილზე გაშრობის, გამხსნელის გადადენისა და ვაკუუმირების შემდეგ მიღებული პროდუქტის გამოსავალმა შეადგინა 0,2533გ (70,2%), 0,1249გ(49,3%) ხსნადი, ხოლო 0,1284გ (50,7%) უხსნადი ნაწილია.

3.3.2. α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის (n=35) მიერთება აკრილის მჟავასთან (თანაფარდობა 1:35). α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილ-

ჰიდრიდისილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქციები აკრილის მჟავასთან კატალიზატორის 0,001 გ (0,2% Pt/C) თანაობისას ჩატარებულია ზემოთ ანიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქცია Pt/C-თან გრძელდებოდა 2,5 საათის განმავლობაში, კვლევამ აჩვენა, რომ ხდება $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია ~10%-მდე დეჰიდროკონდენსაციის გზით, ხოლო ~54%-მდე $\equiv\text{Si-H}$ ბმები ჰიდროსილილირების რეაქციით. სარეაქციო ნარევის შემდგომი გაცხელებით მოხდა უხსნადი მასის წარმოქმნა. მისი დამუშავების შემდეგ 0,2376 გ მიღებული ოლიგომერის ხსნადი გამოსავალმა შეადგინა 0,1585 გ (66,7%), ხოლო უხსნადი ნაწილი შეადგენს 0,0791გ(33,3%). α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდისილოქსანის აკრილის და მეთაკრილის მჟავასთან, მათ სილილირებულ ეთერებთან ურთიერთქმედების დროს სხვადასხვა ტემპერატურაზე და სხვადასხვა კატალიზატორის და თანაფარდობების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და ოლიგომერების გამოსავალი მოცემულია მე-18 და მე-19 ცხრილში.

ცხრილი 18

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდისილოქსანების აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული

ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{matrix}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /35 ჩატვირთვა გ(მგოლი)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ჩატვირთვა გ(მგოლი)	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)	უხსნადი ოლიგომერის მასა გ(%)	ხსნადი ოლიგომერის მასა გ(%)
I	0,2010(0,0888)	0,2238 (3,108)	60°C	H_2PtCl_6 $6\text{H}_2\text{O}$	135	0,32 (84,5%)	0,14 (43,24%)	0,18 (56,76%)
II	0,2010(0,0888)	0,2238 (3,108)	60°C	H_2PtCl_6 $6\text{H}_2\text{O}$	117,5	0,25 (70,2%)	0,13 (50,7%)	0,13 (49,3%)
I'	0,2010(0,0888)	0,2238 (3,108)	60°C	Pt/C	135	0,24 (69,45%)	0,08 (33,3%)	0,16 (66,7%)

ცხრილი 19

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანების მეთაკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{matrix}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /35	$\text{CH}_2=\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{COOH} \end{matrix}$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)	უხინადი ოლიგომერის მასა გ(%)	სინდი ოლიგომერის მასა გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მმოლი)	ჩატვირთვა გ(მმოლი)						
IV ¹	0,5428(0,2399)	0,7223 (8,3965)	40°	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,94 (80,5%)	0,34 (36,49%)	0,6 (63,51%)
IV ²	0,5428(0,2399)	0,7223 (8,3965)	50°	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,95 (78,8%)	0,32 (34,1%)	0,63 (65,9%)
IV ³	0,5428(0,2399)	0,7223 (8,3965)	60°	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,93 (75,3%)	0,3 (31,29%)	0,64 (68,71%)

ცხრილი 20

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანების აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{matrix}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /35	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მმოლი)	ჩატვირთვა გ(მმოლი)				
V ¹	0,5772(0,2551)	0,7680 (8,9285)	30°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,93 (82%)
V ²	0,5772(0,2551)	0,7680 (8,9285)	40°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	1,05 (89%)
V	0,5772(0,2551)	0,7680 (8,9285)	50°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	1,2 (95%)

ცხრილი 21

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების აკრილის მჟავას ნ-ალკილირებულ ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /35 ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ ჩატვირთვა გ(მ მოლი) R		T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
		ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	R				
VI	6,7684(3,4497)	10,3482 (103,4910)	C ₂ H ₅	50°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 30	15,8 (95,4%)
VII	1,5359(0,7828)	3,0061 (23,484)	C ₄ H ₉	50°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 30	4,08 (94,5%)
VIII	1,2576(0,6409)	3,0001 (19,227)	C ₆ H ₁₃	50°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 30	3,7 (92,8%)
IX	0,4469(0,2277)	2,0227 (6,831)	C ₁₀ H ₂₃	50°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 30	2,0 (89,2%)

ცხრილი 22

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /35 ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
X ²	0,6634(0,2932)	1,0265 (10,262)	55°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 35	1,12 (71,7%)
X	0,6634(0,2932)	1,0265 (10,262)	60°C	H ₂ PTCl ₆ 6H ₂ O	1 35	1,3 (79,5%)

ცხრილი 23

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანების მეთაკრილის
მეავას ბუთილის ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების
ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}\right)_{35}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOC}_4\text{H}_9$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	ჩატვირთვა გ(მ მოლი)				
XI ¹	0,56,48(0,2496)	1,2409 (8,736)	60°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1.35	1.16 (73%)
XI ²	0,56,48(0,2496)	1,2409 (8,736)	70°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1.35	1.22 (74,8%)
XI	0,56,48(0,2496)	1,2409 (8,736)	80°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	1,2 (70,1%)

ცხრილი 24

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანების აკრილის
მეავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი
ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების
გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}\right)_{35}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მ მოლი)	ჩატვირთვა გ(მ მოლი)				
XII ¹	0,5772(0,255)	1,2860 (8,925)	40°C	Pt/C	1.35	1.12 (77,2%)
XII ²	0,5772(0,255)	1,2860 (8,925)	50°C	Pt/C	1.35	1,23 (83,6%)
XII	0,5772(0,255)	1,2860 (8,925)	60°C	Pt/C	1.35	1,42 (88,9%)

ცხრილი 25

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების მეთაკრილის
მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი
ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების
გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H} \end{pmatrix} /_{35}$	CH_3 $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მმოლი)	ჩატვირთვა გ(მმოლი)				
XIII ¹	0,4083(0,1805)	1,0000 (6,3175)	80°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,80 (75,4%)
XIII ²	0,4083(0,1805)	1,0000 (6,3175)	85°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,87 (77,2%)
XIII	0,4083(0,1805)	1,0000 (6,3175)	90°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,87 (74,1%)

ცხრილი 26

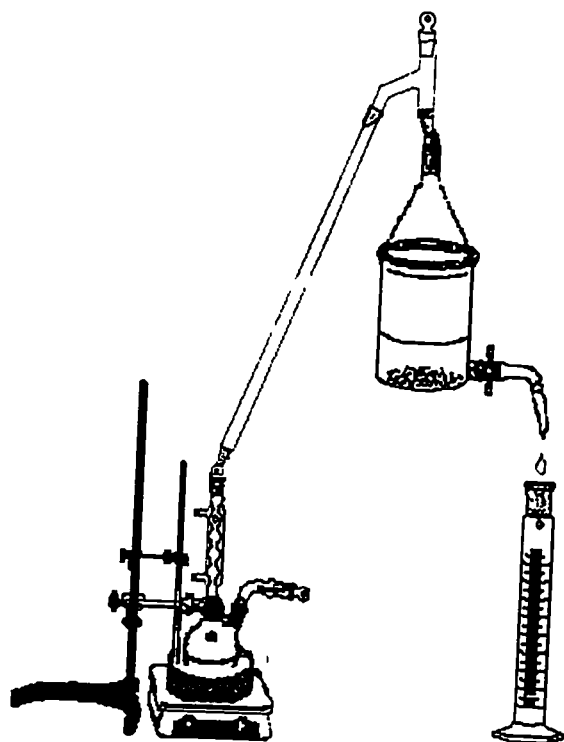
α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების აკრილის
მჟავას ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი
ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების
გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H} \end{pmatrix} /_{35}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მმოლი)	ჩატვირთვა გ(მმოლი)				
XIV ¹	0,2442(0,1079)	0,8842 (3,7765)	60°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,84 (80,4%)
XIV ²	0,2442(0,1079)	0,8842 (3,7765)	70°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,87 (81,2%)
XIV	0,2442(0,1079)	0,8842 (3,7765)	80°C	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	1:35	0,88 (81,3%)

ცხრილი 27

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილპიდრიდსილოქსანების მეთაკრილის
 შეავას ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი
 ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების
 გამოსავალი

ოლიგომერის №	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad /35 \end{array} \right) \text{---Si(CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	T °C	კატალიზატორი	საწყისი კომპონენტების თანაფარდობა	ოლიგომერის გამოსავალი გ(%)
	ჩატვირთვა გ(მმოლ)	ჩატვირთვა გ(მმოლ)				
XV ¹	0,5086(0,2248)	1,9516 (7,868)	60°C	H ₂ POCl ₆ -8H ₂ O	1:35	1,34 (77,5%)
XV ²	0,5086(0,2248)	1,9516 (7,868)	70°C	H ₂ POCl ₆ 8H ₂ O	1:35	1,53 (78,9%)
XV	0,5086(0,2248)	1,9516 (7,868)	80°C	H ₂ POCl ₆ -8H ₂ O	1:35	1,70 ₁ (78,7%)



ნახაზი 34. გამოყოფილი წყალბადის მოცულობის გასაზომი ხელსაწყო

დასკვნები

1. შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში, კატალიზატორის როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას, ისე Pt/C თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილირებასთან (1,2- და 1,4-მიერთება) ერთად ადგილი აქვს კონკურენტულ, როგორც შიგამოლეკულურ ასევე მოლეკულათშორის ჰიდროსილირებისა და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციას, რასაც თან ახლავს სხვადასხვა რგოლიანი, როგორც შეკერილი ასევე განშტოებული აღნაგობის პოლიმერების წარმოქმნა.

2. 1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით დადგენილია და შემოთავაზებულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან ჰდოსილირების რეაქციის სავარაუდო მექანიზმი.

– ნაჩვენებია, რომ აკრილის მჟავასთან ჰიდროსილირების რეაქცია მიმდინარეობს უმთავრესად 1,4-მიერთების გზით გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რომლის ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას მიიღება ფარმერის წესით 1,2-მიერთების პროდუქტი, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავასთან ჰიდროსილირება მიმდინარეობს, როგორც მარკოვნიკოვის (1,2-მიერთება) წესით და ასევე 1,4-მიერთების გზით, რასაც თან ახლავს ინტერმედიანტი პროდუქტების წარმოქმნა, რომელთა გადაჯგუფებითაც ხორციელდება სხვადასხვა აღნაგობის მქონე სტრუქტურების სინთეზი.

3. შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკილირებულ ეთერებთან ასევე სილილირებულ ეთერებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას. ისე Pt/C თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილირება არ მიმდინარეობს სრულად

და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი სავარცხლისებური აღნაგობის ოლიგომერები. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანების აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციები საწყის სტადიებზე მეორე რიგისაა; გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგიები.

4. ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანების აკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს უმთავრესად 1,4-ჰიდროსილილირების გზით, გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რომლის ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას მიიღება ფარმერის წესით 1,2-მიერთების პროდუქტი, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავასთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს, როგორც მარკოვნიკოვის (1,2-მიერთება) წესით და ასევე 1,4-მიერთების გზით რასაც თან ახლავს ინტერმედიანტი პროდუქტების წარმოქმნა, რომელთა გადაჯგუფებითაც ხორციელდება სხვადასხვა აღნაგობის მქონე სტრუქტურების სინთეზი.

5. ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტროსკოპიით მეთილსილოქსანურ სავარცხლისებური აგებულების ოლიგომერებში აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკილირებული ეთერების გრძელი ჩამნაცვლებლების შემთხვევაში დადგენილია იზომერების არსებობა, რომელიც განპირობებულია გრძელი ჩამნაცვლებელი ჯგუფების არსებობით გვერდით ქაჭვში.

6. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და ასევე მათ ეთერებთან ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით, გამოთვლილია მოდელური ნაერთის მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტების წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f) და სხვა-

დასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების სითბური ეფექტები ($\Delta\Delta H$). მიღებული შედეგები და დასკვნები თანხვედნაშია სპექტრულ მონაცემებთან.

7. გელ-შელწვეადი ქრომატოგრაფიული ანალიზით განსაზღვრულია ზოგიერთი ოლიგომერის საშუალო მოლეკულური მასები. რომელთა გაზრდილი მნიშვნელობა მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქცია ნაწილობრივ მიმდინარეობს მოლეკულათშორისი პიდროსილირების გზით.

8. ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს, რომელთა ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა ($d_1 \approx 8,63-8,92 \text{ \AA}$) აღემატება დიმეთილსილოქსანური პოლიმერის ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 -ის მნიშვნელობას.

9. ზოგიერთი ოლიგომერისათვის ჩატარებულია დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები, განსაზღვრულია ოლიგომერების გამინების ტემპერატურები და ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერები არ ხასიათდებიან მეზომორფული ბუნებით.

10. მიღებული სავარცხლისებური აგებულების ოლიგომერები ეთოქსი ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შესაძლებელია გამოყენებული იქნან როგორც შემაკავშირებლები სხვადასხვა სახის კომპოზიციური მასალების, ასევე სილიკაგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად. ზოლო ოლიგომერები ტრიმეთილსილილირებული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ პერსპექტიულ პროდუქტებს სილიციუმშემცველი პოლიმერების მისაღებად.

ლიტერატურა

1. Finkelmann H., Kock Yans-J., Rehage G. «Investigation on Liquid Crystalline Polysiloxanes 3^a), Liquid Crystalline Elastomers – A New Type of Liquid Crystalline Material^b)». // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, 2, p. 317-322.
2. Rindsdorf H., Schneller A. «Liquid Crystalline Side Chain Polymers With Low Glass Transition Temperatures». // *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, p.557-562.
3. Kawatsuki N., Sakashita Si., Takatani K., Yamomoto T, Sangen O. «Synthesis, Characterization and Photoreaction of Side-Chain Liquid-Crystalline Polymers Comprising Cinnamoyl Biphenyl Mesogen». // *Macromol. Chem., Phys.* 1996, v.197, p.1919-1935.
4. Godovsky Yu.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.*, v.6, 1985, p. 797-801.
5. Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Папков В.С., Кузмин Н.Н. «Термотропная мезофаза в линейном полидипропилсилоксане» // *Высокомолек. Соед.*, 1985, т.27 Б, с.164.
6. Лукевиц Э.Я. Воронков М.Г. «Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростанилирование». // *Издательство Академии наук Латвийской ССР, Институт органического синтеза.* 1964, с. 7-8
7. Попелева Г.С., Андрианов К.А., Голубиов С.А., Попков К.К. «Термическое присоединение гидридхлорсиланов к алкенилхлорсиланам». *Изв. АН СССР, охн*, 1963, 2041.

8. Фрейдлина Р.Х., Несмеянов А.Н., Чуковская Е.Ц., Карапетян Ш.А «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений». вып. 6. Л.1961, с.72.
9. 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, v.79, p. 974-979.
10. Benkesar R.A., Nikne R. A. «The Stereochemistry of the Addition of Silico-Chloroform to Acetylenes» //J. Amer. Chem. Soc, 1958, v80, p. 5298-5300.
11. Sommer L.H., Makray F.P., Stevard D.W., Campbeh P.G. «Organosilicon Chemistry. LII. Aliphatic Organofunctional Siloxanes V. Synthesis of Methylchlorosilane to Unsaturated Esters and Nitriles» // J. Amer. Chem. Soc, 1957, v. 79, p. 2764-2769.
12. USP 263778 (May 5,1953), (Union Carbide and Carbon Corp.). «Reactions of Silanes with Aliphatic Unsaturated Compounds». //Wagner G.A.: C A., 1954, 48, p. 8254.
13. USP 2851473 (Sept 9. 1958), (Union Carbid Corp.). «Reaction of Silanic Hydrogen-bonded Compounds with Unsaturated Hydrocarbons»// Wagner G.H., Whitehed W.G.; C.A., 1959, 53, p. 3060.
14. B.P. 822830 (Wor 4. 1959); USP 2851473 (1958), (Union Carbid Corp.) «Reaction of Silanic Hydrogen-bonded Compounds with Unsaturated Hydrocarbons»// Wagner G.H., Whitehed W.G.; C.A.. 1960, 54, p. 3204.
15. USP 2823218 (Feb 11. 1958), (Dow Conning Corp). «Organosilicon Compounds». // Speier J.L., Hook P.F.; C.A.. 1959, 53, p. 16965.
16. Plueddemann E.p., Fange G. «Epoxyorganosiloxanes»// J. Amer. Chem.. Soc.. 1959, v.81, p. 2632-2635.
17. Ryan J.W., Speier J.L. «Addition of Silicon Hidride to Olefinic Double Bonds IV. The Addition of Styrene and α -Methylstyrene» // J.Org. Chem.. 1959. v 24. p. 2052-2053.

18. В.Р. 864848 (Apr 6. 1961), «Fluorinated Organosiloxanes»// Midlend Silikones Ltd.; С.А., 1961, 55, р.20961.
19. В.Р. 869343 (May 31. 1962). «Fluorinated Silanes and Siloxanes». //Midlend Silikones Ltd.; С.А., 1962, 56, р. 1481.
20. Воронков М.Г., Пухнарович В.Б., Сушинская С.П., Копылова Л.И., Трофимов Б.А. «О составе платинового катализатора Спайера». // Журн., Общ., Химии, 1971, т.41, вып., 9, с. 2102
21. Воронков М.Г., Пухнарович В.Б. «Свойства и превращение связи Si-H в кремнийорганических соединениях». // Изв., АН СССР, сер., хим., 1982, №5, с. 1056-1071.
22. Пухнарович В.Б., Трофимов Б.А., Копылова Л.И., Воронков М.Г. «Эволюция гомогенных платиновых катализаторов в процессе гидросилилирования ацетиленовых углеводородов». // Журн., Общ., Химии, 1972, т.43, вып.12, с. 2691-2694.
23. Nozaruka S., Konotsune S. «Cyanoethylation of Trichlorosilane I. β -Addition» // Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29 p. 322-326.
24. USP 2907784 (Oct 6. 1959). «Cyanoalkylsilanes» Jex V.B., McMahon J.E. // Union Carbide Corp.; С.А.,1960, 54, р. 4388.
25. USP 2860153 (November 11. 1958). « β -Cyanoethyltrichlorosilane» //Saam J.C. (Dow Corninig Corp.); С.А., 1959, 53, р. 9060.
26. Saam J.C., Spier J.L. «Cyanoethylation of Trichlorosilane» // J. org. Chem., 1959, 24, р. 427-428.
27. USP 30108300 (Jan 23. 1962). «Cyanoalkylsilanes» // Pike R.A. (Union Carbide Corp.); С.А., 1962, 56, р. 2253.
28. Pike R.A., Schank R.L. «Preparation of β -cyanoethyltrichlorosilane Using Silylamine Catalysts» // J. Org. Chem., 1962, 27, p 2190-2192.
29. Nozakura S., Konotsune S. «Cyanoethylation of Trichlorosilane I. β -Addition» // Bull. Chem. Soc. Japan. 1956, 29, p. 322-326.

30. Calas r., Frainnet E., Bonastre J. «New Addition Method of Triethylsilane to Ketones» // Comt. Rend. C.U., 1960, 251, p. 2987-2989.
31. B.P. 805529 (Dec 10. 1958). «Methylalkoxypolysiloxanes». // Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A. 1959, 53, p. 6680.
32. B.P. Pat.fr. 1155997 (May 12. 1958). «Methylalkoxypolysiloxanes». // Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A. 1960, 54, p. 10392.
33. Calas R., Frainnet E., Bazouin A. «New Properties of Hydrosilanes: Reaction of Triethylsilane with Nitriles» // Compt. Rend., 1961, 252, p. 420-421.
34. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В. А., Садых-заде С.И., Чернышев Е.А. «Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров» // Изв. АН СССР, охн., 1958. с. 954-963.
35. Черкаев В.Г., Пономоренко В. А., Задорожный Н. А., Петров А.Д. «Платинохлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям» // Изв. АН СССР, охн., 1958, с. 247-249.
36. Goodman L., Silvestein R.M., Benitze A. «Addition of Chloro- and Ethoxysilanes to Vinyl and Allyl Monomers» // J. Amer. Chem. Soc, 1957, v.79, p. 3073-3077.
37. Curry J.W. Harrison G.W. «Platinum-Catalyzed Addition of Triethylsilane to Methylmethacrylate» // J. Org. Chem, 1958, 23, p. 627-628..
38. Пономоренко В.А., Одобашян Г.В. Петров А.Д. «Синтез кремний-органических мономеров из метилхлорсилана» // Докл., АН СССР 1960, 130, с. 333-335.
39. Кукушкин И. «» // Тезисы докладов IV международной конференции по гомогенному катализу. Ленинград 1984, т.1. с. 19.
40. Davies S.G. Green M.L. Mingos DM.P. «Nucleophilic Addition to Organotransition Metal Cations Containing Unsaturated Hydrocarbon Ligands» // Tetrahedron 1978, v.34, p. 3047-3077.

41. Ojima I. and Kumagai M. « α -Silylpropionitriles: a New Reagent for the Synthesis of α,β -Unsaturated Nitriles». // *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 4005-4008
42. Schott G., Berg H. «Addition of Ethylene to Silicchloroform». // *Chem. Technik (Berlin)* 1954, 6, p. 503-504.
43. USP 2576462 (Oct 9. 1951). «Organosiloxanes». // Lipscom R.D., (E.I. du Pont De Nemouts & Comp.); C.A., 1952, 46, p. 6141.
44. USP 26320213 (Mar 17. 1953). «Organosilicon compounds». // Wagner G.H. Strother C.O., (Union Carbide and Carbon Corp.); C.A., 1954, 48, p. 2761.
45. USP 2,637,738 (May 5, 1953). «Reactions of Silanes with Alipatic Unsaturated Compounds». // Wagner G.H. (Union Carbide and Carbon Corp).
46. Фрейдлина С.Х., Чуковская Е.Ц. «Присоединение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбонила никеля» // *Изв. АН СССР, охн.*, 1963, с. 761-763.
47. Черкаев В.Г., Пономоренко В. А., Задорожный Н. А., Петров А.Д. «Платинохлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям». // *Изв. АН СССР, охн.*, 1958, с. 247-249.
48. Зимин А.В., Верина А.Д., Сидорова Л.П., Гувкова А.В «Радиационнохимический синтез кремнийорганических и кремнийфторорганических соединений». // *Докл., АН СССР* , 1962. 144. с. 576-578.
49. Фрейдлина 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. с. 374-377.
50. Фрейдлина А.Х., Чуковская Е.Ц., Цао Н., Несмеянов А.И. «Образование непредельных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии пентакарбонила железа» // *Докл., АН СССР*, 1960. т.132. с. 374-377.

51. Speier J.L. Zimmerman R. Webster J. «Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. I. The use of Phenylsilane, Diphenylsilane, Phenylmethylsilane, Amylsilane and Tribromosilane». // J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p 2278 – 2281.
52. В.П. 882101 (1961). «Chlorosilanes and Derivatives from Acrylates». // Pike R.A. Black W.Th. (Union Carbide Corp.).
53. USP 2, 970, 150; Jan.31,1961. «Reaction of Silanic Hydrogen-bonded Siloxanes with Unsaturated Compounds with a Platinum Catalyst». // Bailey D.L. (Union Carbide Corp.).
54. Calas R., Duffaut N. «Organic Silicon Derivatives of 10-Undecylenic Acid. Preparation of a Long-Chain Fatty Acid Containig Silicon». // Oleagineux, 1953, 8, с. 21-23.
55. В.П. Brit. 769,496; Mar. 6, 1957. «Organosilicon Compounds». // Midland Silicones Ltd.
56. Calas R, Duffaut N. «Some New Silicon Compounds Derived From 10-Undecylenic Acid". // Bull. Mens. Inform. ITERG. 1953, 7, p. 438-440.
57. Gadsby G.N. "Synthesis of Organosilicon Carboxylic Acids» // Research (London), 1950, 3, p. 338-339.
58. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Г.И. «Исследования в области кремнийорганических соединений». //В книге. Москва. 1962, с. 56.
59. Фрейдлина С.Х., Чуковская Е.Ц. «Hydrosilylation of α,β -Unsaturated Aldehydes». // II Dresdner Symposium fur organische und nichtsilikatische Siliciumchemie. Mitt. Chem. Ges. DDR, 1963. 10. p.45.
60. В.П. 661094 (1951). "Improvements in and Relating to the Preparation of Organosilicon Halides". // British Thomson – houston Company. C.A. . 1952. 46. p. 5365
61. В.П 805529 (1958). «Nouveau Procédé de Preparation D'alcoyloxyet Aralcoyloxy - Methylpolysiloxanes». // Societe des Usine Chimiques Rhone-Poulence

62. Pat. Fr. 1155997(1958). «Methyl Alkoxy Polysiloxanes». // Societe des Usine Chimiques Rhone-Poulence.
63. Лукевиц Э. Я., Воронков М.Г. «Гидросилирование, гидрогермирование, гидростанирование». // Рига. 1964. с. 370.
64. USP 3069451 (1962);С.А., 1963, 58,11401. «Hydrosilylation of Organosilicon Cetons », Fritz G.
65. Valade J. «Recherches sur les Eters oxides Organosilicies». //Theses. Bordeaux 1960.
66. Мухран-Мачавариани В.М., Мукбаниани О.В., Хананашвили Л.М., Клее И., Херхольд Н.Н. «Синтез диэпоксирганоциклоксиланов и сополимеры на их основе»./Тез. докл. VII Всесою. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений, часть I, 1990, Москва, с. 228.
67. Накаидзе Л.И., Чоговадзе Т.В., Кацитадзе М.Г., Хананашвили Л.М. «Гидрирование трициклодецильных производных бутоксисиланов и трициклодецилтриметилсилдана». // Тез. докл. Всероссийская конф. Кремнийорганические соед. синтез, свойства, применение//. 2000. Москва, С 29.
68. Петров А.Д., Садых-заде С.И., Филатова Е.И. «О присоединении гидридсиланов к α, β -непредельным кислотам и эфирам». // Журн., Общ.. Химии, 1959, т.29, с. 2936-2937.
69. Chengyou Kan, Xiangzheng Kong, Deshan Liu. «Poly(Styrene-Divinylbenzene) Bound Platinum Complex in Hydrosilylation of Unsaturated Hydrocarbons». // Polymer Preprints, 2000, v.41, №2, p. 1243-1244.
70. Садых-заде С.И., Петров А.Д. «Синтез и реакции простых виниловых эфиров силанолов». // Журн., Общ., Химии, 1959, т.29, вып. 10. с. 3194-3198.
71. Андрианов К.А., Абхазова И.И., Хананашвили Л.М., Багратишвили Г Д. «Исследование реакции гидридного присоединения α, ω -дигидродиметил-

- силоксанов к акриловой кислоте». // Журн., Общ., Химии 1973, т. 43, с. 1505-1507.
72. Андрианов К.А., Абхазава 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, с.606-609.
73. Гвердцители И.М., Доксопуло Т.П., Чиковани Е.И. «Взаимодействие 1,4-бис(диметилсилил)бензола с акриловой и метакриловой кислотами и некоторые их производные» . // Журн. Общ., Химии, 1977, т.47, с. 352-355.
74. Nitzsche S. «Einige Umsetzungen Mit Methyl-Wasserstoff-Polysiloxanen» //Angew. Chem., 1960, №3, 72 Jahrg., p.112.
75. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Зайцева И.Г., Хананашвили А.М. «1-гидро-3-винилгексаметилциклотетрасилоксан и его полимеризация». //Гете-роцикл., Соед., 1967, №1, с. 32-36.
76. Жданов А.А., Астапова Т.В. «Синтез и свойства карбосилоксановых полимеров циклолинейного строения». // Высокомолек., Соед., 1981, т.23А, № 3, с. 626-631.
77. Mukbaniani O., Khananashvili L., Koiava N., Porchkhidze G., Tolchinski Ya. «Carbosiloxane Copolymers with Cyclosiloxane Fragments in the Chain». //Intern. Journal. of Polymeric Materials, 1992, v.17, № 3-4, p. 113-119.
78. Чернявский А.И., Пряхина Т.А., Котов В.М., Завин Б.Г. «Синтез линейных и циклолинейных поликарбосилансилоксанов». // Тез. докл. Всероссийской конференции: Кремнийорганические соединения синтез, свойства, применение//. 2000, Москва, С 58.
79. Меладзе С.М., Мукбаниани Н.О., Чачуа Е.И., Есартия И.Г. «Гидросилилирование винилциклосилоксанов метилгидридсилоксанами» // Тезисы докладов Всероссийской конференции. Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. // Москва, 2000, С 36.

80. Мукбаниани О.В., Коберидзе Х.Е. «Гидридное присоединение метилгидридсилоксана к 1,3-циклогексадиену». // Тез. докл. Всероссийской конференции, Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. // Москва, 2000, С 37.
81. Mukbaniani O.V., Scherf U., Gurgenidze G.N., Karchkhadze M.G., Meladze S.M., Khananashvili L.M. «Comb-type Organosilicon Compounds with Epoxy Groups in the Side Chain». // *Internat. J. Polymeric Materials*, 2001, v.48, N3, p.267-293.
82. O.Mukbaniani, U.Sherf, M.Karchkhadze, Kh.Koberidze, M.Labartkava. «Hydride Addition of Methylhydridesiloxanes to Dicyclopentadiene».// *Intern. J Polymeric Materials*, 2000, v.48, p. 177-191.
83. USP 2851473 (Sept 9. 1958); (Union Carbide Corp.). «Reaction of Silanic Hydrogen-Bonded Compounds with Unsaturated Hydrocarbons». // *Wagner G.H., Whitehead W.G.; C.A.*, 1959, 53, p. 3060.
84. USP 2851473 (1958); B.P. 822830 (Wor 4. 1959). (Union Carbide Corp.). «Reaction of Silanic Hydrogen-bonded Compounds with Unsaturated Hydrocarbons». // *Wagner G.H., Whitehead W.G.; C.A.*, 1960, 54, p. 3204.
85. Gerber G., Metzinger L. «Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen». // *Makrom. Chem.*, 1960, v.39, №3, p. 189-217.
86. 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, 21, p. 4385-4389.
87. Непомина В.В. «Синтез непредельных кремнийорганических соединений методом дегидрогалогенирования». // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва. 1963.
88. Ляшенко Г.С., Медведева А.С., Язовцев И.А., Албанов А.И., Делина М.М., Воронков М.Г. «Гидросилилирование терминальных арилацетиленов α -ацетиленовыми гидросиланами». // Тезисы докладов Всероссийская

- конференции Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. //Москва, 2000, С 6.
89. Stok A., Somocki K., «Silicon Hydrides. V. The Decomposition of Silicon Hydrides by Water. The Effect of Hydrogen Bromide on Monosilane». // Ber., 1918, 51, p. 989-996.
 90. Baines J., Eaoborn C. «Organosilicon Compounds. XVI. The Alkaline Hydrolysis of Triorganomonosilanes». // J. Chem., Soc., 1955, p. 4023-4024.
 91. Андрианов К.А., Ногандели А.И., Хананашвили Л.М., Накаидзе А.И. «О реакции согидролиза некоторых моно- и дифункциональных органохлорсиланов». // Сообщ. АН ГССР 1967, т.48, №2, с. 323-328 .
 92. Орлов Н.Ф., Богатин Р.А., Сергеева З.В., Воронков М.Г. «Взаимодействие органогидридсиланов с карбоновыми кислотами в присутствии коллоидного никеля». // Журн., Общ., Химии, 1961, т.32, с. 650-651.
 93. Накаидзе Л.И. «Синтез и реакции превращений алкил(арил) гидридсиланов». // Дисертация на соскании ученой степени кандидата химических наук, Тбилиси 1968.
 94. Борисов С.Н., Свиридова И.Г., Орлова В.С. «О реакциях силанов с гидридсиланами». // Журн., Общ., Химии, 1966, т.36, с. 687-692.
 95. Ногандели А.И., Ткешелашвили Р.Ш., Накаидзе Л. И., Мукбаниани О.В. «О реакции каталитической дегидроконденсации кремнийорганических олигомеров с концевыми Si-H и Si-OH группами». //Труды Тбилисского Государственного Университета, 1976, т 167, с. 69.
 96. ჭაჭუა ე.ი., მუკბანიანი ო.ვ., გაჭიევე-შენგელია დ.კ. „ჰიდროქსი(ალკილ-თიო)ეთანების კატალიზური დეჰიდრიკონდენსაციის რეაქციები მეთილჰიდრიდსილანებთან“. //ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის მე-80 წლისთავისადმი მიძღვნილი კონფერენცია ქიმიაში, მოხსენებების თეზისები. თბილისი, 1998, გვ. 94.

97. Khananashvili L., Mukbaniani O., Inaridze I., Porckhidze G., and Koberidze Kh. «Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-like Structures». // Intern. J. of Polymeric Materials, 1992, v.12, №3-4, p. 143-153.
98. USP. 2970150 (Jan 31. 1961). «Reaction of Silanic Hydrogen-bonded Siloxanes with Unsaturated Compounds with a Platinum catalyst». // Bailey D.L. (Union Carbide Corp); C.A., 1961, 55, p. 16423
99. Greber G. «Über die Herstellung und Polymerisation Siliciumorganischer Butadien-, Isopren- und p-Vinylphenylathyl-Derivate». // Angew. Chem., 1963, 75,379.
100. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Г.И. «Исследования в области кремнийорганических соединений». // В книге Москва. 1962. с. 56.
101. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadzhiev-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, N3, p. 58-61.
102. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadzhiev-Shengelia D.K., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M., Samsonia A.Sh. «Methylsiloxane Oligomers with Thioalyl Fragments in the Side Chain". //Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1998, N2, p. 82-85.
103. ჭაჭუა ე.ი. "გოგირდ- და სილიციუმშემცველი ზოგიერთი ეთერის სინთეზი და მაღალმოლეკულური ნაერთები მათ ბაზაზე". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად, თბილისი 1998.
104. ჭაჭუა ე.ი., მუკბანიანი ო.ვ., გაჩიევ-შენგელია დ. "ეთილჰიდრიდსილოქსანებთან ალილმერკაპტანის ჰიდრიდული მიერთების და კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები". // მოხსენებათა თეზისები სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენცია ქიმიაში, მიძღვნილი თბილისის სახ-

ელმწიფო უნივერსიტეტის დაარსების 80 წლისთავისადმი, 1998, თბილისი, 26-28 მარტი, გვ. 55.

105. ჭაჭუა ე.ი., მუკბანიანი ო.ვ., გაჩიევ-შენგელია დ. "ჰიდროქსი(ალკილ-თიო)ეთანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანებთან". // მოხსენებათა თეზისები სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენცია ქიმიაში, მიძღვნილი თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის დაარსების 80 წლისთავისადმი, 1998 წ., თბილისი 26-28 მარტი, გვ. 56.
106. Есартія И.Г. "Полиорганосилоксаны линейного строения с циклическими фрагментами в боковой цепи". // Диссертация на соискании ученой степени кандидата химических наук, Тбилиси 1993.
107. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Esartia I. G., Khaduri S.D. " Ethylsiloxane Oligomers Containing Organocyclosiloxane Fragments as a Lateral Groups". // Internat. Journal of Polymeric Materials 1994, v.24, N1, p. 131-139.
108. ინარიძე ი.ა. "ორგანოციკლოსილოქსანური და ორგანოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზი და კვლევა". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 1994.
109. Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Kobridze Kh.E. «Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-Like Structure" //European Polymeric Journal, 1998, v.34, N3/4, p. 581-584.
110. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Kobridze Kh.E. "Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-like Structure". // Internat. Journal of Polymeric Materials, 1994, v.24, p. 111-121.
111. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I. A. "Syntesis of the Ladder Polymers by the Reaction of Catalytic Dehydrocondensation". //Journ. of Polymeric Materials, 1994, N2, p. 221-222

112. მაცაბერიძე მ. "ციკლური ფრაგმენტების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი და ბლოკ-თანაპოლიმერები მათ ბაზაზე". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 2001.
113. Mukbaniani O.V., Karchkhadze M.G., Matsaberidze M.G., Achelashvili V.A., Khananashvili L.M., Kvelashvili N.G. "Silarylenecyclohexasiloxane-polydimethylsiloxane Block-copolymers" //Intern. J. of Polymeric Materials, 1998, v.41, p. 103-112.
114. სამსონია ა. "სილაოქსადიჰიდროფენანტრენ- და ციკლოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი ოლიგომერების და ბლოკ-თანაპოლიმერების სინთეზი და კვლევა". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2001.
115. Samsonia A.Sh., Mukbaniani O.V., and Karchkhadze M.G. «Dehydrocondensation Reactions of 1,1-Dihydroxy-1-sila-2-oxadihydrophenantrene with 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzene». //Georgian Engineering News, 2000, No 2, p. 142-143.
116. Хананашвили Л.М., Гургенидзе Г.Н., Меладзе С.М. «Реакции гидросилилирования и каталитической дегидроконденсации метилгилридсилоксанов с пропаргиловым спиртом». // Тез. докл Всероссийская конф. Кремнийорганические соед. синтез, свойства, применение//. 2000, Москва, С 75.
117. Poreddy Narsi Reddy, Teruyuki Hayashi, Masato Tanaka, Masayoshi Itoh «Synthesis and Thermal Properties of New Thermosetting Polysiloxanes Containing Si-H and C≡C Moieties on the Silicon Atoms». // Polymer Preprints, 2000, v.41, №2, p. 1594-1595.

118. გურგენიძე გ.ნ. "სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2003.
119. გურგენიძე გ., მელაძე ს. "მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ოქსიალკილის ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში". // ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისი სახელმწიფო უნივერსიტეტის პ. მელიქიშვილის დაბადებიდან 150 წლისთავისადმი მიძღვნილი მესამე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში. მოხსენებების თეზისები. თბილისი, 2000 წელი, გვ. 50.
120. თათრისშვილი თ. "პოლისილილენური, პოლისილილენსილოქსანური ოლიგომერების და თანაპოლიმერების სინთეზი და კვლევა". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2002.
121. Tatrishvili T.N., Meladze S.M., Chachua E.I., Mukbaniani O.V. «Methylsiloxane Copolymers with Rigid Oligophenyl- α -naphthylsilylene Fragments in the Side Chain». // Georgian Engineering News, 2000, No4, p. 129-132.
122. Mukbaniani O.V., Gurgenidze G.N., Meladze S.M. and Khananashvili L.M. «Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol». In the Book, «Radical and Ion Reactions, Problems and Ways of their Solution», Editor G.E.Zaikov, 2001, Nova Science Publishers, Inc. p. 79-93.
123. Mukbaniani O.V., Gurgenidze G.N., Meladze S.M. and Khananashvili L.M.: «Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol». // Russian Polymer News, 2001, v.6, No4, p. 18-24
124. Pirtckheliani N., Meladze S., Chachua E., Mukbaniani O. «Hydrosilylation Reaction of Methylhydridesiloxane to Acrylic Acid». //Proceedings of the Georgian Academy of Sciences. 2002, v.28, №1-2, p. 62-67.

125. ფირცხელიანი ნ., მელაძე ს. # « α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის მკავასთან». // მოხსენებათა თეზისები, მესამე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში, მიძღვნილი პ. მელიქიშვილის დაბადების 150 წლისთავისადმი. 2000, თბილისი 9-12 ოქტომბერი, გვ. 51-52.
126. Беллами Л. «Инфракрасные спектры сложных молекул». // Книга, Изд., ИЛ. М., 1963, с. 480-485.
127. Чумаевский Н.А. «Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB группы». // Книга, Москва, Изд., Наука, 1971.
128. ფირცხელიანი ნ., ჭაჭუა ე., მელაძე ს. # « α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მკავასთან». // მეოთხე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში. 2002, თბილისი, 29-31 ოქტომბერი, გვ. 44-45.
129. Blumshtein A. «Liquid Crystalline Order in Polymers». // In the book edited by Academic Press, New York 1978, translated into Russian, Mir, Moscow 1981, p. 352.
130. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. «Синтез, Фазовые Переходы и Мезоморфное Состояние в транс-Тактических Циклолинейных Органосилоксановых Сополимерах». // Высокомолек., Соед., 1993, т.35, №2, с. 190-194.
131. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. «The Cyclolinear Polyorganosiloxanes - A New Class of Mesomorphic Polymers» // Macromol., Chem., Macromol., Symp., 1989, v. 26, p. 91-109.
132. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Матухина Е.В., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. «Формирование Термотропных Мезофаз в Циклолинейных Органосилоксановых Гомо- и Сополимерах с Гексаалкилциклотетра-

- Гексаалкилциклотетrasilоксановыми Фрагментами». // Высокомолек. Соед., 1997, т. 39, № 10, с. 1616-1624.
133. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волкова Л.М., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. «Жидкокристаллические олиго[окси(декаорганоциклогексasilокси-2,8-диил)]ы». //Высокомолек., Соед., 1993, т. 35А, №2, с.136-144.
134. I tskheliani N.A., Meladze S.M., Chachua E.I., Mukbaniani O.V. «Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to Acrylic Esters». // Georgian Engineering News, 2002, №1, p. 90-91.
135. ირცხელიანი ნ., მელაძე ს. « α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავის რთულ ეთერებთან». მოხსენებათა თეზისები, III რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში, თბილისი 9-12 ოქტომბერი, 2000, გვ. 52-53.
136. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh. «Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie». //Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979, p. 1-480.
137. И атэ Н.А., Шибаев В.П. «Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы». // Москва, «Химия», 1980, с. 17-30.
138. Р: уваев Г.А., Терман Л.М., Чудакова В.А., Костриков И.Н. "Термический распад кремнийсодержащих полиакрилатов". // Высокомолек. Соед.. 1978, т. 20А, №6, с. 1282-1288.
139. Андреев Д.Н., Кухарская Е.В. "Сложные кремнийорганические эфиры акриловой и метакриловой кислот". // Жур., Общ., Химии. 1960. т.30. с. 2782-2784.
140. Долгов Б.Н., Кухарская Э.В., Андреев Д.Н. "Сложные кремнийорганические эфиры акриловой и метакриловой кислоты". //Высокомолек. Соед. 1960, т.2, №10, с. 1463-1465.

141. USP 2.397.287 (March 26, 1946). "Methacrylic eEsters and Copolymer Thereof". // Bertil E. Ostberg, Arlington, Mass., assignor to Polaroid Corporation.
142. Pirtskheliani N.A., Meladze S.M., Chachua E.I. and Mukbaniani O.V. «Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to Trimethylacryloxysilane». //Georgian Engineering News, 2002, №1, p. 87-89.
143. ფირცხელიანი ნ., ჭაჭუა ე. « α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან». //მეოთხე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიკაში. 2002, თბილისი, 29-31 ოქტომბერი, გვ. 46-47.
144. Aldrich Chemical Company, Inc. 2002.

:

: