

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ს ო ფ ი კ ო ფ ა ც ა ც ი ა

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
ქიმიის მიმართულება

*ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სავარცხლისებური
აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების
სინთეზი და კვლევა*

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელები:

პროგრამის ხელმძღვანელი,
თსუ ქიმ. მეცნ. დოქტორი პროფესორი

ომარ მუკბანიანი

სამეცნიერო ხელმძღვანელები,
თსუ ქიმ. მეცნ. დოქტორი, პროფესორი

ომარ მუკბანიანი

თსუ ქიმ. დოქტორი

თამარ თათრიშვილი



თბილისი 2011 წელი

შინაარსი

შესავალი	3
თავი 1	
ლიტერატურის მიმოხილვა	
1.1. ჰიდროსილილირების რეაქციების ზოგადი მიმოხილვა	7
1.2. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი	9
1.3. C=C ბმის შემცველი მონომერების ჰიდროსილილირება	14
1.4. პოლიორგანოსილოქსანური პოლიმერებისა და ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციები ჰიდროსილილირების რეაქციების გამოყენებით	29
1.5. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქცია დიენური რივის ნახშირწყალბადებთან	36
თავი 2	
ექსპერიმენტის შედეგები და მათი განსჯა	
2.1. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილაცეტატის სილილანებთან	39
2.2. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირიტის ტრიეთოქსისილილირებულ და ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან	52
2.3. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსანთან	59
2.4. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან	80
2.5. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან	94
თავი 3	
ექსპერიმენტი	
3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები	112
3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება	113
3.3.1. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიმეთოქსისილილეთილთან	113
3.3.2. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდსილოქსისილილანთან	115
3.4. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსანთან	116
3.5. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან	117
3.6. ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან	118
დასკვნა	120
გამოყენებული ლიტერატურა	122

შესავალი

სილიციუმორგანული პოლიმერები მნიშვნელოვანი კომპლექსური თვისებების გამო როგორცაა მაღალი თერმული და თერმოქანგვითი სტაბილურობა, დაბალი გამინებისა და კრისტალიზაციის ტემპერატურა, სხვადასხვა ფიზიკური მახვენებლების ნაკლები დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, ატმოსფეროსა და სინათლის სხივებისადმი მდგრადობა, ფართოდ გამოიყენება ტექნიკის სხვადასხვა დარგში.

ხაზოვანი ოლიგომეტილჰიდრიდსილოქსანი წარმოადგენს საინტერესო საწყის მასალას სავარცხლისებური პოლიმერების სინთეზისათვის, მათ ბაზაზე მიღებულ პოლიმერებს შეიძლება გააჩნდეთ ისეთი თვისებები როგორცაა პრო- ან ანტი-ადჰეზიურობა, ამფიფილურობა ან ჰიდროფობურობა, თხევად-კრისტალური ბუნება და ზედაპირული აქტიურობა; ისინი წარმოადგენდნენ გამკერავ აგენტებს, გამტარებს და არახაზოვან ოპტიკურ მასალებს, ელექტროლუმინისცენციურ და ბაქტერიციდული თვისებების მქონე პოლიმერებს. აღნიშნული პოლიმერების მიღების საუკეთესო გზას წარმოადგენს ჰიდროსილილირების რეაქციები, მიმდინარე $\equiv\text{Si-H}$ აქტიურ ჯგუფსა და უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებს შორის [1-11]. უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება მიიპყრო სავარცხლისებური აგებულების თანაპოლიმერებმა, სადაც ჰიდროფობური თვისებების მქონე მეთილსილოქსანურ მატრიცასთან დაკავშირებულია სხვადასხვა ტიპის, სიგრძის და ბუნების ორგანული ჩამნაცვლებელი ჯგუფები, რომელთა ვარირებით შეიძლება აღნიშნული პოლიმერების თვისებების ცვლილება და მათი ფართო გამოყენება სხვადასხვა სფეროში. სავარცხლისებური აგებულების თანაპოლიმერებიდან აღსანიშნავია მეთილსილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა კლასიკური მეზოგენური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რაც თანაპოლიმერებს თხევად-კრისტალურ ბუნებას ანიჭებს [12-14]. თუმცა აღსანიშნავია, რომ პოლიდიალკილსილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიძლება უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ($R=C_nH_{2n+1}$, $n \geq 2$) [15-17]. აღსანიშნავია, რომ მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალი თავის მხრივ დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიგრძეზე. ეს დასკვნა შეიძლება გავაკეთოთ პოლიდიპროპილსილოქსანიდან პოლიდიეთილსილოქსანზე გადასვლისას მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალის მკვეთრი ზრდით [1,12,13]. ამდენად, სხვადასხვა ორგანული ჩამნაცვლებელი და ფუნქციური ჯგუფების შემცველ ახალი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერებისა და პოლიმერების სინთეზი და კვლევა აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

ბოლო ხანებში ახალი ფოტოლუმინისცენციური და მათ შორის სავარცხლისებური აგებულების თხევად-კრისტალური თვისებების მქონე მეთილსილოქსანური ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზისათვის ფართოდ გამოიყენება მეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციები. სავარცხლისმაგვარი აგებულების მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზის ორი უმთავრესი გზა არსებობს; ეს არის აქტიურ $\equiv\text{Si-H}$ ბმის შემცველი ნაერთების ჰიდროსილილირების და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები უჯერი და ჰიდროქსილის შემცველ ფუნქციურ ჯგუფებიან ნაერთებთან.

ჰიდროსილილირება კვლავ ფართოდ შესწავლის საგნად რჩება და მნიშვნელოვანია აღნიშნულ კვლევებში გარდამავალი მეტალების როლი. კვლევის შედეგები დამოკიდებულია უჯერი ნაერთებისა და სილანების სტრუქტურაზე, ასევე კატალიზატორის ბუნებაზე და რეაქციის ჩატარების პირობებზე [18]. აგრეთვე მრავალი ინფორმაცია არსებობს მეთილ- და ეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციებით თხევად-კრისტალური ბუნების პოლიმერების მიღების მიმართუ-

ლებით [19,20] რომელიც განხილულია სადისერტაციო მასალის ლიტერატურის მიმოხილვაში.

სამუშაოს მიზანი: მეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციებით ახალი ტიპის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზის პრეპარატიული მეთოდების შემუშავება; მიღებული ოლიგომერებისა და პოლიმერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა და მათი პრაქტიკაში გამოყენების გზების ძიება.

მეცნიერული სიახლე: შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილალკოქსისილანებთან, სხვადასხვა კატალიზატორების: პლატინაქლორწყალბადმუავას $0.1M$ ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში), კარსტედის და ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით სხვადასხვა ტემპერატურებზე. სინთეზირებულია ოლიგომერები ეთოქსისილილური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. შესწავლილია მიერთების პროცესის კინეტიკა. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. დადგენილია რომ რეაქცია საწყის სტადიაზე მეორე რიგისაა. აღნიშნული პროდუქტები გამოცდილ იქნა საფარველების დასამზადებლად და ნაჩვენებია მათი პერსპექტიულობა ამ მიმართულებით.

განხილულია სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღება, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ პროპელოქსიტრიეთოქსისილილირებულ და პროპილოქსიტრიეთოქსისილილირებულ ჯგუფებს. ამ მიზნით შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეტალსილანთან. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა შესწავლილია ფურიე გარდაქმნის იწ, 1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული გამოკვლევებით. დადგენილია, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს როგორც მარკოვნიკოვის წესით, ასევე მის საწინააღმდეგოდ ოდნავ განსხვავებული ინტენსივობით 1,4:1.

ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა მუხტის სიდიდეები. თეორიული გათვლებით დადასტურებულია ბმრ სპექტრული გამოკვლევების შედეგები. გათვლილია პოლიმერთების რეაქციის კინეტიკური პარამეტრები: სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან როგორც შემაკავშირებლები სხვადასხვა სახის კომპოზიციური მასალების, ასევე სილიკაჰიდროგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად.

პირველად იქნა შესწავლილი α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან კატალიზატორების - პლატინაქლორწყალბადმუავას, ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის და კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით სხვადასხვა ტემპერატურაზე. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ სისტემებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან არომატულ გამხსნელებში. ჩატარებულია ოლიგომერების ფურიე გარდაქმნის იწ, 1H და ^{13}C სპექტრული გამოკვლევები. დადგენილია რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია მიდის როგორც ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, ასევე ციკლოჰექსენის ფრაგმენტთანაც. შესწავლილია რეაქციის კინეტიკა, გათვლილია სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.

ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1, ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები. აქტივაციის ენერგიების და წარმოქმნის სიბრტყის შედარება მიუთითებს, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს სამივე მიმართულებით. თეორიული გათვლების შედეგები თანხვედნაშია ბმრ სპექტროსკოპიულ და ლიტერატურულ მონაცემებთან,

ჩატარებულია გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. ქრომატოგრაფიული მრუდი ბიმოდალური ხასიათისაა. გამოთვლილია ოლიგომერის საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსობა. ასევე ჩატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული და ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული კვლევები, რამაც აჩვენა, რომ ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა ორი ენდოთერმული პიკი. ოველივე ეს მიგვითითებს იმაზე, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის პროცესი მიღწეულია. აღნიშნული ოლიგომერები შეიძლება გამოყენებულ იქნან როგორც გამკერავ აგენტებად, ასევე პოლიმერულ მატრიცებად ახალი სილიციუმ-ორგანული პოლიმერების მისაღებად.

სილიციუმ-ორგანული ოლიგომერების სინთეზის მიზნით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმების შემცველ ციკლურ ფრაგმენტებს, შესწავლილ იქნა α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H, ¹³C, H,H-COSY და C,H-კორელაციური ბმრ სპექტრების საშუალებით. შესწავლილია რეაქციის კინეტიკა, განსაზღვრულია რეაქციის კინეტიკური პარამეტრები. სპექტრული გამოკვლევები დადასტურებულია ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM 1 თეორიული გათვლებით.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული და გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები. დადგენილია, რომ ისინი წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს და გააჩნიათ ბიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები და პოლიდისპერსობა. მოლეკულური მასების სიდიდეები გვიჩვენებენ რომ ნაპოვნი საშუალო მოლეკულური მასა 4,6-ჯერ აღემატება სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების მიმდინარეობისას ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას, რომლის დროსაც წარმოიქმნება განტოტვილი აგებულების პოლიმერი.

შესწავლილია ოლიგომეთილჰიდროსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. საწყის პროდუქტებად ჰიდროსილილირების რეაქციებში გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებით ბლოკირებული პოლიმეთილსილოქსანი და ალილციანიდი.

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში მორეაგირე კომპონენტების 1:70 თანაფარდობით. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაფიქსირებდით აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. ლიტერატურული მონაცემებისაგან განსხვავებით, დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და გვრჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური ≡Si-H ბმა.

მიღებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H, ¹³C და ²⁹Si სპექტრული გამოკვლევებით.

ოლიგომერისათვის ჩატარებულია გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. ოლიგომერს გააჩნია ფართო მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ჩვენს მიერ ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1, ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა: შემუშავებულია სავარცხლისებური ოლიგომერების მიღების პრეპარატიული მეთოდი და მიღებულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ალკოქსილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. სინთეზირებული მეთილალკოქსისილოქსანები წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს გაუმჯობესებული თვისებების მქონე ჰიდროგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად. სინთეზირებულია უჯერი ბმების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერები, რომლებიც წარმოადგენენ თერმორეაქტიულ სისტემებს, ისინი შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად, ასევე შემაკავშირებლად სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად. მეტალსილოქსანური ოლიგომერები პროპილციანიდური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ პერსპექტიულ სისტემებს ორგანო-არაორგანული პოლიმერების მისაღებად.

პუბლიკაციები: დისერტაციის ძირითადი მასალა გამოქვეყნებულია 7 სამეცნიერო ნაშრომისა და 8 სამეცნიერო თეზისის სახით.

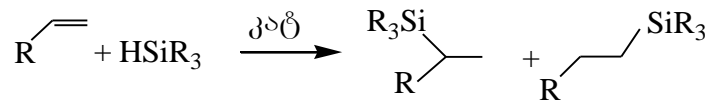
ნაშრომის აპრობაცია: III სრულიად რუსეთის კარგინის კონფერენცია, “პოლიმერი-2004”, მოსკოვი 2004 წ., V რესპუბლიკური კონფერენცია ქიმიაში, თბილისი 2004 წ., საერთაშორისო სამეცნიერო სესია მიძღვნილი ნ.ს. ენიკოლოპოვის 80 წლისთავისადმი, ერევანი 2004 წ., სრულიად რუსეთის X კონფერენცია, “სილიციუმორგანული ნაერთები: სინთეზი, თვისება, გამოყენება”, მოსკოვი 2005 წ., VII ევროპის ტექნიკური სიმპოზიუმი და მაღალეფექტური ფუნქციური პოლიმერები, საფრანგეთი, მონპელიე, 2005 წ., III საერთაშორისო კონფერენცია პოლიმერების ეპოქა და კომპოზიტები, იტალია (ისქია) 2006 წ., იენისი; საერთაშორისო კონფერენცია “ენიკოლოპოვის გახსენება”, ერევანი 2006 წ., ოქტომბერი; კავკასიის I საერთაშორისო სიმპოზიუმი პოლიმერებსა და თანამედროვე პოლიმერულ მასალებში, თბილისი 2007 წ., სექტემბერი; საერთაშორისო სიმპოზიუმი “სპეციფიკური თვისებების მქონე მასალები საწარმოო პროდუქტების და მეორადი ნედლეულის ბაზაზე”, მიძღვნილი ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის 90-ე წლისთავისადმი, 2008 წ., სექტემბერი; საერთაშორისო კონფერენციის “სპეციფიკური თვისებების ნაერთები და მასალები წარმოების ნარჩენების, მეორედი ნედლეულის და ბუნებრივი რესურსების ბაზაზე”, მოხსენებათა თეზისები, თბილისი, საქართველო, 15-16 ივლისი, 2010წ.

დისერტაციის მოცულობა: ნაშრომი გადმოცემულია 131 ნაბეჭდ გვერდზე. იგი შედგება შესავლის (4 გვ), ლიტერატურის მიმოხილვის (32 გვ), ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯის (73 გვ), ექსპერიმენტული ნაწილის (7 გვ), დასკვნის (2 გვ) და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხისაგან (179 დასახელება, 10 გვ) და შეიცავს 18 სქემას, 19 ცხრილს და 65 ნახაზს.

თავი 1
ლიტერატურის მიმოხილვა
1.1. ჰიდროსილილირების რეაქციების
ზოგადი მიმოხილვა

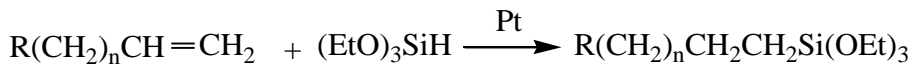
ჰიდროსილილირების რეაქციები გამოირჩევიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობით. ისინი წარმოადგენენ ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელ მეთოდს შესაბამისი სილიციუმორგანული ნაერთების მისაღებად. მათ ფართოდ იყენებენ, როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების მისაღებად და მათი მოდიფიკაციისათვის. მათდამი გამოწვეული დიდი ინტერესი განპირობებულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით, თანამდე პროდუქტების არარსებობითა და შესაძლო სინთეზების ძალიან დიდი რიცხვით, რომლებიც შემდგომში შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის [19].

სილიციუმორგანულ ნაერთთა მრეწველობაში ფართოდ გამოიყენება ჰიდროსილილირების რეაქციები, ერთ-ერთ ყველაზე ფართოდ გავრცელებულ მეთოდს Si-C ბმის ფორმირებისათვის წარმოადგენს შემდეგი ტიპის რეაქცია [20]:

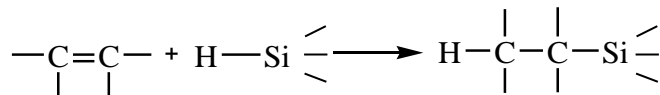


ამ ტიპის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება ორგანული ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერების მისაღებად. პირველი შრომები კატალიზური ჰიდროსილილირების შესახებ გამოცემულ იქნა 1947 წელს სომერის მიერ [21]. კვლევებით დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების კატალიზატორებს წარმოადგენენ გარდამავალ მეტალთა კომპლექსები.

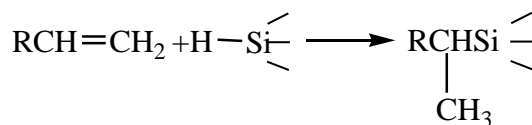
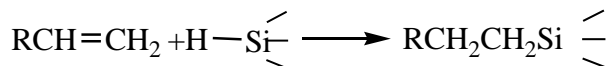
ჰიდროსილილირება შეიძლება ასევე გამოყენებულ იქნას მონომერების სინთეზისთვისაც. მაგალითად, ტრიალკოქსისილანის მიერთებისას უჯერი ბმის შემცველ ნაერთთან მიიღება ეთოქსილის ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები:



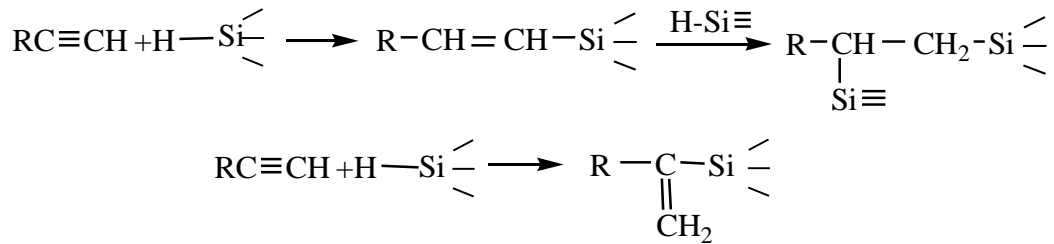
ასევე ლიტერატურაში [22] აღწერილია C=C, C≡C, C=O, C≡N ტიპის ორგანული ნაერთების ჰიდროსილილირება. C=C ბმასთან ჰიდრიდსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:



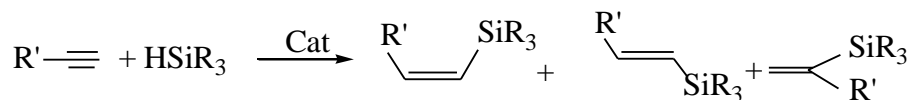
ამ შემთხვევაში მიერთება მოსალოდნელია წარიმართოს ორი მიმართულებით: მარკოვნიკოვის წესის თანახმად ან მის საწინააღმდეგოდ



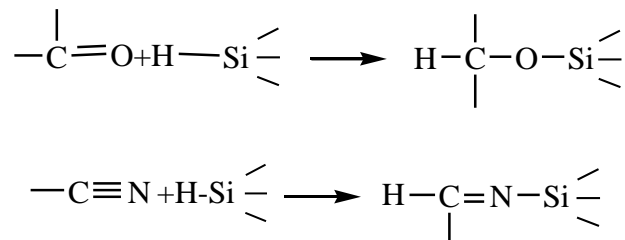
შედარებით უფრო რთულია სამმაგი C≡C ბმის ჰიდროსილილირება, რადგანაც სამმაგ ბმასთან შეიძლება მოხდეს, როგორც ერთი, ისე ორი მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება. აქაც ანალოგიურად რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის ან ფარმერის წესის თანახმად:



C≡C ბმასთან ერთი მოლეკულა ჰიდრიდსილანის მიერთებისას შესაძლებელია სამი ტიპის პროდუქტის წარმოქმნა [20-22]:



ხოლო C=O, C≡N ტიპის უჯერი ბმების ჰიდროსილილირების დროს წყალბადი უკავშირდება ნახშირბად ატომს, ხოლო სილილის ჯგუფი უფრო ელექტროუარყოფით ქანგბადის ან აზოტის ატომს:



თუ მოლეკულის შემადგენლობაში შედის რამოდენიმე ტიპის უჯერი ბმა, რეაქცია შეიძლება გარკვეული პირობების შექმნით წარიმართოს სასურველი მიმართულებით.

აღნიშნული რეაქციების მიმართულება და სიჩქარე კი განისაზღვრება გამოყენებული კატალიზატორით, გამხსნელის ბუნებით, უჯერი ნაერთისა და ჰიდრიდსილანის სტრუქტურით.

მას შემდეგ, რაც ჯ.დ. სპაიერის მიერ 1957 წელს აღმოჩენილ იქნა ჰიდროსილილირებისათვის ძლიერ ეფექტური კატალიზატორი - პლატინაქლორწყალბადმუავა [23], დასაბამი მიეცა სხვადასხვა გარდამავალი მეტალებისა და ჩამნაცვლებული ჯგუფების გავლენის შესწავლას ჰიდროსილილირების პროცესში [24]. სავარაუდოდ ჰიდროსილილირების პროცესის აქტიურობა მცირდება ჩამნაცვლებელი ჰალოგენიდის რიცხვის გაზრდით. იბორნისა და ბოტის მიერ [24] შესწავლილ იქნა, რომ მიერთების ხარისხი HSiCl₂Me - ის ეთილენთან მიერთებისას მცირდება შემდეგი ჩამნაცვლებელი ჯგუფების მიხედვით: H₂C=CH₂ > H₂C=CF₂ > F₂C=CFCl > F₂C=CF₂, ხოლო ლუისმა აღნიშნა [25] რომ HSiEt₃-ის მიერთება Me₃SiCH=CH₂-თან მიმდინარეობს უფრო სწრაფად, ვიდრე HSiEt₃ - ისა Cl₃SiCH=CH₂-თან. ლუისის მიერ ასევე შესწავლილ იქნა (EtO)₃SiH-ის მიერთება პარა-ჩანაცვლებულ სტირენთან p-XC₆H₄CH=CH₂ (X=H, Me, OMe, Cl) და აღმოაჩინა რომ მიერთების შეფარდებითი ხარისხი იცვლება რიგში: Me > H > OMe > Cl.

გამოყენებული კატალიზატორის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილილირების რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს სხვადასხვა მექანიზმით. კერძოდ, ისეთი კატალი-

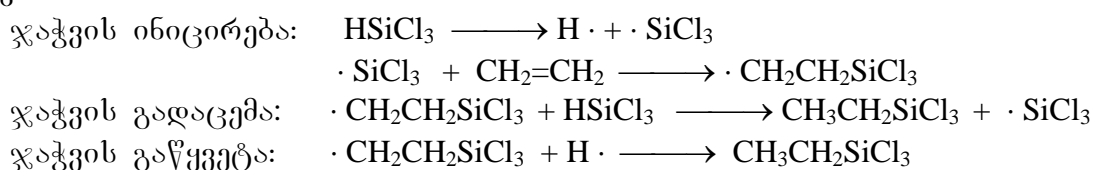
ზატორების გამოყენებისას, როგორებიც არიან: მესამეული ამინები, ღუისის მუავები, მატარებელზე დაფენილი მეტალები, ციგლერის კატალიზატორები და VIII ჯგუფის მეტალთა კომპლექსები, ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ჰეტეროლიტური მიერთებით, ხოლო თავისუფალ-რადიკალური ინიციატორების თანაობისას ან თერმული ინიცირებისას ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს თავისუფალ-რადიკალური მექანიზმით - ჰომოლიტური მიერთება [22].

უნდა აღინიშნოს, რომ ბოლო წლებში განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლასა და მათ გამოყენებას. სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით სინთეზირებულია მრავალი სასურველი თვისებების მქონე სილიციუმორგანული ნაერთი და შესწავლილია მათი ჰიდროსილილირების მექანიზმი [26].

12. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი

სილიციუმორგანული ნაერთების მიღების ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ და მიღებულ მეთოდს წარმოადგენს ჰიდროსილილირება. ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს როგორც კატალიზატორის მონაწილეობით, ასევე თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებითაც. უჯერ ნაერთებთან ჰიდროსილირების მიერთების რეაქციები უკატალიზატოროდ მიმდინარეობს დაახლოებით 300°C-ზე. ულტრაიისფერი სინათლის, ელექტრული მუხტის ან γ-გამოსხივების გავლენით რეაქციები უფრო დაბალ ტემპერატურებზე მიმდინარეობს.

უჯერი ნაერთების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მაღალ ტემპერატურებზე კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის ხარჯზე. მაგალითად, HSiCl₃-ის თერმული დისოციაცია მიმდინარეობს თავისუფალ – რადიკალური მექანიზმით. ჯაჭვის ინიცირება ხდება ≡Si-H ბმის თერმული გახლეჩვის შედეგად, რის დროსაც მიღებული სილილის რადიკალი უკავშირდება უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომს. პროცესის მექანიზმი შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



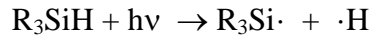
რეაქციის პროდუქტებში წყალბადის არარსებობა მიუთითებს, რომ ჯაჭვის გაწყვეტა წყალბადის ატომების რეკომბინაციების ხარჯზე არ მიმდინარეობს. ჯაჭვის გაწყვეტის მიზეზი აგრეთვე არ არის ტრიქლორსილილის რადიკალების დიმერიზაცია, რადგანაც ტრიქლორსილილის თერმული მიერთებისას ოლეფინებთან არ წარმოიქმნება ჰექსაქლორდისილანი.

თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებით მიმდინარე ჰიდრიდულ მიერთების რეაქციებთან შედარებით უპირატესობა ენიჭება კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირებას, ვინაიდან ამ შემთხვევაში მიღებული პროდუქტის გამოსავალი ძალიან მცირეა. მაგალითად, ტრიქლორსილილის ეთილენთან თერმული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს 280°C-ზე წნევის ქვეშ და რეაქციის დაწყებიდან 35 სთ-ის შემდეგ ეთილტრიქლორსილილის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60%-ს [26, 27].



აირად ფაზაში ტრიქლორსილანის ფოტოქიმიური მიერთება ეთილენთან მიმდინარეობს რაოდენობითი [28], ხოლო აცეტილის ზეჟანგის თანაობისას ეთილტრიქლორსილანის მხოლოდ 4%-იანი გამოსავლით [29], მაშინ როცა ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას აღნიშნულ რეაქციას საერთოდ არ აქვს ადგილი.

ულტრაიისფერი და γ -გამოსხივებით მიმდინარე ჰიდროსილილირება უჯერბმიან ნაერთებთან მიმდინარეობს რადიკალურ - ჯაჭვური მექანიზმით [30, 31]:



მოცემული რეაქციის გამოსავალი არის ბევრად მცირე ვიდრე გარდამავალი მეტალების და მათი კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციის გამოსავალი.

კოლოიდური რკინა, რკინის კარბინოლი [32] და Pt/SiO₂ [33] აკატალიზებენ მეთილდიქლორსილანის ეთილენთან მიერთებას 100-150°C-ზე, მაშინ როცა H₂PtCl₆·6H₂O-ის გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე 93%-იანი გამოსავლით [34].

ვერცხლი, თუთიის მტვერი და თუთიის ქლორიდი აკატალიზებენ ჰიდროსილანების მიერთებას ალდეჰიდების და კეტონების კარბონილის ჯგუფთან [35-37] თუთიის ქლორიდი აგრეთვე წარმოადგენს ტრიალკილსილანების მიერთების რეაქციის კატალიზატორს ნიტრილების C≡N სამმაგ ბმასთან [38].

ძალზედ ეფექტურია უჯერი C=C ბმის შემცველი ნაერთების ჰიდროსილილირებისას პლატინის შემცველი კატალიზატორების გამოყენება, როგორცაა, მაგალითად, სპაიერის კატალიზატორი [23,39] ანუ H₂PtCl₆ გახსნილი პროპანოლ-2-ში (იზოპროპილის სპირტი) და კარსტედის კატალიზატორი [40] ანუ H₂PtCl₆ გახსნილი ტეტრამეთილდივინილდისილოქსანში [(CH₂=CHSiMe₂)₂O], ასევე შეიძლება პლატინაქლორწყალბადმუავა გახსნილი იყოს დიოქსანეთანოლში [41] დიმეთილკარბინოლში [42,43] ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია მინიმალური კონცენტრაციისას, $5 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-6}$ მოლი გადაანგარიშებული ოლეფინის ერთ მოლზე.

როგორც ცნობილია, H₂PtCl₆·6H₂O [44] ჰიდრიდული მიერთების რეაქციისათვის ყველაზე ფართოდ გამოყენებული კატალიზატორია, თუმცა ამასთანავე გააჩნია გარკვეული უარყოფითი მხარეებიც: არ იხსნება ნახშირწყალბადებში, ხშირად რეაქციის სრულად წარმართვისათვის არის გაცხელების აუცილებლობა და ინდუქციური პერიოდი რეაქციის დაწყებამდე. უკანასკნელი ფაქტი მოწმობს კვადრატულ - პლანარული d⁸ პლატინის კომპლექსის წარმოქმნაზე, რომელიც შეიცავს ლაბილურ ლიგანდებს და ვაკანტურ კოორდინაციულ ორბიტალებს.

ჰიდროსილილირების რეაქცია უჯერ ნაერთებთან მიმდინარეობს კატალიზატორის რთული გარდაქმნით. პლატინა მიერთების პროცესში მონაწილეობს ფაქტიურად რამდენიმე ფორმით, რაც ართულებს კინეტიკურ კვლევას [45].

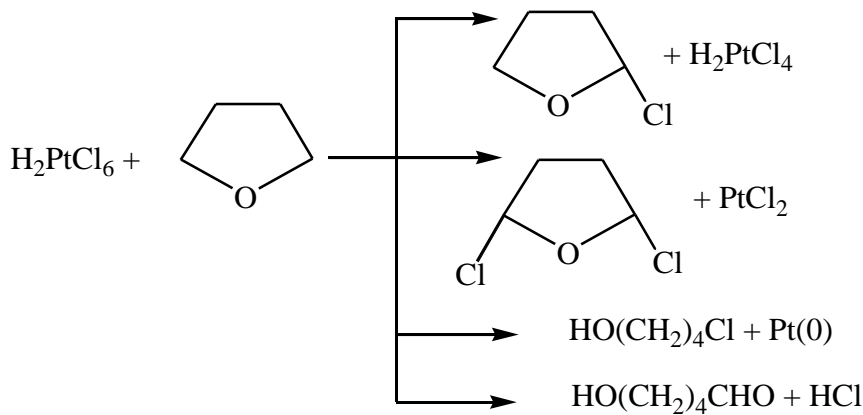
სპაიერის კატალიზატორის - H₂PtCl₆·6H₂O-ის ხსნარის შენახვისას (იზოპროპილის სპირტსა და ტეტრაჰიდროფურანში) მიმდინარე ცვლილებები შესწავლილია ელექტრონული სპექტრების საშუალებით - ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში.

დადგენილია, რომ H₂PtCl₆·6H₂O-ის იზოპროპანოლის ახლადდამზადებულ ხსნარში ჯერ კიდევ არსებობს PtCl₆⁻²-ის იონი (სპექტრში შეიმჩნევა PtCl₆⁻² იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 267, 360 და 465 ნმ უბანში). დამზადებიდან 10 დღის განმავლობაში ხსნარში PtCl₄⁻²-ის შემცველობა მატულობს (PtCl₄⁻²-ის იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 240, 380 და 474 ნმ უბანში). 10 დღის შემდეგ ცვლილებები სპექტრში თითქმის აღარ შეიმჩნევა.

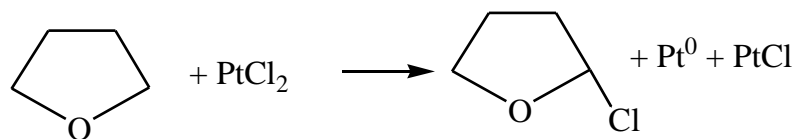
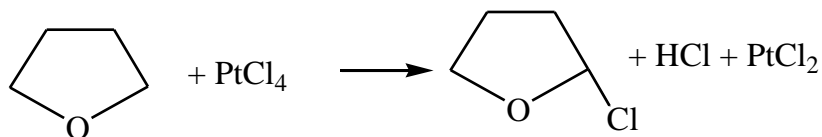
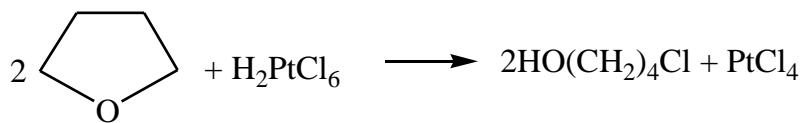
ერთი წლის განმავლობაში დაყოფნებული კატალიზატორის სპექტრში აღმოჩენილია შთანთქმის ზოლი 290 ნმ უბანში, რომელიც შესაძლოა შეესაბამებოდეს აცეტონისა და პლატინის კომპლექსური ნაერთის სპექტრს.

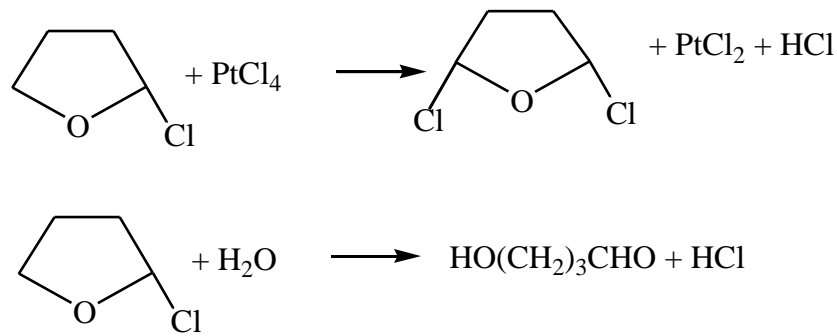
სპაიერის კატალიზატორი ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) გაცილებით სწრაფად სტაბილიზდება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე იზოპროპილის სპირტში. ამრიგად, პლატინაქლორწყალბადმუავას ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში და იზოპროპილის სპირტში) შენახვისას განიცდის ცვლილებას. ამიტომ Pt(IV) აღდგება Pt(0)-მდე. კატალიზატორის ურთიერთქმედებით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

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ის გახსნისას იზოპროპილის სპირტში ან ტეტრაჰიდროფურანში მიმდინარეობს Pt (IV)-ის ნაწილობრივ აღდგენა Pt (II)-მდე შემდეგი სქემით [45,46]:



როგორც სქემიდან ჩანს $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ტეტრაჰიდროფურანში გახსნისას განიცდის ცვლილებას: გამოიყოფა HCl და ტეტრაჰიდროფურანში ხსნარიდან გაზურთხევადი ქრომატოგრაფიის საშუალებით იდენტიფიცირებულია 2-ქლორ-2,5-დიქლორ-ტეტრაჰიდროფურანი და 1-ქლორბუტანოლ-4. უფრო ღრმად იქნა შესწავლილი ტეტრაჰიდროფურანის ურთიერთქმედების რეაქციები დაშლილი პლატინის კატალიზატორის შუალედ პროდუქტებთან [47]:

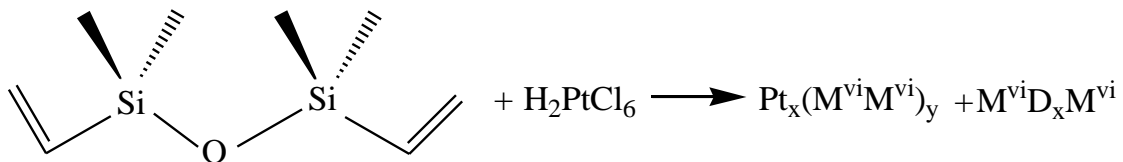




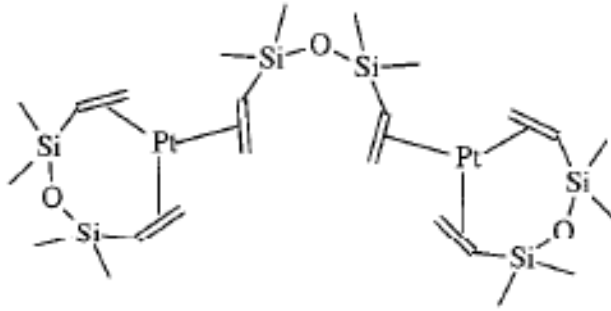
კატალიზატორის შენახვისას ადგილი აქვს Pt(IV)-ის აღდგენას Pt(0)-მდე, რომელიც შემდეგ გამოილექება ხსნარიდან.

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

ჰიდროსილილირების პროცესში გამოიყენება პლატინის კატალიზატორის სხვადასხვა სახის კომპლექსები. ერთ-ერთი კლასია Pt(0)-ოვანი კომპლექსი, რომელიც შეიცავს ვინილსილოქსანურ ლიგანდს [48,49]. ასეთი კატალიზატორის ტიპს მიეკუთვნება კარსტედის კატალიზატორი, რომელიც მიიღება დივინილტეტრამეთილდისილოქსანის ურთიერთქმედებით პლატინაქლორწყალბადმჟავასთან [50, 51]:

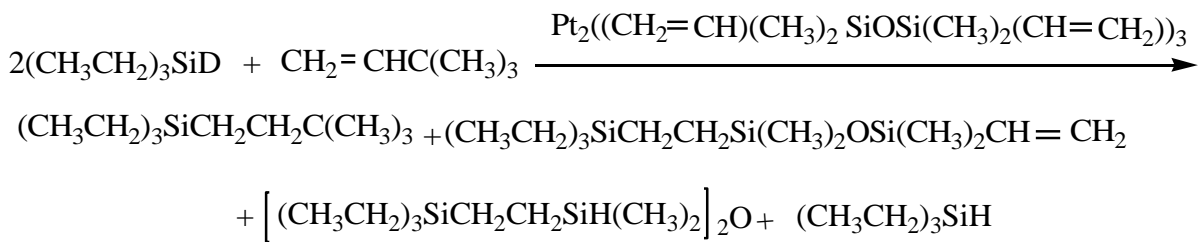


პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისათვის ყველაზე მიღებულია ე.წ ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმი, რომელიც შედგება ცალკეული ჟანგვითი მიერთებისა და აღდგენითი ელიმინირების ელემენტარული საფეხურებისაგან [20,24,39,52-54]. მაგრამ არის რამოდენიმე ფაქტორი, რომლის ახსნაც არ ხერხდება ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმით, როგორცაა: ინდუქციური პერიოდის ცვლადი სიდიდე, შეფერილი ნაწილაკების წარმოქმნა რეაქციის დამთავრების პირობებში და ა.შ. ამ ფაქტორების ასახსნელად მოწოდებული იყო პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების სხვადასხვა მექანიზმი, ერთ-ერთი მექანიზმი მოწოდებულ იქნა ლევისისა და მისი თანამშრომლების მიერ, რომელიც ემყარება ჰიდროსილილირების დროს კოლოიდების წარმოქმნას [50,55]. სწორედ კოლოიდების წარმოქმნით იქნა ახსნილი სისტემაში ფერადი ნაწილაკების წარმოქმნა. რაც შეეხება ინდუქციის პერიოდს, მისი ხანგრძლივობა დამოკიდებულია, როგორც კატალიზატორის ბუნებაზე, ასევე ოლეფინისა და სილანის სტრუქტურაზეც, რეაგენტებისა და გამოყენებული კატალიზატორის კონცენტრაციაზე. ამ დროს მიმდინარე პროცესების ასახსნელად შესწავლილ იქნა ოლეფინის რეაქციისუნარიანობა როგორც ინდივიდუალურად ასევე კონკურირებად რეაქციებში Pt(0)-ანი კომპლექსური კატალიზატორის გამოყენებისას. ატალიზატორად აღებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორი, სადაც $\text{M}^{\text{vinyl}}\text{M}^{\text{vinyl}} = (\text{H}_2\text{C}=\text{CH})-(\text{CH}_3)_2\text{-SiOSi}-(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}=\text{CH}_2)$ [56]. ლაპერტისა და მისი თანამშრომლების მიერ მოწოდებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორის სტრუქტურული აღნაგობა [57]:

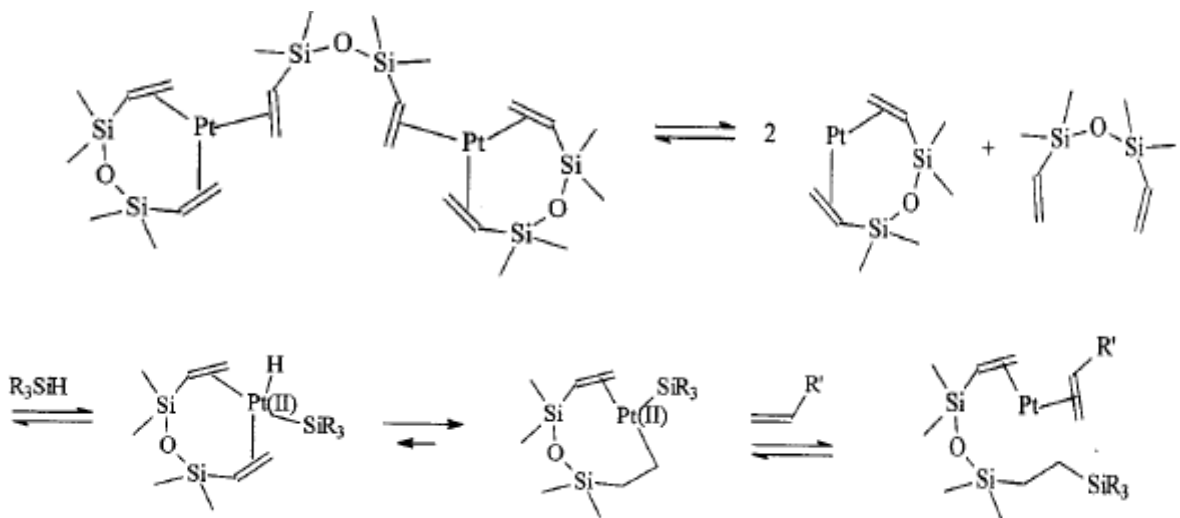


ინდივიდუალურ ექსპერიმენტში ექვიმოლური თანაფარდობით აიღეს მეტალბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი და ოლეფინი. რეაქციის მიმდინარეობით დადგენილ იქნა რომ რეაქციისუნარიანობა მცირდება რიგში [58] ჰექსენილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი ($MD^{hexenyl}M$) > ვინილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი ($MD^{vinyl}M$) > ვინილპენტამეთილდისილოქსანი($M^{vinyl}M$) > დივინილტეტრამეთილდისილოქსანი ($M^{vinyl}M^{vinyl}$), ხოლო როდესაც აიღეს ოლეფინის ორი მოლი ერთ მოლ ჰიდროსილანზე, მაშინ რეაქციისუნარიანობა შეიცვალა სრულიად საპირისპირო მიმართულებით: დივინილტეტრამეთილდისილოქსანი ($M^{vinyl}M^{vinyl}$) > ვინილპენტამეთილდისილოქსანი ($M^{vinyl}M$) > ($MD^{vinyl}M$) > ვინილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი > ჰექსენილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი ($MD^{hexenyl}M$) > ვინილ(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი (M_3T^{vinyl}).

მიღებული შედეგები იმის მაჩვენებელია, რომ ჰიდროსილირებისას ინდუქციური პერიოდის დროს ადგილი აქვს გამოყენებული კატალიზატორის ლიგანდის ურთიერთქმედებას დამატებულ ოლეფინთან:



ჰიდროსილირების რეაქციაში ინდუქციური პერიოდის დადგომისას კარსტედის კატალიზატორის სტრუქტურის ცვლილება შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემის მიხედვით:



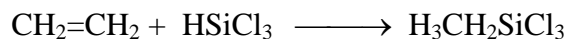
უფრო ეფექტურ β-მარიენტირებელ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ტრიეთილამინი [59], ტრიფენილფოსფინი [60], დიმეთილფორმამიდი [61,62] და დიეთილამინოტრიეთილსილანი [63,64] α-იზომერის წარმოქმნას ხელს უწყობს პირიდინის კომპლექსები ნიკელის ქლორიდთან [59].

დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[Pt(SiR_3)(\mu-H)[(C_6H_{11})_3P]_2]$ მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისას გამოსავალი ზოგადად უფრო დიდია, ვიდრე ისეთი კატალიზატორების გამოყენებისას, როგორცაა H_2PtCl_6 , Pt/C, Pt/ γ - Al_2O_3 , $[Fe(CO)_5]$ და ა.შ. ასევე აღნიშნული კატალიზატორების ინდუქციის პერიოდი ბევრად უფრო მცირეა. თუმცა აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორად $[Pt(SiR_3)(\mu-H)[(C_6H_{11})_3P]_2]$ დიპლატინის კომპლექსის გამოყენებისას ადგილი აქვს ბოლო ნახშირბადთან არსებული ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების იზომერიზაციას, რომლის სიღრმეც ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება. იზომერიზაცია შეიძლება წარიმართოს კომპლექსის დაშლით და თავისუფალი პლატინის წარმოქმნით.

13. C=C ბმის შემცველი მონომერების ჰიდროსილილირება

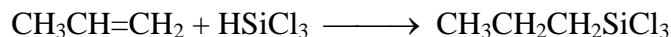
C=C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობს სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას, თუმცა ასევე შეიძლება წარიმართოს თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებითაც.

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

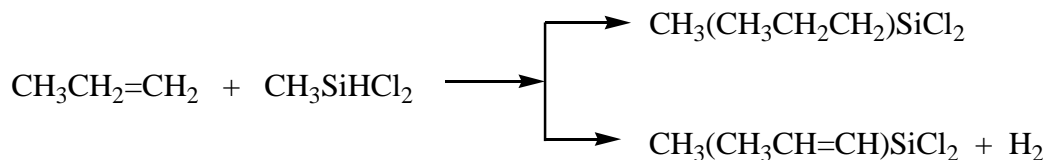


რეაქციის ჩატარებისას 35 საათის განმავლობაში ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60%-ს [26,27].

ტრიქლორსილანის კატალიზური მიერთება პროპილენთან მიმდინარეობს ისევე იოლად, როგორც ეთილენის შემთხვევაში რეაქციის ინიცირებისას γ -გამოსხივებით პროპილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს 70% [65]:

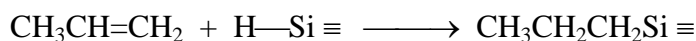


მეთილდიქლორსილანის პროპილენთან მიერთების დროს კოლოიდური რკინის და რკინის კარბონილის [66] გამოყენების შემთხვევაში მიერთების რეაქცია კონკურირებს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციასთან:

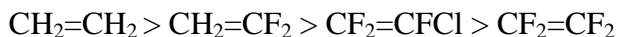


სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებისას მეთილდიქლორსილანი უერთდება პროპილენს ოთახის ტემპერატურაზე $CH_3(C_3H_7)SiCl_2$ -ის 92% გამოსავლით [33].

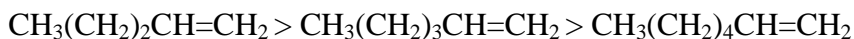
პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად - წარმოიქმნება პროპილსილანები პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობით:



ჩანაცვლებულ ოლეფინებთან მიერთების რეაქციის დროს, რომელიც კატალიზდება H_2PtCl_6 -ით, შეიმჩნევა რეაქციის სიჩქარის შემცირება წყალბადის ატომის ელექტროუარყოფითი ჯგუფებით ჩანაცვლებისას რიგში [33,34]:



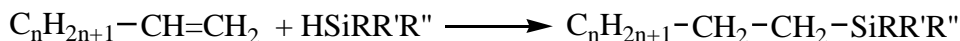
ასევე აღსანიშნავია, რომ 1-ალკენების შემთხვევაში ჯაჭვის ზრდასთან ერთად $C=C$ ბმის რეაქციისუნარიანობა და რეაქციის სიჩქარე H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მცირდება შემდეგი რიგის მიხედვით [70] :



ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულებას, კატალიზატორის და უჯერი ნაერთის ბუნებასთან ერთად, განსაზღვრავს სილიციუმის ატომის მუხტი და მასთან მდგომი ჯგუფების ბუნება. გარდამავალი მეტალების კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების დროს ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ინდუქციური, სტერიული და მეზომერული ეფექტები გავლენას ახდენენ მეტალი - სილიციუმი ბმის წარმოქმნაზე, რომელსაც სავარაუდოდ ადგილი აქვს შუალედური კომპლექსის წარმოქმნისას. სილიციუმთან დაკავშირებული ელექტროდონორული ჯგუფები ასტაბილურებს სილიციუმი - მეტალის შუალედურ კომპლექსს, ეს კარგად ჩანს ჰეპტენ-1-ის სხვადასხვა სილანებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების სიჩქარის მუდმივას ფარდობითი მნიშვნელობებიდან [22,71,72]:

სილანი	Cl_3SiH	$C_2H_5Cl_2SiH$	$(C_2H_5)_2ClSiH$	$(C_2H_5)_3SiH$
$k_{ფარდ.}$	3.00	2.64	1.94	1.00

შესწავლილია ჰექსენ-1-ის, ჰეპტენ-1-ის და დეცენ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან, როგორც კატალიზატორ H_2PtCl_6 -ის და Pt/C თანაობისას, ასევე თერმული ინიცირებით ($280^\circ C$). რეაქციები აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად [73-75] :



სადაც $n=4, 5, 8$ $R=Cl, Ph, Me$

შესწავლილია [76] ჰექსენ-1-ის და სტიროლის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები $PhSiH_3$ -თან ნიკელ (II)-ის ინდენილური კომპლექსების თანაობისას. რეაქციის გამოსავალი შეადგენს 50-80%-ს. მიღებული პროდუქტები წარმოადგენენ რეგიო- და სტერეოიზომერების ნარევის.

შესწავლილია [77] ჰექსენ-1-ის ასიმეტრიული ჰიდროსილილირების რეაქციები დიეთილმეთილსილანთან და ტრიმეთილსილანთან ტრანს-დიქლორ(ეთილენ)პირიდინ $Pt(II)$ -ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჰექსენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 1,1-დიჩანაცვლებული ოლეფინებისაგან (მაგალითად α -მეთილსტიროლი) განსხვავებით მიმდინარეობს დაბალ ტემპერატურაზე დიდი გამოსავლით [78].

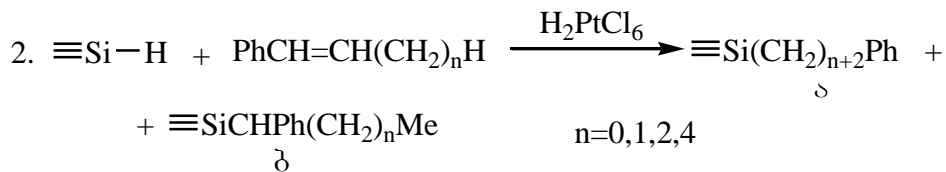
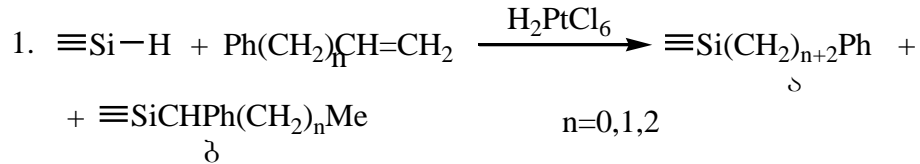
ცნობილია, რომ ვინილური ჯგუფის შემცველი ოლეფინები სიმეტრიულად ან არასიმეტრიულად მიუერთდებიან ჰიდრიდსილანს პლატინის ნაერთების კატალიზატორების თანაობისას, თუმცა ასევე შეიძლება ჰიდროსილილირება წარიმართოს ზეჟანგის მოქმედებით ან ულტრაიისფერი სხივების დასხივებით [23,77].

ჰიდროსილილირების რეგიო- და სტერეოსელექტიურობის კონტროლი, რეაქციის ტემპერატურისა და დროის შემცირება, ასევე გამოსავლის გაზრდა შესაძლებელია სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებით [19,22].

შესწავლილია სხვადასხვა აღნაგობის ციკლოლეფინების ჰიდროსილილირების რეაქციები $HSiCl_3$, CH_3SiHCl_2 -სა და $C_6H_5SiH_3$ -თან. ავტორების მიერ კატალიზატო-

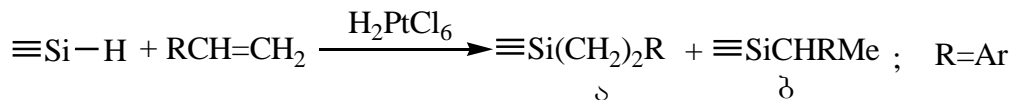
რად გამოყენებული იყო სამკომპონენტიანი სისტემები, რომლების შეიცავენ ნიკელის, მოლიბდენისა და ვანადიუმის ხელატურ კომპლექსებს ტრიეთილფოსფინსა და ტრიეთილალუმინთან. მსგავსი ტიპის კატალიზატორებს წარმატებით იყენებენ შეუღლებული დიენების ჰიდროსილილირების პროცესში [79-82].

სპაიერის და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა [83] ფენილალკენების ურთიერთქმედება (ზოგადი ფორმულით: $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ან $\text{PhCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, სადაც $n = 0-4$) სხვადასხვა ჰიდროსილანებთან პლატინაქლორწყალბადმუჟავას თანაობისას:



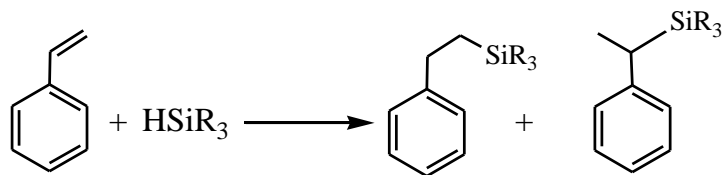
ორივე შემთხვევაში მიერთება მიმდინარეობს ორი ა და ბ პროდუქტის წარმოქმნით. ა და ბ პროდუქტების რაოდენობრივი თანაფარდობა დამოკიდებულია, როგორც ოლეფინების ბუნებაზე, ასევე ჰიდროსილანების ჩამნაცვლებლებზე.

აგრეთვე დაწვრილებით არის შესწავლილი ბენზოლის ბირთვების ჩამნაცვლებლების გავლენა ა და ბ ადუქტების გამოსავალზე [83]:



ჩერნიშევისა და მისი თანამშრომლების [84] მიერ შესწავლილია არილფტორსილანების რეაქციისუნარიანობა. აღმოჩნდა, რომ ფენილდიფტორსილანი იძლევა მიერთების ორივე პროდუქტს, უპირატესად α -იზომერის სახით, ხოლო დიფენილფტორსილანის შემთხვევაში თანაბარი რაოდენობით მიიღება როგორც α -, ასევე β -იზომერები. ამ პროცესების მიმდინარეობაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ვეილის ეფექტი და სტერიული ფაქტორები. ქლორწარმოებულებთან შედარებით აღინიშნება ფტორჰიდროსილანების დიდი რეაქციისუნარიანობა.

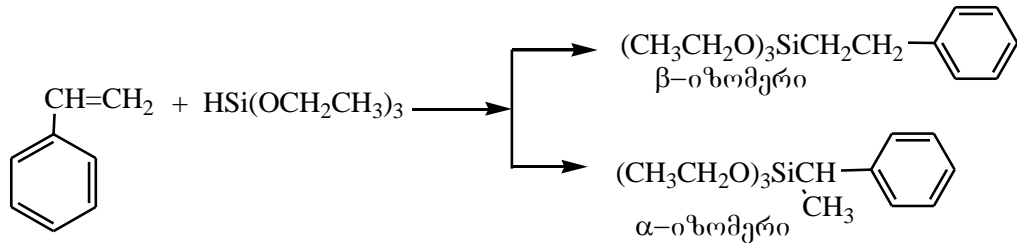
აღსანიშნავია, რომ სტიროლი განსაკუთრებით აქტიურია ჰიდროსილილირების რეაქციებში, პროცესი ხშირად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე. კატალიზატორებად გამოიყენება Pt, Pd, Rh და Ni-ის ნაერთები. გამოყენებული სილანის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილანის მიერთება შეიძლება წარიმართოს ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც α -, ისევე β -ნახშირბადთან [85]:



$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას ტრიმეთილქლორსილანი განსაკუთრებულად ურთიერთქმედებს სტიროლის კიდურა ნახშირბადის ატომთან, მაშინ როდესაც მეთილან ეთილდიქლორსილანი უერთდება ორმაგ ბმასთან მდგომ, როგორც ერთ, ისევე

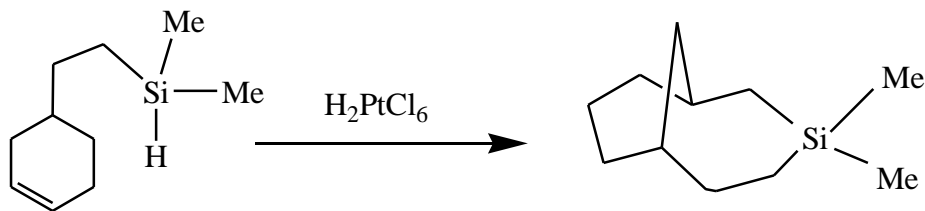
მეორე ნახშირბადის ატომს [41,86] ფენილდიქლორსილილური ჯგუფი უერთდება მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომს.

ავტორების მიერ [87] შესწავლილია სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიეთოქსი-სილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით, α - და β -იზომერის წარმოქმნით, ამასთან პროდუქტებს შორის თანაფარდობა შეადგენს 39:61:



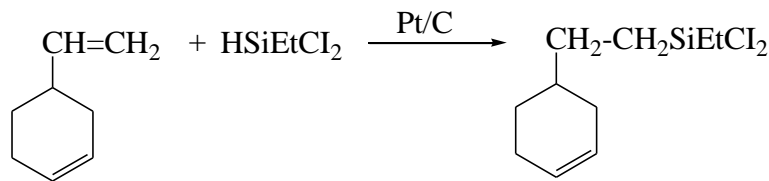
სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზისას შემჩნეულ იქნა, რომ ოლიგომერებთან ერთად ადგილი ჰქონდა უმნიშვნელო რაოდენობით ციკლური ნაერთების მიღებას, რის საფუძველზეც დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირების მიმდინარეობისას ადგილი ჰქონდა შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირებასაც [88-90].

იურივისა და მისი თანამშრომლების მიერ ჩატარებულ იქნა ვინილციკლოპექსენდიმეთილსილანის შიგამოლეკულური ჰიდროსილილირება 80°C ტემპერატურაზე, რეაქციას ატარებდნენ 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ იქნა 1,1-დიმეთილ-1-სილაბიციკლო-3,3,1-იონანი 70%-იანი გამოსავლით:



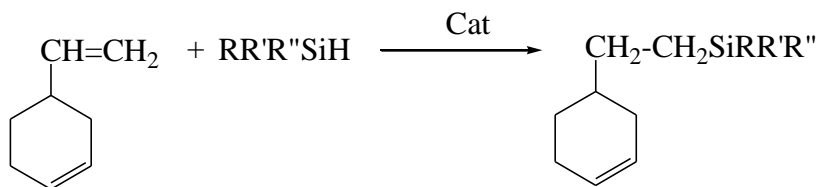
ამრიგად, უნდა აღინიშნოს რომ მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებასთან ერთად შეიძლება ადგილი ჰქონდეს შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირებასაც.

არაშეუღლებელი დიენების ჰიდროსილილირების შესახებ პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან ეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქცია Pt/C კატალიზატორის თანაობისას, 180°C ტემპერატურაზე. ამ დროს 2-(4-ციკლოპექსენილ) ეთილდიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენდა 81% [91] რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



ხოლო კატალიზატორად პლატინაქლორწყალბადმჟავას გამოყენებისას ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე (100°C) 3 საათის განმავლობაში [23, 91].

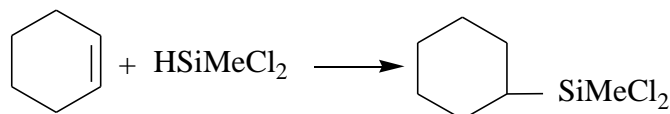
ვ. იურივის და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილია 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან ტრიორგანოჰიდრიდსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები სამკომპონენტო სელატური კატალიზატორების თანაობისას, როგორცაა Ni , Mo , V , ტრიფენილფოსფინი და ტრიეთილალუმინი. რეაქცია ამ დროს მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფის ხარჯზე შემდეგი სქემის მიხედვით [92]:



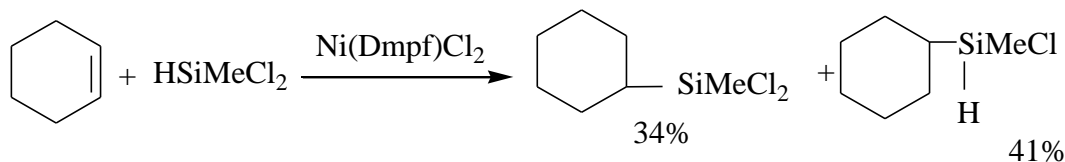
დადგენილია, რომ მიერთების ადუქტის გამოსავლიანობა იცვლება ხელატური კომპლექსის აგებულებისა და მეტალის ტიპის მიხედვით.

დადგენილია, რომ 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება ჰიდრიდორგანოქლორსილანებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარეობს მონოსილილ წარმოებულების წარმოქმნით. იგივე მონოსილილწარმოებულებზე ჰიდრიდორგანოქლორსილანებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას ციკლში არსებული ორმაგი ბმაც განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება დისილილწარმოებულები მაღალი გამოსავლით

1957 წ. სხვადასხვა ავტორების, პეტროვისა და სპაიერის მიერ ერთდროულად იქნა მოწოდებული ციკლოპექსენის ჰიდრდული მიერთების რეაქცია დიმეთილქლორსილანთან [23,91]. ჰიდროსილილირება ჩატარებულ იქნა, როგორც ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის, ასევე პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. პირველ შემთხვევაში რეაქციას ატარებდნენ 220°C ტემპერატურაზე 6 საათის განმავლობაში და გამოსავალი შეადგენდა 20%-ს, ხოლო კატალიზატორ - პლატინაქლორწყალბადმჟავას გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე. რეაქცია გამოისახება შემდეგი სქემით:

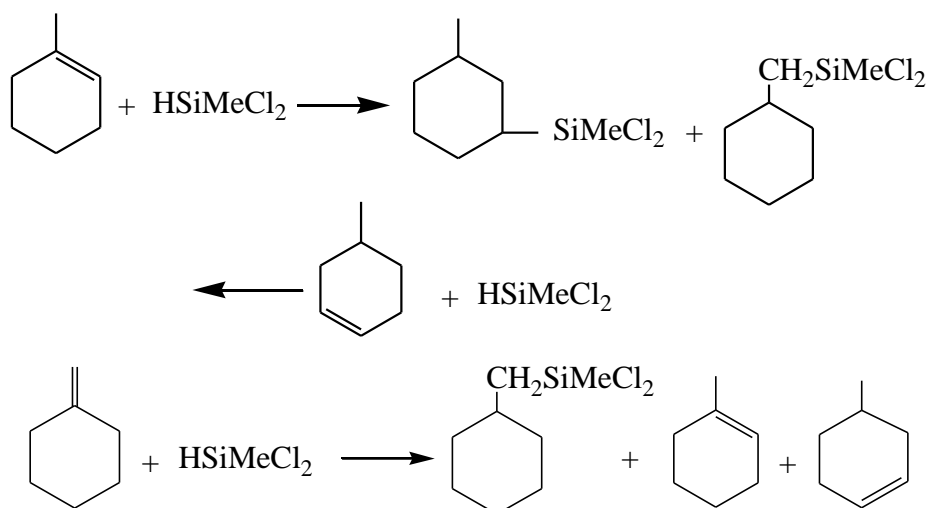


ციკლოპექსენის მეთილდიქლორსილანთან მიერთების რეაქცია ჩატარებულ იქნა სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით, კერძოდ ნიკელის კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს სხვადასხვა პროდუქტების გამოყოფით [93]:

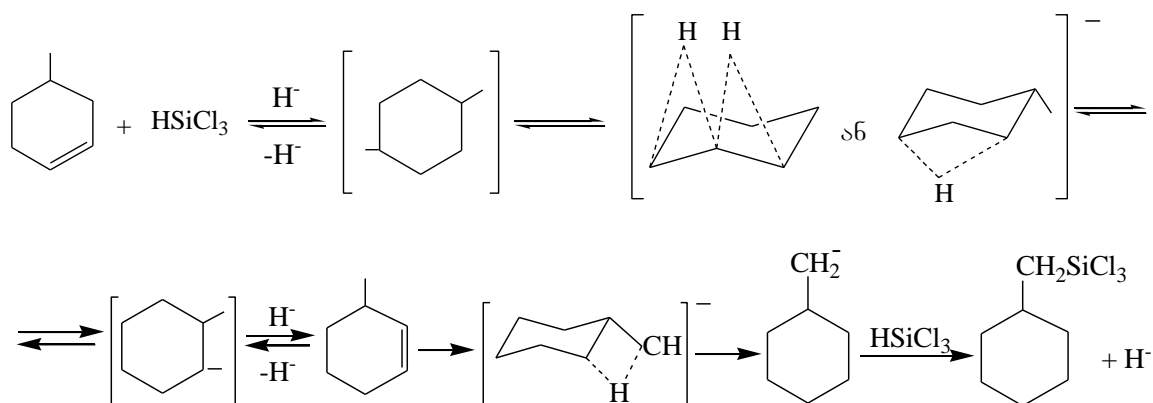


განსხვავებით პლატინის კატალიზატორებისაგან ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს დამატებით დისპროპორციონირების შედეგად მიღებული პროდუქტის გამოყოფას 41%-იანი გამოსავლიანობით.

საინტერესო გადაჯგუფებებს აქვს ადგილი ალილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირებისას. 1-მეთილციკლოპექსენისა და 4-მეთილციკლოპექსენის ურთიერთქმედებით მეთილდიქლორსილანთან, კატალიზატორ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მიიღება, როგორც ბირთვის ჰიდროსილილირების, ასევე იზომერიზაციის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტი [86]:

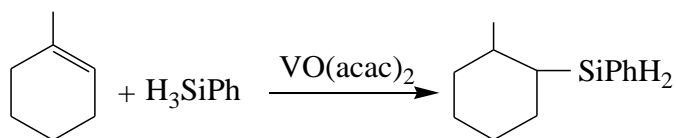


ავტორების [94] მიერ შესწავლილ იქნა 1- და 4-მეთილციკლოჰექსენის ჰიდროსილილირება ტრიქლორსილანთან და დადგენილი იქნა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს მხოლოდ იზომერიზაციის რეაქციებს. ავტორების მიერ მოწოდებული მექანიზმი გამოსახულია სქემაზე:

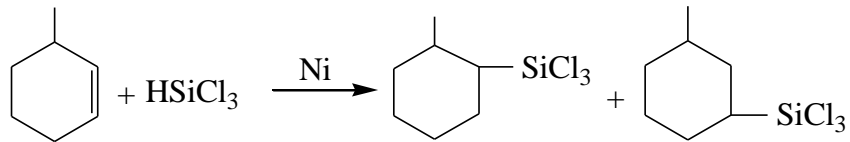


უნდა აღინიშნოს, რომ რეაქცია 4-მეთილციკლოჰექსენთან მიმდინარეობს გაცილებით უფრო ნელა, ვიდრე 1-მეთილციკლოჰექსენის შემთხვევაში, რასაც განაპირობებს მათი განსხვავებული ინდუქციური პერიოდი.

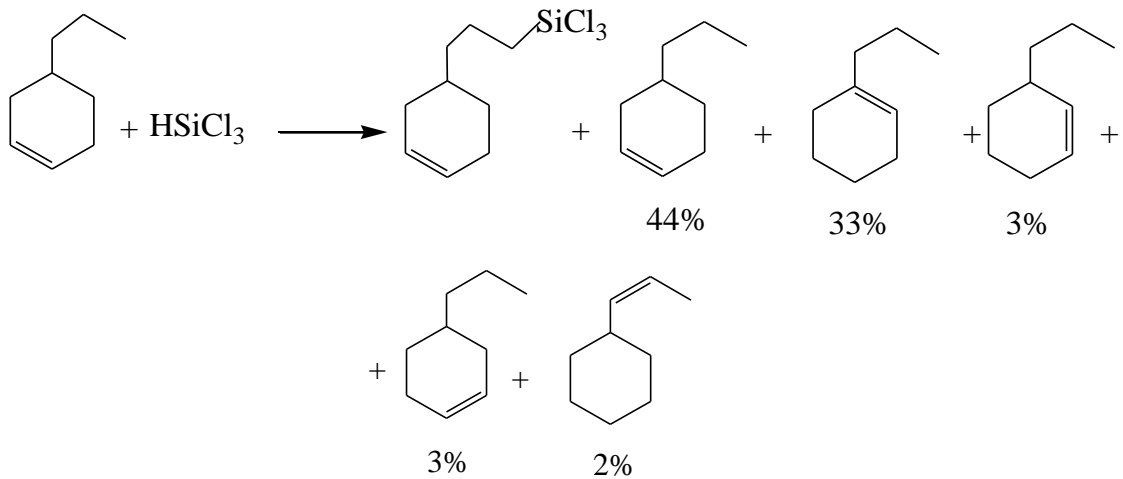
ხოლო რაც შეეხება მეთილციკლოჰექსენის ჰიდროსილილირებას ნიკელისა და ვანადიუმის კატალიზატორების თანაობისას, ნაჩვენებია რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს პრაქტიკულად იზომერიზაციის გარეშე. მაგალითად, 1-მეთილციკლოჰექსენის ჰიდრიდული მიერთებისას ფენილსილანთან კატალიზატორად – ვანადიუმის ოქსიდის აცეტალაცეტატის გამოყენებისას ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს იზომერიზაციის გარეშე:



ნიკელის კატალიზატორის გამოყენებისას კი 3-მეთილციკლოჰექსენის მიერთება ტრიქლორსილანთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

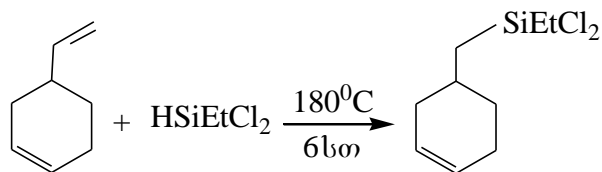


ამერიკელი ავტორების ბენკესერისა და დანის მიერ აღწერილია [95] პროპილციკლოპექსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია და ნახვენებია, რომ ამ დროს ადგილი აქვს ერთდროულად რამოდენიმე პროდუქტის მიღებას შემდეგი პროცენტული შემცველობით:

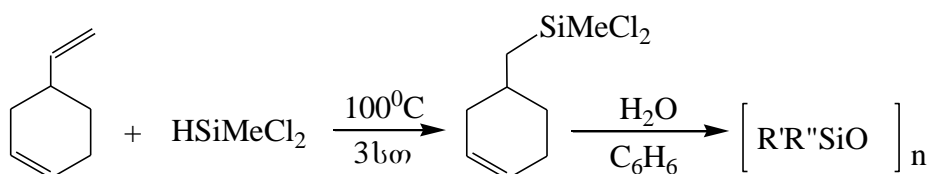


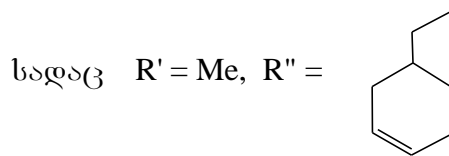
კვლევების შედეგად დადგენილია, რომ ფენილჩანაცვლებული სილოქსიმეთილენციკლოპექსანების რეაქციისუნარიანობა მცირდება მწკრივში: $\text{HSiMe}_2\text{Ph} > \text{HSiMePh}_2 > \text{HSiPh}_3$.

ავტორების მიერ [91] ნახვენებია რომ, როდესაც ციკლოპექსენის ბირთვში ჩანაცვლებულია ვინილის ჯგუფის შემცველი რადიკალი, მაშინ ჰიდროსილირება მიმდინარეობს არა ბირთვში შემავალი ორმაგი ბმის, არამედ ვინილის ჯგუფის ხარჯზე. კერძოდ, შესწავლილ იქნა ვინილციკლოპექსენის ეთილდიქლორსილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას და მიღებულ იქნა 2-(4-ციკლოპექსენილ)ეთილდიქლორეთილსილანი 81%-იანი გამოსავლიანობით:

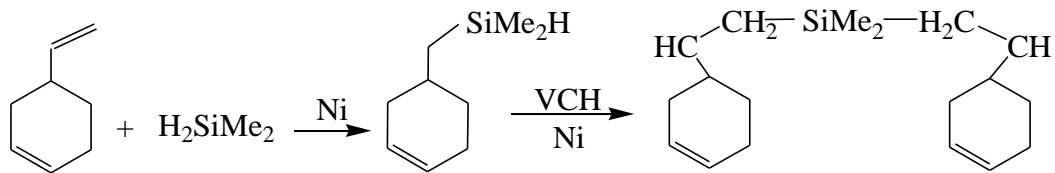


ხოლო კატალიზატორად პლატინაქლორწყალბადმჟავას გამოყენება ვინილციკლოპექსენის მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირებისას საშუალებას იძლევა ჰიდროსილირება ჩატარდეს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ხოლო სინთეზირებული პროდუქტი შესაძლებელია გარდაიქმნას ციკლურ სილოქსანად [44] ანალოგიურად მიმდინარეობს ჰიდროსილილირება დიმეთილქლორსილანსა და ტრიეთოქსისილანთან გამოსავალი პროდუქტების მაღალი გამოსავლიანობით [96,97]:





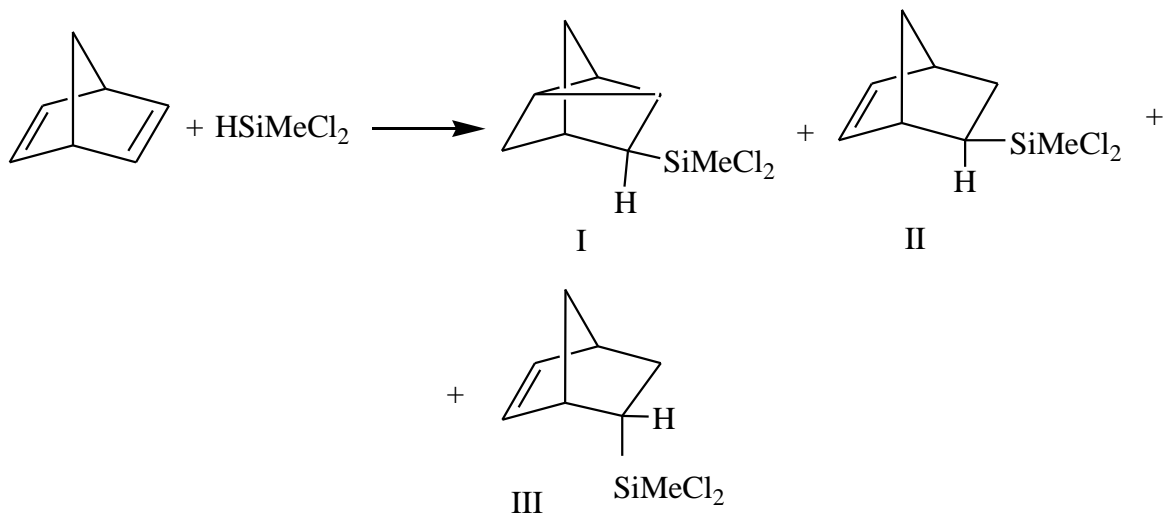
პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა ვინილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება დიმეთილსილანთან, კატალიზატორად აღებული იყო სისტემა $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_3 +$ ტრიფენილფოსფინი, მიღებულ იქნა 1-დიმეთილსილი-2-(4-ციკლოპექსენილ)ეთანი. ამ შემთხვევაში მონოადუქტი თვითონ გვევლინება მაჰიდროსილილირებელი აგენტის როლში, რომლის ურთიერთქმედებას ვინილციკლოპექსენტან მიყვავართ 90%-იანი გამოსავლიანობით ბისადუქტის მიღებამდე:



ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ვინილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება ტრიმეთილსილანთან საერთოდ არ მიმდინარეობს კატალიზატორის ნიკელისა და ვანადიუმშემცველი სისტემების თანაობისას [98].

ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულებას კატალიზატორის და უჯერი ნაერთის ბუნების გარდა განსაზღვრავს სილიციუმის ატომის მუხტი და მასთან მდგომი ჯგუფების ბუნება. გარდამავალი მეტალების კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების დროს ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ინდუქციური, სტერიული და მეზომერული ეფექტების გავლენას ახდენს მეტალი – სილიციუმის ბმის წრმოქმნაზე, რომელსაც სავარაუდოდ ადგილი აქვს შუალედური კომპლექსის წარმოქმნისას.

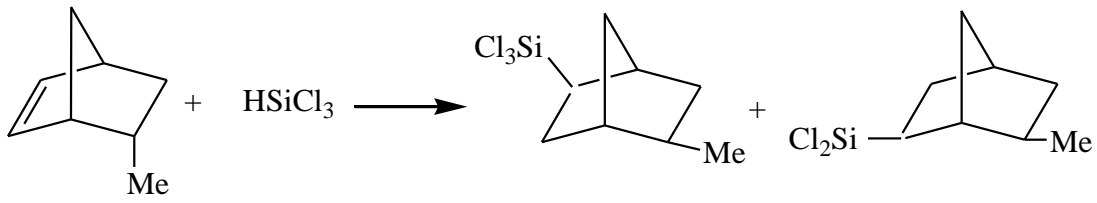
ავტორების მიერ შესწავლილია ნორბორნადიენის [99] ჰიდროსილილირება მეტილდიქლორსილანთან სხვადასხვა კატალიზატორების, კერძოდ ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინისა და პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



ორივე კატალიზატორის შემთხვევაში რეაქციას ატარებდნენ 50-60°C ტემპურატურაზე და რეაქციების შედარებამ აჩვენა, რომ Pt/C და H_2PtCl_6 ახდენენ სრულიად განსხვავებულ გავლენას რეაქციის მიმდინარეობაზე. აღმოჩნდა რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ყველაზე მეტი გამოსავლიანობით მიიღებოდა III პრო-

დუქტი, ხოლო Pt/C-ს შემთხვევაში 94%-იანი გამოსავლიანობით მიიღებოდა I პროდუქტი და საერთოდ არ ქონდა ადგილი II პროდუქტის მიღებას. ასევე ჰიდროსილირება ჩატარებულ იქნა ტრიმეთილსილანთან 175 - 200°C ტემპერატურის ფარგლებში და აღსანიშნავია, რომ ამ შემთხვევაში მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა გაცილებით მცირეა, ვიდრე მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილირების დროს.

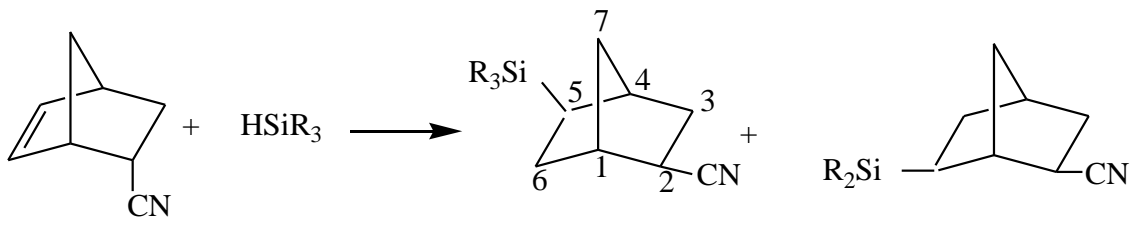
ავტორების მიერ შესწავლილია [92] ენდო-5-მეთილნორბორნენის ჰიდროსილირება ტრიქლორსილანთან კატალიზატორ-ნიკელის აცეტალააცეტატისა და ტრიფენილფოსფინის თანაობისას. რეაქციას ატარებდნენ 100°C ტემპერატურაზე 7 საათის განმავლობაში. მიიღება ენდო-2-მეთილ-5 და ენდო-2-მეთილ-6-ეგზო(ტრიქლორსილილ)ბიციკლო-[2,2,1]-ჰეპტანი.



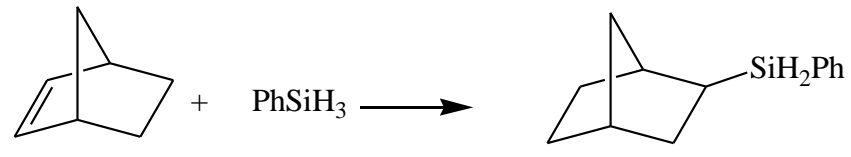
მიღებული ნივთიერების შედგენილობა დადასტურდა ბმრ სპექტრით [100] საიდანაც ასევე დადგინდა რომ, ნორბორნილის რადიკალის შემცველ ნაერთებთან რეაქცია არის სტერეოსელექტიური.

პოლარული ოლეფინების ჰიდროსილირების სტერეოქიმია შესწავლილ იქნა ენდო- და ეგზო- ციანონორბორნენის ჰიდროსილირების მაგალითზე ნიკელის კატალიზატორის თანაობისას.

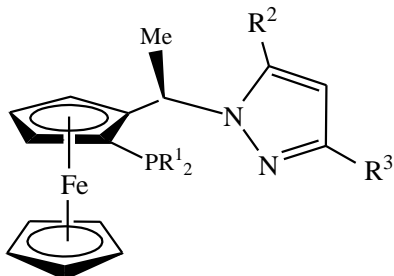
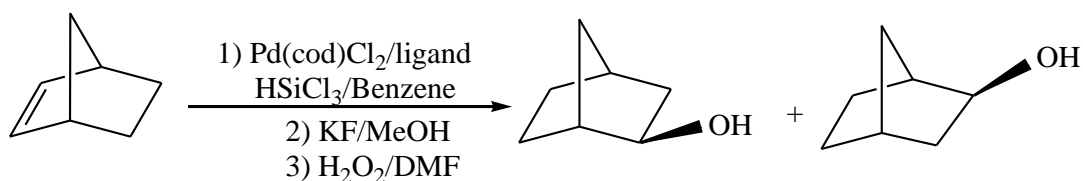
ენდოციანონორბორნენის ჰიდროსილირება მიმდინარეობს მაღალი კონვერსიით (82%) და რაოდენობითი გამოსავლით მიღებულ იქნა ორი იზომერი თანაფარდობით 11:10:



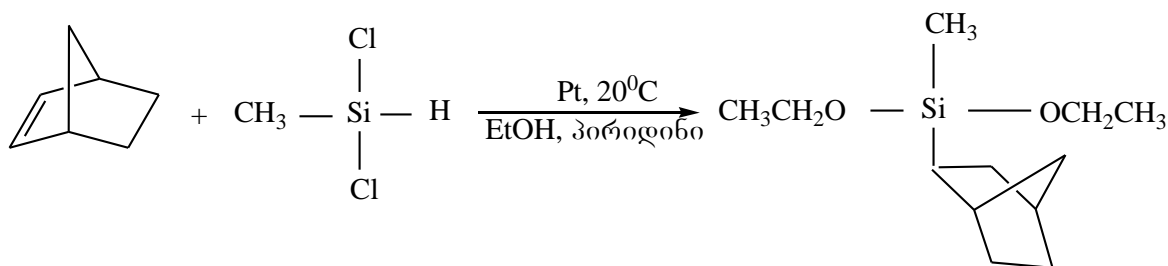
გარდა პლატინის კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციებისა, ასევე შესწავლილია ნორბორნენის ჰიდროსილირება ფენილსილანთან იტრიუმის კომპლექსური კატალიზატორის მონაწილეობით {[DADMB]YH(THF)}₂, სადაც ლიგანდად აღებულია 2,2-ბის(ტეტრაბუტილდიმეთილსილილამიდო)-6,6-დიმეთილბიფენილი. რეაქცია მიმდინარეობს 90%-იანი გამოსავლით [101]:



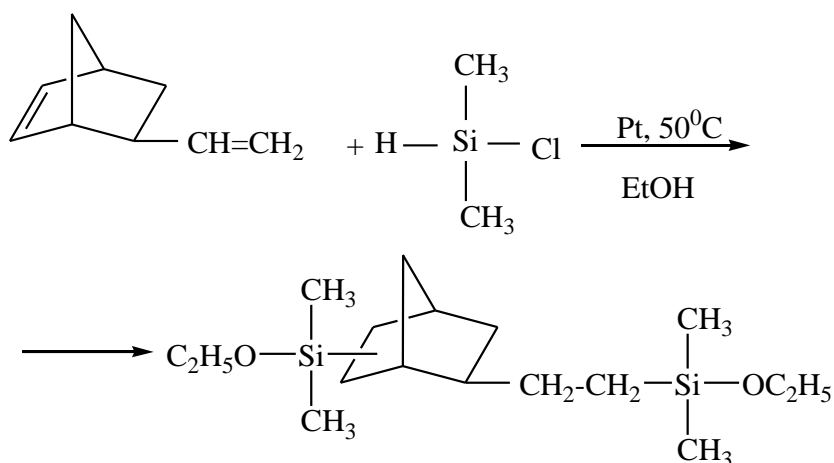
პლოდისა და ტონის მიერ შესწავლილია ნორბორნენის ჰიდროსილირება პალადიუმის კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას, სადაც ლიგანდად გამოყენებულ იყო ქირალური ნახშირბადატომის შემცველი ფეროცენები, რომელიც დონორის სახით შეიცავდა პირაზოლსა და ფოსფინს, რეაქციას ატარებდნენ სხვადასხვა ტემპერატურაზე კატალიზატორის 0,1% ოდენობით:



ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედება ნორბორნენთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციას ატარებდნენ ოთახის ტემპურატურაზე 24 საათის განმავლობაში ეთილის სპირტის არეში, რეაქციის საბოლოო პროდუქტი იყო მეთილნორბორნენდიეთოქსისილანი:

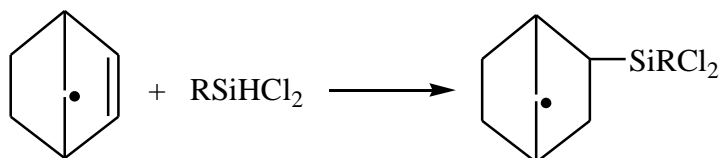


ასევე შესწავლილია ვინილნორბორნენის ჰიდროსილილირება 50⁰C-ზე პლატინის კატალიზატორის თანაობისას, ნარეკვს აცხელებდნენ 4 დღის განმავლობაში, რეაქციას ატარებდნენ აზოტის არეში:



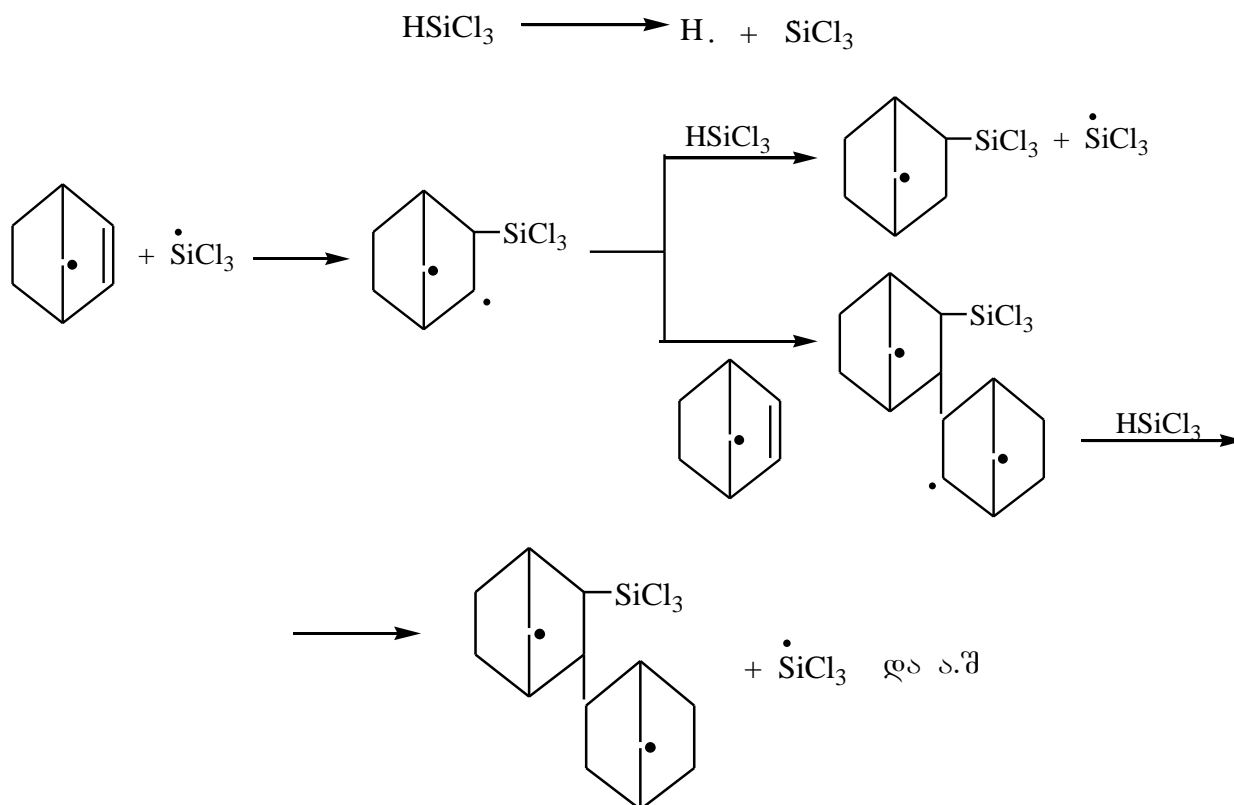
ა.დ. პეტროვისა და სხვა ავტორების მიერ [34] შესწავლილ იქნა სილიციუმჰიდრიდების უჯერ ბიციკლურ ნაერთებთან მიერთების რეაქციები სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. სილიციუმჰიდრიდების სახით გამოყენებული იქნა ტრიქლორსილანი, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანი, ხოლო უჯერი ბიციკლური ნაერთების სახით კი ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2, ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტადიენ-2,5; 2-მეთილბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5; 2-ვინილბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5 და ციკლოპენტადიენის დიმერი.

ტრიქლორსილანის, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედება ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2-თან მიმდინარეობდა 30-60⁰C-ზე (50% გამოსავლით):



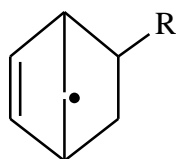
სადაც R=Cl; CH₃; C₂H₅.

ბიციკლო(2,2,1)ჰეპტენ-2-ის ტრიქლორსილანთან ურთიერთქმედების რეაქცია საწყისი მონომერების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას (1:1 და 2:1) მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

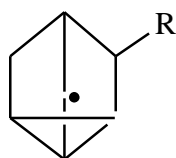


ლიტერატურაში [102-104] აღნიშნულია, რომ რთულად მიმდინარეობდა რეაქციები ბიციკლო (2,2,1) ჰეპტადიენ-2,5-თან მსუბუქ პირობებში (ატმოსფერული წნევა, ტემპერატურა (30-40°C). რეაქცია მიმდინარეობდა მხოლოდ სარეაქციო ნარევის გახურებით 70°C-მდე ავტოკლავში (15 ატმ). 2-(ტრიქლორსილილ)-ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5-ის გამოსავალი არ აღემატებოდა 44%-ს. მეთილ-, ეთილ- და დიეთილქლორსილანები უერთდებიან ბიციკლო ჰეპტადიენს ატმოსფერულ წნევაზე და 45-70°C-ზე და იძლევიან პროდუქტებს 20-80%-იანი გამოსავლით.

ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტადიენ-2,5-ის ჰიდროსილილირებით მიიღება როგორც ნორბორნილენის ტიპის ნაერთები:



ასევე ამ უკანასკნელების ნორტრიციკლენად გადაჯგუფების პროდუქტები.

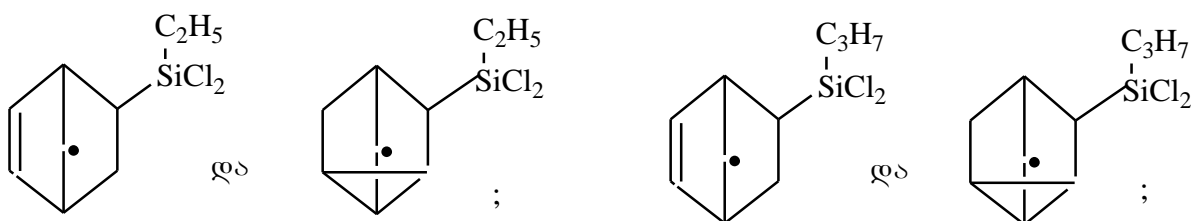


ნახვენებია, რომ ბიციკლოპენტადიენთან HSiCl_3 და $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ მიერთების პროდუქტებს შეიძლება მიეკუთვნოს ნორბორნილენის სტრუქტურა:



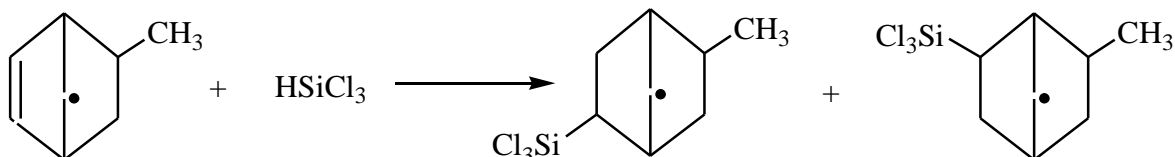
გარდა ამისა, უკანასკნელი ნაერთის ჰიდრირებამ პლატინის შავის თანაობისას სიცივეში, დაამტკიცა მის მოლეკულაში ერთი ორმაგი ბმის არსებობა.

ბიციკლოპენტადიენთან ეთილ- და პროპილდიქლორსილანების ადუქტები წარმოადგენენ ნორბორნილენისა და ნორტრიციკლენის წარმოებულების ნარევს:



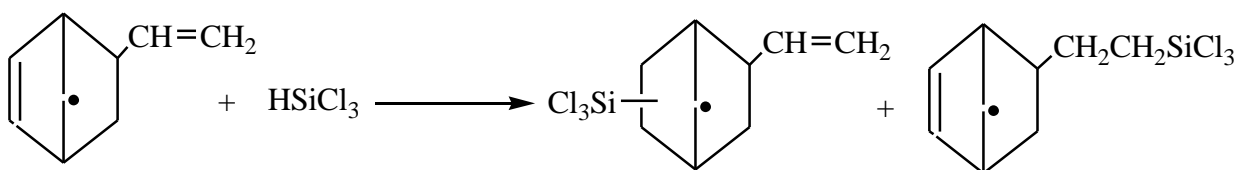
პირველ შემთხვევაში ჭარბობს ნორტრიციკლენის ტიპის სტრუქტურა, ხოლო მეორე შემთხვევაში წარმოიქმნება დიდი რაოდენობა ნაერთებისა ნორბორნილენის სტრუქტურით.

ტრიქლორსილანის ურთიერთქმედებით 2-მეთილ-ბიციკლო (2,2,1)-ჰეპტენ-5-თან 20%-იანი გამოსავლით მიღებულ იქნა ადუქტი, რომელიც წარმოადგენს 5 და 6 მდგომარეობაში ტრიქლორსილილის ჯგუფის შემცველი 2-მეთილ-(ტრიქლორსილ-ილ)-ბიციკლოპენტანების ორი იზომერის ნარევს:



ნარევებს წარმოადგენენ აგრეთვე 2-ვინილბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5-თან და ციკლოპენტადიენის დიმერთან სხვადასხვა სილიციუმჰიდრიდების ადუქტები; რადგან ამ შემთხვევებში სილილური ჯგუფების მიერთება მიმდინარეობს როგორც სხვადასხვა ორმაგ ბმებთან, ასევე მოლეკულის ბიციკლოპენტანური ნაწილის სხვადასხვა მდგომარეობაში (5 ან 6).

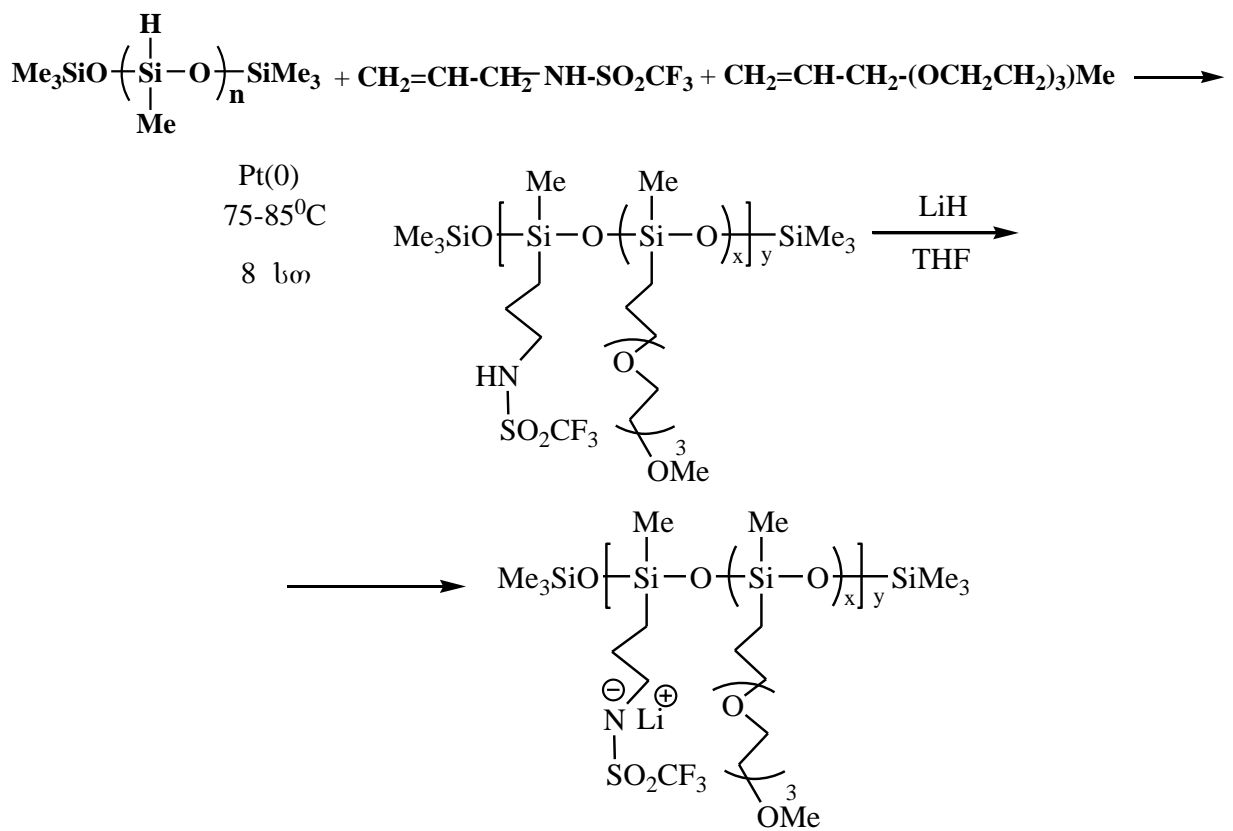
KPC სპექტრულმა მონაცემების თანახმად ტრიქლორსილანის ურთიერთქმედებისას 2-ვინილ-ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5-თან მიერთება მიმდინარეობს ორივე ორმაგ ბმასთან დაახლოებით ერთ და იგივე გამოსავლით:



ტრი-, მეთილდი- და ეთილდიქლორსილანების დიციკლოპენტადიენტან ურთიერთქმედება სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობდა 30-60°C-ზე. ამასთან სილიციუმჰიდრიდების ნახშირწყალბადთან მიერთების რეაქციის პროდუქტების გამოსავალმა შეადგინა 38-61% [105].

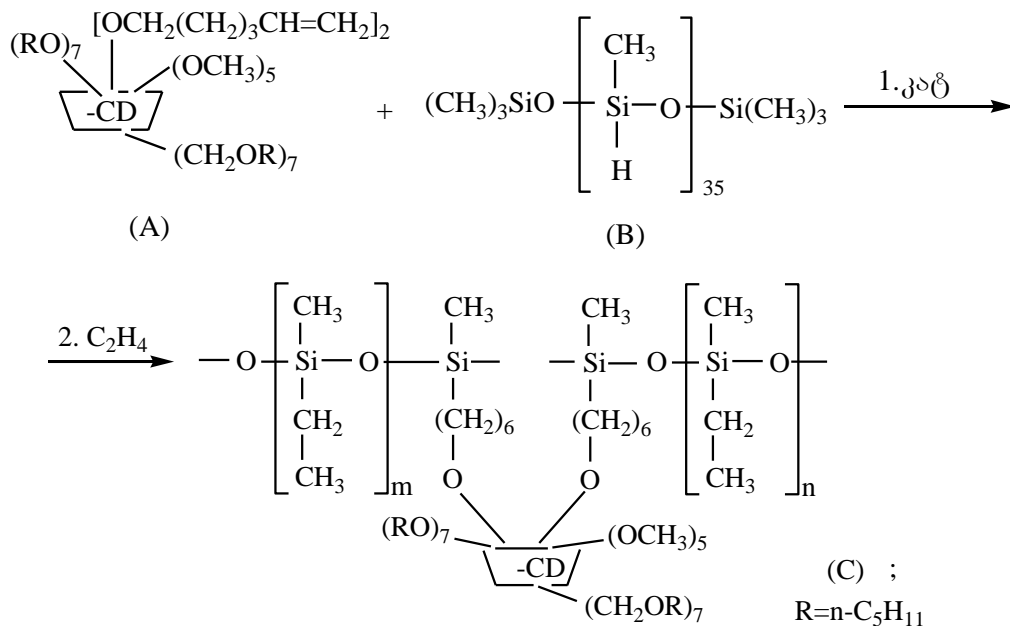
ყველა ფორმის სტერეოქიმიურმა შესწავლამ აჩვენა, რომ ჰიდროსილანების ორმაგ და სამმაგ ბმასთან მიერთების რეაქციები წარმოადგენენ ტრანსმიერთებას და შეუძლებელია ენდო- ან ეგზო-იზომერების წარმოქმნის ალბათობის დადგენა [106].

ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_w = 1900$) საფეხურებრივი ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილტრიფტორმეთილსულფონამიდთან (5%) და ალილ(ტრიოქსიეთილენ)მეთილის ეთერთან (95%) 50-75°C ტემპერატურაზე, კარსტედის კატალიზატორის (Pt(0) ტეტრამეთილდივინილდისილოქსანის კომპლექსი ქსილოლში) თანაობისას, ტოლუოლ ხსნარში [107]:



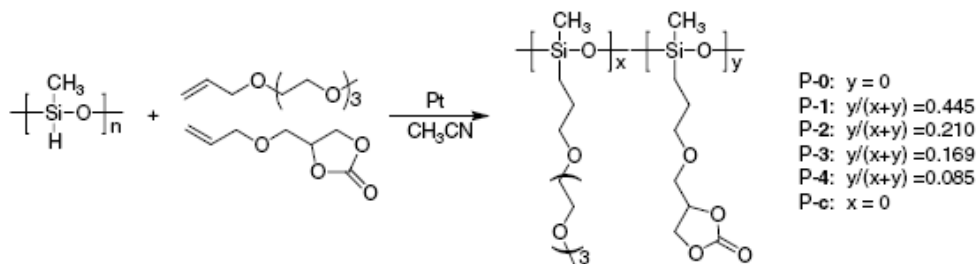
შემდგომში გამსხნელი ტოლუოლი შეცვლილ იქნა ტეტრაჰიდროფურანით და დამატებულ იქნა ლითონის ჰიდრიდი (LiH). დადგენილია, რომ ამ გზით მიღებული პოლიელექტროლიტის გამტარებლობა შეადგენს $1,2 \times 10^{-6}$ (სქსმ⁻¹).

ახალი ჯგუფების შემცველი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიისათვის იქნა მიღებული ოლიგომერთილჰიდრიდსილოქსანის ($m=35$) ჰიდრიდული მიერთებით ბიკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-ჰექს-6-ენილ)-პენტაკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-მეთილ)-β-ციკლოდექსტრინთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ცნობილი მეთოდით შემდეგი სქემის მიხედვით [108]:



აღნიშნული ახალი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადურ ქრომატოგრაფიაში ხასიათდება ქრომატოგრაფიული სვეტის მაღალი ეფექტურობით, წარმოადგენენ ქირალური და აქირალური იზომერების საუკეთესო დამყოფებს. დაფიქსირებულია საინტერესო თვისება, რომ მეტა- და პარაქლორ ტოლუოლის დაყოფის უნარი მცირდება ტემპერატურის შემცირებასთან ერთად 80-110°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

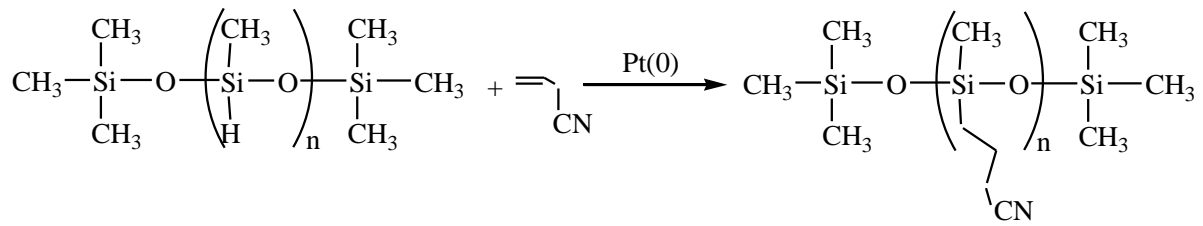
ახალი სავარცხლისებური აღნაგობის პოლისილოქსანები შერეული ჩამნაცვლებელი ჯგუფებით მიღებულ იქნა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქციებით 4-ალილოქსიმეთილ-[1,3]-დიოქსალონ-2-ონ და ტრი(ეთილენგლიკოლ)ალილმეთილეთერთან კატალიზატორის დიციკლოპენტადიენ პლატინა(II) დიქლორის ხსნარის დიქლორმეთილენში თანაობისას, აცეტონიტრილის ხსნარში, 80°C ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [109]:



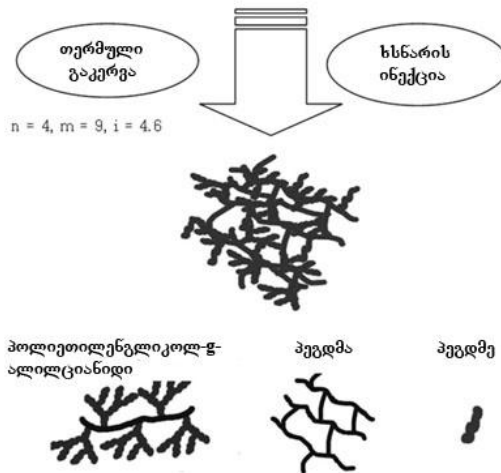
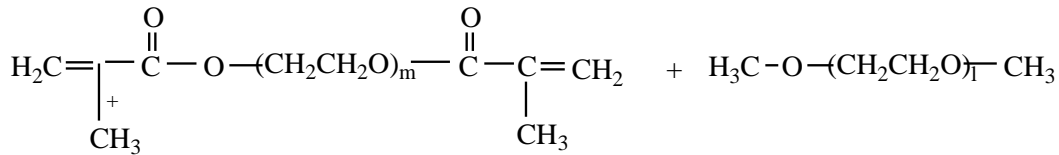
დადგენილია, რომ კარბონატული პოლარული ჯგუფების შეტანით გვერდით ჯაჭვში და მასში ლითიუმბის(ტრიფტორსულფონილ)იმიდის შეტანით მიღებული პოლიმერების იონური ელექტროგამტარებლობა იზრდება და ამ სერიის პოლიმერებისათვის შეადგენს $1,62 \times 10^{-3} \text{ ს.სმ}^{-1}$. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერები რომლებიც შეიცავენ კარბონატულ ჯგუფებს დიდი რაოდენობით ამჟღავნებენ უფრო დაბალ ელექტროგამტარებლობას გაზრდილი სიბლანტის და გამინების ტემპერატურის გამო.

შესწავლილია პოლი(მეთილჰიდროსილოქსანი)ს ($M_n=390$) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულია პოლისილოქსანები ალკილციანიდური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. მიღებული სილოქსანური მატრიციდან, პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთილეთერის (პეგდმე) და პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთაკრილატის (პეგდმა) თერმული დამუშავებით მიღებულია ურთიერთგამჭობი მყარი პოლიმერ ელექტროლიტი, რომელშიც

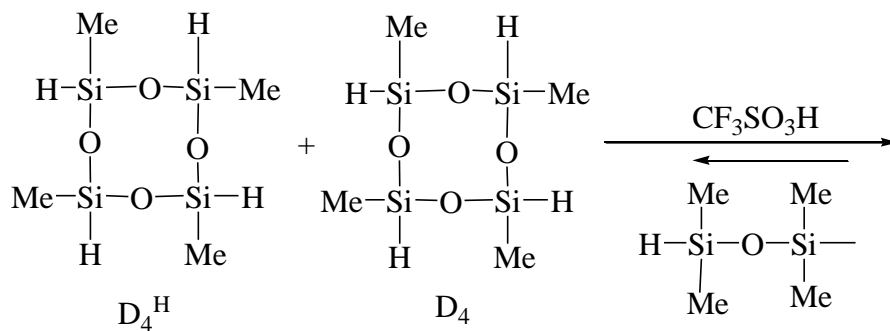
იონური გამტარებლობა იცვლება $1.05 \times 10^{-3} \div 6.96 \times 10^{-4} \text{ ს.სმ}^{-1}$. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [110]:

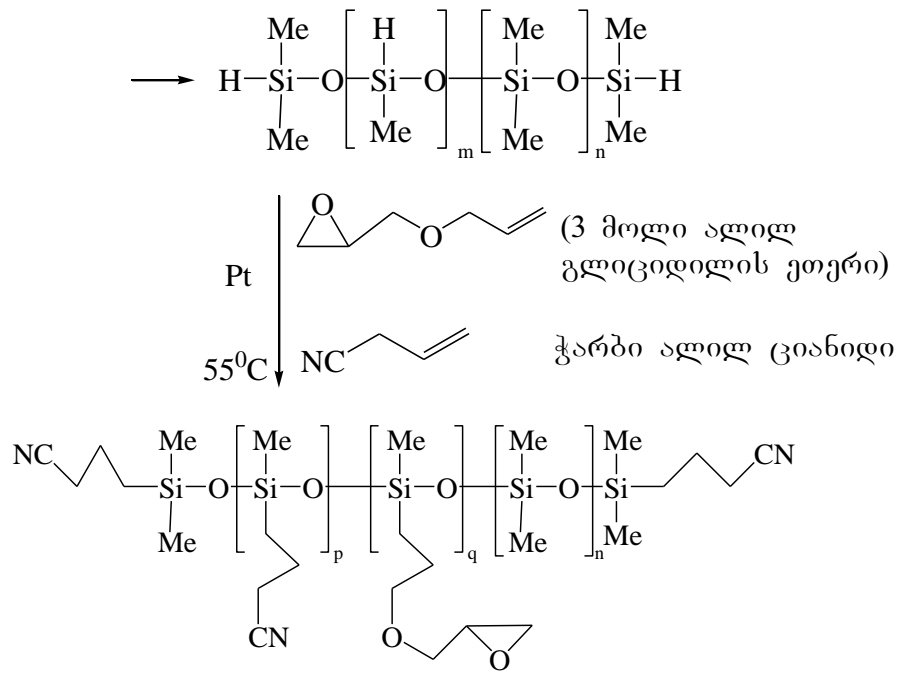


პოლისილოქსან-გ-ალილიციანიდი



ავტორების მიერ შესწავლილია ოქტამეთილციკლოტერასილოქსანის (D_4), ტეტრაამეთილტერასილოქსანის (D_4H) და ტეტრაამეთილდისილოქსანის თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები გოგირდმუავას ტრიფტორმეთილირებულ ეთერის თანაობისას 65°C ტემპერატურაზე, რის შედეგადაც სინთეზირებულია პოლიდიმეთილსილოქსან-მეთილჰიდრიდსილოქსანური თანაპოლიმერი. შესწავლილია აღნიშნული თანაპოლიმერის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილგლიციდილის ეთერთან და ალილციანიდთან. რეაქცია ზოგადად წარიმართება შემდეგი სქემის მიხედვით [111]:

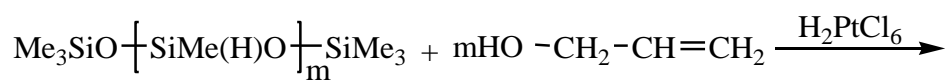


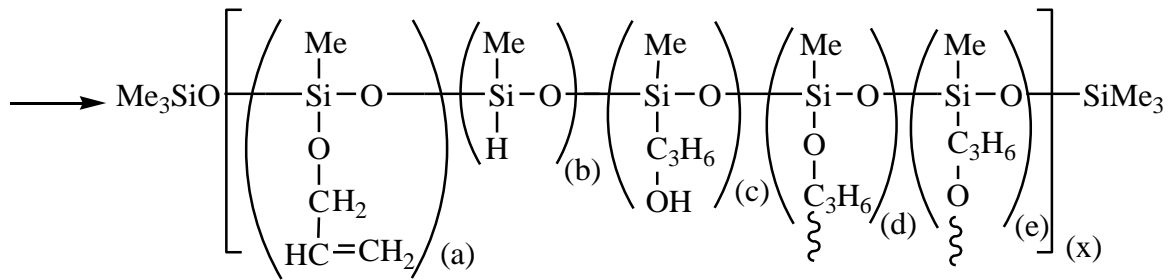


აღნიშნული სილოქსანური თანაპოლიმერი გამოყენებული იქნა, როგორც შემაკავშირებელი ახალლაქებში.

14. პოლიორგანოსილოქსანური პოლიმერებისა და ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციები ჰიდროსილილირების რეაქციების გამოყენებით

შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას 30-40°C-ის ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ადგილი ჰქონდა კონკურენტული დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებს, რასაც თან ახლდა შეკერვის რეაქციებიც და უხსნადი სისტემების წარმოქმნა. აღნიშნული რეაქციის დროს ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 20%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაცია 50%, ამის შემდეგ იწყებოდა გელის წარმოქმნა. ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული კვლევების საშუალებით ლიტერატურაში ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილირება მიმდინარეობს როგორც ფარმერის ასევე მარკოვნიკოვის წესითაც, მათ შორის თანაფარდობა არის 3:1. განხილული რეაქციის შედეგად მიიღებოდა სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერები. რეაქცია მიმდინარეობდა შემდეგი სქემის მიხედვით[112,113]:

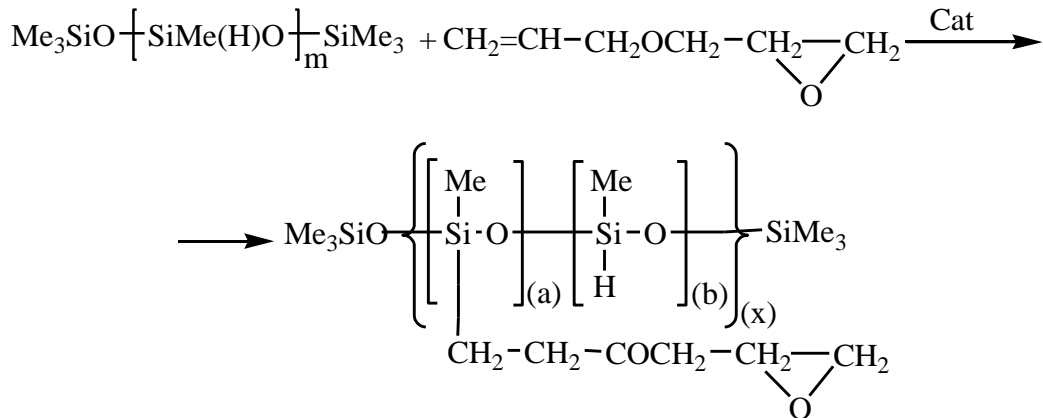




სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x) = 53$

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

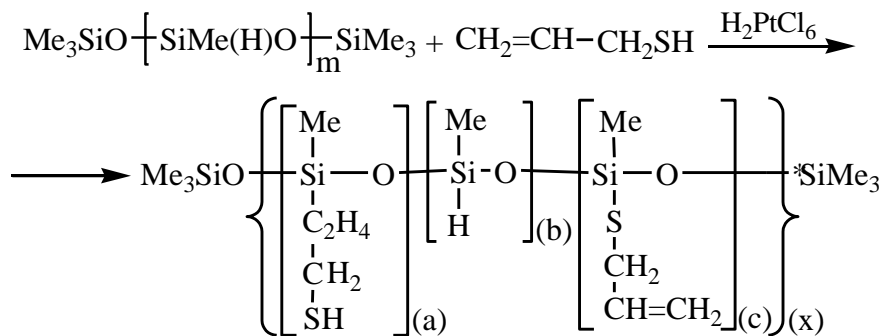
შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინაქლორწყალბადმუავას (0,1 ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) და Pt/C-s (5%) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [113,114]:



სადაც $[(a)+(b)](x) = n$; $n \approx 30, 53$.

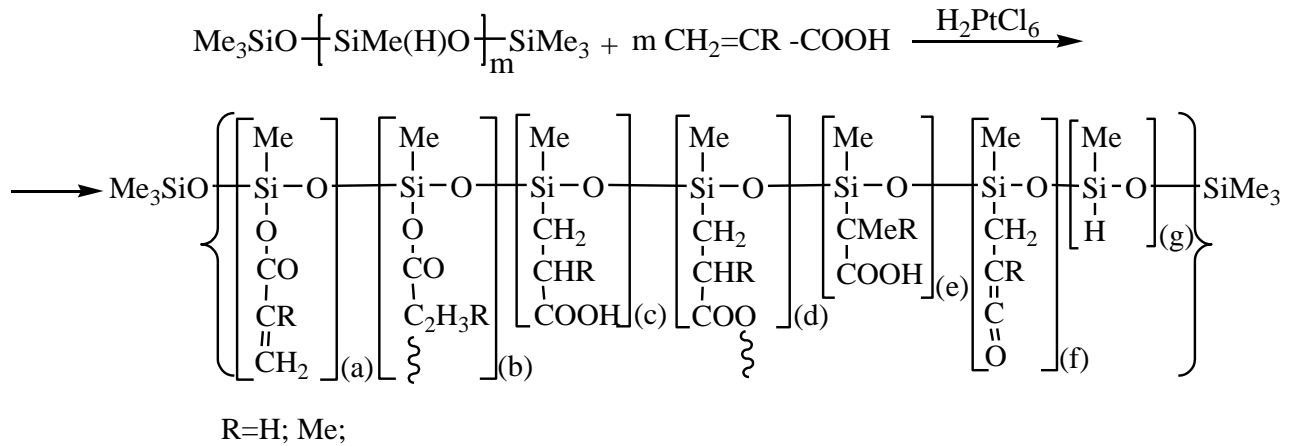
^1H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრიდან ჩანს, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

ავტორების მიერ შესწავლილია ალილმერკაპტანის α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას. აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილირების (44%) ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით (7%) და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები, რომლებიც შეიცავენ გვერდით განშტოებებს, როგორც თიოეთერული, ასევე კარბოსილანური ბმებით [115,116]:



სადაც $[(a)+(b)+(c)](x) = n$; $n \approx 53$.

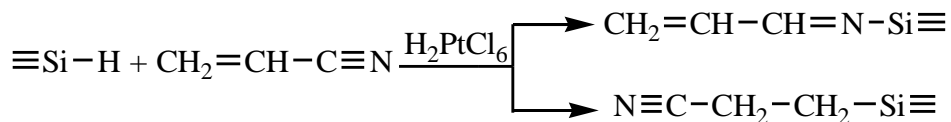
შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის მუავასა და მეთაკრილის მუავასთან პლატინაქლორწყალბადმუავას და Pt/C-ს თანაობისას. აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს, როგორც ჰიდროსილილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით. უპირატესად მიმდინარეობს ჰიდროსილილირების რეაქცია, რომელიც თავის მხრივ მიმდინარეობს როგორც ფარმერის ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს ნაწილობრივ გელის წარმოქმნას, რეაქციის შედეგად მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები [117,118]:



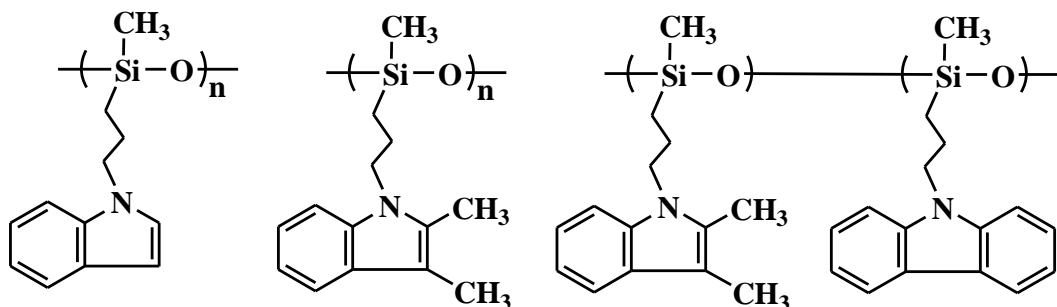
სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x) = 35$.

ავტორის მიერ ასევე შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილის მუავას ნ-ალკილირებულ და სილილირებულ ეთერებთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები. აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს რეაქციები უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით [119,120].

შესწავლილია ციკლოსაზოვანი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის პოლიმერთების რეაქციები აკრილონიტრილთან პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას, რომელიც შეიძლება წარიმართოს როგორც C=C ასევე C≡N ბმის ჰიდროსილილირებით [121]:

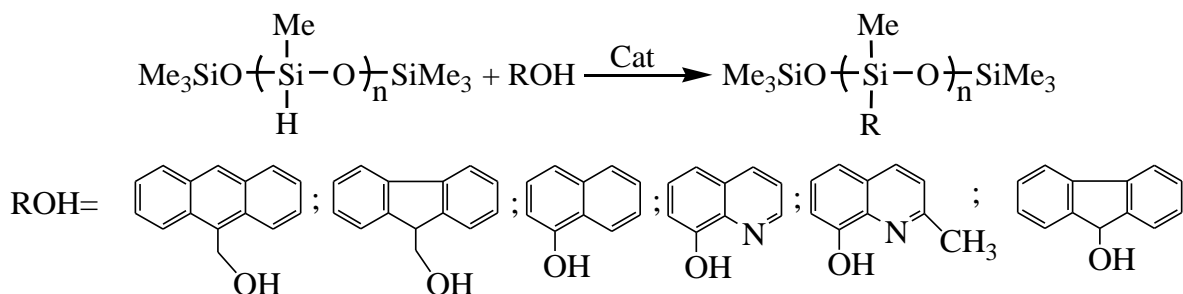


შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_n=2300$) ჰიდროსილილირების რეაქცია 1-(2-პროპენილ)ინდოლთან და 1-(2-პროპენილ)-2,3-დიმეთილინდოლთან დიქლორ(დიციკლოპენტადიენ)პლატინა (II)-ის თანაობისას. ნარჩენი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმების სრული კონვერსიისათვის დამატებულ იქნა ოქტენ-1. ავტორების მიერ ასევე სინთეზირებულია როგორც ინდოლის, ასევე კარბაზოლის ჯგუფების შემცველი პოლიმეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერი [122]:



სინთეზირებული პოლიმერები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ელექტროოპტიკაში.

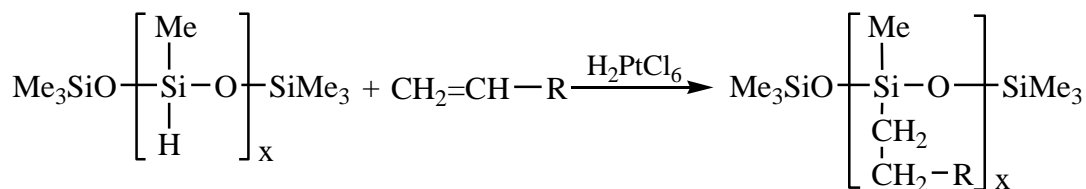
შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_w \approx 2000$) ურთიერთქმედება ფლუოროსცენციის უნარის მქონე ფენოლურ სპირტებთან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას [123]:



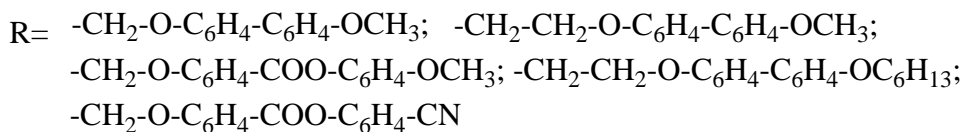
დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 -ის, კარსტედის და ტრიეთილამინის თანაობისას რეაქცია მიდის აქტიურად, თუმცა მცირე რაოდენობით მიიება შეკერილი პოლიმერები. უკეთეს შედეგს იძლევა $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, რომლის დროსაც შეკერვის რეაქციებს ადგილი არ აქვს.

ავტორების მიერ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას, სინთეზირებულია პოლიმეთილორგანოსილოქსანები, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ 4-ბუთ-3-ენილოქსიბენზოლის მჟავას 4-მეთოქსიფენილის ეთერს და 1-(4-ჰიდროქსი-4'-ბიფენილ)-2-[4-(10-უნდეცენილოქსი)ფენილ]ბუთანს. სინთეზირებული ელასტომერები წარმოადგენენ თხევად-კრისტალურ სისტემებს და აგრეთვე არიან კარგი გამკერავი აგენტები [124].

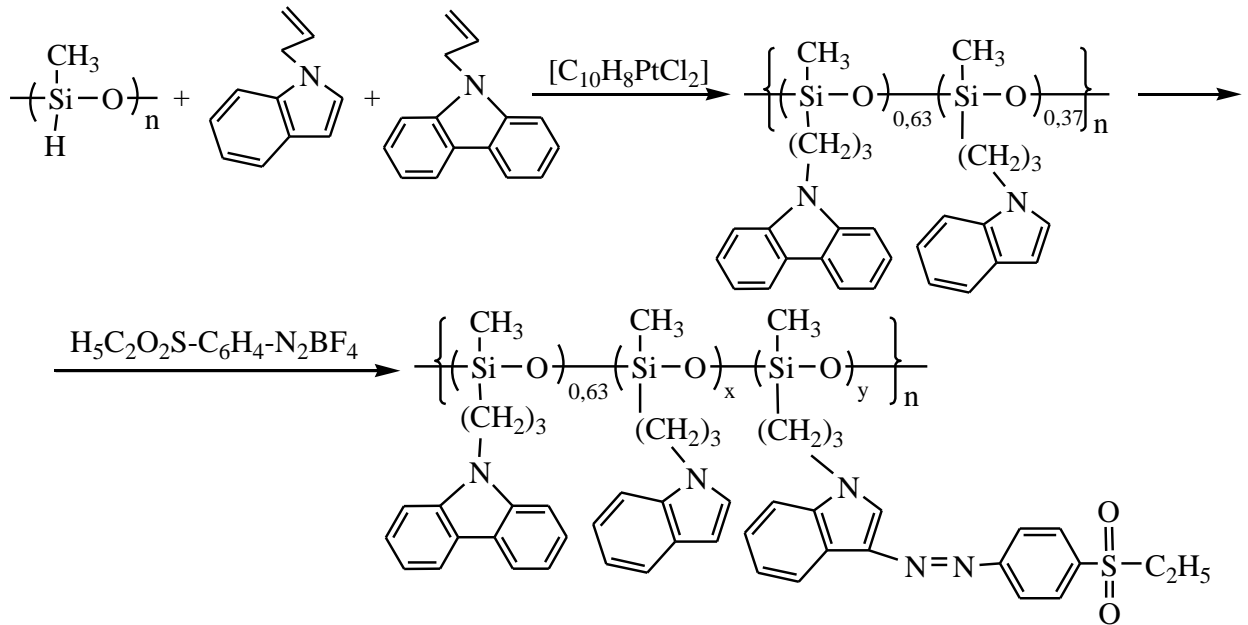
შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილის ჯგუფის შემცველ მეზოგენურ მოლეკულებთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. სინთეზირებულია ჰომოპოლიმერები, რომლებიც თხევად-კრისტალურ თვისებებს ოთახის ტემპერატურაზე ავლენენ. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემის მიხედვით [125]:



სადაც, $x=120$,

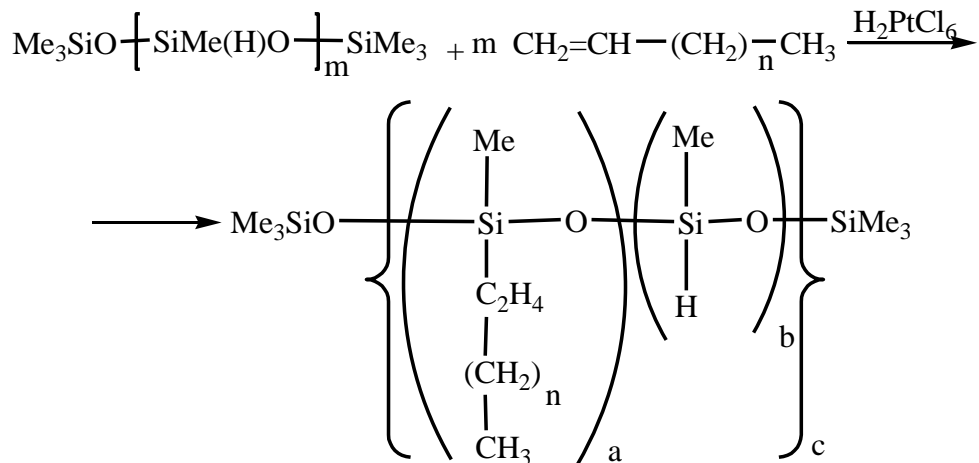


ავტორების მიერ სინთეზირებულია პოლისილოქსანები ქრომოფორული სულფონილ-ინდოლური და კარბაზოლური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში ჰიდროსილირების რეაქციების გამოყენებით [126]:



ასევე შესწავლილია α,ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალკენებთან, პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. პლატინაქლორწყალბადმჟავა აიღებოდა $4 \div 5 \times 10^{-5}$ გ ოდენობით 1 გ სარეაქციო პროდუქტზე. რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე მისი თანაობისას.

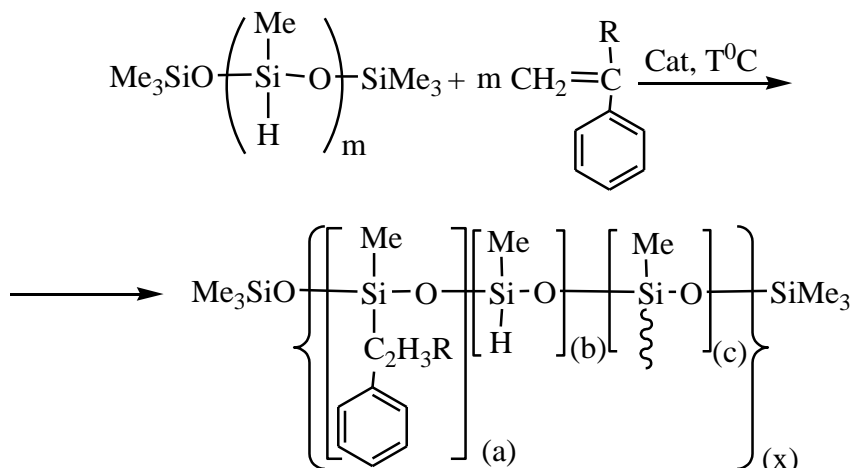
მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სხვადასხვა სიგრძის ნ-ალკენებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობით 1:35, როგორც ნაღვლობში, ასევე ხსნარში. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [127,128]:



რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp}/c = 0,06 - 0,10$. ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს ან მყარ სისტემებს.

შესწავლილია α,ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1 M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობი-

სას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, ნაღვლობში და აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში [129,130]:

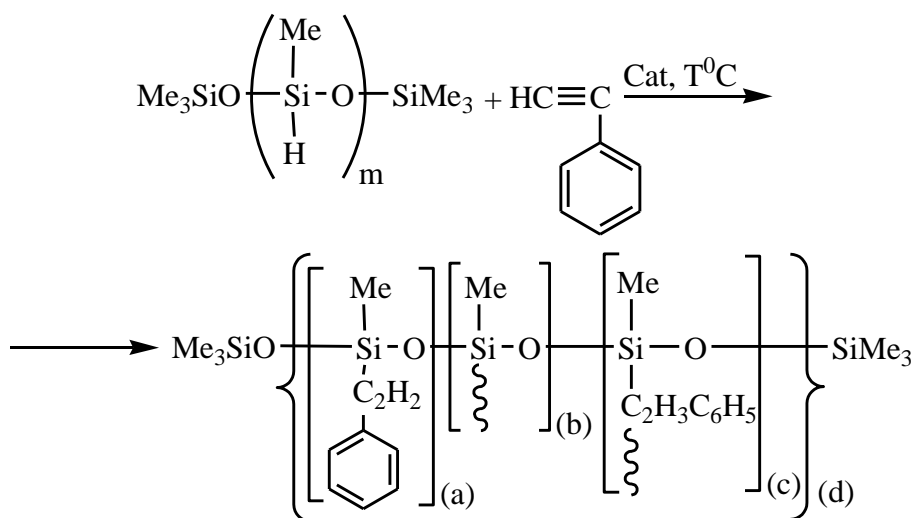


სადაც: [(a)+(b)+(c)](x)=m≈35; R=H, Me (T=-80°C- 90°C);

რეაქცია უმთავრესად სწრაფად მიმდინარეობს პირველი ერთი საათის განმავლობაში. შემდეგ კი - უფრო დაბალი სიჩქარით. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნად ოლიგომერებს $\eta_{sp} \approx 0,07-0,09$.

გვერდით ჯაჭვში უჯერი და არილური ფრაგმენტების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზის მიზნით შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ფენილაცეტილენთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. რეაქციას ატარებდნენ მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე (40±60°C), როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში (C≈0,15 მოლი/ლ).

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტილენთან გამოისახება შემდეგი სქემით [131]:



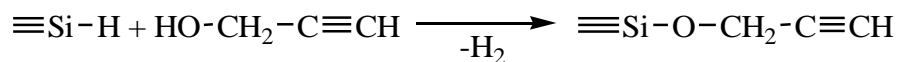
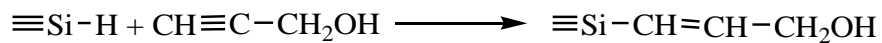
რეაქციის შედეგად მიიღება ნარინჯისფერი, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,07-0,09$. რომელთა შედგენილობა და სტრუ-

ქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე ^1H , ^{13}C და COSY ბმრ სპექტრების საშუალებით.

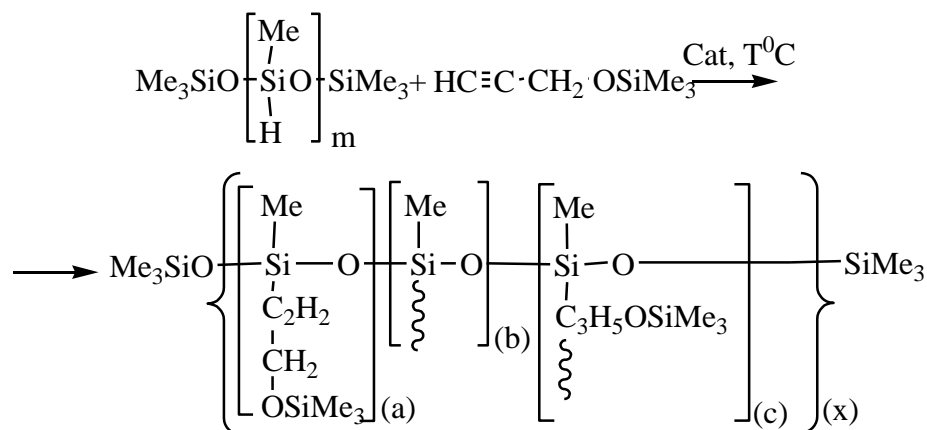
შესწავლილია ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან პლატინა-ქლორწყალბადმუავას თანაობისას. რეაქცია ტარდებოდა მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში.

ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები შესწავლილ იქნა როგორც ნაღვობში, ასევე ხსნარში. ნაღვობში რეაქციის ჩატარებისას რეაქცია მიმდინარეობდა ძალიან აქტიურად და რამდენიმე წუთში ადგილი ჰქონდა გელის წარმოქმნას, რაც ახსნილია ნარჩენ უჯერ ეთილენურ ბმასთან ჯაჭვთაშორისი ჰიდრიდული მიერთების წარმართვით და ასევე ჯაჭვთაშორისი დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით. ამიტომ ისაზღვრებოდა სარეაქციო სისტემიდან დეჰიდროკონდენსაციის გზით გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა.

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



რეაქციების შესწავლისას დადგენილია, რომ პლატინა-ქლორწყალბადმუავას თანაობისას ადგილი აქვს კონკურენტულ რეაქციებს და გარდაქმნის მაღალ სტადიებზე მიიღება შეკერილი სისტემები. შეკერვის რეაქციების შემცირების მიზნით და ხსნადი ოლიგომერების მისაღებად ავტორების მიერ ზემოთ აღნიშნული რეაქციები ჩატარებულ იქნა $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე აბსოლუტური ტოლუოლის 60%-იან ხსნარში, მაგრამ გარდაქმნის მაღალ სტადიებზე მაინც შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნა. დადგენილ იქნა, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ურთიერთქმედებისას ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 70%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია $\sim 10\%$. ამის შემდეგ კი ადგილი ქონდა გელის წარმოქმნის რეაქციებს. რეაქციის პროდუქტის ხსნადი ნაწილის გამოსავალი შეადგენდა $\sim 50\text{--}60\%$. აღსანიშნავია, რომ ოთახის ტემპერატურაზე დაყოვნებისას, დროთა განმავლობაში ხსნადი ნაწილი ისევ განიცდიდა სტრუქტურირებას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე. ასე რომ ზემოთაღნიშნული ჰიდროსილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების დროს ადგილი აქვს სხვადასხვა რგოლიანი თერმორეაქტიული ოლიგომერების წარმოქმნას [132]:



სადაც: $[(a)+(b)+(c)](x)=m\approx 35$;

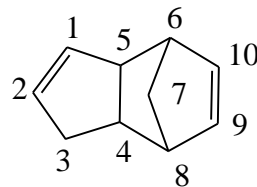
რეაქციის შედეგად მიიღება არომატული ტიპის ორგანულ გამსხნელებში ხსნადი ოლიგომერები η_{sp} 0,05-0,08, რომლის შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულია ელემენტური ანალიზით და ^1H ბმრ სპექტრის საშუალებით.

1.5. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქცია დიენური რიგის ნახშირწყალბადებთან

უჯერი ტრიციკლოდეცენილის ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანების სინთეზის მიზნით ლიტერატურაში შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების (პოლიმერიზაციის ხარისხით $m \approx 30$, $n \approx 53$) და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლიგომერი ($m \approx 33$, $n \approx 23$) მოდიფიკაციის რეაქციები ტრიციკლოდეკადიენით [133].

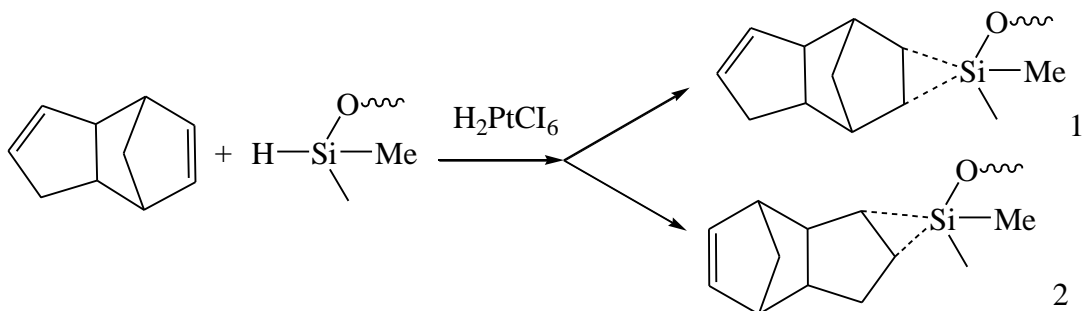
საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით $60-90^\circ\text{C}$ ინტერვალში პლატინაქლორწყალბადმუავას $0,1\text{M}$ ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში ავტორების მიერ ნაჩვენები იქნა, რომ საწყისი პროდუქტების პოლიმერიზაციას ან მეთანის ელიმინირებას ადგილი არ ქონდა. არავითარი ცვლილება არ იქნა დაფიქსირებული ფურიე გარდაქმნის იწ და ბმრ სპექტრებშიც. გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიული ანალიზით დამტკიცებულია, რომ ტრიციკლოდეკადიენი აღნიშნულ პირობებში პოლიმერიზაციას არ განიცდის.

ტრიციკლოდეკადიენის სტრუქტურიდან ჩანს, რომ იგი შეიცავს ორ უჯერ ბმას 1,2 და 9,10 მდგომარეობაში:



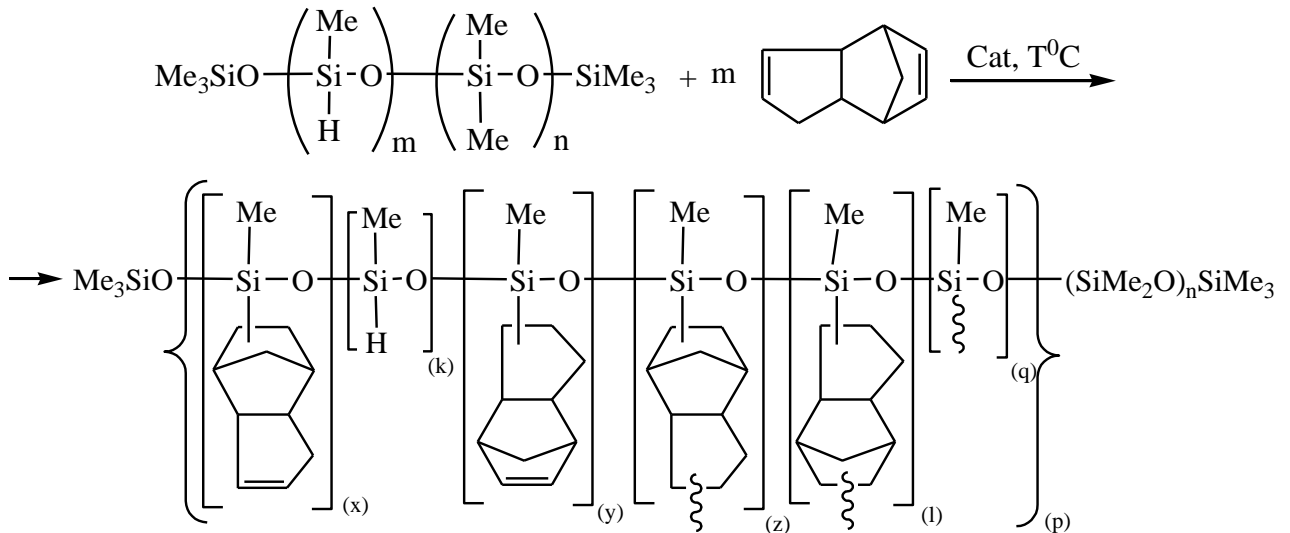
ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ელექტროაქცეპტორული ჯგუფების დიდი შემცველობისას (მეთილდიქლორსილანი) ჰიდროსილილირება ორმაგ ბმასთან სპაიერის კატალიზატორის შემთხვევაში მიმდინარეობს 9,10-მიერთებით, მცირე რაოდენობის დროს (დიმეთილქლორსილანი), მიერთება მიდის, როგორც 9,10 ასევე 1,2-მიმართულებით. დონორული ჯგუფების შემთხვევაში ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს უმთავრესად 1,2-მიმართულებით [134,135].

ასევე ცნობილია, რომ ტრიციკლოდეკადიენთან $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ელექტროფილური მიერთება მიმდინარეობს სამწვერიანი გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით [136,137]:



ვინაიდან 1 გარდამავალი კომპლექსის შემთხვევაში სტერიული დაბრკოლების გამო კომპლექსის მდგრადობა 2 კომპლექსზე ნაკლებია, ამიტომ უპირატესი არის მიერთება 9-10 მდგომარეობაში. აღნიშნულის დასადასტურებლად გამოყენებულ იქნა ბმრ სპექტრის ნაჯერი პროტონების უბანი, სადაც ნათლად ჩანს ჯგუფის პროტონებით ზეზუსტი სტრუქტურის ცვლილება.

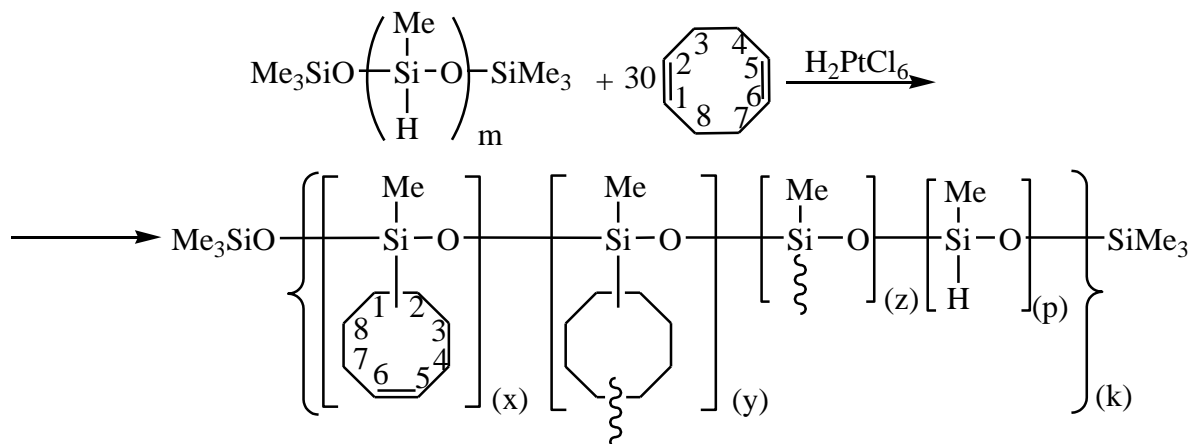
მეთილჰიდრიდსილოქსანების და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიციკლოდეკადიენტან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სისტემების წარმოქმნით [138]:



სადაც: $[(x)+(k)+(y)+(z)+(l)+(q)](p)=m=35$;

ავტორის მიერ დადგენილ იქნა, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რომელთა პროცენტული შემცველობა ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება.

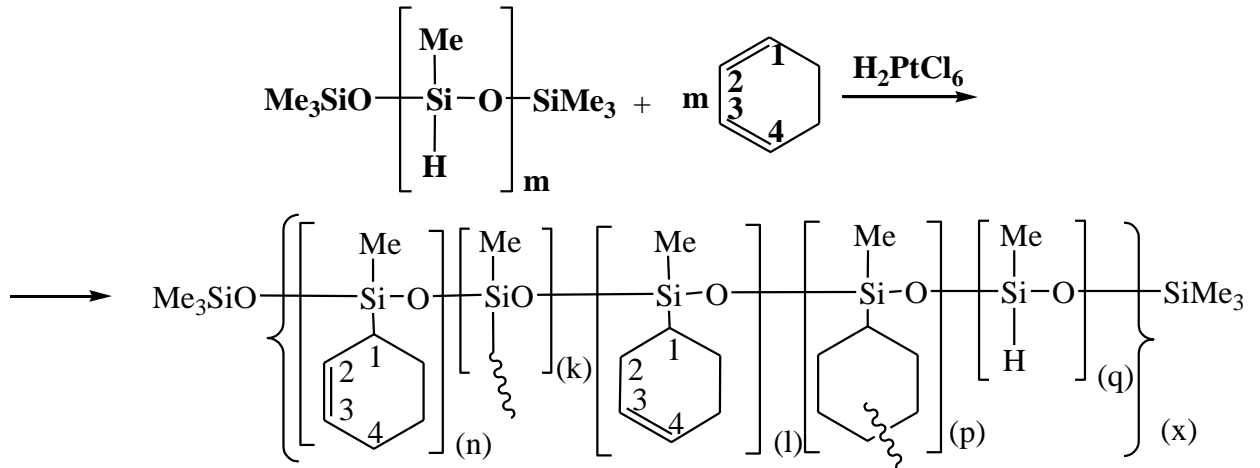
ხსნადი სისტემების მიღების მიზნით შესწავლილ იქნა მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან. როგორც ლიტერატურაშია აღნიშნული აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის 80% კონვერსიის ზემოთ ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებითაა ახსნილი. ამიტომ ჰიდროსილილირებას წყვეტდნენ 80% კონვერსიამდე. ამდენად ჰიდროსილილირების რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [139]:



სადაც : $[(x)+(y)+(z)+(p)](k)\approx 30$;

სინთეზირებული ოლიგომერი წარმოადგენს ბლანტ მასას $\eta_{sp}=0,11$, რომელიც კარგად იხსნება არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში. ოლიგომერის სტრუქტურა დადგენილ იქნა ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, იწ და ^1H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრებით.

ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ციკლოჰექსადიენთან [140-143]:



სადაც: $[(n)+(k)+(l)+(p)+(q)](x) \approx 30$;

სინთეზირებული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები წარმოადგენენ რეზინისებურ სისტემებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში, $\eta_{sp}=0,8$. ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, იწ და ბმრ სპექტრული ანალიზით.

თავი 2

ექსპერიმენტის შედეგები და მათი განსჯა

2.1. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილალკოქსისილანებთან

პოლისილოქსანებისადმი დიდი ინტერესი გამოწვეულია მთავარი არაორგანული ჯაჭვის აღნაგობის მთელი რიგი უპირატესობებით ნახშირბადოვან ჯაჭვთან შედარებით [144]. აღნიშნული პოლიმერები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა სფეროში მათი ისეთი თვისებების გამო, როგორცაა მაღალი თბომდეგობა, აფსკის წარმოქმნის უნარი, ბიოშეთავსებადობა, კარგი ატმოსფერომდეგობა, დაბალი გამინებისა და ლღობის ტემპერატურა, ასევე შესანიშნავი რეოლოგიური თვისებები [145].

ორგანული პოლიმერები ხასიათდებიან დაბალი სიმკვრივით, მოქნილობით, წარმოების სიადვილითა და ფასის ხელსაყრელობით. თუმცა, ხშირ შემთხვევაში მათი ზედაპირის მექანიკური თვისებები არ პასუხობს მათ მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს. ასევე აღსანიშნავია, რომ სტრუქტურული მასალების გამოყენება ლიმიტირებულია მაღალ ტემპერატურაზე დაუანგვისა და ეროზიის გამო. ასეთი მასალების დაფარვა ორგანული საფარველებით არახელსაყრელია, ვინაიდან ისინი 100°C -ზე მაღალ ტემპერატურაზე იოლად ბერდებიან და კარგავენ მოქნილობას, ადჰეზიურობას და დამცავ თვისებებს. აღნიშნული პრობლემების გადაჭრა შესაძლებელია მათი ზედაპირის დაფარვით სილიციუმორგანული პოლიმერებით [146, 147].

უკანასკნელ ხანებში დიდი სამეცნიერო და საწარმოო ინტერესი ენიჭება სილიკააეროგელების მიღებას. სილიკააეროგელები ხასიათდებიან მაღალი ფოროვნებით, აქვთ დაბალი სიმკვრივე და თბოგამტარობა, დიდი ზედაპირის ფართობი და გამჭვირვალობა. სილიკააეროგელები გამოიყენებიან ჩერენკოვის რადიაციულ დეტექტორებში მაღალი ენერგიების ფიზიკაში, თერმულ და აკუსტიკურ სუპერიზოლატორებად სხვადასხვა სფეროში, ასევე თერმობირთვულ სინთეზში და ჰეტეროგენული კატალიზატორების მატარებლად. სილიკააეროგელები, როგორც წესი, შედგებიან SiO_2 -გან, თუმცა დღესდღეობით დიდ ინტერესს იწვევს ორგანული რადიკალების შემცველი სილიკააეროგელების სინთეზი ჰიდროფობურობის გაზრდის მიზნით. ამდენად, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ახალი საწყისი მასალების მიღებას სილიკაეროგელების სინთეზისათვის [148, 149].

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა საწარმოო მნიშვნელობის პროდუქტის – პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის რეაქციებით მიგველო გვერდით ჯაჭვში ალკოქსისილილური ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები, რომლებიც შემდგომში გამოდგებოდნენ საფარველებისა და სილიკაეროგელების დამზადებაში.

საწყის პროდუქტებად ჰიდროსილილირების რეაქციებში გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილსილოქსიჯგუფებით ბლოკირებული პოლიმეთილსილოქსანი (გარდაქმნის ორი საშუალო ხარისხით $n \approx 35$ და $n \approx 65$) და ვინილალკოქსისილანები.

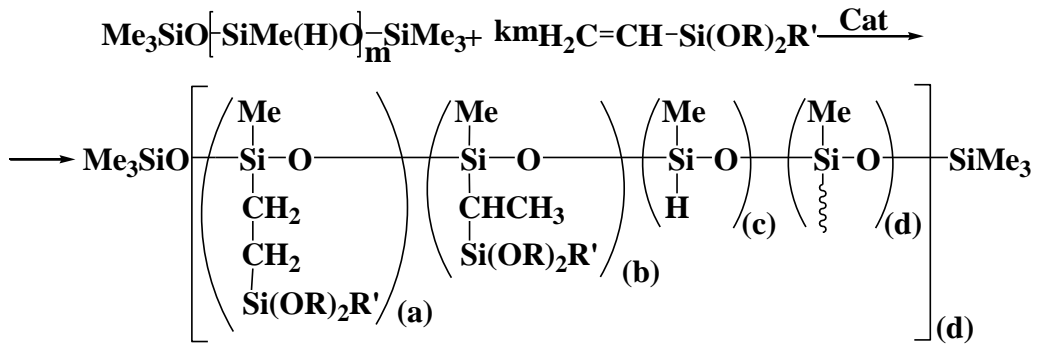
გვერდით ჯაჭვში ალკოქსისილილური ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილალკოქსისილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორების: პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0.1M ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში), კარსტედის კატალიზატორისა და ნახშირბადზე დაფენილი

პლატინის თანაობისას (Pt/C – 5%). რეაქციებს ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით სხვადასხვა ტემპერატურებზე.

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით 50 ÷ 85°C ტემპერატურულ ინტერვალში, დადგენილია, რომ გვერდითი რეაქციების მიმდინარეობას ადგილი არა აქვს კარსტედის, პლატინაზე დაფენილი ნახშირბადისა და პლატინაქლორწყვალებად-მუავას თანაობისას. თუმცა რეაქციის მიმდინარეობისას დადგენილ იქნა, რომ ხაზოვან პოლიმერებთან ერთად წარმოიქმნებოდა განტოტვილი პოლიმერებიც. განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნა შეიძლება განპირობებული იქნას ≡Si-H ბმის ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით, რაც თანხვედნაშია ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებთან [150] აღნიშნული რეაქციები ზოგადად შეიძლება გამოსახულ იქნას შემდეგი სქემის მიხედვით [151,152]:

სქემა 1

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ვინილალკოქსისილანებთან



სადაც: m≈35 და 65, [(a)+(b)+(c) + (d)](e)=m; R=C₂H₅ და R'=OC₂H₅, ხოლო კატალიზატორად აღებულია H₂PtCl₆·6H₂O, m≈35, k=1: I - 50°C; I¹ - 60°C; I² - 70°C; m≈35, k=2: II - 50°C და m≈35, k=3: III - 50°C; კატალიზატორი – Pt/C, m≈35, k=1: IV - 50°C; IV¹ - 60°C; IV² - 70°C; R=C₂H₅, R'=OC₂H₅, m≈65, k=1: V - 85°C (H₂PtCl₆); VI - 85°C (კარსტედის კატალიზატორი); R=CH₃, R'=OCH₃; m≈65, k=1: VII - 85°C (H₂PtCl₆), VIII - 85°C (კარსტედის კატალიზატორი). R=CH₃, R'=CH₃; m≈35, k=1: IX - 80°C (H₂PtCl₆)

რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, ბლანტი ოლიგომერები, რომლებიც იხსნებიან როგორც არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში, ასევე დაბალი რიგის სპირტებში (მეთილის, ეთილის და პროპილის სპირტში). სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

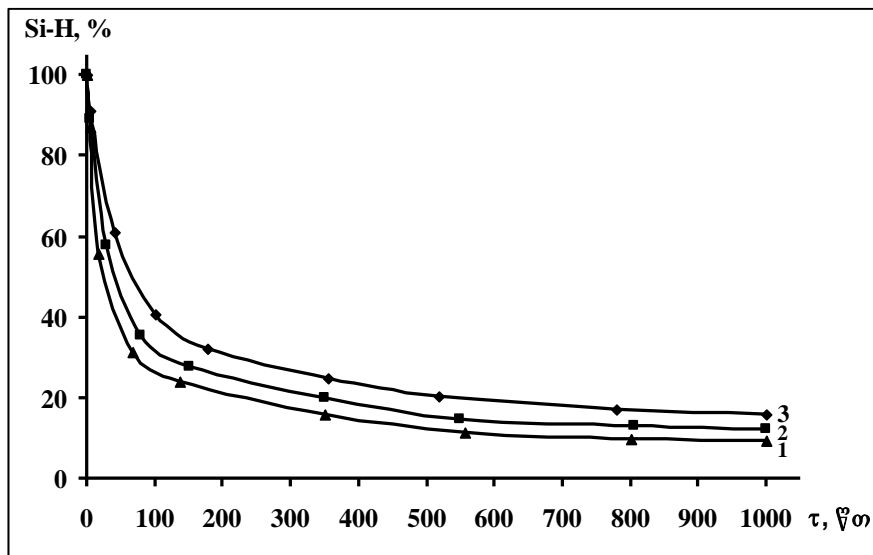
სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

№	კატალიზატორი	T ⁰ C	გამოსავალი %	≡Si-H% კონვერსია	k	η _{სვ} *	ელემენტური შედგენილობა, %		
							C	H	Si
I	H ₂ PtCl ₆	50	92	84	1	0.07	42.65	8.96	24.07
							42.15	8.75	23.77
I ¹	H ₂ PtCl ₆	60	91	88	1	0.07	42.76	8.82	24.06
							43.38	8.76	23.56
I ²	H ₂ PtCl ₆	70	91	90	1	0.08	42.88	8.25	23.742

							42.54	8.78	3.35
II	H ₂ PtCl ₆	50	93	93.6	2	0.08	-	-	-
III	H ₂ PtCl ₆	50	94	94	3	0.08	<u>42.96</u> 42.72	<u>8.53</u> 8.73	<u>23.45</u> 23.15
IV	Pt/C	50	93		1	0.07	-	-	-
IV ¹	Pt/C	60	91		1	0.07	-	-	-
IV ²	Pt/C	70	91	71	1	0.07	<u>41.06</u> 40.98	<u>8.708</u> 64	<u>24.882</u> 5.03
V	H ₂ PtCl ₆	85	91		1	0.08	-	-	-
VI	კარსტელი	85	95		1	0.08	-	-	-
VII	H ₂ PtCl ₆	85	90		1	0.07	-	-	-
VIII	კარსტელი	85	95		1	0.08	-	-	-
IX	H ₂ PtCl ₆	80	92	86	1	0.07	<u>43.12</u> 42.65	<u>9.10</u> 9.03	<u>27.222</u> 6.56

* - 25°C ტემპერატურაზე ტოლუოლის 1%-იან ხსნარში.

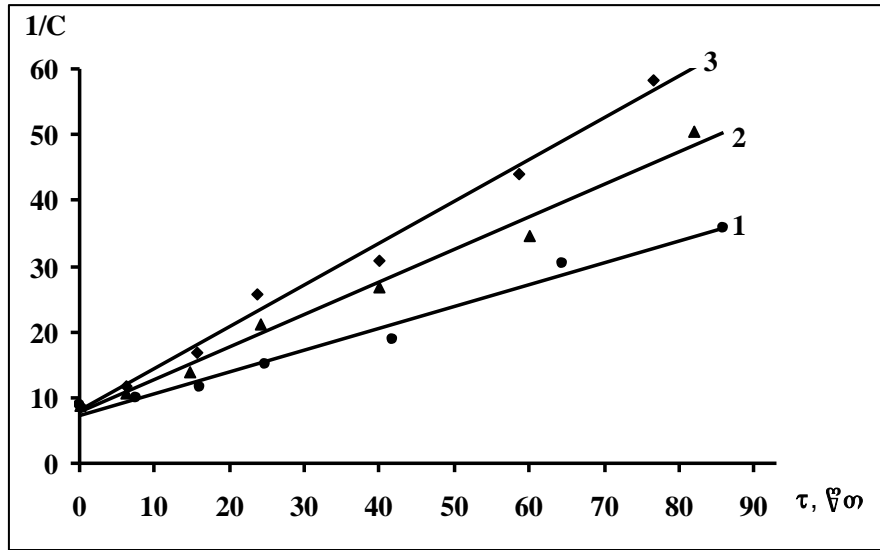
ჰიდროსილილირების რეაქციები გამხსნელის გარეშე მიმდინარეობს სწრაფად, რაც ართულებს რეაქციის კინეტიკური პარამეტრების დადგენას და ამასთან ადგილი აქვს ნაწილობრივ შეკერილი სისტემების წარმოქმნას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. აქედან გამომდინარე რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის არეში 50-85°C ტემპერატურულ ინტერვალში. რეაქციის მიმდინარეობისას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ვახდენდით დაკვირვებას აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებაზე ჩუგავე - ცერევიტინოვის მეთოდით.



ნახაზი 1. ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან H₂PtCl₆-ის თანაობისას (1 მრუდი შეესაბამება 70°C ტემპერატურას, 2 - 60°C, 3 - 50°C)

1 ნახაზზე მოცემულია ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილების მრუდები პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის (m≈35) ვინილტრიეთოქსისილანთან მიერთებისას კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით. ჰიდროსილილირება 50°C-ზე მიმდინარე-

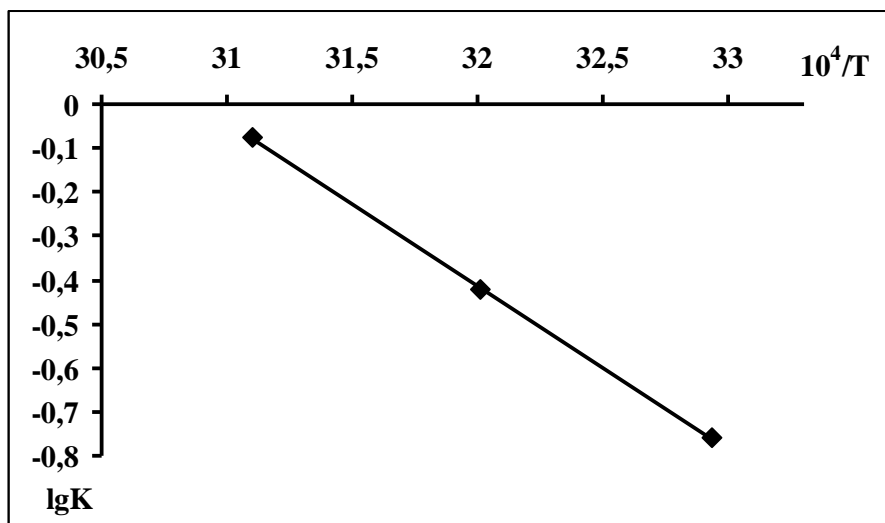
ობს 84% $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით, 60°C-ზე - 88%, 70°C-ზე - 90%, საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად რეაქციის სიჩქარესთან ერთად იზრდება რეაქციის სიღრმე.



ნახაზი 2. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსიდანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას (1 მრუდი შეესაბამება 70°C ტემპერატურას, 2 – 60°C, 3 – 50°C).

მე-2 ნახაზზე წარმოდგენილია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის რეაქციის დროზე დამოკიდებულების მრუდი, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის. ასევე გათვლილია რეაქციის სიჩქარეების მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{50^\circ\text{C}} \approx 0,0301$, $k_{60^\circ\text{C}} \approx 0,0598$ და $k_{70^\circ\text{C}} \approx 0,1171$ ლ/მოლი·სეკ. აღნიშნული რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეადგენს $\gamma \approx 2$.

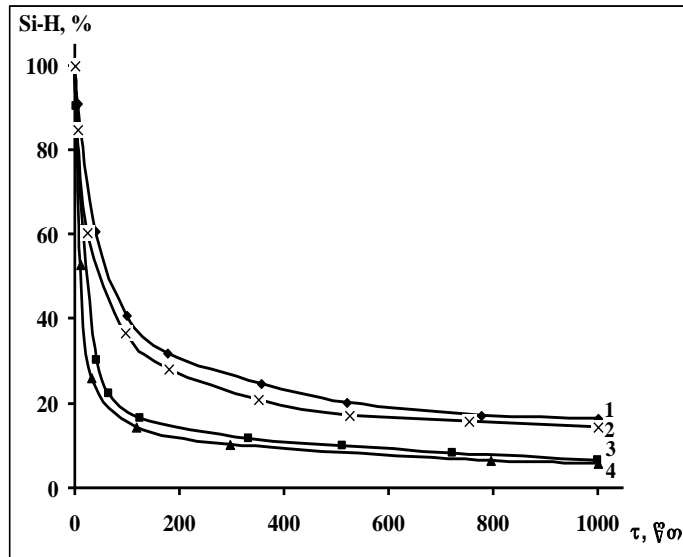
მე-3 ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულების მრუდი ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, საიდანაც გათვლილია რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E_{\text{აქტ.}} \approx 41,5$ კჯ/მოლი.



ნახაზი. 3. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილო-

ქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან

პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილტრიეთოქსისილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილ იქნა როგორც მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრიული თანაფარდობით 1:35 (პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანი $m \approx 35$), ასევე ვინილტრიეთოქსისილანის ჭარბი რაოდენობით გამოყენებისას, კერძოდ თანაფარდობით 1:70 და 1:105. მე-4 ნახაზზე მოცემულია ერთი და იგივე ტემპერატურაზე (50°C) მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში.



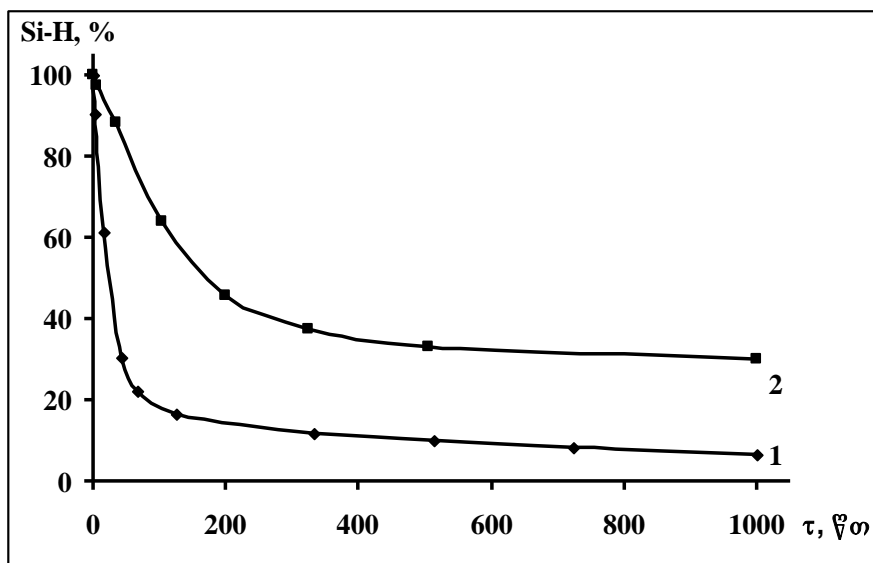
ნახაზი 4. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან 50°C -ს ტემპერატურაზე. 1 მრუდი შეესაბამება 1:35 მოლურ თანაფარდობას, 3 - 1:70, ხოლო 4 - 1:105. 2 მრუდი შეესაბამება მეთილვინილდიეთოქსილანის მიერთებას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით

ზემოთ განხილული ნახაზიდან ჩანს, რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილტრიეთოქსილანთან ჰიდროსილილირებისას სტექიომეტრიული თანაფარდობის დარღვევით და ვინილტრიეთოქსილანის 2-ჯერ და 3-ჯერ მეტი რაოდენობით აღებისას რეაქციის სიჩქარე და სიღრმე იზრდება (სტექიომეტრულ თანაფარდობისას ის შეადგენს 84%, ხოლო ვინილტრიეთოქსისილანის 2-ჯერ მეტი რაოდენობით გამოყენებისას რეაქცია მიდის 93,6% $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით, ხოლო 3-ჯერ მეტი რაოდენობით 93,9%).

მე-4 ნახაზიდან ასევე ჩანს რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანსა და მეთილვინილდიეთოქსისილანს შორის ვინილტრიეთოქსისილანთან (84%) შედარებით მიმდინარეობს უფრო სწრაფად და უფრო ღრმად (86% $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით).

მე-5 ნახაზზე წარმოდგენილია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში 70°C ტემპერატურაზე პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილტრიეთოქსილანთან. ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს კატალიზატორების პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფუძნებული პლატინას თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:70 მოლური თანაფარდობით, ნახაზიდან ჩანს, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას რეაქციის სიჩქარე და სიღრმე აღემატება ნახშირბადზე დაფუძნებული პლატინას თანაობისას მიმდინარე რეაქციის სიჩქარესა და სიღრმეს. პირველ

შემთხვევაში აღვილი აქვს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიას 94%-ით, ხოლო მეორე შემთხვევაში 71%.



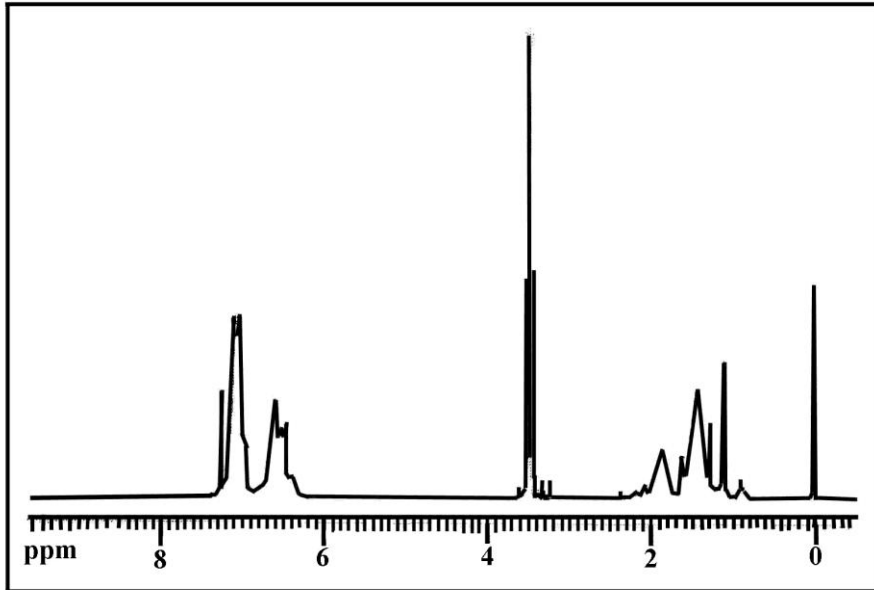
ნახაზი 5. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან 70°C -ს ტემპერატურაზე მორეაგირე კომპონენტების 1:70 თანაფარდობისას (1 მრუდი შეესაბამება პლატინაქლორწყალბადმუქვას თანაობისას მიმდინარე რეაქციას, 2 – Pt/C)

სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ და ბმრ სპექტრული მონაცემებით. I¹ ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა -SiMe₃, $\equiv\text{Si-CH}_2$ -, $\equiv\text{Si-Me}$ და $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 765, 1200, 1265 და 1025 სმ⁻¹ უბანში. ასევე ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი დაბალი ინტენსივობის შთანთქმის ზოლი 2165 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც მიუთითებს, რომ ჰიდროსილილირების დროს $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია არ მიმდინარეობს სრულად და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები [153-155].

აღსანიშნავია, რომ კარსტედის კატალიზატორის გამოყენების შემთხვევაში, პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანისა და ვინილტრიეთოქსისილანის 1:70 თანაფარდობისას უკანასკნელი სიგნალი არ შეიმჩნეოდა VIII ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში, რაც მიუთითებს, რომ აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია ფაქტიურად სრულად მიმდინარეობს.

მე-6 ნახაზზე წარმოდგენილია VIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი, სადაც შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და -SiMe₃ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.02$ ვპმ და $\delta=0.03$ ვპმ, =CH-CH₃ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.9$ ვპმ, $\equiv\text{Si-CH}_2$ - ფრაგმენტის მეთილენური ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით 1.12 ვპმ. (CH₃O)₃Si-CH₂- ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.46$ ვპმ, =CH-CH₃ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.86$ ვპმ. ასევე შეიმჩნევა CH₃O ჯგუფების მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი

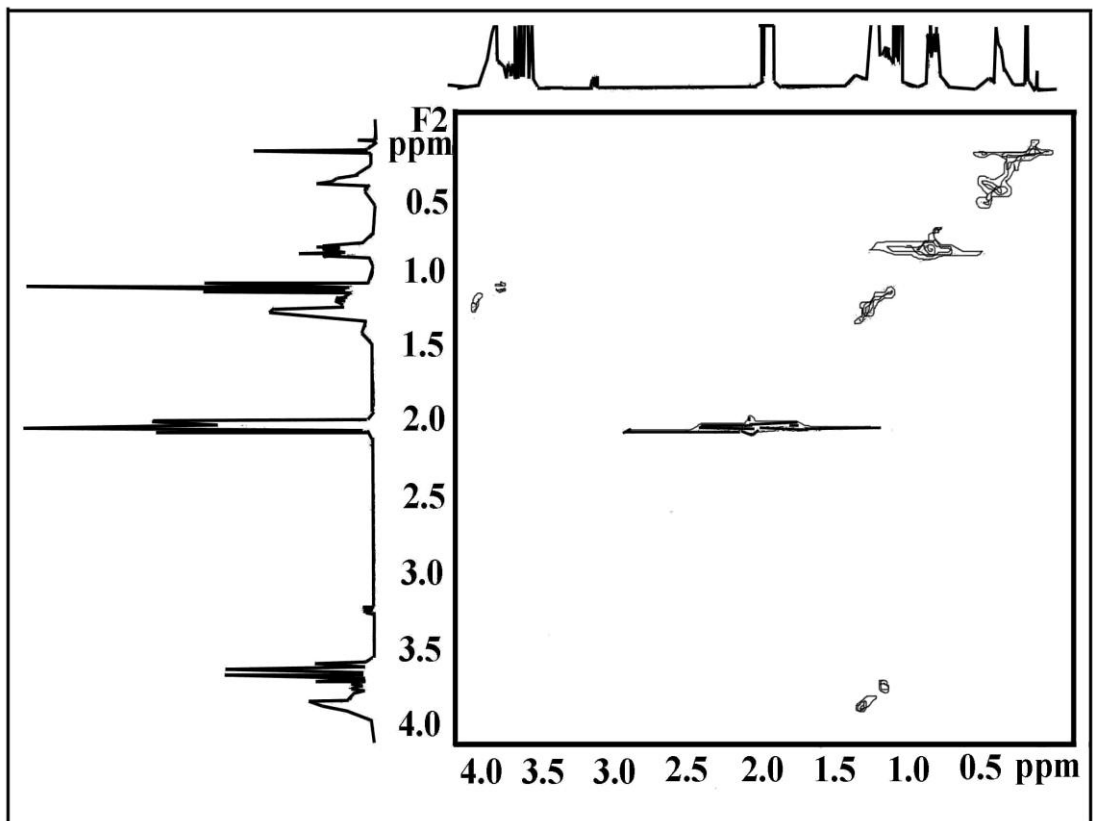
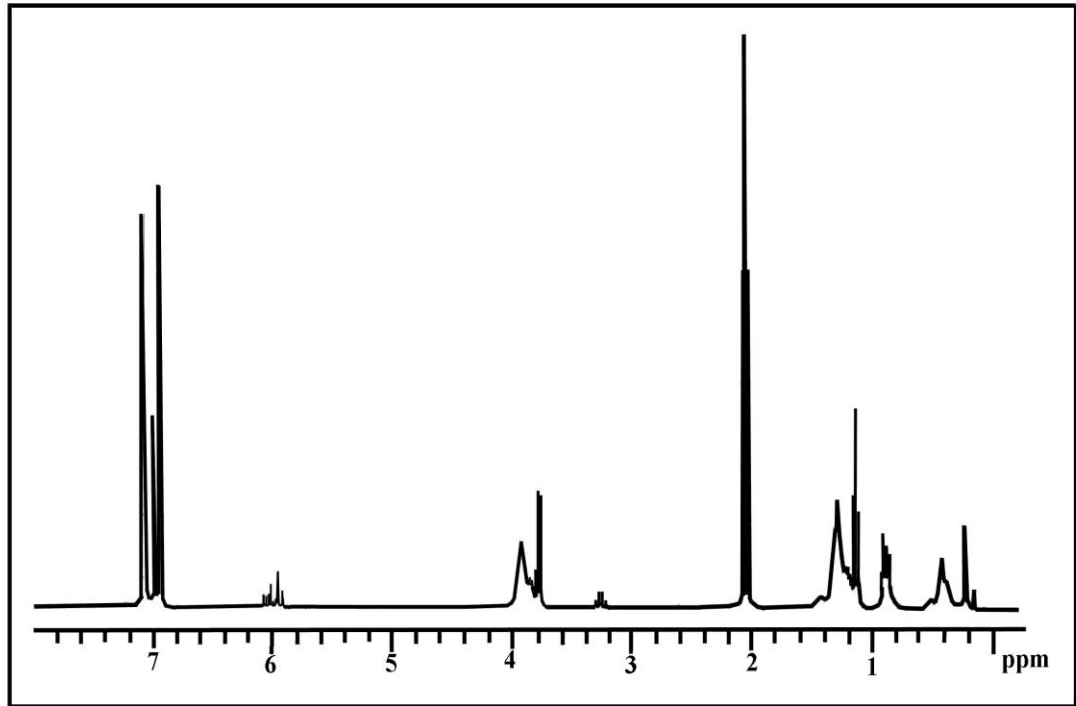
ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.5$ ვმნ. აღსანიშნავია, რომ VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში არ შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 4.1-4,5 ვმნ უბანში, რაც ზემოთ განხილულ ფურეე გარდაქმნის იწ სპექტრთან ერთად მიუთითებს რეაქციის სრულად მიმდინარეობაზე. როგორც სპექტრული მონაცემებიდან ჩანს რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ფარმერის წესის მიხედვით, თუმცა ადგილი აქვს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესით წარმართვასაც. VII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში დამატებით შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის პროტონისათვის დამახასიათებელი დაბალი ინტენსივობის სიგნალი, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ პლატინაქლორწყალბადმუჟავას თანაობისას რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად.



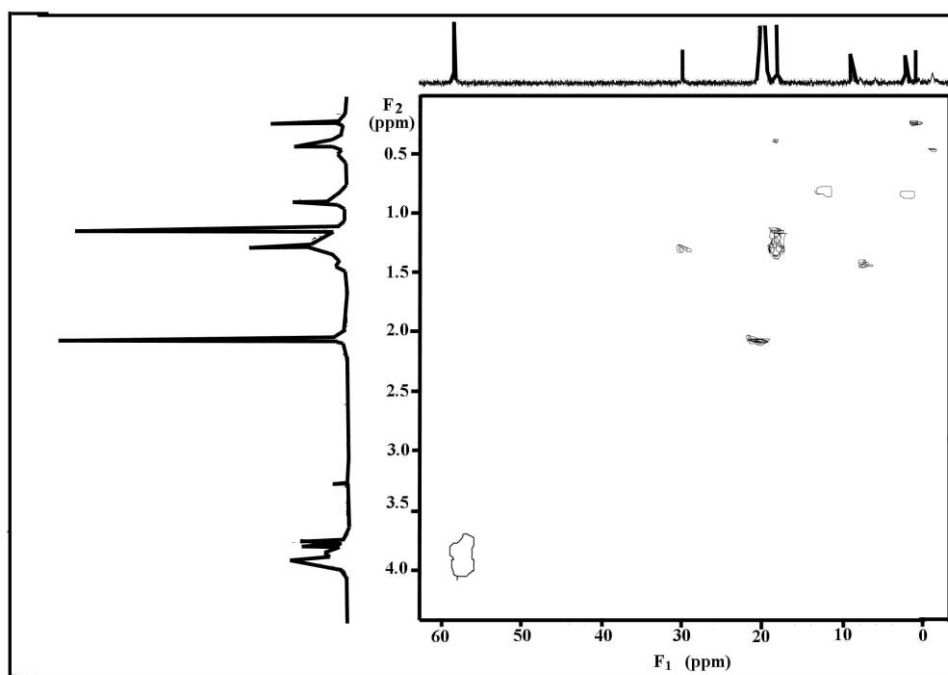
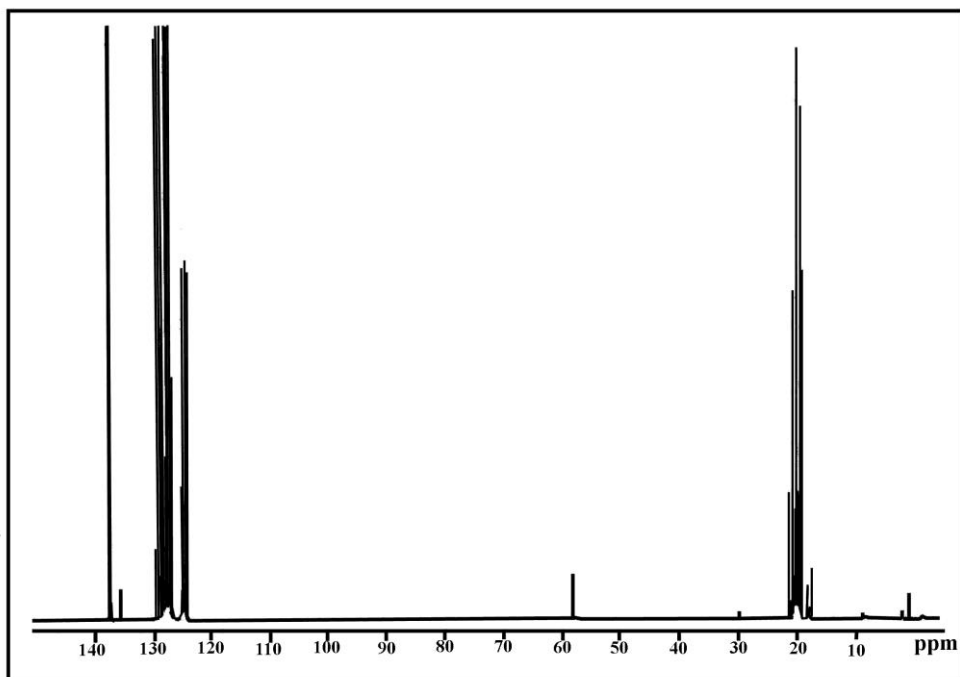
ნახაზი 6. VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი

მე-7 და მე-8 ნახაზზე წარმოდგენილია I^2 ოლიგომერის ^1H , H,H-COSY , ^{13}C , და C,H-კორელაციური სპექტრები. ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.1$ ვმნ და $\delta=0.3$ ვმნ, $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით 0.45 ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.95$ ვმნ, ასევე $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.15$ ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.35$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა $-\text{CH}_2\text{O}-$ ფრაგმენტების მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.8$ ვმნ. სპექტრში ადგილი აქვს $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალის $\delta=0.95$ ვმნ ზედდებას $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელ სიგნალთან.

სპექტრული მონაცემებიდან ჩანს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ფარმერის წესის მიხედვით, თუმცა ადგილი აქვს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესით წარმართვასაც.



ნახაზი 7. I^2 ოლიგომერის ^1H და H,H-COSY სპექტრები

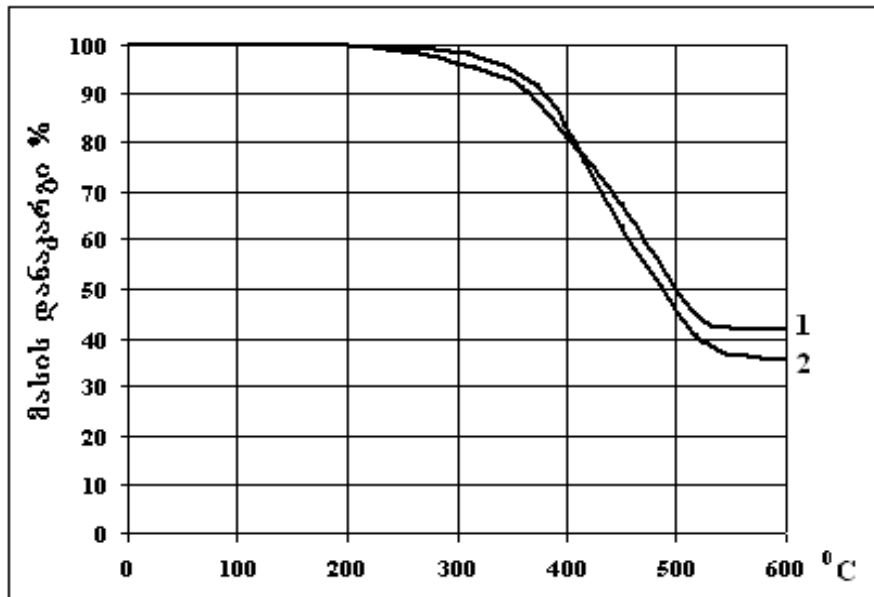


ნახაზი 8. I² ოლიგომერის ¹³C და C,H-კორელაციური სპექტრები

I² ოლიგომერის ¹³C ბმრ და C,H-კორელაციური სპექტრები სრულ თანხმობაშია ¹H და H,H-COSY ბმრ სპექტრების მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის, ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. ¹³C ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა -CH₂O-Si≡ ფრაგმენტის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი δ=59.0 ვმნ, =CH-CH₃ ფრაგმენტის მეთინური ნახშირბადისათვის სიგნალი δ=30.0 ვმნ, ≡Si-CH₂-სათვის -δ=18.2, (CH₃O)₃Si-CH₂- მეთილენური ნახშირბადისათვის -δ=18.0 ვმნ, =CH-CH₃ ფრაგმენტის მეთილის ნახშირბადისათვის δ=9.0 ვმნ.

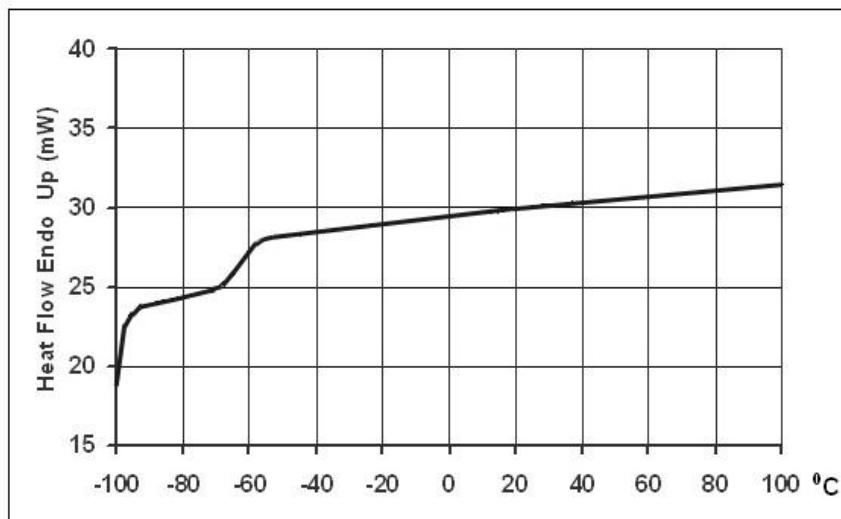
სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრავიმეტრული გამოკვლევები ინერტულ არეში. მე-9 ნახაზზე მოცემულია V და VII ოლიგომერებ-

ის თერმოგრავიმეტრული მრუდები, საიდანაც ჩანს, რომ აღნიშნული ოლიგომერები ხასიათდებიან მაღალი თერმოსტაბილურობით, 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა შესაბამისად 350°C და 370°C ტემპერატურაზე. დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს 370-550°C ტემპერატურულ ინტერვალში.



ნახაზი 9. V და VII ოლიგომერების თერმოგრავიმეტრული მრუდები.(1 მრუდი შეესაბამება VII ოლიგომერს, ხოლო 2 მრუდი - V)

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. მე-10 ნახაზზე მოცემულია IX ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი. კვლევამ აჩვენა, რომ IX ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა ერთი ენდოთერმული პიკი, რომელიც შეესაბამება მისი გამინების ტემპერატურას $T_{გამ} \approx -65^{\circ}\text{C}$. ყოველივე ეს მიგვითითებს იმაზე, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის პროცესი მიღწეულია, ვინაიდან სუფთა მეთილჰიდრიდსილოქსანის გამინების ტემპერატურა შეადგენს $\sim -123^{\circ}\text{C}$.



ნახაზი 10. IX ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი

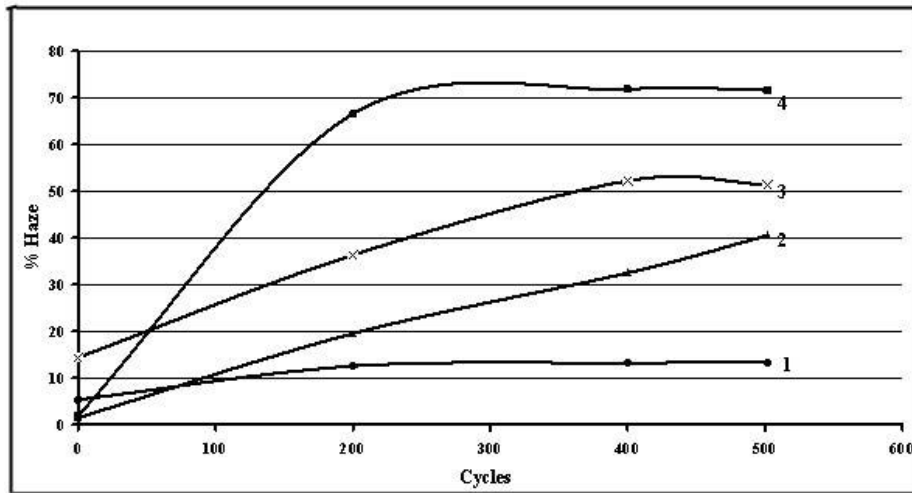
სინთეზირებული ოლიგომერი VII გამოყენებულ იქნა სილოქსანური საფარველების დასამზადებლად, რომლებიც დაიტანებოდა პოლიკარბონატის ფირფიტაზე.

პირველ ეტაპზე ჩვენს მიერ ჩატარებულ იქნა ტეტრაეთოქსილანის ზოლ - გელური პროცესი. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -ის ჰიდროლიზს ვატარებდით სპირტის ხსნარში 0.02N HCl ხსნარის თანობისას (თანაფარდობა - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : 0.02\text{N HCl} = 2,2:1:1$). 18 საათის შემდეგ მიღებულ მასას ვამატებდით საერთო მასის 0,8% 15%-იან ძმარმუავას, საერთო მასის 50% რაოდენობით წყალს და ოლიგომერ VII-ს (საწყისი საერთო მასის ტოლი რაოდენობით). 4 საათი მორევის შემდეგ დამატებულ იქნა 2-პროპანოლი და წყალი და მიიღებოდა სილოქსანური ჰიდროგელი.

პოლიკარბონატის ფირფიტები წინასწარ გარეცხილ იქნა სპეციალური სარეცხი საშუალების - ALCONOX და წყლის გამოყენებით, შემდეგ იზოპროპანოლით და გაშრობილ იქნა აზოტის ნაკადით. ჩვენს მიერ მომზადებული ხსნარი დატანილ იქნა გასუფთავებულ პოლიკარბონატის ფირფიტაზე. საფარველის დატანისთანავე პოლიკარბონატის ფირფიტა მოთავსებულ იქნა ღუმელში 100°C ტემპერატურაზე 5 საათის განმავლობაში (ნიმუში 1).

დამზადებულ იქნა მეორე ნიმუში, სადაც ჩვენს მიერ მიღებული ხსნარის დატანამდე პოლიკარბონატის ფირფიტა გრუნტირებულ იქნა მზა საფარველით CT-510 (მეთაკრილატური საფარველი). ჩვენს მიერ მომზადებული ხსნარით გრუნტირებული ფირფიტის შემდგომი დაფარვა ჩატარებულ იქნა ზემოთ განხილული მეთოდის ანალოგიურად (ნიმუში 2).

სილიკონური საფარველით დაფარული პოლიკარბონატის ფირფიტებისათვის ჩატარებულ იქნა აბრაზიული კვლევა. მე-11 ნახაზზე მოცემულია სიმქრქალის ცვლილების დამოკიდებულება ციკლების რაოდენობაზე.



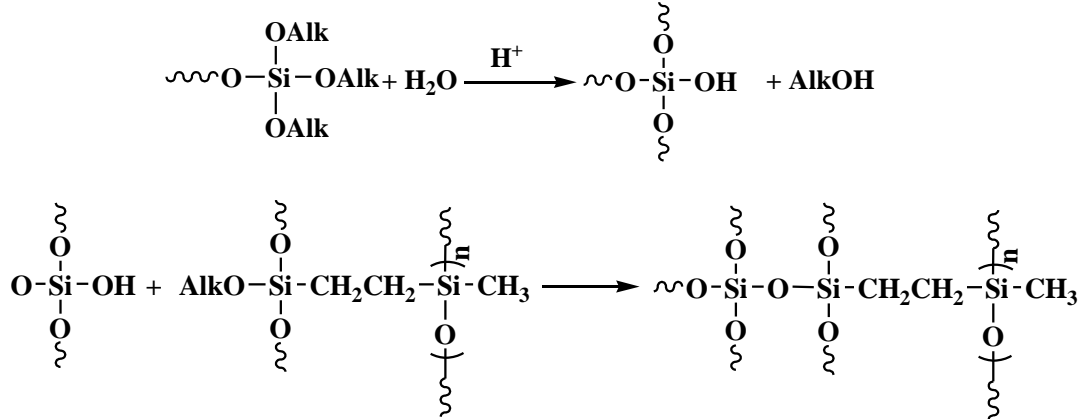
ნახაზი 11. სიმქრქალის ცვლილების დამოკიდებულება ციკლების რაოდენობაზე. 1 მრუდი შეესაბამება მრეწველობაში ფართოდ გამოყენებულ პოლიკარბონატის ფირფიტას სამარკო სახელწოდებით GE, 2 მრუდი – ნიმუში 2, 3 მრუდი ნიმუში 1, 4 მრუდი – პოლიკარბონატის დაუფარავი ფირფიტა

ნახაზიდან ჩანს, რომ მეთაკრილატური გრუნტის გამოყენება აუმჯობესებს ჩვენს მიერ დამზადებული საფარველის მექანიკურ თვისებებს. ასევე აღსანიშნავია, რომ ნიმუში 2 (მრუდი 2) საწყის ეტაპზე – პირველი ასი ციკლის შესრულებისას უკეთესი გამჭვირვალობით ხასიათდება ვიდრე წარმოებაში ფართოდ გამოყენებული ნიმუში GE*.

*აბრაზიული კვლევა ჩატარებულია ტეხასის უნივერსიტეტში პროფესორ ვიტოლდ ბროსტოუს ლაბორატორიაში, ქ. დ., გ. ტიტვინიძის მიერ.

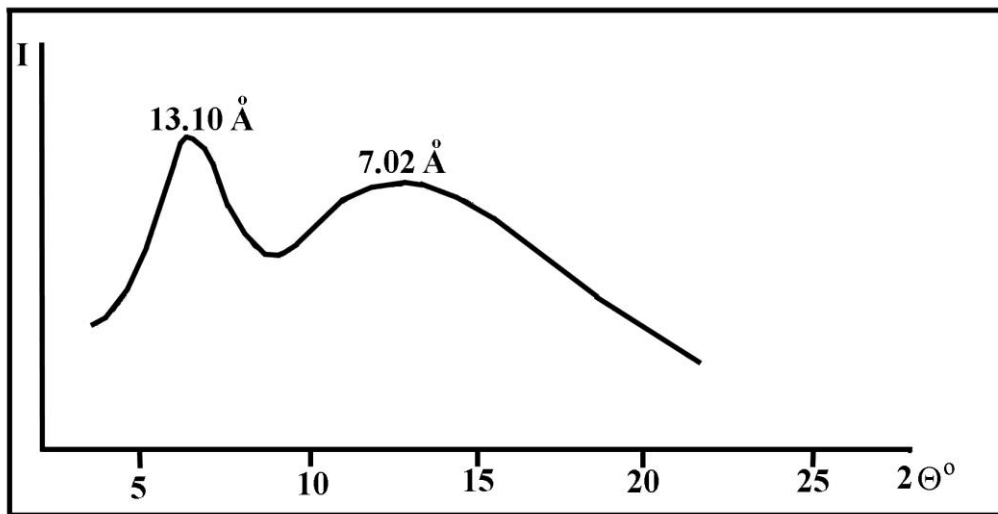
საფარველის წარმოქმნისას მიმდინარე ზოლ - გელური პროცესი, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ჰიდროლიზისა და კონდენსაციის რეაქციებს შეიძლება გამოისახოს შემდეგი ზოგადი სქემის მიხედვით:

სქემა 2. ზოლ-გელური პროცესი



სწორედ ზოლ-გელური ჰიდროლიზის შედეგად მიმდინარეობს მეთაკრილატური ზედაპირის დაფარვა სილოქსანური ოლიგომერების თხელი აფსკით.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. მე-12 ნახაზზე მოცემულია VII ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა, საიდანაც ირკვევა, რომ სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს.



ნახაზი 12. VII ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი

დიფრაქტოგრამაზე მკვეთრად ჩანს ორი მაქსიმუმი $2\theta=6,5^\circ$ და $2\theta=13,8^\circ$ უბანში. ძირითადი მაქსიმუმი $2\theta=6,5^\circ$ შეესაბამება ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალურ მნიშვნელობას $d_1=13,10 \text{ \AA}$, ხოლო $2\theta=13,8^\circ$ შეესაბამება $d_2=7,02 \text{ \AA}$, რომლის მნიშვნელობა უფრო რთული ხასიათისაა და განსაზღვრავს როგორც შიგა ჯაჭვურ, აგრეთვე ატომთა შორის ურთიერთქმედებებს [156].

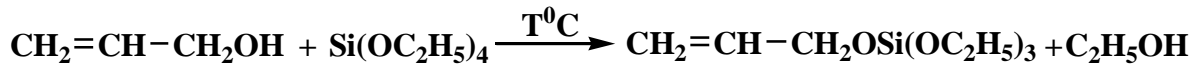
ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსი-ლოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ვინილტრიეთოქსისილანთან და მეთილვინილდიეთოქსისილანთან პლატინაქლორწყალბადმუქვას, კარსტედის კატალიზატორის და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესის მიხედვით, ასევე მის საწინააღმდეგოდ. სინთეზირებულია ოლიგომერები ეთოქსისილილური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. აღნიშნული პროდუქტები გამოცდილ იქნა საფარველების დასამზადებლად და ნაჩვენებია მათი პერსპექტიულობა ამ მიმართულებით. ასევე აღსანიშნავია, რომ სინთეზირებული პროდუქტები შეიძლება წარმატებით გამოყენებულ იქნან სილიკაჰიდროგელებისა და სილიკა-აეროგელების მისაღებად. შესაძლებელია აღნიშნული ოლიგომერები მათი მულტიფუნქციური ჯგუფების გამო გამოყენებულ იქნან სხვადასხვა კომპოზიციურ მასალებში შემაკავშირებლად.



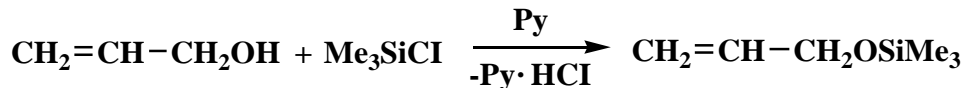
2.2. ა,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტის ტრიეთოქსისილილირებულ და ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან

აღნიშნულ თავში განხილულია სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღება, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ პროპილოქსიტრიეთოქსისილილირებულ და პროპილოქსიტრიმეთილსილანურ ჯგუფებს. ამ მიზნით შესწავლილ იქნა ა,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან.

საწყისი პროდუქტის - ალილოქსიტრიეთოქსისილანის მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ პირველ სტადიაზე ჩატარებულია ალილის სპირტის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ტეტრაეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობით, 80-90°C ტემპერატურულ ინტერვალში, მუდმივი მორევის პირობებში. გამოყოფილი ეთილის სპირტი იდენიფიცირდა სარეაქციო არედან. სარეაქციო პროდუქტი გამოხდით იქნა ვაკუუმზე. რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [157, 158]:



მიღებული ალილოქსიტრიეთოქსისილანის ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [159], ხოლო რაც შეეხება ალილოქსიტრიმეთილსილანს, იგი მიღებული იქნა ალილის სპირტის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით ტრიმეთილქლორსილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობით, აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის 30-40%-იან ხსნარში, პირიდინის თანაობისას ოთახის ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

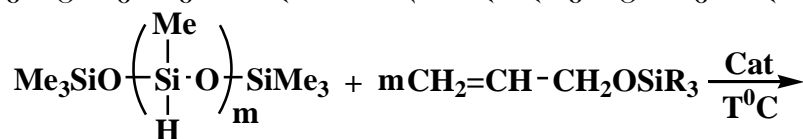


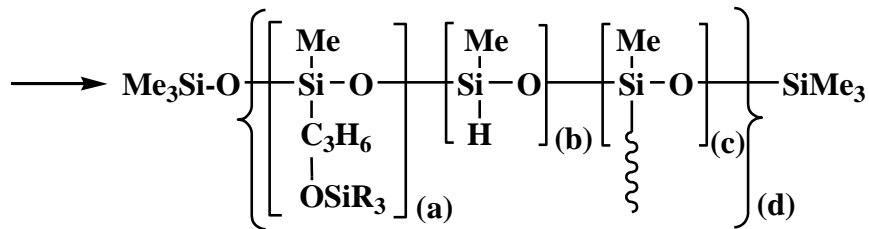
მიღებული ალილოქსიტრიმეთილსილანის ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [160].

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან შესწავლილ იქნა კატალიზატორ პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, მორეგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობისას, სხვადასხვა ტემპერატურაზე (60-80°C), აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [157, 158]:

სქემა 3

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან:





სადაც, [(a)+(b)+(c)](d) = m ≈ 35; R=OC₂H₅, X¹ (60°C), X² (70°C), X (80°C); R=Me, XI (80°C).

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ბლანტ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხვედრითი სიბლანტით $\eta_{\text{ხვ}}=0.08\pm 0.09$. ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრული მონაცემებით. ოლიგომერების ზოგიერთი თვისება მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების პროპილოქსიტრიეთოქსისილანური და პროპილოქსიტრიმეთილსილანური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში

№	T ⁰ C	გამოსა ვალი %	$\eta^*_{\text{ხვ}}$	d ₁ , Å	K _t ⁰ C	≡Si-H% კონვერსია	ელემენტური შედგენილობა, %		
							C	H	Si
X ¹	60	76	0.09	-	1.1086	80	41.72	8.52	21.25
							41.46	9.98	21.61
X ²	70	81	0.09	-	1.9314	86	42.12	8.55	21.05
							42.11	8.53	21.17
X	80	88	0.09	7.08	2.9652	93	42.51	8.58	20.69
							42.28	8.56	20.96
XI	80	87	0.08	7.35	-	94	43.14	9.01	28.91
							43.43	8.82	28.83

*1%-იანი აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლ ხსნარში, 25°C ტემპერატურაზე.

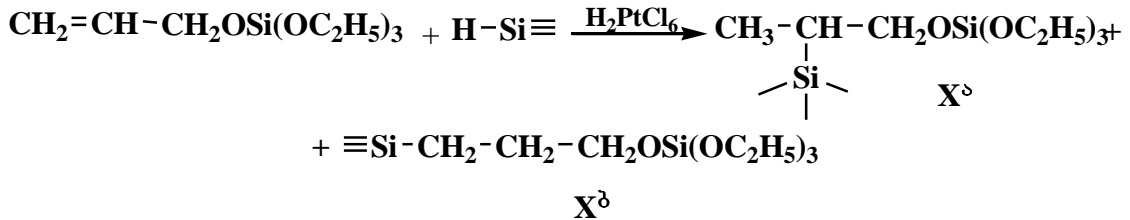
სინთეზირებული ოლიგომერების ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2165 სმ⁻¹ უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ≡Si-O-C≡ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1155 სმ⁻¹ უბანში, ხაზოვანი ≡Si-O-Si≡ ბმისათვის დამახასიათებელი ასიმეტრიული შთანთქმის ზოლი 1020-1030 სმ⁻¹ უბანში, ≡Si-Me და ≡Si-Me₃ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840 სმ⁻¹ უბანში [153-155].

მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებით ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან შეიძლება წარიმართოს როგორც მარკოვნიკოვის წესით, ისე მის საწინააღმდეგოდ. მაგრამ ვინაიდან უანგბადის ატომი უჯერი ბმიდან მეთილენის ხიდით არის დაცილებული, ამიტომ მისი გავლენა უჯერ ბმაზე შესუსტებულია და რეაქცია ორივე მიმართულებით დაახლოებით ერთნაირი ინტენსივობით მიმდინარეობს. აღნიშნული ფაქტი დასტურდება ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრული მონაცემებით, რომლის თანახმად მარკოვნიკოვის წესით მიერთების პროდუქტი ოდნავ მეტი რაოდენობით წარმოიქმნება და თანაფარდობა 1,4:1 ტოლია ანუ 58% (მარკოვნიკოვი) და 42% (ფარმერი). პროდუქტი X⁰ ხასიათდება დუბლეტური ბუნების მეთილის ჯგუფით, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=1.19 ვმნ. მეთინის ჯგუფისათვის შეინიშნება გაფართოებული სექსტეტიური ბუნების სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ= 1.66 ვმნ

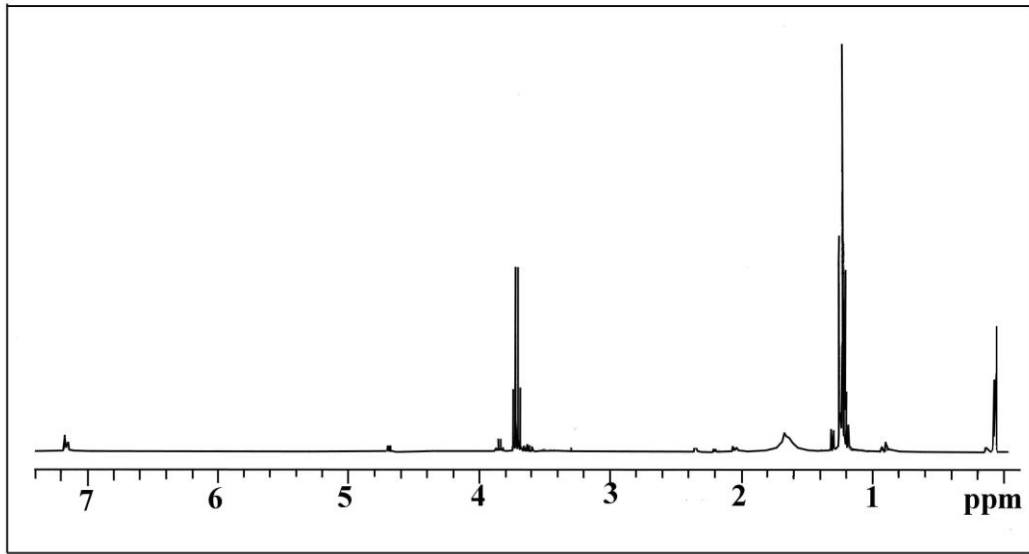
და ასევე მეთილენური პროტონებისათვის ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.6$ ვმნ

სქემა 4

მეთილჰიდრიდსილოქსანის შესაძლებელი მიერთება
ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან



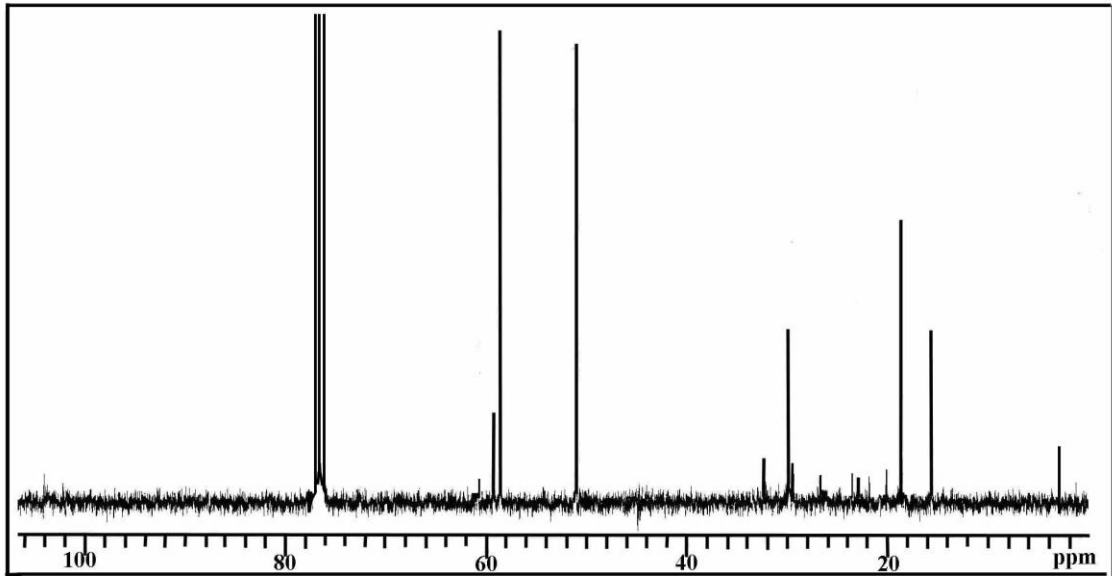
X^b ნივთიერების პროტონულ სპექტრში შეიმჩნევა სილიციუმის ატომთან მდგომარეობაში მეთილენის ჯგუფისათვის შესაბამისი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.9$ ვმნ. ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული -OCH₂-მეთილენის ჯგუფის პროტონებისათვის შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.72$ ვმნ. რაც შეეხება მესამე მეთილენის ჯგუფს, მისი ქიმიური წანაცვლება $\delta=1.66$ ვმნ ტოლია და აქ ზედდება განიცდის მეთინურ პროტონებთან (ნახაზი 13).



ნახაზი 13. X ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი

X^a და X^b ნივთიერების ¹³C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 14) შედარებით სუსტ ველში ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული ნახშირბადის ატომის შესაბამისი რეზონანსული სიგნალები გვხვდება ქიმიური წანაცვლებით $\delta=58.6$ ვმნ და $\delta=59.3$ ვმნ შესაბამისად. მეთინის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta=32.3$ ვმნ, ხოლო მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის OCH₂CH₃ ფრაგმენტში $\delta=18.6$ ვმნ და მეთილენური ჯგუფისათვის OCH₂CH₂ სიგნალი $\delta=50.9$ ვმნ. სპექტრში აღინიშნება სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილენური ჯგუფისათვის ≡Si-CH₂-დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=15.5$ ვმნ, ხოლო ნახშირბადის ორ მეორად ატომს შორის მოქცეული ნახშირბადისათვის რეზონანსული სიგნალი $\delta=31.2$ ვმნ.

ნანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=29.9$ ვმნ (X^a), ხოლო მეთინური ჯგუფისათვის შეიმჩნევა სიგნალი $\delta = 32.4$ ვმნ-ში (X^b).

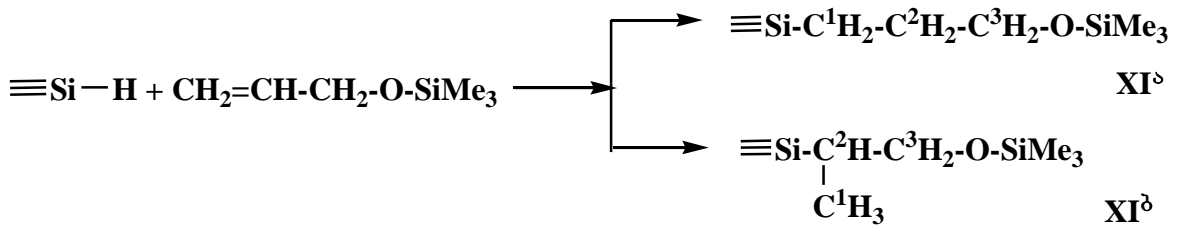


ნახაზი 14. X ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი

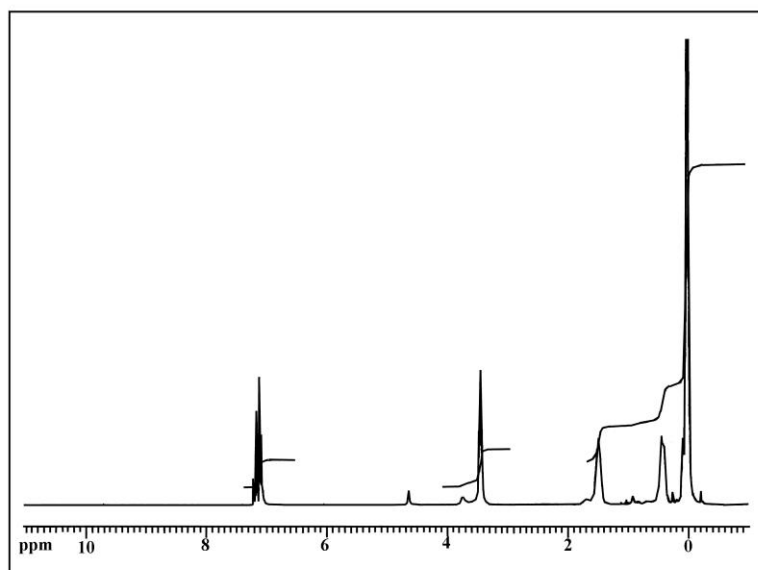
ხოლო, რაც შეეხება მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებას ალილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან, აქაც $\equiv Si-H$ ბმის მიერთება შეიძლება განხორციელდეს ორი მიმართულებით:

სქემა 5

მეთილჰიდრიდსილოქსანის შესაძლებელი მიერთება ტრიმეთოქსიალილოქსისილანთან

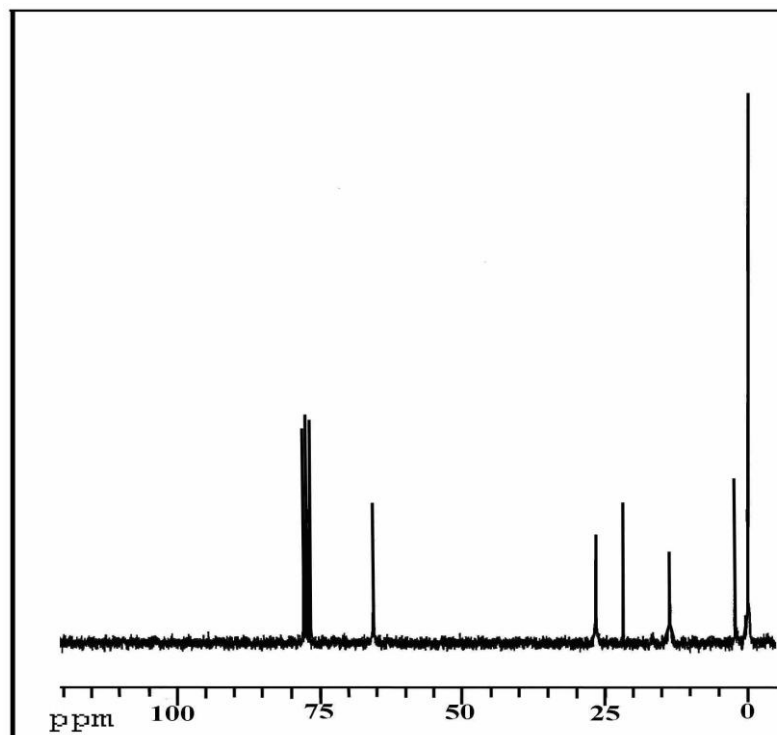


1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 15) შეიმჩნევა C^3H_2O ფრაგმენტში მეთილენური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.4$ ვმნ, ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.45$ ვმნ დამახასიათებელი პროტონებისათვის $\equiv Si-C^1H_2-$ ფრაგმენტში და $-C^2H_2-$ ფრაგმენტში მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი გაფართოებული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta= 1.5$ ვმნ-ში (ე.ი. ფარმერის მიერთების გზით მიღებულ პროდუქტში). სპექტრში შეიმჩნევა მცირე ინტენსივობის მულტიპლეტური სიგნალი მეთილის პროტონებისათვის $=CH-CH_3$ ფრაგმენტში წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.9$ ვმნ და გაფართოებული სიგნალი ცენტრით $\delta= 1.66$ ვმნ, დამახასიათებელი მეთინის ჯგუფის პროტონებისათვის ფრაგმენტში $=CH-CH_3$, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილირება აქაც წინას მსგავსად მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესითაც.



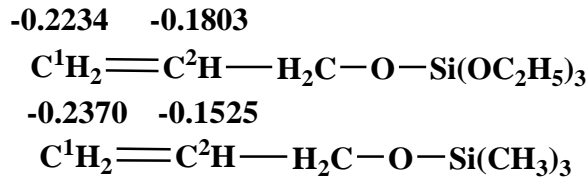
ნახაზი 15. XI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი

იგივე დასკვნა მიიღება ^{13}C ბმრ სპექტრის განხილვისას (ნახაზი 16). სპექტრში შეინიშნება $\text{C}^3\text{H}_2\text{O}$ ჯგუფისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=65.7$ ვმნ, რეზონანსული სიგნალები 0.5 და 1.9 ვმნ დამახასიათებელი $-\text{OSiMe}_3$ და $\equiv\text{SiMe}$ ჯგუფებისათვის, სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=13.8$ ვმნ მეთილენური ჯგუფისათვის $\equiv\text{Si}-\text{C}^1\text{H}_2-$ ფრაგმენტში და რეზონანსული სიგნალი $\delta=21.8$ ვმნ დამახასიათებელი მეთილენური ჯგუფისათვის $-\text{C}^2\text{H}_2-$ ფრაგმენტში. ^1H ბმრ სპექტრის მსგავსად ^{13}C ბმრ სპექტრში მარკოვნიკოვის წესით მიერთების პროდუქტისათვის დამატებით შეიმჩნევა მეთინური ნახშირბადისათვის რეზონანსული სიგნალი $\delta=26.9$ ვმნ-ში.



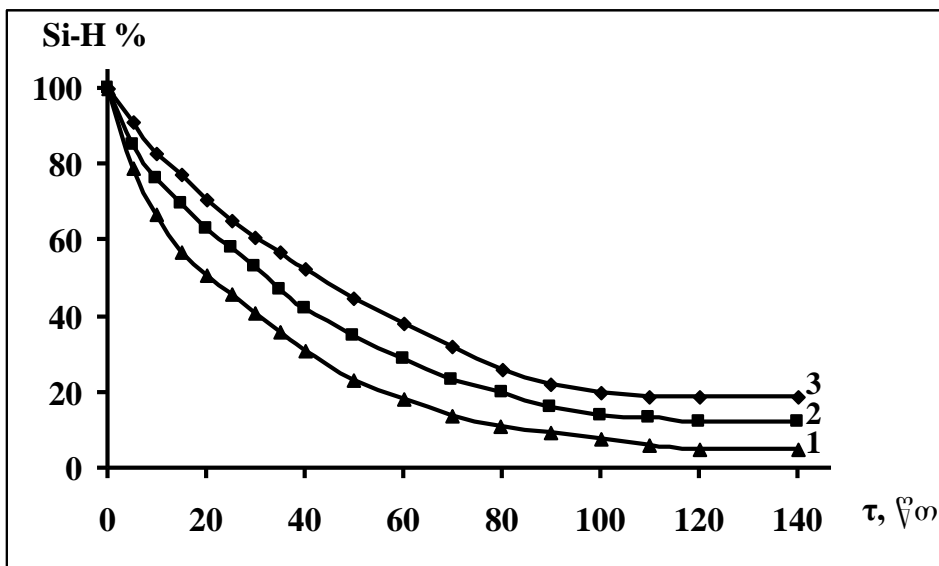
ნახაზი 16. XI ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი

ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა მუხტის სიდიდეები ალილოქსიტრიეთოქსისილანის და ალილოქსიტრიმეთილსილანის მოლეკულაში:



ალილოქსიტრიეთოქსისილანის შემთხვევაში C^1H_2 და C^2H ნახშირბადის ატომებზე მუხტის სიდიდეები მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან, რაც ალბათ განაპირობებს ორივე მიმართულებით რეაქციის წარმართვას. ხოლო რაც შეეხება ალილოქსიტრიმეთილსილანის მოლეკულას აქ C^1H_2 და C^2H ნახშირბადის ატომებზე მუხტის სიდიდეები მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან და სილიციუმის მიერთება უფრო მეტად სააღბათოა, რომ წარიმართოს C^1H_2 ნახშირბადის ატომზე. ყოველივე ზემოთაღნიშნული კარგ თანხვედნაშია ბმრ სპექტრულ მონაცემებთან, რომ მიერთება უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

შესწავლილია აქტიური $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან (ნახაზი 17). ნახვენებია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე და სიჩქარე.



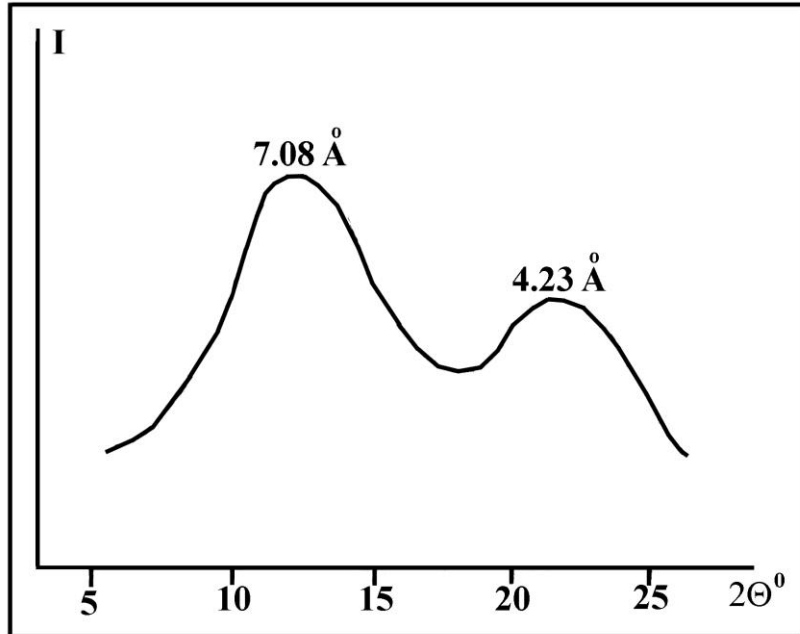
ნახაზი 17. $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების დამოკიდებულება დროზე. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C , 2 -70°C , ხოლო 3 -60°C ტემპერატურას

ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ჯგუფები. ამიტომ ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები.

დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე:

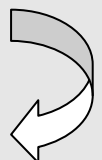
$k_{60}^{\circ}C=1.1086$, $k_{70}^{\circ}C=1.9314$, $k_{80}^{\circ}C= 2.9652$ ლ/მოლი·სეკ, ($\gamma=1.64$); აქტივაციის ენერგია ტოლია $E_{აქტ} \approx 48$ კჯ/მოლი.

ჩატარებულია რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები, რომლის საშუალებითაც დადგენილია, რომ მიღებული ოლიგომერი წარმოადგენს ერთფაზიან ამორფულ სისტემას, ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1=7.08 \text{ \AA}$ (ნახაზი 18).



ნახაზი 18. X ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად არის შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირიტის ტრიეთოქსისილილირებულ და ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას და მიღებულია სავარცხლისებური აგებულების მეთილსილოქსანური ოლიგომერები პროპილოქსიტრიეთოქსილანური და პროპელოქსიტრიმეტალსილანური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან როგორც შემაკავშირებლები სხვადასხვა სახის კომპოზიციური მასალების, ასევე სილიკაჰიდროგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად.



2.3. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენტან

პოლიორგანოსილოქსანები გამოიყენებიან მრეწველობისა და ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში მათი განსაკუთრებული თვისებების გამო. პოლიდიმეთილსილოქსანი, სადაც მეთილის ჯგუფების გარკვეული რაოდენობა ჩანაცვლებულია ფუნქციური ჯგუფებით, წარმოადგენს საინტერესო მასალას, რომელიც დღესდღეობით ფართო კვლევის საგანია და მას დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს. აღნიშნული ნაერთები შეიძლება გამოყენებულ იქნან მატრიცებად და მოხდეს მათი შემდგომი მოდიფიკაცია ახალი ტიპის პოლიმერების მიღების მიზნით [161]. გვერდით ჯაჭვში უჯერი ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერები და ოლიგომერები ფართოდ გამოიყენებიან კარბოჯაჭვური პოლიმერების გამკერავ აგენტებად, აქვე აღსანიშნავია, რომ გაკერვის რეაქციები შეიძლება წარიმართოს სხვადასხვა გზით: თერმული ინიცირება, ფოტოქიმიური ინიცირება და ა.შ [162]. გარდა ამისა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის რეაქციები წარმოადგენს საუკეთესო გზას ორგანულ-არაორგანული ჰიბრიდული პოლიმერების მიღებისათვის, სადაც ძირითად სილოქსანურ მატრიცაზე ხდება განსხვავებული თვისებების მქონე ფრაგმენტების დამცობა. აღსანიშნავია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციები მიჩნეულია პოლიმეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციისათვის ერთერთ საუკეთესო მეთოდად [163].

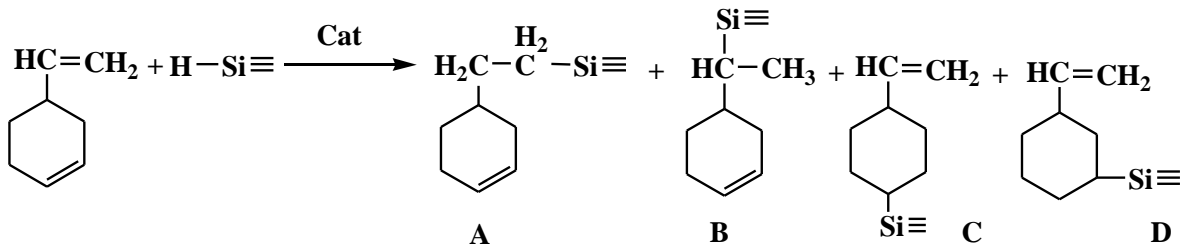
ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ახალი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმების შემცველ ფრაგმენტებს.

ამ მიზნით, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენტან კატალიზატორების - პლატინაქლორწყალბადმუავას ($0.1M$ ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში, სადაც პლატინაქლორწყალბადმუავა აღებული იყო $4 \times 5 \times 10^{-5}$ გ მასის ოდენობით 1 გ სარეაქციო პროდუქტზე), ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (აიღებოდა სარეაქციო მასის 1% ოდენობით) და კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციებს ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით 1:35; 1:70; 1:105, სხვადასხვა ტემპერატურაზე $40-100^{\circ}C$ [164-168].

დასაწყისში რეაქციების შესწავლა მიმდინარეობდა გამხსნელის გარეშე, მაგრამ ამ დროს ჰიდროსილილირების პროცესი წარიმართებოდა ძალიან სწრაფად და $\equiv Si-H$ ბმის კონვერსიის დაბალ სტადეზეც კი ($\sim 30\%$) შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნა. შეკერვის რეაქციების თავიდან აცილების და კინეტიკური პარამეტრების შესწავლის მიზნით, შემდგომში რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში ($C=0,035$ მოლი/ლ).

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით შესაბამის კატალიზატორებთან ერთად და შესაბამის ტემპერატურულ ინტერვალში დადგენილია, რომ მათ კონდენსაციას, პოლიმერიზაციას ან სხვა რაიმე გვერდით რეაქციას ადგილი არ აქვს.

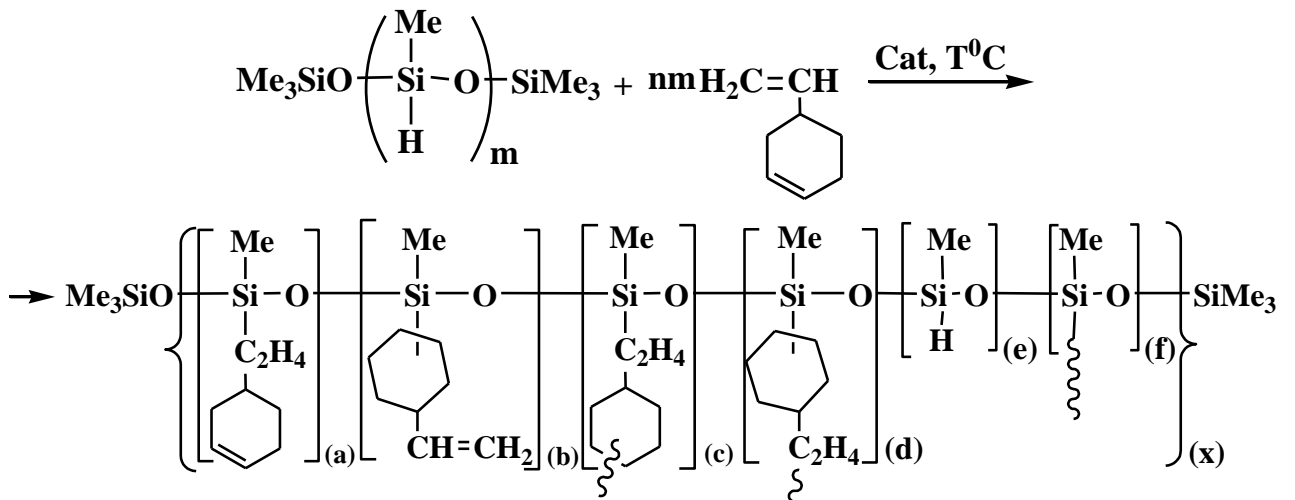
როგორც ვხედავთ 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენი ჰიდროსილილირებისათვის შეიცავს ორ აქტიურ უჯერ ცენტრს. ამდენად მეთილჰიდროსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენტან შეიძლება წარიმართოს ოთხი მიმართულებით: ანტი-მარკოვნიკოვი (A), მარკოვნიკოვი (B) - მიერთება ვინილის ჯგუფზე და ჰიდროსილილირება ციკლში არსებულ უჯერ ბმაზე პარა (C) ან მეტა (D) პოზიციაში:



ამდენად, მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან ჰიდროსილი-
ლირების რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

სქემა 6

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები
4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან:



სადაც: [(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)](x)=m≈35; cat - H₂PtCl₆·6H₂O - 40°C(XII¹), 50°C(XII²) და
60°C (XII)(n=1). 40°C (XIII¹), 50°C (XIII²), 60°C (XIII) (n=2), 60°C (XIV) (n=3). 80°C (XV)
(n=4). Cat-Pt/C - 80°C (XVI¹), 90°C (XVI²), 100°C (XVI)(n=2). კარსტედი - 70°C (XVII¹),
80°C(XVII²), 90°C (XVII) (n=2).

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ სისტემ-
ებს, რომელებიც კარგად იხსნებიან არომატულ გამხსნელებში სვედრითი სიბლან-
ტით η_{sp}=0.09-0.1. მათი შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური და
ელემენტური ანალიზით, ასევე ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H, ¹³C, H,H- და C,H- COSY
ბმრ სპექტრების საშუალებით. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისე-
ბა მოცემულია ცხრილში 3.

ცხრილი 3

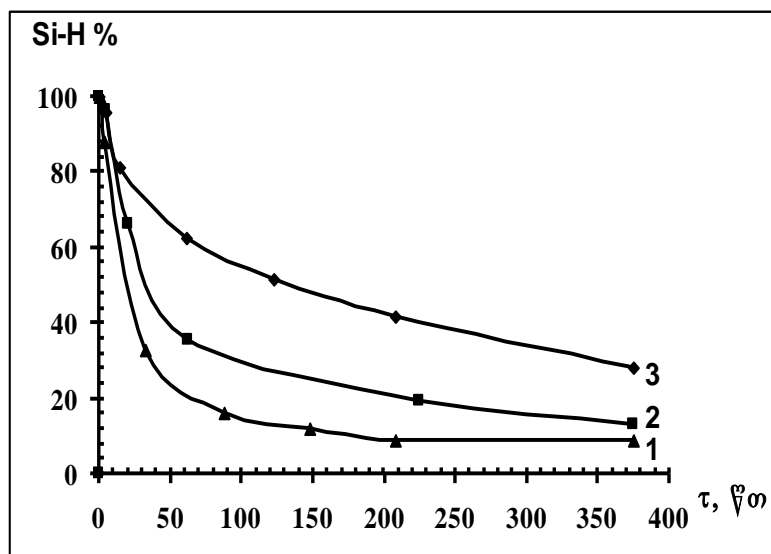
სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი
ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№	გამოსავ ალი %	კატალიზ ატორი	T ⁰ C	თანაფარ დობა n	აქტიური ≡Si-H ბმის კონვერსია %	η _{sp} *	d ₁ , Å	T _g , ⁰ C T _ლ ⁰ C
XII	85	H ₂ PtCl ₆	60	1:35	89	0.1	9.83	-57, -34
XII ¹	82	H ₂ PtCl ₆	40	1:35	80	0.09	-	-

XII ²	83	H ₂ PtCl ₆	50	1:35	82	0.09	-	-
XIII	88	H ₂ PtCl ₆	60	1:70	91	0.1	-	-
XIII ¹	78	H ₂ PtCl ₆	40	1:70	75	0.09	-	-55, -30
XIII ²	82	H ₂ PtCl ₆	50	1:70	83	0.09	9.82	-
XIV	90	H ₂ PtCl ₆	60	1:105	92	0.1	-	-
XV	91	H ₂ PtCl ₆	80	1:140	99	0.1	-	-
XVI	94	Pt/C	100	1:70	85	0.09	-	-
XVI ¹	92	Pt/C	80	1:70	66	0.09	-	-
XVI ²	92	Pt/C	90	1:70	76	0.09	-	-
XVII	91	კარსტელი	90	1:70	87	0.09	-	-58, -28
XVII ¹	88	კარსტელი	70	1:70	80	0.09	9.82	-
XVII ²	88	კარსტელი	80	1:70	82	0.09	-	-

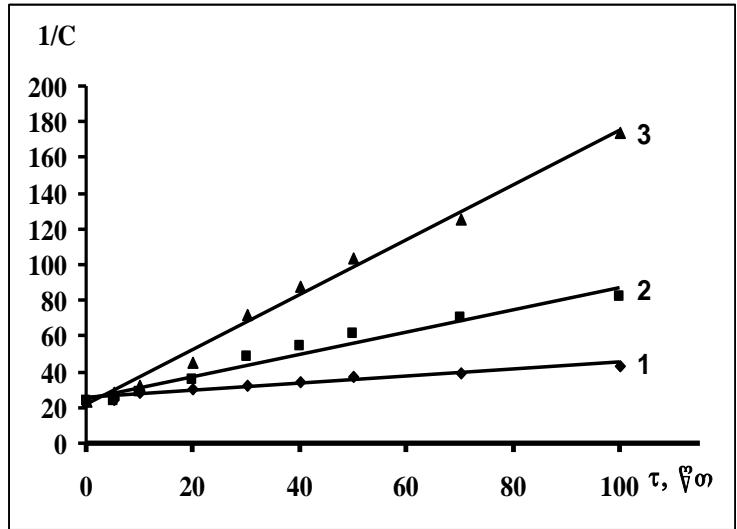
*1%-იანი ხსნარი ტოლუოლში, 25⁰C.

შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის კინეტიკა. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკვირდებოდით აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. დადგენილია, რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას სხვადასხვა ტიპის უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებთან მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრული თანაფარდობისას აქტიური ≡Si-H ბმების კონვერსია სრულად არ მიმდინარეობს. ამდენად, ვინილური ტიპის ნაერთი ჩვენს მიერ აღებულ იქნა ჭარბი რაოდენობით. მაგრამ მიუხედავად ვინილციკლოპექსენის სიჭარბისა, ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ მონაწილეობს ჰიდროსილილირების რეაქციაში. მე-19 ნახაზზე მოცემულია ≡Si-H ბმის კონვერსიის მრუდები α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ვინილციკლოპექსენტან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე (40⁰C, 50⁰C და 60⁰C) საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების სიღრმე იზრდება 75%-დან 91%-მდე (1:70 თანაფარდობის დროს).



ნახაზი 19. ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოპექსენტან (1 მრუდი შეესაბამება 60⁰C, 2- 50⁰C, 3 - 40⁰C).

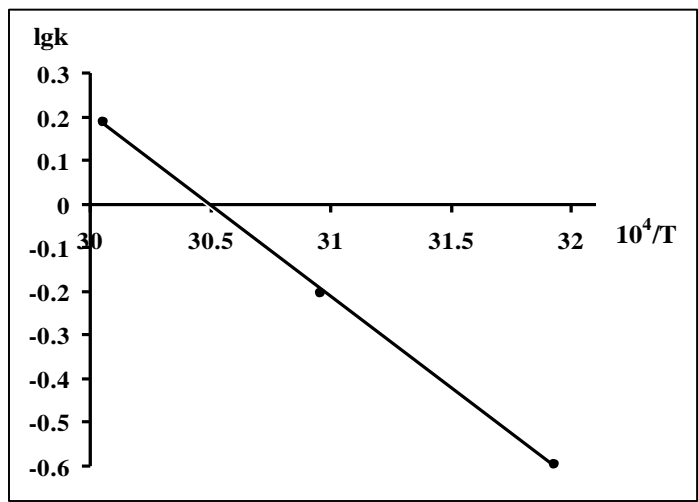
მე-20 ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილების რეაქცია საწყის სტადიაზე მეორე რიგისაა. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილურ ნაერთებთან მეორე რიგის პროცესებია მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრული თანაფარდობისას [169, 170]. აღსანიშნავია, რომ რეაქციის რიგი 1,4-ვინილციკლოჰექსანის 2-ჯერ მეტი კონცენტრაციის შემთხვევაშიც არ შეცვლილა.



ნახაზი 20. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოჰექსენთან (1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2 – 50°C , 3 – 40°C)

გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{60^{\circ}\text{C}} \approx 1,6156$, $k_{50^{\circ}\text{C}} \approx 0,6157$ და $k_{40^{\circ}\text{C}} \approx 0,2534$ ლ/მოლი·სეკ, ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma = 2,5$.

21-ე ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, საიდანაც გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E \approx 16,1$ კჯ/მოლი.



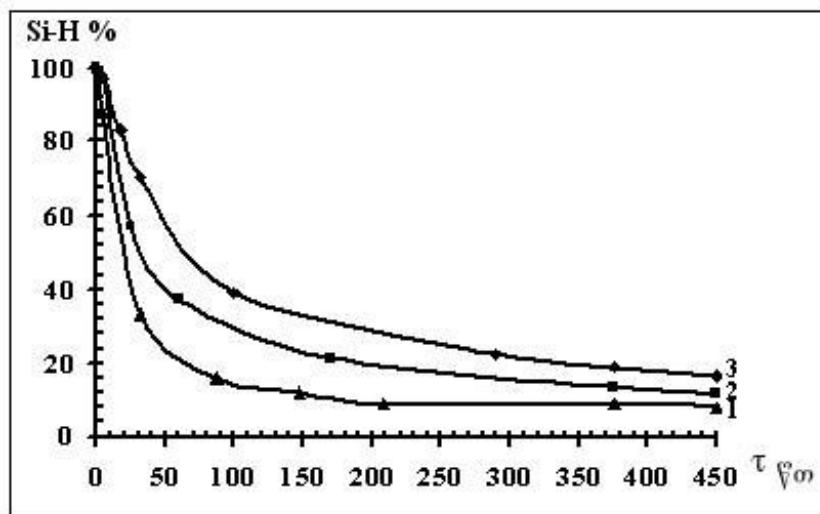
ნახაზი 21. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან.

პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილციკლოპექსენტან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ასევე ჩატარებულია სტექტომეტრულ თანაფარდობასთან შედარებით 3-ჯერ მეტ რაოდენობა ვინილციკლოპექსენტან და ნახევნებია, რომ აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია შეადგენს 91%-ს, რაც ტოლია 2-ჯერ მეტი რაოდენობის შემთხვევაში რეაქციაში შესული $\equiv\text{Si-H}$ ბმების რაოდენობისა. აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა $\equiv\text{Si-H}$ ბმების სრულ კონვერსიამდე არ მიგვიყვანს.

რეაქციები ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას იმ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელზეც ვატარებდით პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, მიმდინარეობს დაბალი სიჩქარით და სიღრმით (~50%-მდე). აქედან გამომდინარე აღნიშნული კატალიზატორისათვის შერჩეულ იქნა შედარებით მაღალი ტემპერატურები 80°C და 100°C. 80°C-ზე ჰიდროსილილირების რეაქციაში აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია შეადგენს 66%-ს (ოლიგომერი XVI¹), ხოლო 100°C-ზე - 86%-ს (ოლიგომერი XVI).

ჰიდროსილილირების რეაქციები ასევე ჩატარებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ კარსტედის კატალიზატორის მონაწილეობით პროცესი მიმდინარეობდა უფრო მეტი $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით ვიდრე ნახშირბადზე დაფენილი კატალიზატორების შემთხვევაში.

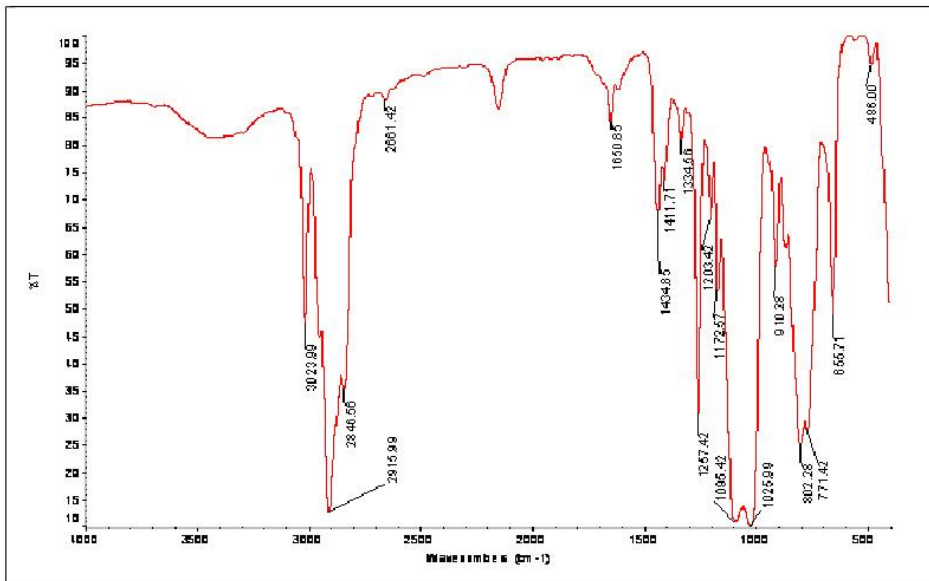
22-ე ნახაზზე წარმოდგენილია $\equiv\text{Si-H}$ ბმების კონვერსიის მრუდები სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას ერთი და იგივე ტემპერატურაზე, საიდანაც ჩანს, რომ გამოყენებული კატალიზატორები აქტივობის მიხედვით მოცემული რეაქციისათვის შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგში: პლატინაქლორწყალბად მჟავა > კარსტედი > Pt/C.



ნახაზი 22. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოპექსენტან (თანაფარდობა 1:70), სადაც 1 მრუდი შეესაბამება H_2PtCl_6 (60°C), მრუდი 2 - კარსტედის კატალიზატორს (60°C) და 3-Pt/C (100°C)

ჩატარებულია სინთეზირებული ოლიგომერების ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტროსკოპული გამოკვლევები. 23-ე ნახაზზე წარმოდგენილია XIII ოლიგომერის სპექტრი. ლიტერატურაში არსებული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ ჰიდრიდორგანოსილანების 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენტან ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობენ მხოლოდ ვინილური ბმების ხარჯზე [91, 92]. ლიტერატურული მონაცემისაგან განსხვავებით დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთება ასევე მიმდინარეობს ციკ-

ლში არსებული ორმაგი ბმის ხარჯზეც. სპექტრში შეიმჩნევა ხაზოვან სილოქსანურ პოლიმერში $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1025 სმ^{-1} უბანში და $\equiv\text{Si-Me}$ ბმისათვის 1257 სმ^{-1} უბანში. ტრიმეთილსილილირებული ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 840 სმ^{-1} . ციკლში არსებული $-\text{CH}=\text{CH}-$ ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 1650 სმ^{-1} უბანში, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ვინილის ჯგუფებთან. აგრეთვე სპექტრში გვაქვს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო სიგნალი 2170 სმ^{-1} უბანში. სპექტრში თვალნათლივ ჩანს შთანთქმის ზოლები $2846\text{-}2915\text{ სმ}^{-1}$ უბანი, რომელიც შეესაბამება ციკლოჰექსანის ფრაგმენტს, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ციკლური ფრაგმენტის უჯერ ბმასთან მიერთების მიმართულებით [153-155].

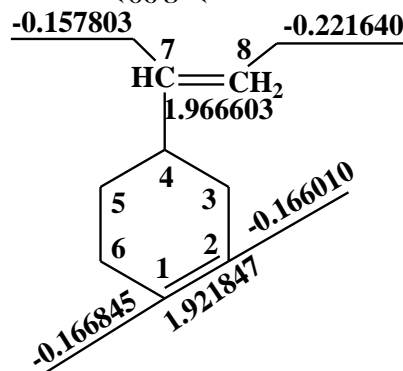


ნახაზი 23. XIII ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრი

4-ვინილციკლო-1-ჰექსენის სტრუქტურიდან ჩანს, რომ იგი შეიცავს ორ უჯერ ბმას 1,2 და 7,8 მდგომარეობაში. ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენის ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები [171]. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე 1:

დიაგრამა 1

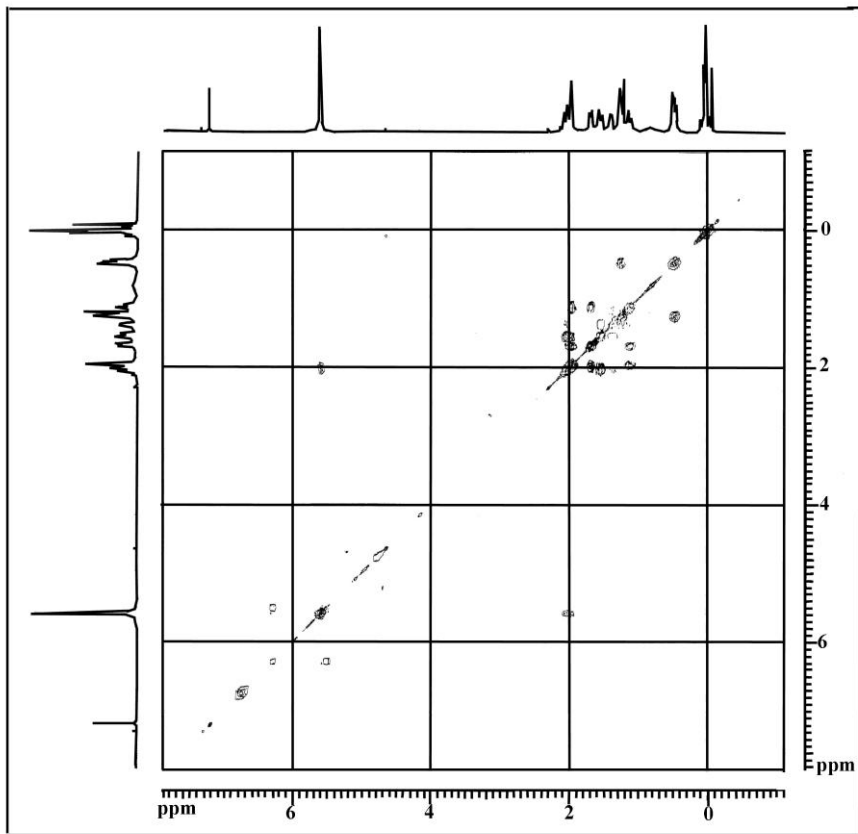
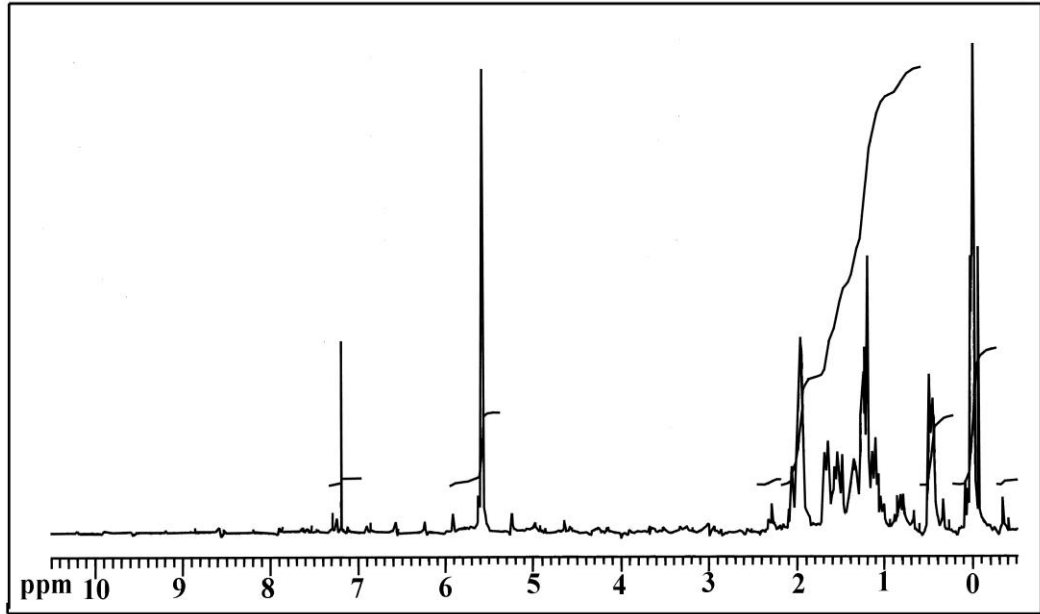
მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენის მოლეკულაში



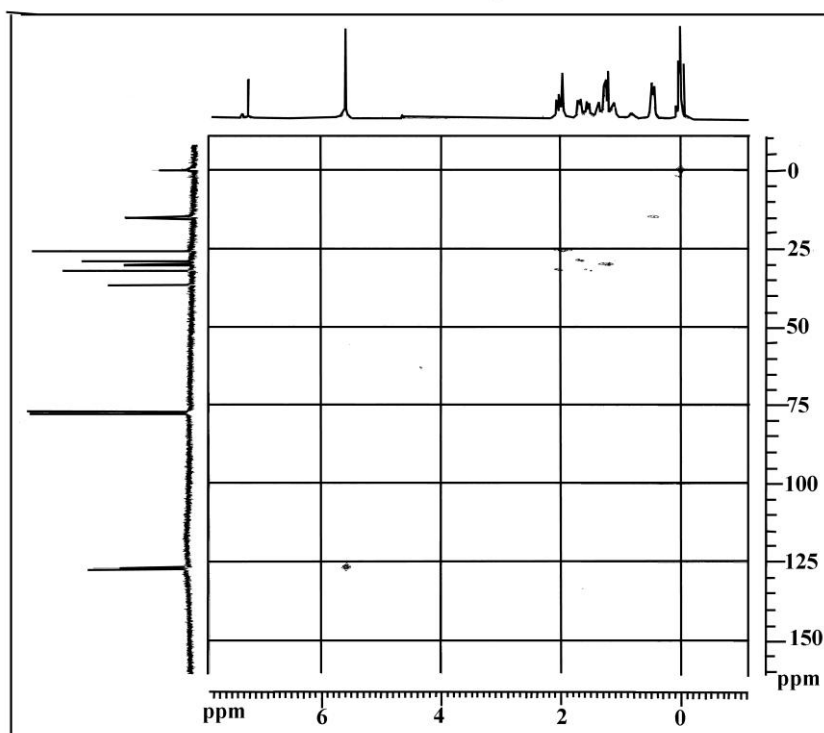
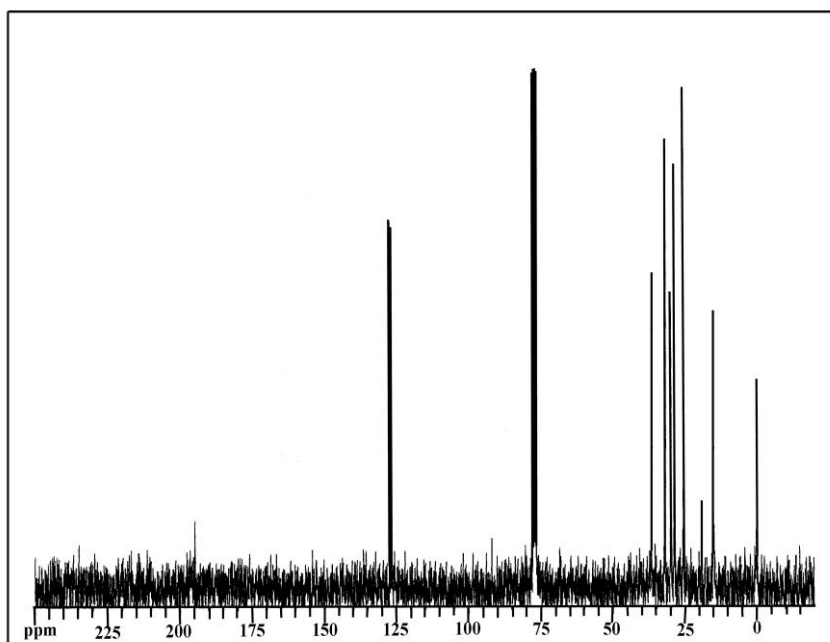
როგორც დიაგრამიდან ჩანს მუხტის ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა შეიმჩნევა 1,2 და 7 ნახშირბადის ატომებზე, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ისინი წარმოადგენენ ყველაზე მაღალ რეაქციისუნარიან ცენტრებს ელექტროფილური მიერთების მიმართ, ხოლო ბმის რიგს მისი მაღალი მნიშვნელობა შეიმჩნევა 7-8 მდგომარეობაში.

24-ე ნახაზზე წარმოდგენილია XIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი, სადაც შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 0.02$ ვმნ და $\delta\approx 0.03$ ვმნ. $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 0.45$ ვმნ და $\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 1.2$ რაც მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე ფარმერის წესის მიხედვით ვინილურ ჯგუფთან. სპექტრში შეიმჩნევა $=\text{CH-CH}_3$ მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის დუბლეტური სიგნალი $\delta\approx 0.8$ ვმნ, ასევე მცირე ინტენსივობის მულტიპლეტური სიგნალი დამახასიათებელი $=\text{CH-CH}_3$ მეთინური პროტონებისათვის ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 1.35$, მოცემული ეს ორი მცირე ინტენსივობის სიგნალი მიუთითებს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარეობაზეც. მულტიპლეტური სიგნალები, ცენტრით $\delta\approx 1.5, 1.7$ და 2.0 ვმნ შეესაბამება ციკლოჰექსენის მეთილენურ პროტონებს და ადგილი აქვს აღნიშნული სიგნალების ნაწილობრივ გადაფარვას. სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 5.65$ ვმნ შეესაბამება ციკლური ფრაგმენტის $-\text{CH}=\text{CH}-$ მეთინურ პროტონებს. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ვინილური $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ფრაგმენტის მეთილენური და მეთინური პროტონებისათვის დამახასიათებელი შესაბამისი მცირე ინტენსივობის მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 5.0 და 5.8 ვმნ, რაც მოწმობს ჰიდირდული მიერთების რეაქციის დაბალი გარდაქმნის ხარისხით მიმდინარეობაზე ციკლში არსებულ უჯერ ბმასთან. ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ციკლში არსებული მეთინური ჯგუფისათვის ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 2,3$ ვმნ. აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ ციკლთან მიერთების რეაქცია 1-2 მდგომარეობაში შეიძლება წარმართოს ორი მიმართულებით, ერთნაირი შესაძლებლობით (მუხტის სიდიდეებიდან გამომდინარე). რაც ზრდის მიერთების იზომერული პროდუქტების რაოდენობას და ართულებს სპექტრის სრულყოფილად გარჩევას რეზონანსული სიგნალების ერთმანეთზე ზედდების გამო. $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta\approx 4.1$ ვმნ მოწმობს, რომ ჰიდროსილირების დროს $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია არ მიმდინარეობს სრულად და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები. H,H-COSY სპექტრები სრულ თანხვედნაშია ^1H ბმრ სპექტრებთან.

XIII ოლიგომერის ^{13}C და C,H-კორელაციური ბმრ სპექტრები (ნახაზი 25) სრულ თანხმობაშია ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრების მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის ასევე ფარმერის წესის მიხედვით. ^{13}C ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსულ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ ფრაგმენტების მეთილის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალები $\delta\approx 0.01$ და $\delta\approx 0.29$ ვმნ, $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ნახშირბადისათვის სიგნალი $\delta\approx 14.98$ ვმნ, $\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ჯგუფისათვის $\delta\approx 25.68$ ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ მეთინური ნახშირბადისათვის სიგნალი $\delta\approx 20.00$ ვმნ, ციკლურ ფრაგმენტში არსებული $-\text{CH}=\text{CH}-$ მეთინური ნახშირბადებისათვის სიგნალები $\delta\approx 126.91$ და $\delta\approx 127.32$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა სიგნალები ციკლური ფრაგმენტის მეთინური და მეთილენური ნახშირბადებისათვის $\delta\approx 28.94, 30.01, 30.10, 31.98$ და 36.68 ვმნ შესაბამისად.



ნახაზი 24. XII ოლიგომერის ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრი



ნახაზი 25. XIII ოლიგომერის ^{13}C და C,H-კორელაციური სპექტრი

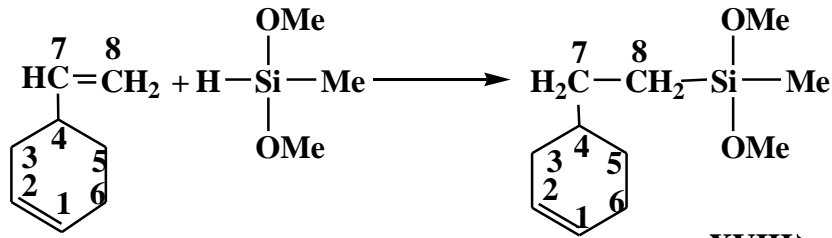
მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM 1, ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები. მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის $[\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}]$ ჰიდროსილილირებისას 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან, გათვლილ იქნა ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯიის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C-Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას ($R_{\text{C-Si}}$), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დი-

პოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}) [171]. ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია 4, 5 და 6 ცხრილებში.

მოდელურ რეაქციაში ჰიდროსილილირება განხილულ იქნა სამი მიმართულებით – ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე ციკლოპექსენის ფრაგმენტის ორმაგ ბმასთან 1-2 მიერთების გზით. ფარმერის წესის მიხედვით მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს მე-6 სქემის მიხედვით.

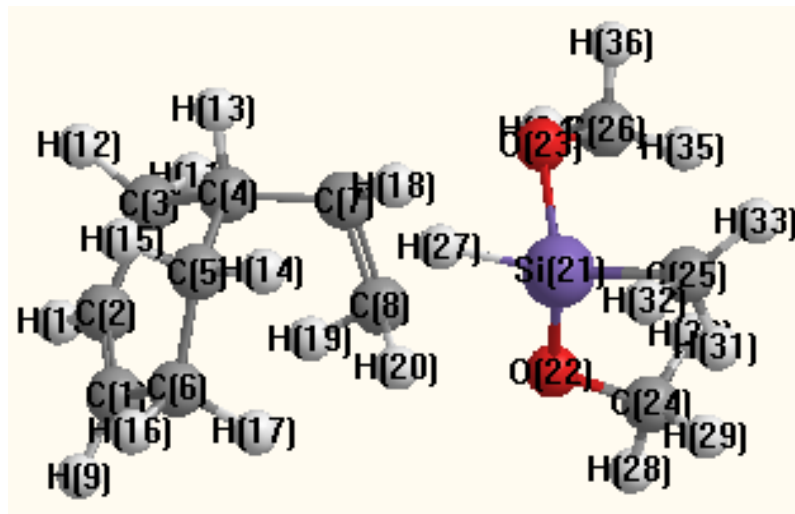
სქემა 7

მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის წესის მიხედვით



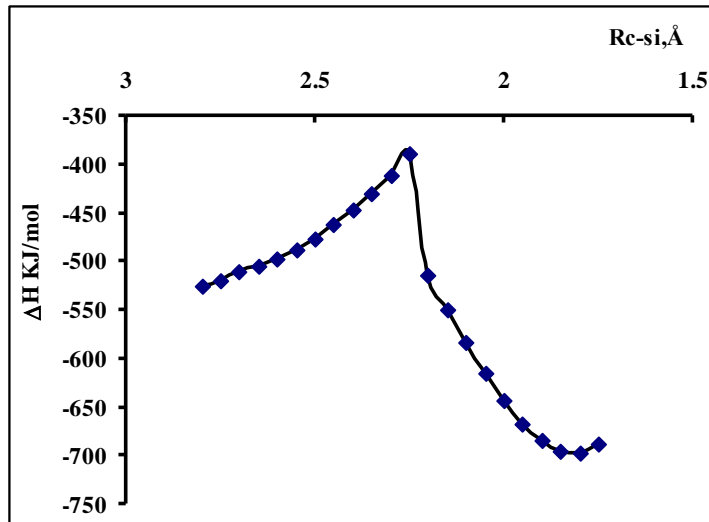
XVIII^ა

ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_8) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_8-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_8) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. 26-ე ნახაზზე მოცემულია ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა ჰიდროსილილირების რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანსა და ვინილციკლოპექსენს შორის:



ნახაზი 26. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (ფარმერის წესი)

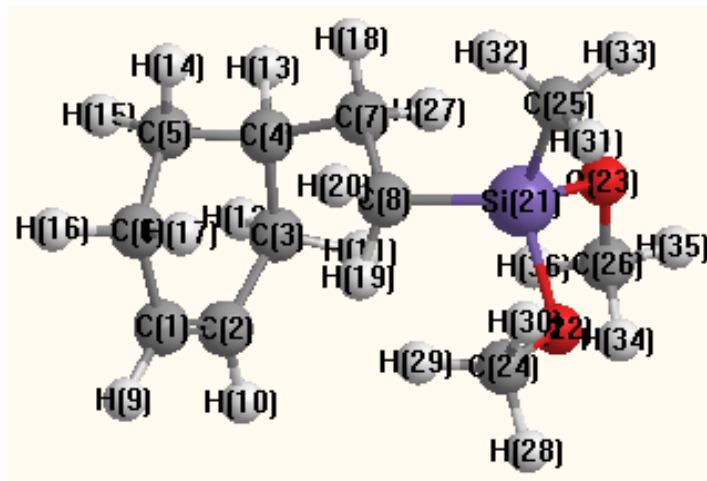
სისტემის ენერჯიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია 27-ე ნახაზზე.



ნახაზი 27. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილ-დიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან (მოდელურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

27-ე ნახაზიდან ჩანს, რომ სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_8) ატომთან $R_{C-Si}=2,25 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი C_7 და C_8 ატომებს შორის ვინილციკლოპექსენის მოლეკულაში მცირდება 1.9459-დან 1.6859-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადის ატომს შორის ($R_{Si-H}=0.9191-0.7351$) და მოდეულურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.0172-0.121887$ და $P_{C_7-H}=0.0008-0.091137$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_8) ატომს შორის $2,20 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1.012604$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახირბადის (C_8) ატომებს შორის აღწევს 0.8298-ს. ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.0111$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_7 მდგომარეობაში ($P_{C_7-H}=0.934$).

სილიციუმისა და ნახშირბადის (C_8) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერჯია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება.



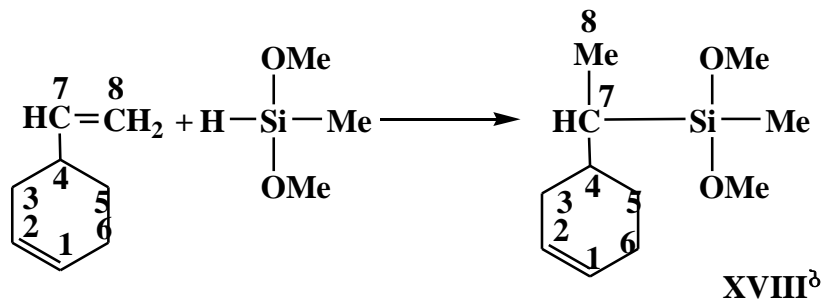
ნახაზი 28. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესით მიღებული XVIII^ბ პროდუქტის სტრუქტურა

28-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდრდსილოქსანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის სტრუქტურა.

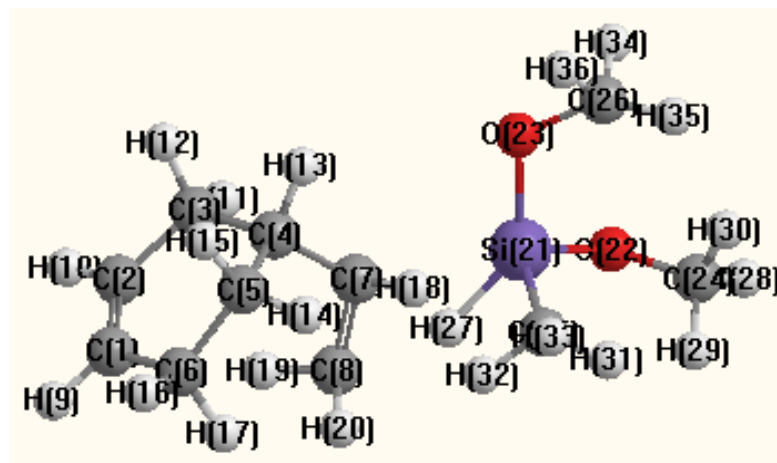
ჩვენს მიერ ასევე განხილულია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა და ვინილციკლოპექსენტან შორის. რეაქცია მიმდინარეობს მე-8 სქემის მიხედვით.

სქემა 8

მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილციკლო-1-პექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით



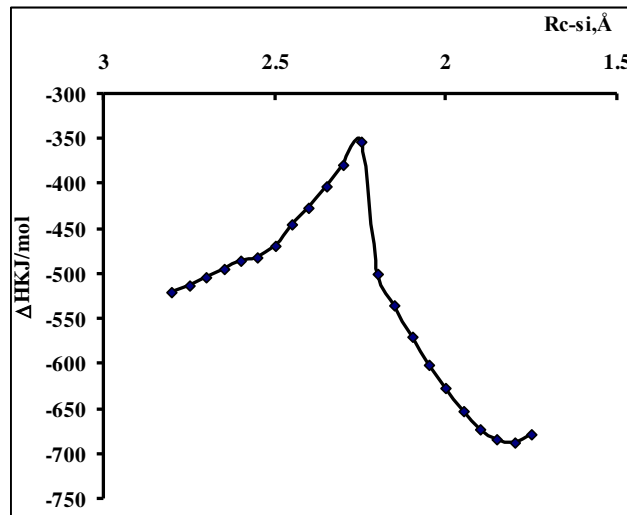
29-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის მანძილზე. მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის აღებულ იქნა $1,0\text{\AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_7) ატომს შორის ხდებოდა $0,05\text{\AA}$ -ის ინტერვალით. მორეაგირე მონომერების საწყისი მდგომარეობა მოცემულია ნახაზზე



ნახაზი 29. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (მარკოვნიკოვის წესი)

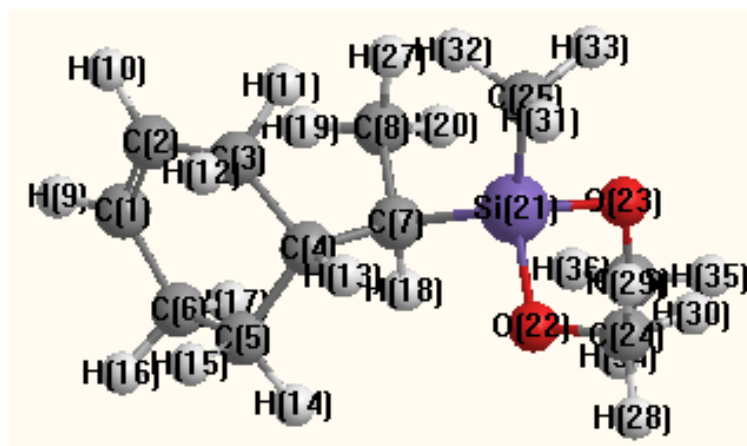
როგორც 30-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_7) ატომთან $R_{C-Si}=2,25\text{\AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ერთდრო-

ულად ბმის რიგი C₇ და C₈ ატომებს შორის სტიროლის მოლეკულაში მცირდება 1.9518-დან 1.7158-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0.9168-0.7379$) და შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.0173-0.1029$ და $P_{C_8-H}=0.0004-0.077709$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C₇) ატომს შორის 2.20 Å მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა გადადის ერთმაგ C-C ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1.0132$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C₇) ატომებს შორის აღწევს 0.8488-ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.0113$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C₈ ($P_{C_8-H}=0.9526$).



ნახაზი 30. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (RC-ში), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ვინილციკლოპექსენთან, მოდელოზ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით

სილიციუმისა და ნახშირბადის (C₇) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია ისევ მცირდება და ხდება წარმოქმნილი სტრუქტურის განმტკიცება. 31-ე ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების მოდელოზ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესით მიღებული პროდუქტის სტრუქტურა.



ნახაზი 31. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელოზ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესით მიღებული XVIII^b პროდუქტის სტრუქტურა

ცხრილი 4

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდრიდული მიერთების მოდეულ რეაქციაში ფარმერის წესის მიხედვით

R_{8-21}	R_{7-27}	ΔH	q_7	q_8	q_{21}	q_{27}	μ	P_{7-8}	P_{21-27}	P_{7-27}	P_{8-21}
2.80	2.11	-526.544	-0.1084	-0.2873	1.3684	-0.2070	2.289	1.9459	0.9191	0.0008	0.01725
2.75	2.06	-519.785	-0.10272	-0.2953	1.3713	-0.2092	2.265	1.941052	0.916866	0.001741	0.020770
2.70	2.01	-511.088	-0.0968	-0.3048	1.375933	-0.2118	2.259	1.933344	0.912604	0.003684	0.025789
2.65	1.96	-504.746	-0.0924	-0.3137	1.380954	-0.2137	2.158	1.925179	0.909043	0.005358	0.031348
2.60	1.91	-496.914	-0.0844	-0.3262	1.384875	-0.2159	2.171	1.916412	0.904244	0.007413	0.036682
2.55	1.86	-487.576	-0.0742	-0.3413	1.389154	-0.2180	2.187	1.906245	0.898587	0.010068	0.042610
2.50	1.81	-476.363	-0.0614	-0.3598	1.394557	-0.2205	2.210	1.893832	0.891362	0.013618	0.049387
2.45	1.76	-462.990	-0.0448	-0.3830	1.402067	-0.2242	2.250	1.877643	0.881362	0.018621	0.057263
2.40	1.71	-447.247	-0.0248	-0.4109	1.412954	-0.2298	2.311	1.855648	0.866849	0.025844	0.067132
2.35	1.66	-430.837	0.0031	-0.4514	1.420970	-0.2424	2.471	1.820475	0.838067	0.038989	0.079726
2.30	1.61	-410.867	0.0344	-0.4959	1.447743	-0.2548	2.518	1.772499	0.803221	0.056735	0.096468
2.25	1.56	-389.858	0.0797	-0.5611	1.497574	-0.2780	2.597	1.685934	0.735064	0.091137	0.121887
2.20	1.51	-514.993	-0.1377	-0.4301	1.331962	0.0462	1.613	1.012604	0.011060	0.934064	0.829777
2.15	1.46	-550.626	-0.1384	-0.4460	1.350191	0.0529	1.633	1.008948	0.008804	0.939226	0.830916
2.10	1.41	-584.300	-0.1392	-0.4631	1.368779	0.0593	1.665	1.005994	0.007087	0.943603	0.831148
2.05	1.36	-615.434	-0.1397	-0.4814	1.387942	0.0651	1.711	1.003524	0.005768	0.947400	0.830551
2.00	1.31	-643.309	-0.1396	-0.5010	1.407447	0.0704	1.768	1.001402	0.004732	0.950796	0.829250
1.95	1.26	-666.974	-0.1390	-0.5219	1.428283	0.0752	1.837	0.999447	0.003896	0.953785	0.827372
1.90	1.21	-685.207	-0.1373	-0.5445	1.449469	0.0788	1.925	0.997574	0.003215	0.956655	0.824812
1.85	1.16	-696.402	-0.1349	-0.5684	1.471531	0.0819	2.032	0.995675	0.002652	0.959261	0.821845
1.80	1.11	-698.521	-0.1311	-0.5938	1.493878	0.0839	2.160	0.993734	0.002194	0.961823	0.818451
1.75	1.06	-688.998	-0.1262	-0.6207	1.517417	0.0852	2.305	0.991591	0.001814	0.964199	0.814751

ცხრილი 5

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენთან ჰიდრიდული მიერთების მოლეკულურ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

R_{7-21}	R_{8-27}	ΔH	q_7	q_8	q_{21}	q_{27}	μ	P_{7-8}	P_{21-27}	P_{8-27}	P_{7-21}
2.80	2.35	-520.785	-0.1886	-0.20518	1.380138	-0.2198	2.295	1.951816	0.916759	0.000448	0.017319
2.75	2.25	-512.888	-0.19501	-0.20113	1.380332	-0.22007	2.156	1.948708	0.916585	0.000394	0.019934
2.70	2.15	-503.469	-0.18513	-0.20910	1.384216	-0.22972	1.890	1.932864	0.909157	0.000578	0.026637
2.65	2.07	-493.786	-0.20303	-0.19859	1.382736	-0.22762	1.723	1.930894	0.908497	0.001315	0.029477
2.60	1.96	-485.562	-0.23243	-0.18059	1.376422	-0.21900	1.525	1.919431	0.905225	0.005048	0.035923
2.55	1.91	-482.519	-0.22520	-0.18973	1.389648	-0.22909	1.594	1.918336	0.896491	0.006520	0.033780
2.50	1.86	-469.151	-0.24252	-0.17652	1.393512	-0.23169	1.459	1.910165	0.890948	0.008677	0.038675
2.45	1.76	-445.730	-0.27253	-0.15444	1.398483	-0.23044	1.353	1.893300	0.878406	0.016893	0.046587
2.40	1.71	-426.045	-0.30090	-0.13281	1.409290	-0.23622	1.208	1.875270	0.864843	0.022884	0.054459
2.35	1.66	-403.605	-0.33658	-0.10553	1.426856	-0.24547	1.052	1.848402	0.844047	0.031825	0.064502
2.30	1.61	-378.825	-0.38459	-0.06852	1.456361	-0.26129	0.863	1.804030	0.808703	0.046687	0.078463
2.25	1.56	-353.081	-0.45717	-0.01186	1.511302	-0.29002	0.647	1.715806	0.737819	0.077709	0.102898
2.20	1.51	-500.463	-0.33410	-0.18483	1.311049	0.00989	0.419	1.013215	0.011273	0.952557	0.848794
2.15	1.46	-534.669	-0.35072	-0.18946	1.330069	0.02003	0.345	1.008756	0.008145	0.957961	0.852236
2.10	1.41	-569.571	-0.36716	-0.19302	1.348114	0.02888	0.359	1.005952	0.006837	0.960234	0.853804
2.05	1.36	-601.147	-0.38469	-0.19627	1.368936	0.03730	0.362	1.003574	0.005379	0.962849	0.852826
2.00	1.31	-627.326	-0.40132	-0.20187	1.389282	0.04485	0.407	1.000774	0.004868	0.964586	0.853842
1.95	1.26	-652.450	-0.42132	-0.20106	1.407712	0.05208	0.418	0.999772	0.003247	0.967177	0.850319
1.90	1.21	-672.621	-0.44823	-0.20252	1.435699	0.05872	0.464	0.997691	0.002374	0.969038	0.846608
1.85	1.16	-684.558	-0.47231	-0.20273	1.459835	0.06414	0.533	0.995843	0.001749	0.970731	0.842796
1.80	1.11	-687.429	-0.49800	-0.20152	1.484739	0.06835	0.628	0.993903	0.001297	0.972302	0.838301
1.75	1.06	-678.602	-0.52514	-0.19899	1.510262	0.07154	0.750	0.991808	0.000963	0.973826	0.833311

ცხრილი 6

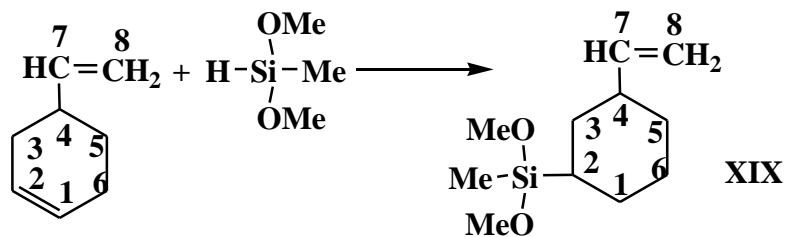
ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ციკლთან ჰიდროსილილირების გზით.

R_{2-21}	R_{1-27}	ΔH	Q_1	Q_2	q_{21}	q_{27}	μ	P_{1-2}	P_{21-27}	P_{1-27}	P_{2-21}
2.80	2.12	-532.5303	-0.15378	-0.19873	1.368911	-0.24424	0.896	1.898475	0.891321	0.002370	0.018836
2.75	2.07	-527.9608	-0.15272	-0.20297	1.370613	-0.24521	1.009	1.893449	0.888472	0.003181	0.022014
2.70	2.02	-522.3848	-0.14759	-0.21091	1.371836	-0.24574	1.111	1.888960	0.885926	0.004170	0.025174
2.65	1.97	-515.4124	-0.14031	-0.22124	1.373198	-0.24637	1.220	1.883812	0.882975	0.028776	0.005474
2.60	1.92	-507.5650	-0.13119	-0.23324	1.374538	-0.24666	1.295	1.878718	0.879513	0.021563	0.007295
2.55	1.87	-497.1093	-0.11944	-0.24881	1.377321	-0.24807	1.414	1.871048	0.874479	0.036793	0.009640
2.50	1.82	-482.9510	-0.10242	-0.27086	1.383354	-0.25212	1.562	1.859656	0.866583	0.012629	0.043278
2.45	1.77	-467.3969	-0.08335	-0.29538	1.390860	-0.25637	1.705	1.845173	0.856136	0.017144	0.050375
2.40	1.72	-449.2353	-0.05970	-0.32554	1.402687	-0.26301	1.852	1.824384	0.840691	0.023715	0.059368
2.35	1.67	-428.5850	-0.02902	-0.36440	1.421674	-0.27343	2.014	1.792318	0.816207	0.034100	0.071441
2.30	1.62	-406.0598	0.013831	-0.41809	1.453502	-0.29028	2.188	1.736600	0.773253	0.052951	0.089824
2.25	1.57	-383.5278	0.073372	-0.49258	1.509196	-0.31632	2.275	1.632654	0.691082	0.093253	0.121126
2.20	1.52	-500.0789	-0.15161	-0.33747	1.322067	0.044678	0.865	0.996363	0.006790	0.938371	0.845536
2.15	1.47	-536.7510	-0.15359	-0.35232	1.339323	0.052802	0.857	0.993822	0.005375	0.942554	0.847138
2.10	1.42	-570.9112	-0.15309	-0.36904	1.357635	0.059481	0.819	0.991876	0.004319	0.946221	0.847693
2.05	1.37	-602.9409	-0.15161	-0.38725	1.376802	0.065266	0.784	0.990287	0.003442	0.949611	0.847383
2.00	1.32	-632.1164	-0.15049	-0.40695	1.397294	0.070549	0.726	0.988788	0.002698	0.952699	0.846151
1.95	1.27	-657.4752	-0.14948	-0.42811	1.418909	0.075378	0.656	0.987290	0.002104	0.955501	0.844104
1.90	1.22	-677.8028	-0.14797	-0.45065	1.441316	0.079509	0.589	0.985771	0.001657	0.958062	0.841400
1.85	1.17	-691.5365	-0.14565	-0.47462	1.464453	0.082785	0.548	0.984186	0.001309	0.960497	0.838090
1.80	1.12	-696.6871	-0.14240	-0.49998	1.488315	0.085136	0.560	0.982473	0.001047	0.962834	0.834269
1.75	1.07	-690.7537	-0.13790	-0.52684	1.512674	0.086679	0.639	0.980569	0.000836	0.965062	0.829916

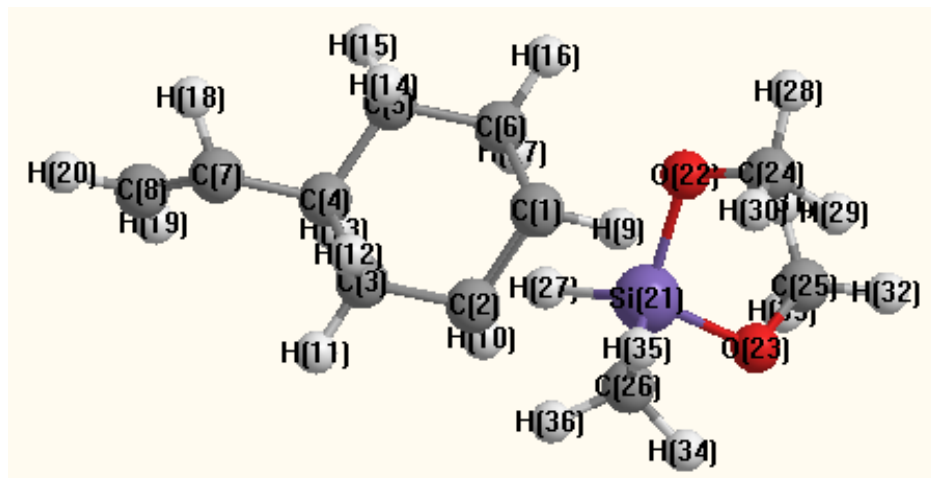
ჩვენს მიერ აგრეთვე განხილულია მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ციკლოჰექსენთან მიერთების გზით, რომელიც მიმდინარეობს მე-9 სქემის მიხედვით. ჰიდროსილილირება აქ შესაძლებელია წარმართოს სილიციუმის ატომის მიერთებით 1 ან 2 მდგომარეობაში.

სქემა 9

მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ციკლოჰექსენთან მიერთების გზით

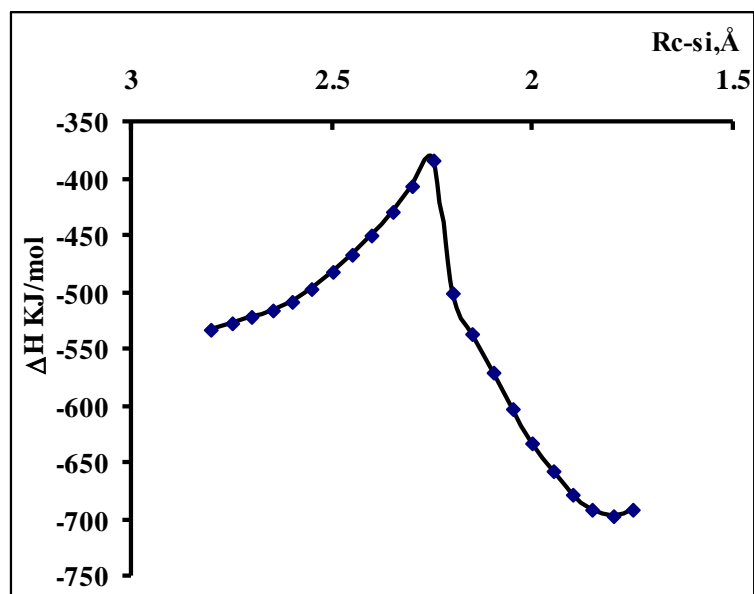


ანალოგიური პრინციპით იქნა ჩატარებული გათვლები მოდელურ რეაქციაზე 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენის მოლეკულაში ციკლოჰექსენის ფრაგმენტთან ჰიდროსილილირების დროს. მორეაგირე მონომერების საწყისი მდგომარეობა მოცემულია 32-ე ნახაზზე.



ნახაზი 32. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოჰექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა. (ციკლოჰექსენის ფრაგმენტთან მიერთება)

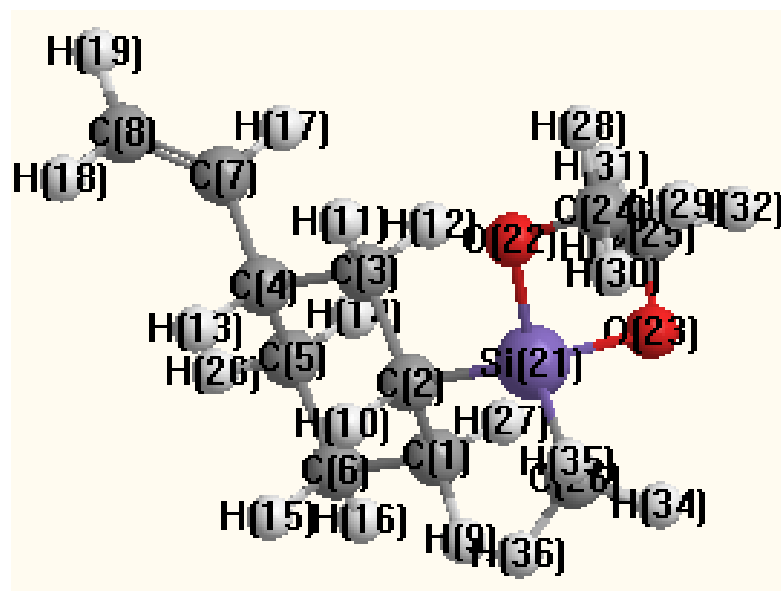
როგორც ენერჯის ცვლილების (ΔH) სილიციუმისა და ნახშირბადის (C_2) ატომებს შორის მანძილზე დამოკიდებულების დიაგრამა გვიჩვენებს, სისტემაში გარდატეხის მომენტი დგება მონომერების 2.20 Å მანძილზე მიახლოების დროს. სისტემის ენერჯია იწყებს მკვეთრად შემცირებას, სილიციუმის ატომს წყდება წყალბადის ატომი და ხდება მისი მიერთება ნახშირბადის ატომთან.



ნახაზი 33. სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ვინილციკლოპექსენის ციკლურ ფრაგმენტთან, მოდეულურ რეაქციაში

ციკლის ნახშირბადის ატომებს შორის არსებული ორმაგი გადადის ერთმანეთში. მონომერების შემდგომი მიხლოების პროცესში სისტემის ენერჯია კვლავ მცირდება ხდება ახლად ჩამოყალიბებული ბმების უფრო განმტკიცება. ენერჯეტიკული დიაგრამა გამოსახულია 33-ე ნახაზზე.

ჰიდროსილილირების შედეგად მიღებული საბოლოო პროდუქტი გამოსახულია 34-ე ნახაზზე:

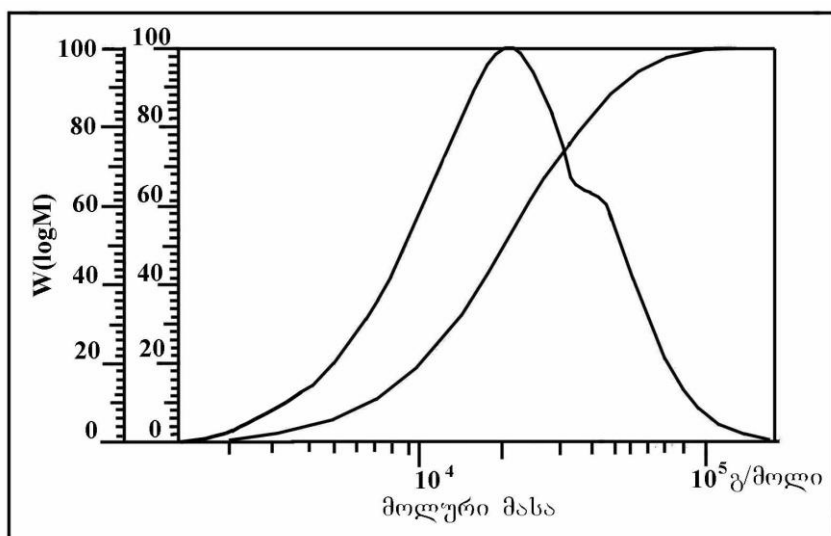


ნახაზი 34. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენთან ჰიდროსილილირების მოდეულურ რეაქციაში მიღებული XIX პროდუქტის სტრუქტურა

მოდეულური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^*$ და რეაქციების სითბური ეფექტები $\Delta\Delta H$. ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთ-

ხვევაში აქტივაციის ენერგია ტოლია $\Delta\Delta H^* = 136.686$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -171.977$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას აქტივაციის ენერგია შეადგენს $\Delta\Delta H^* = 142.707$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -166.644$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერგია ვინილციკლოპექსენის ციკლურ ფრაგმენტთან ჰიდროსილილირების შემთხვევის დროს ტოლია $\Delta\Delta H^* = 149.0025$ კჯ/მოლი, ხოლო სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -164.1568$ კჯ/მოლი. თითქმის იგივე აქტივაციის ენერგიით და წარმოქმნის სითბოს მნიშვნელობებით ხასიათდება მოდეულ რეაქციაში სილიციუმის ატომის მიერთება ციკლოპექსენილის მოლეკულაში ნახშირბადის პირველ ატომთან. აქტივაციის ენერგიების და წარმოქმნის სითბოების შედარება, მიუთითებს, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ოთხივე მიმართულებით: ყველაზე უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით, შემდგომ მარკოვნიკოვის და ყველაზე ბოლოს კი ციკლოპექსენის ფრაგმენტში არსებული ორმაგი ბმის ხარჯზე ნახშირბადის პირველ და მეორე ატომთან. თეორიული გათვლების შედეგები სრულ თანხვედნაშია ბმრ სპექტროსკოპიულ გათვლებთან და ლიტერატურულ მონაცემებთან, თუმცა სპექტრები საშუალებას არ იძლევა განვსაზღვროთ კონკურენტული რეაქციების მიმდინარეობის ზუსტი თანაფარდობები.

35-ე ნახაზზე მოცემულია XIV ოლიგომერის გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული მრუდი, რომელსაც გააჩნია ბიმოდალური ხასიათი. ნაპოვნი იქნა ოლიგომერის საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსობა: $\bar{M}_n \approx 1,36 \times 10^4$, $\bar{M}_w = 2,51 \times 10^4$, $D = 1.87$.



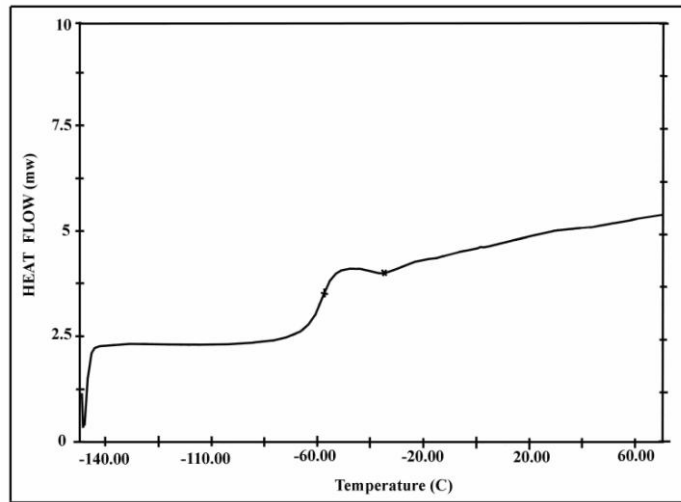
ნახაზი 35. XIV ოლიგომერის გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

XIII ოლიგომერისათვის გამოთვლილი მოლეკულური მასა 4-ჯერ აღემატება მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას, რაც მიგვითითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირებისას ადგილი აქვს ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმების მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას, რომლის დროსაც მიიღება განტოტვილი აღნაგობის პოლიმერები. ასევე შესაძლებელია განტოტვა განხორციელდეს $\equiv\text{Si-H}$ ბმების პომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებითაც.

აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ XIV ოლიგომერის გაცხელებისას 3 საათის განმავლობაში 70°C ტემპერატურაზე ადგილი ქონდა მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციას და მიიღებოდა ორგანულ გამსხნელებში პრაქტიკულად უხსნადი პოლიმერი. ამდენად სინთეზირებული ოლიგომერები, წარმოადგენენ თერ-

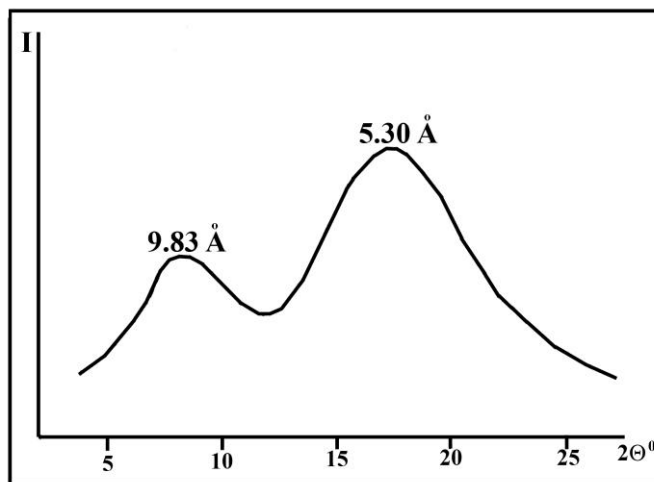
მორეაქტიულ სისტემებს, სადაც გაკერვა მიმდინარეობს სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული და ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული კვლევები. 36-ე ნახაზზე მოცემულია XIV ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. კვლევამ აჩვენა, რომ XIV ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა ორი ენდოთერმული პიკი. პირველი ტემპერატურული გადასვლა შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას $T_{გაგ} \sim -59^{\circ}\text{C}$ და მეორე შეესაბამება ოლიგომერის ლღობის ტემპერატურას $T_{ლღ} \sim -34^{\circ}\text{C}$. ყოველივე ეს მიგვითითებს იმაზე, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის პროცესი მიღწეულია, ვინაიდან მეთილჰიდრიდსილოქსანის გამინების ტემპერატურა შეადგენს $\sim -123^{\circ}\text{C}$.



ნახაზი 36. XIV. ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. 37-ე ნახაზზე მოცემულია XIV ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა, საიდანაც ირკვევა, რომ სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. დიფრაქტოგრამებზე მკვეთრად ჩანს ორი მაქსიმუმი $2\theta = 9,0^{\circ}$ და $2\theta = 16,75^{\circ}$ უბანში.



ნახაზი 37. XIV ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა

ძირითადი მაქსიმუმი $2\Theta=9,0^\circ$ შეესაბამება ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალურ მნიშვნელობას $d_1=9.83 \text{ \AA}$, ხოლო $2\Theta=16,75^\circ$ შეესაბამება $d_2=5,30 \text{ \AA}$, რომლის მნიშვნელობა უფრო რთული ხასიათისაა და განსაზღვრავს როგორც შიგაჯაჭვურ, აგრეთვე ატომთა შორის ურთიერთქმედებებს [156].

ამრიგად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი პოლიმეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 4-ვინილ-1-ციკლოპქსენთან სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულია თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. შესწავლილია რეაქციების კინეტიკური პარამეტრები, სპექტრულ გამოკვლევებთან და ქვანტურ-მექანიკურ გათვლებთან ერთად დადგენილია რეაქციის მიმდინარეობის მიმართულებები. აღნიშნული ოლიგომერები შეიძლება გამოყენებულ იქნან როგორც გამკერავ აგენტებად, პოლიმერულ მატრიცებად და ასევე ახალი სპეცდანიშნულების სილიცა-უმორგანული ელასტომერების მისაღებად.



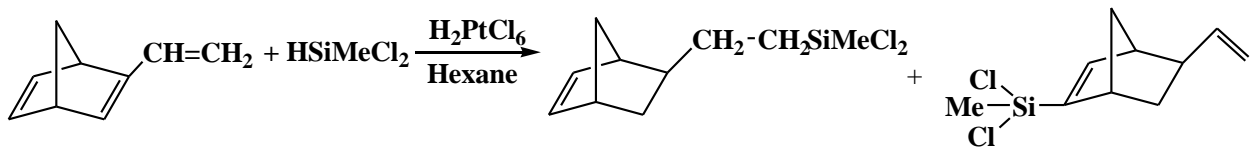
2.4. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან

სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზის მიზნით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმების შემცველ ციკლურ ფრაგმენტებს, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმუავას 0.1 M ტეტრაჰიდროფურანში ხსნარის (H_2PtCl_6 აიღებოდა $4 \div 5 \times 10^{-5}$ გ მასის ოდენობით 1 გ სარეაქციო პროდუქტზე) თანაობისას [168, 172, 173].

რეაქციას ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით 1:35, 1:70 და 1:105 სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($20-40^\circ C$) აბსოლუტური ტოლუოლის არეში. დადგენილ იქნა, რომ ოთახის ტემპერატურაზეც კი გამხსნელის გარეშე რეაქცია მიმდინარეობს გელის წარმოქმნით. ამიტომ რეაქციები ჩვენს მიერ შესწავლილია აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში. ხსნარის განზავება ($C=0.045$ მოლი/ლ) შერჩეულ იქნა, როგორც შეკერვის პროცესების გათვალისწინებით, ასევე კინეტიკური პარამეტრების შესწავლის ხელსაყრელობის მიხედვით.

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით კატალიზატორთან ერთად $30-60^\circ C$ ტემპერატურულ ინტერვალში საწყისი ნივთიერებების კონდენსაციას ან პოლიმერიზაციას, ან სხვა რაიმე გვერდით რეაქციებს ადგილი არა აქვს, რასაც მოწმობს ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრები და გაზთხევალი ქრომატოგრაფიული კვლევა.

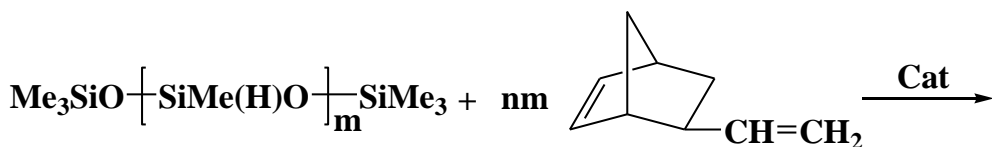
როგორც 5-ვინილ-2-ნორბორნენის სტრუქტურიდან ჩანს, ის შეიცავს ორ რეაქციისუნარიან უჯერ ბმას, ვინილურს და უჯერ ბმას ციკლურ ფრაგმენტში. იტერატურიდან ცნობილია, რომ ეს ორივე ბმა მონაწილეობს მეტალდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციაში პლატინაქლორწყალბად მუავას თანაობისას. ვინილის ჯგუფზე ჰიდროსილილირებისას მიიღება [2-(2-ნორბორნენ-5-ილ)ეთილ]მეთილდიქლორსილანი (65%), ხოლო ციკლში არსებულ უჯერ ბმაზე ჰიდროსილილირებისას მიიღება 5-ვინილნორბორნენ-2-ილ-მეთილდიქლორსილანი (35%) შემდეგი სქემით [174]:

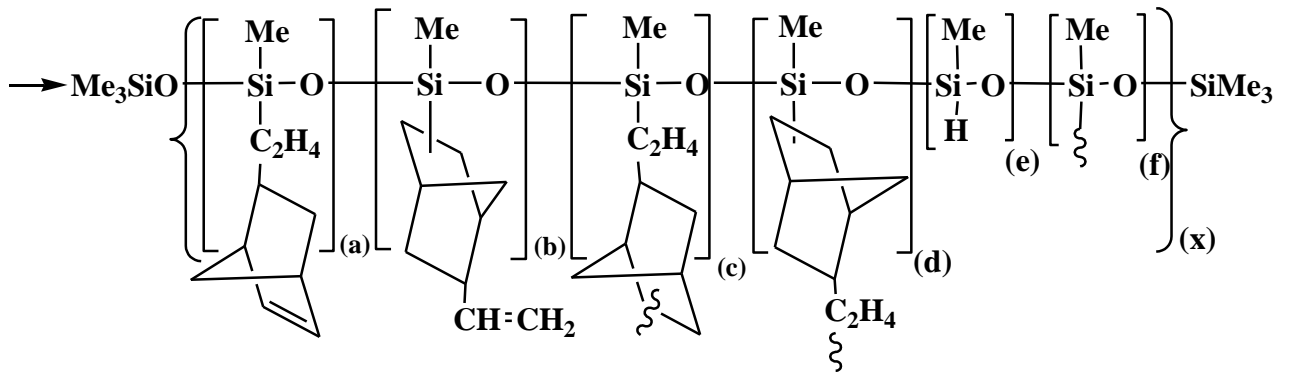


ანალოგიურად შეიძლება განხორციელდეს მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან. გარდა ამისა დარჩენილმა უჯერმა ბმებმა შეიძლება მონაწილეობა მიიღონ მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციაშიც. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [168, 172, 173]:

სქემა 10

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან





სადაც: [(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)](x)=m≈35; კატალიზატორი - H₂PtCl₆·6H₂O, - m≈35, n=1: XX¹- 20⁰C, XX²- 30⁰C, XX - 40⁰C. m≈35, n=2: XXI¹- 20⁰C, XXI²- 30⁰C, XXI - 40⁰C. m≈35, n=3: XXII¹-20⁰C, XXII²- 30⁰C, XXII - 40⁰C. კატალიზატორი -Pt/C, m≈35, n=2: XXIII¹- 40⁰C, XXIII²- 50⁰C, XXIII - 60⁰C. კარსტელის კატალიზატორი, m≈35, n=2: XXIV¹- 20⁰C, XXIV²- 30⁰C, XXIV-40⁰C.

მიღებული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ, არომატული ტიპის ორგანულ გამსხნელებში ხსნად სისტემებს სვედრითი სიბლანტით η_{sp}≈0.08-0.1. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელი, ¹H, ¹³C, H,H-COSY და C,H -კორელაციური ბმრ სპექტრების საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 7.

სინთეზირებული ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა ≡Si-Me და -OSiMe₃ ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 835 სმ⁻¹ უბანში, ხაზოვანი ≡Si-O-Si≡ ბმის ასიმეტრიული რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი 1020 სმ⁻¹ უბანში, ციკლში არსებული -CH=CH- ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 1640 სმ⁻¹ უბანში, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ვინილის ჯგუფებთან. აგრეთვე სპექტრში გვაქვს რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო სიგნალი 2160 სმ⁻¹ უბანში. სპექტრში თვალნათლივ ჩანს შთანთქმის ზოლები 2840-2930 სმ⁻¹ უბანი, რომელიც შეესაბამება ციკლურ ფრაგმენტში მეთილენური ჯგუფების შთანთქმას, სპექტრში ასევე შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 1410 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც დამახასიათებელია ვინილური ჯგუფებისათვის [153-155].

ცხრილი 7

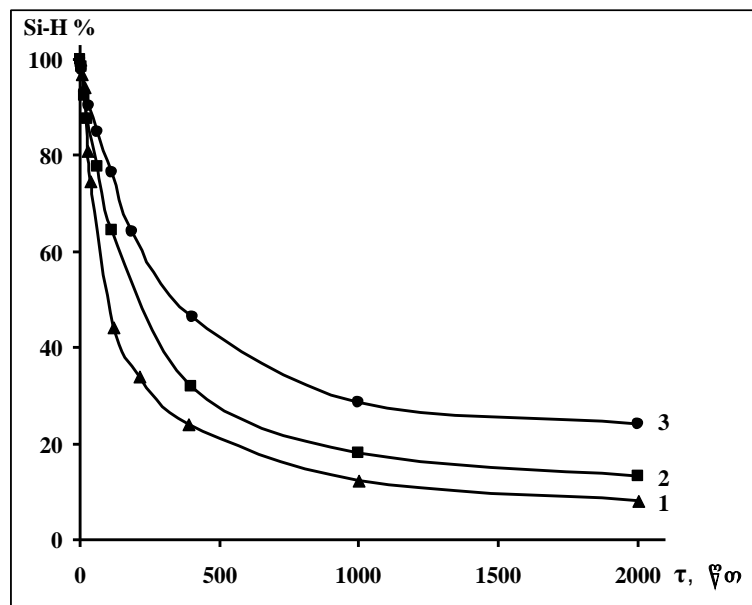
სინთეზირებული ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი

№	გამოსავალი %	კატალიზატორი	T ⁰ C	n	≡Si-H ბმის კონვერსია	η _{sp} *	ელემენტური ანალიზი, %		
							C	H	Si
XX	86	H ₂ PtCl ₆	40	1	83	0.09	-	-	-
XX ¹	84	H ₂ PtCl ₆	20	1	80	0.08	-	-	-
XX ²	85	H ₂ PtCl ₆	30	1	81	0.08	-	-	-
XXI	86	H ₂ PtCl ₆	40	2	92	0.09	64.92 64.71	8.97 8.88	17.01 16.97
XXI ¹	85	H ₂ PtCl ₆	20	2	82	0.09	62.24	8.89	18.66

							62.54	8.78	18.42
XXI ²	85	H ₂ PtCl ₆	30	2	87	0.08	<u>63.96</u> 63.66	<u>8.56</u> 8.83	<u>30.77</u> 31.04
XXII	88	H ₂ PtCl ₆	40	3	95	0.1	-	-	-
XXII ¹	86	H ₂ PtCl ₆	20	3	89	0.08	-	-	-
XXII ²	87	H ₂ PtCl ₆	30	3	93	0.09	-	-	-
XXIII	90	Pt/C	60	2	72	0.1	-	-	-
XXIII ¹	87	Pt/C	40	2	69	0.09	-	-	-
XXIII ²	89	Pt/C	50	2	72	0.1	-	-	-
XXIV	88	კარსტელი	40	2	95	0.1	<u>65.42</u> 65.18	<u>13.29</u> 13.14	<u>16.43</u> 16.65
XXIV ¹	85	კარსტელი	20	2	88	0.09	<u>63.96</u> 63.66	<u>8.54</u> 8.83	<u>31.21</u> 31.04
XXIV ²	86	კარსტელი	30	2	91	0.09	<u>64.45</u> 64.19	<u>8.76</u> 8.85	<u>17.86</u> 17.32

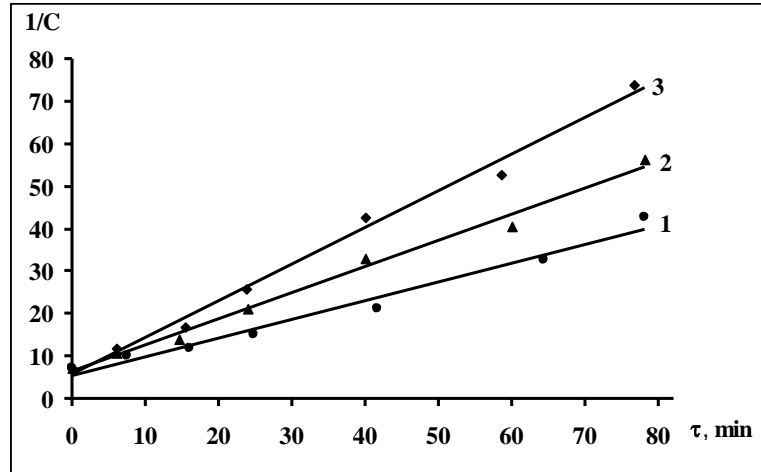
* 1%-იანი ტოლუოლის ხსნარი, 25⁰C ტემპერატურაზე.

შესწავლილია მიერთების რეაქციის კინეტიკა. რეაქციის მიმდინარეობისას ვახდენდით ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებების განსაზღვრას დროში. 5-ვინილ-2-ნორბორნენის ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილია, როგორც სტექიომეტრიული თანაფარდობით, ასევე ვინილური ნაერთის სიჭარბით, 38-ე ნახაზზე მოცემულია აქტიური ≡Si-H ბმის კონვერსიის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმუავას თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე (20, 30 და 40⁰C) საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების სიღრმე იზრდება 75%-დან 91%-მდე.



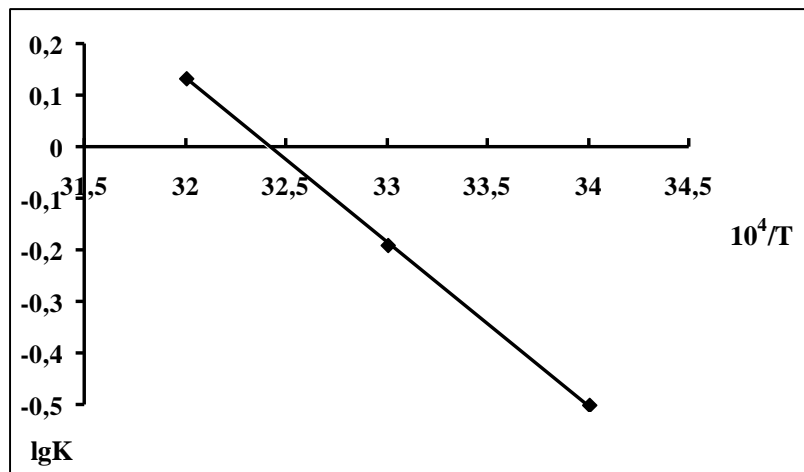
ნახაზი 38. ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან. 1 მრუდი შეესაბამება 40⁰C, 2-30⁰C, 3-20⁰C)

39-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთება 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან საწყის სტადიაზე წარმოადგენს მეორე რივის რეაქციას. გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{40^{\circ}\text{C}} \approx 1.5206$, $k_{30^{\circ}\text{C}} \approx 0.7011$ და $k_{20^{\circ}\text{C}} \approx 0.3084$ ლ/მოლი·სეკ და ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma=2,2$.



ნახაზი 39. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან (1 მრუდი შეესაბამება 40°C , 2 – 30°C , 3 – 20°C)

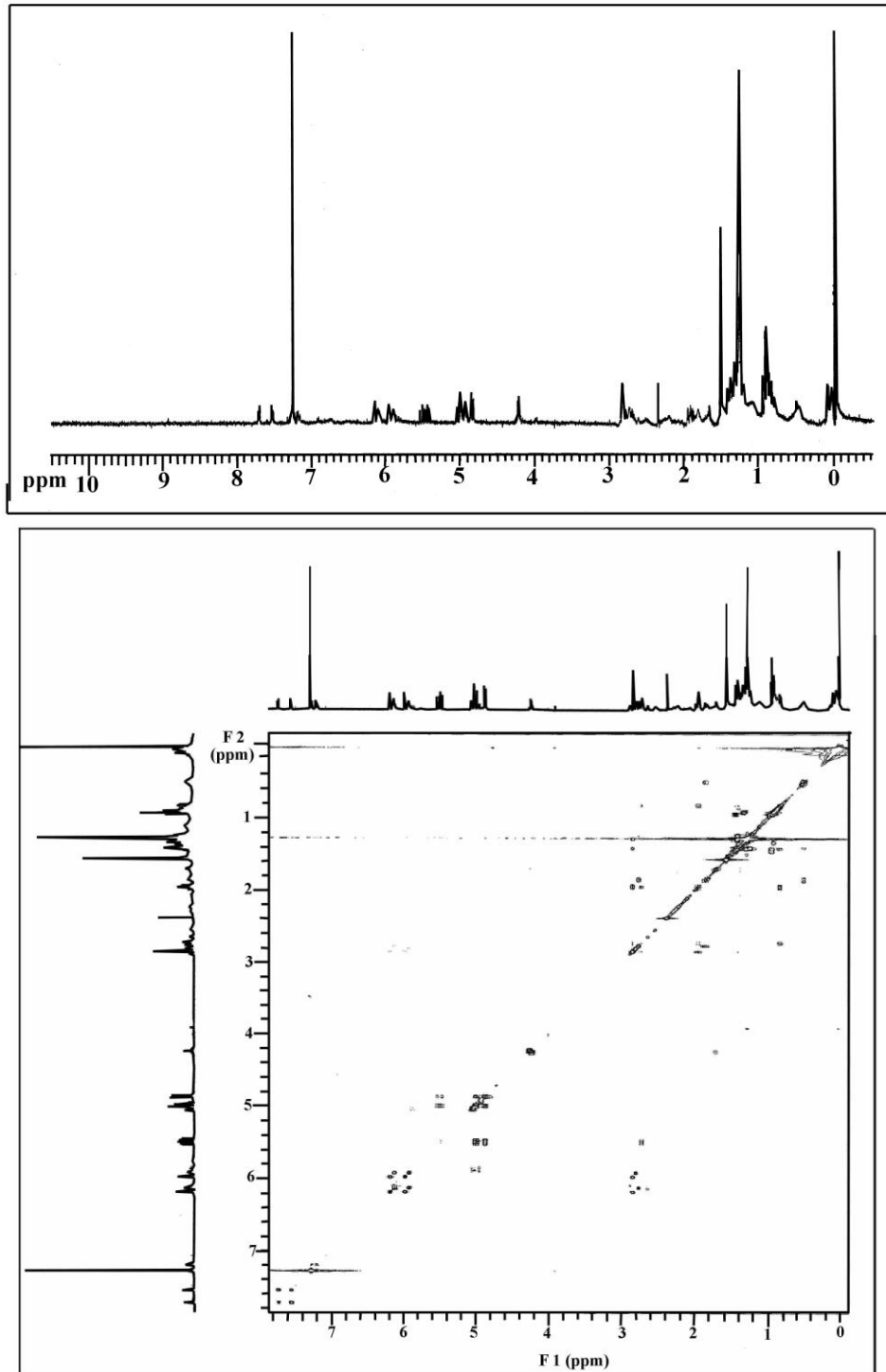
მე-40 ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან. საიდანაც გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E \approx 20,3$ კჯ/მოლი.



ნახაზი 40. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან

ჩატარებულია სინეზირებული ოლიგომერების ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპული კვლევები. 41-ე ნახაზზე მოცემულია XXI ოლიგომერის ^1H

და H,H-COSY სპექტრები, სადაც შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0.01$ ვმნ და $\delta \approx 0.03$ ვმნ. $\equiv\text{Si-CH}_2$ - ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი სუსტი მულტიპლეტური სიგნალი

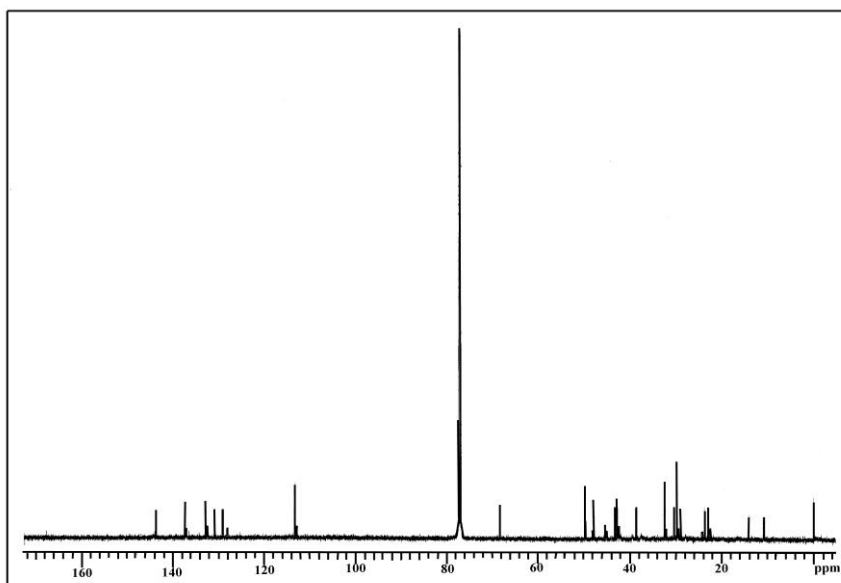


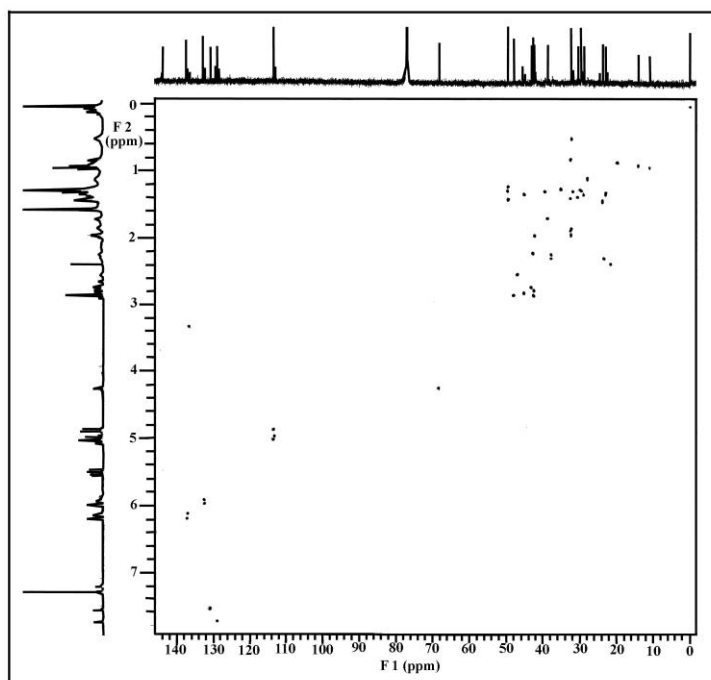
ნახაზი 41. XXI ოლიგომერის ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრი

ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0.45$ ვმნ და $\text{C}_7\text{H}_9\text{-CH}_2$ - ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი ასევე სუსტი მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 2.7$ ვმნ, რაც მიუთითებს რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობაზე დაბალი გარდაქმნის ხარისხით. სპექტრში შეიმჩნევა $=\text{CH-CH}_3$ მეთილის და $=\text{CH-CH}_3$ მეთინური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლე-

ტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0.8$ ვმნ და $\delta \approx 1.3$ ვმნ, აღნიშნული ორი სიგნალი მიუთითებს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარეობაზე. სიგნალების ინტენსივობიდან ჩანს, რომ 5-ვინილ-2-ნორბორნენის მიერთება უპირატესად მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობს. მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 1.4, 1.6, 1.95$ და 2.4 ვმნ შეესაბამება ნორბორნენის ფრაგმენტში არსებულ მეთილენურ და მეთინურ პროტონებს. ვინილის ჯგუფის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის მულტიპლეტური სიგნალები $\delta \approx 4.85$ და 5.0 ვმნ ინტერვალში და ვინილის ჯგუფის მეთინური პროტონისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი $\delta \approx 6.0-6.2$ ვმნ მოწმობს რეაქციის მცირე გარდაქმნის ხარისხით მიმდინარეობაზე ნორბორნენის ფრაგმენტში არსებული უჯერი ბმის ხარჯზე. მულტიპლეტური სიგნალი $\delta \approx 5.45 \div 5.55$ ვმნ ინტერვალში ეკუთვნის ნორბორნენის ბირთვის $-\text{CH}=\text{CH}-$ მეთინურ პროტონებს. $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი $\delta \approx 4.2$ ვმნ მოწმობს, რომ ჰიდროსილილირების დროს აქტიური $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმა სრულად არ მონაწილეობს რეაქციაში და რჩება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების სტრუქტურულ ერთეულად.

XXI ოლიგომერის ^{13}C და C,H- კორელაციური ბმრ სპექტრები სრულ თანხმობაშია ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრების მონაცემებთან და მოწმობს, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის და ფარმერის წესის მიხედვით, ასევე ნორბორნენის ბირთვში არსებული ორმაგი ბმის ხარჯზეც. სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალები $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ ფრაგმენტების მეთილის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta \approx 0.013$ ვმნ. $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ნახშირბადისათვის სიგნალი $\delta \approx 14.04$ ვმნ და $\text{C}_7\text{H}_9-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ნახშირბადისათვის სიგნალი $\delta \approx 28.92$ ვმნ მოწმობს რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობას. $=\text{CH}-\text{CH}_3$ მეთინური ნახშირბადისათვის და მეთილის ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალები $\delta \approx 22.98$ და $\delta \approx 10.96$ ვმნ მოწმობს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობას. სიგნალი $\delta \approx 113.12$ ვმნ შეესაბამება ვინილის მეთილენურ ნახშირბადს, იგივე ჯგუფის მეთინურ პროტონს შეესაბამება 143.76 ვმნ და მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე ნორბორნენის ბირთვში არსებული უჯერი ბმის ხარჯზე. ციკლურ ფრაგმენტში არსებული $-\text{CH}=\text{CH}-$ მეთინური ნახშირბადებისათვის შეინიშნება სიგნალი $\delta \approx 132.69$ ვმნ.





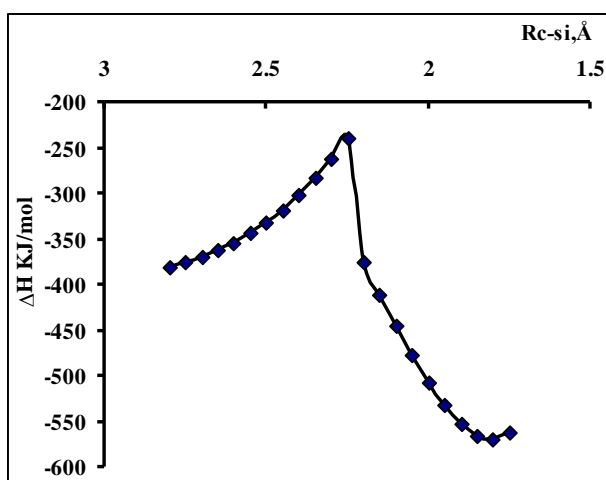
ნახაზი 42. XXIV ოლიგომერის ^{13}C და C,H-კორელაციური სპექტრები

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ქვანტურ-მექანიკური გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM 1 [171].

მოდელურ რეაქციაში ჰიდროსილილირება განხილულ იქნა ოთხი მიმართულებით – ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე ნორბორნენის ციკლური ფრაგმენტის ორმაგ ბმასთან 1 და 2 მიერთების გზით.

სქემა 11

მეთილდიმეთოქსისილანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის წესის მიხედვით

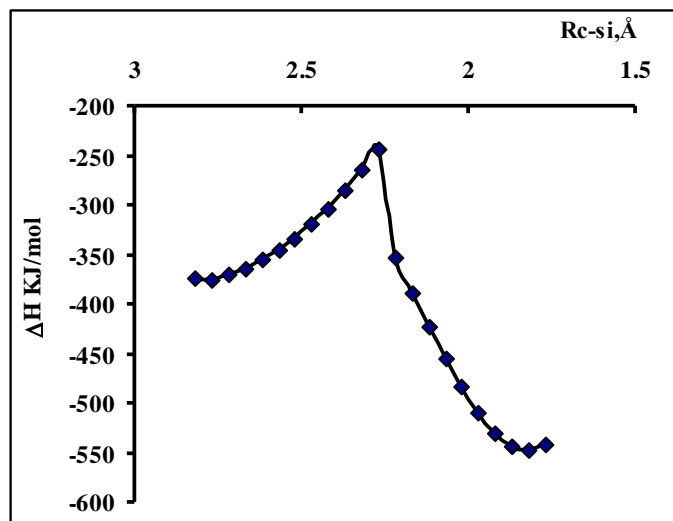


ნახაზი 43. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელური რეაქციაში) ფარმერის წესით

ანალოგიურად იქნა ჩატარებული გათვლები მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და ნორბორნენის ფრაგმენტთან ჰიდროსილილირების შემთხვევაში მარკოვნიკოვის წესით და აგებულ იქნა სისტემის ენერჯის დამოკიდებულების გრაფიკი ნახშირბადისა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილის ცვლილებაზე (ნახაზი 44).

სქემა 12

მეთილდიმეთოქსისილანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

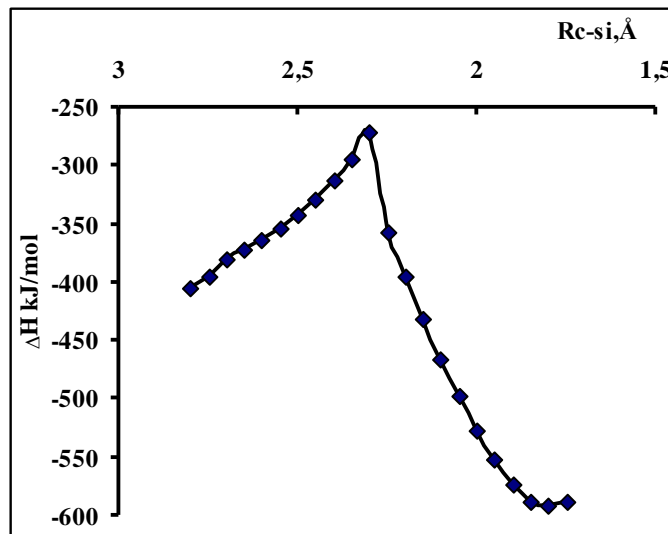


ნახაზი 44. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელური რეაქციაში) მარკოვნიკოვის წესით.

სქემა 13

მეთილდიმეთოქსისილანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ნორბორნენის ფრაგმენტთან სილიციუმის მეორე ნახშირბადის ატომთან მიერთების გზით

45-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელურ რეაქციაში) ნორბორნენის ციკლურ ფრაგმენტთან მიერთების გზით.



ნახაზი 45. სისტემის ენერჯიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელურ რეაქციაში) ნორბორნენის ციკლურ ფრაგმენტთან მიერთების გზით

მოდელური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^*$ და რეაქციების სითბური ეფექტები $\Delta\Delta H$. ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერჯია ტოლია $\Delta\Delta H^* = 142.71$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -188.64$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას აქტივაციის ენერჯია შეადგენს $\Delta\Delta H^* = 130.84$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -173.104$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერჯია ნორბორნენის ფრაგმენტთან მეორე ნახშირბადის ატომთან ჰიდროსილილირების შემთხვევის დროს ტოლია $\Delta\Delta H^* = 134.68$ კჯ/მოლი, ხოლო სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H = -187.73$ კჯ/მოლი. თითქმის იგივე მნიშვნელობებით ხასიათდება მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის პირველ ნახშირბადის ატომთან მიერთების პროდუქტის აქტივაციის ენერჯია და სითბური ეფექტი. აქტივაციის ენერჯიების და წარმოქმნის სითბოების შედარება, მიუთითებს, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ყველაზე უპირატესად მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, შემდგომ ნორბორნენის ფრაგმენტთან და ბოლოს კი ფარმერის გზით. თეორიული გათვლების შედეგები სრულ თანხვედნაშია ბმრ სპექტროსკოპიულ გათვლებთან და ლიტერატურულ მონაცემებთან. გათვლების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილებში 8-10.

ცხრილი 8

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილნორბორნენთან კიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესის მიხედვით

R_{9-22}	R_{8-28}	ΔH	q_8	q_9	q_{22}	q_{28}	μ	P_{8-9}	P_{1-22}	P_{9-28}	P_{8-28}
2.80	2.12	-381.9489	-0.25993	-0.13735	1.351474	-0.196487	2.187	1.951089	0.016610	0.001026	0.924189
2.75	2.07	-376.1354	-0.26902	-0.13151	1.353894	-0.198206	2.070	1.948333	0.019599	0.001536	0.923275
2.70	2.02	-369.8421	-0.27875	-0.12533	1.359864	-0.201213	1.968	1.944171	0.023427	0.002857	0.921386
2.65	1.97	-362.4599	-0.29085	-0.11734	1.366142	-0.205667	1.806	1.938115	0.027961	0.003404	0.917885
2.60	1.92	-354.0395	-0.30418	-0.10849	1.372317	-0.210091	1.634	1.930379	0.033146	0.004933	0.913281
2.55	1.87	-344.1935	-0.31946	-0.09809	1.377435	-0.213893	1.456	1.921464	0.038807	0.006920	0.907964
2.50	1.82	-332.4750	-0.33738	-0.08548	1.382991	-0.217415	1.281	1.911046	0.045060	0.009533	0.901742
2.45	1.77	-318.6846	-0.36209	-0.06733	1.386969	-0.225436	0.996	1.896283	0.052433	0.013848	0.888999
2.40	1.72	-302.3557	-0.38878	-0.04769	1.397285	-0.231506	0.824	1.878424	0.061005	0.019175	0.876826
2.35	1.67	-282.9733	-0.42480	-0.02093	1.413675	-0.242017	0.643	1.850865	0.071860	0.028187	0.855496
2.30	1.62	-261.7788	-0.47662	0.017813	1.446741	-0.263927	0.632	1.805499	0.084472	0.043247	0.815491
2.25	1.57	-239.2419	-0.54397	0.067755	1.502269	-0.294860	0.807	1.728250	0.103132	0.070094	0.749228
2.20	1.52	-374.6855	-0.40371	-0.11585	1.318788	0.020365	0.601	1.009744	0.863088	0.942179	0.003761
2.15	1.47	-410.8884	-0.41879	-0.11925	1.335723	0.030300	0.594	1.006923	0.864091	0.946794	0.002239
2.10	1.42	-445.5049	-0.43620	-0.12369	1.353559	0.041716	0.604	1.004450	0.864534	0.951303	0.001146
2.05	1.37	-477.7254	-0.45428	-0.12672	1.372596	0.050280	0.551	1.002642	0.864097	0.954203	0.000601
2.00	1.32	-506.9415	-0.47404	-0.12891	1.392834	0.057569	0.504	1.001026	0.862750	0.956585	0.000360
1.95	1.27	-532.2255	-0.49550	-0.13018	1.414105	0.063784	0.466	0.999457	0.860659	0.958736	0.000239
1.90	1.22	-552.3797	-0.51851	-0.13039	1.436685	0.068610	0.443	0.997976	0.857862	0.960703	0.000220
1.85	1.17	-565.8310	-0.54318	-0.12959	1.459887	0.072685	0.460	0.996407	0.854587	0.962631	0.000203
1.80	1.12	-570.5888	-0.56941	-0.12759	1.483794	0.075833	0.525	0.994727	0.850885	0.964540	0.000190
1.75	1.07	-562.2348	-0.59744	-0.12378	1.508367	0.078229	0.634	0.992875	0.846887	0.966853	0.000178

ცხრილი 9

ენერგიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილნორბორნენთან ჰიდრიდული მიერთების მოდეულ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

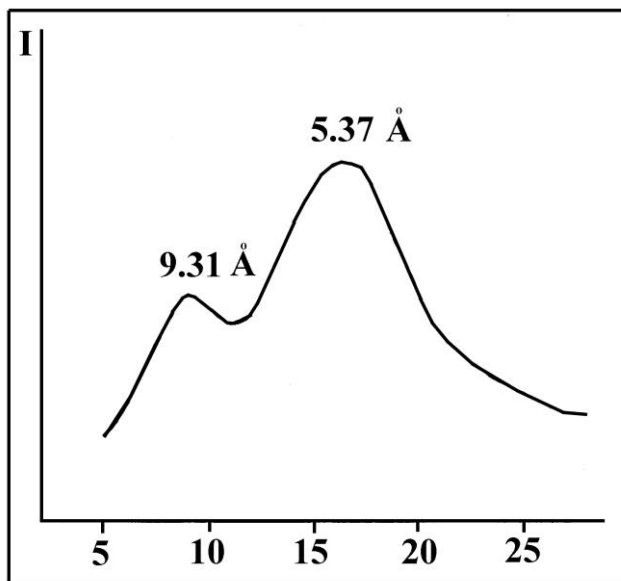
R_{8-22}	R_{9-28}	ΔH	q_8	q_9	q_{22}	q_{28}	μ	P_{8-9}	P_{8-22}	P_{9-28}	P_{22-28}
2.82	2.11	-372.6529	-0.23699	-0.16646	1.382319	-0.219897	2.179	1.938627	0.017637	0.002411	0.906515
2.77	2.06	-374.6944	-0.22191	-0.18912	1.378408	-0.242905	1.073	1.931136	0.021364	0.004772	0.884133
2.72	2.01	-368.9360	-0.21520	-0.19840	1.378979	-0.243408	1.135	1.926390	0.024454	0.006181	0.881067
2.67	1.96	-363.3827	-0.20229	-0.21218	1.378631	-0.244079	1.237	1.917780	0.029759	0.008779	0.876510
2.62	1.91	-355.4559	-0.19183	-0.22602	1.381067	-0.244798	1.270	1.910846	0.033992	0.011264	0.871615
2.57	1.86	-345.7031	-0.17992	-0.24187	1.384743	-0.245878	1.305	1.901604	0.039252	0.014641	0.865131
2.52	1.81	-333.8789	-0.16532	-0.26113	1.390424	-0.247753	1.340	1.889338	0.045697	0.019227	0.856263
2.47	1.76	-319.78717	-0.147487	-0.28462	1.398390	-0.250551	1.380	1.873143	0.053439	0.022124	0.844347
2.42	1.71	-303.34708	-0.126110	-0.31296	1.410758	-0.254937	1.413	1.850238	0.063493	0.034448	0.827214
2.37	1.66	-284.67810	-0.098479	-0.34951	1.429291	-0.261915	1.459	1.817011	0.076369	0.047707	0.802056
2.32	1.61	-264.34201	-0.060837	-0.39869	1.459655	-0.273654	1.507	1.761047	0.096511	0.070172	0.760419
2.27	1.56	-243.84982	-0.014937	-0.46193	1.505999	-0.288983	1.535	1.676220	0.122155	0.108208	0.694696
2.22	1.51	-351.96157	-0.200265	-0.32884	1.310893	1.310893	0.783	1.007206	0.849465	0.962760	0.000640
2.17	1.46	-387.93675	-0.201913	-0.34317	1.327252	0.034507	0.744	1.005031	0.851022	0.964773	0.000290
2.12	1.41	-422.39251	-0.202567	-0.35910	1.345077	0.041674	0.726	1.003473	0.851277	0.966098	0.000264
2.07	1.36	-454.62053	-0.204175	-0.37627	1.364918	0.048274	0.663	1.001877	0.850669	0.967314	0.000254
2.02	1.31	-483.82298	-0.205748	-0.39488	1.386100	0.054240	0.604	1.000307	0.849175	0.968506	0.000265
1.97	1.26	-509.09022	-0.206749	-0.41497	1.408201	0.059463	0.556	0.998776	0.846930	0.969698	0.000284
1.92	1.21	-529.25453	-0.207247	-0.43651	1.431100	0.064115	0.514	0.997194	0.844110	0.970855	0.000291
1.87	1.16	-542.80350	-0.206775	-0.45957	1.454752	0.067903	0.504	0.995598	0.840598	0.972042	0.000302
1.82	1.11	-547.79871	-0.205241	-0.48413	1.478916	0.070908	0.542	0.993912	0.836535	0.973264	0.000307
1.77	1.06	-541.80441	-0.202660	-0.51013	1.503621	0.073113	0.631	0.992075	0.832017	0.974521	0.000301

ცხრილი 10

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილნობორნენთან ჰიდრიდული მიერთების მოდელოვრ რეაქციაში ციკლთან ჰიდროსილილირების

R_{2-22}	ΔH	q_1	q_2	q_{22}	q_{28}	μ	P_{1-2}	P_{1-28}	P_{2-22}	P_{22-28}
2.80	-405.8677	-0.136904	-0.235018	1.365101	-0.239107	1.328	1.911885	0.000656	0.015971	0.898151
2.75	-386.86618	-0.132787	-0.242638	1.367670	-0.240376	1.360	1.907059	0.001554	0.019420	0.895783
2.70	-380.52230	-0.150357	-0.234012	1.379745	-0.244739	1.299	1.889030	0.005320	0.027403	0.882396
2.65	-371.52355	-0.139929	-0.248811	1.380548	-0.242705	1.332	1.881740	0.008696	0.031774	0.877899
2.60	-363.91632	-0.130217	-0.262596	1.382770	-0.242762	1.417	1.874520	0.011166	0.036445	0.873722
2.55	-354.45576	-0.118674	-0.278816	1.386104	-0.243203	1.504	1.865383	0.014448	0.041923	0.868107
2.50	-342.87674	-0.104787	-0.298220	1.390920	-0.244240	1.600	1.853562	0.048449	0.018852	0.860503
2.45	-328.96660	-0.088136	-0.321506	1.398326	-0.246228	1.700	1.837703	0.056406	0.024919	0.849812
2.40	-312.61018	-0.068079	-0.349753	1.409451	-0.249600	1.799	1.815741	0.066318	0.033538	0.834477
2.35	-293.87281	-0.042904	-0.385404	1.427148	-0.255520	1.896	1.783736	0.079029	0.046305	0.811213
2.30	-271.18449	-0.009963	-0.432454	1.456776	-0.265886	1.973	1.733003	0.096441	0.066955	0.773042
2.25	-357.19086	-0.152115	-0.328107	1.305382	0.052605	0.895	0.994226	0.933809	0.844201	0.012438
2.20	-394.79315	-0.152880	-0.342641	1.323071	0.059569	0.864	0.991426	0.846372	0.938151	0.010146
2.15	-431.04311	-0.153167	1.341372	1.341372	0.065785	0.819	0.989237	0.847753	0.941938	0.008347
2.10	-465.54245	-0.152997	-0.375171	1.359939	0.071494	0.765	0.987515	0.848464	0.945298	0.006916
2.05	-497.78690	-0.152748	-0.393232	1.378964	0.077520	0.715	0.986099	0.848491	0.948166	0.005760
2.00	-527.19830	-0.150353	-0.412699	1.399163	0.080140	0.640	0.984899	0.847800	0.951364	0.004790
1.95	-552.85787	-0.148290	-0.433535	1.419770	0.084144	0.571	0.983784	0.846531	0.954008	0.003986
1.90	-573.61013	-0.145332	-0.455894	1.441343	0.087006	0.517	0.982703	0.844536	0.956592	0.003312
1.85	-587.86052	-0.141740	-0.479685	1.463832	0.089268	0.502	0.981529	0.841802	0.958989	0.002757
1.80	-593.59977	-0.137163	-0.504914	1.487134	0.090230	0.538	0.980279	0.838403	0.961389	0.002290
1.75	-588.30466	-0.131725	-0.531666	1.511031	0.090822	0.636	0.978810	0.834506	0.963637	0.001908

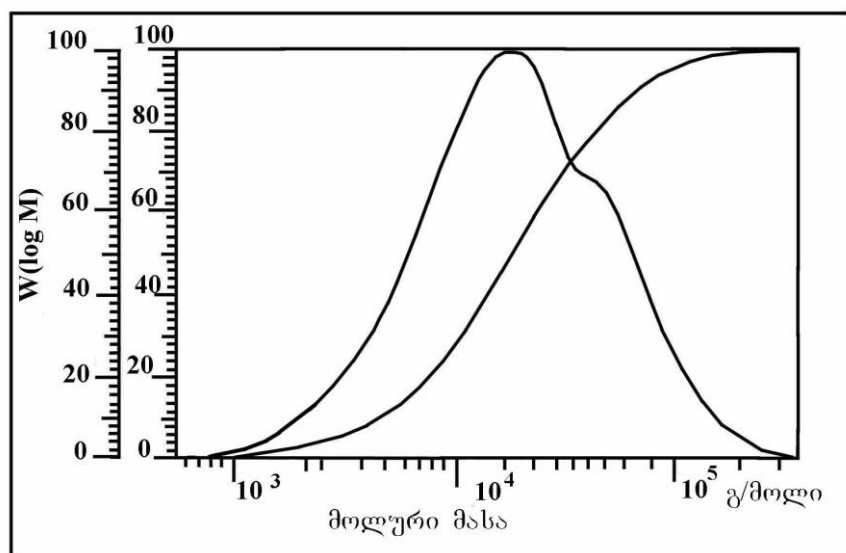
ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართო-კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები (ნახაზი 46). რენტგენოგრამაზე შეიმჩნევა ორი დიფრაქციული მაქსიმუმი.



ნახაზი 46. XXI ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი

პირველი დიფრაქციული მაქსიმუმი შეესაბამება $2\theta=9.5^\circ$ და $2\theta=16.5^\circ$. ძირითადი მაქსიმუმი შეესაბამება ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალურ მნიშვნელობას $d_1=9.31 \text{ \AA}$, ხოლო მეორე მაქსიმუმი შეესაბამება $d_2=5.37 \text{ \AA}$, რომლის მნიშვნელობა უფრო რთული ხასიათისაა და განსაზღვრავს როგორც შიგაჯაჭვურ, აგრეთვე ატომთა შორის ურთიერთქმედებებს. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს [156].

რეაქციის პირობების შეცვლა ან კატალიზატორი არ ახდენს არსებით გავლენას ოლიგომერების ჯაჭვთაშორისი მანძილების ცვლილებაზე.

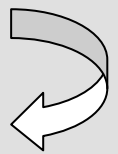


ნახაზი 47. XXI ოლიგომერის გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები

ჩატარებულია XXI ოლიგომერის გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. 47-ე ნახაზზე მოცემულია XX ოლიგომერის გელ-შედწვევადი ქრომატოგრა-

ფიული მრუდი, რომელსაც გააჩნია ბიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია საშუალო მოლეკულური მასის სიდიდე, რომელიც შეადგენს: $M_n \approx 7,70 \times 10^3$, $M_w = 2,97 \times 10^4$ ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D=3.8$. მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულური მასა უნდა შეადგენდეს 6462. ნაპოვნი საშუალო მოლეკულური მასა 4,6-ჯერ აღემატება სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას. ყოველივე ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების მიმდინარეობისას ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას, რომლის დროსაც წარმოიქმნება განტოტვილი აგებულების პოლიმერი. გარდა ამისა განტოტვის რეაქციები მიმდინარეობს ასევე Si-H ბმის ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებითაც პლატინაქლორწყალბად მჟავას გამოყენების შემთხვევაში, რაც თანხვედნაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან [150].

ამრიგად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი პოლიმეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას და მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას. დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ნაწილობრივ მიმდინარეობს მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებით. სინთეზირებულია განტოტვილი აგებულების თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. მოდელურ რეაქციებზე ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით და ოლიგომერების ბმრ სპექტრებით დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ოთხივე მიმართულებით: ყველაზე უპირატესად მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, შემდგომ ნორბორნენტან ფრაგმენტთან და ყველაზე ბოლოს კი ფარმერის გზით. სინთეზირებული ოლიგომერები რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმებს შეიძლება წარმატებით გამოყენებულ იქნან როგორც გამკერავ აგენტებად, ასევე კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად.



2.5. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან

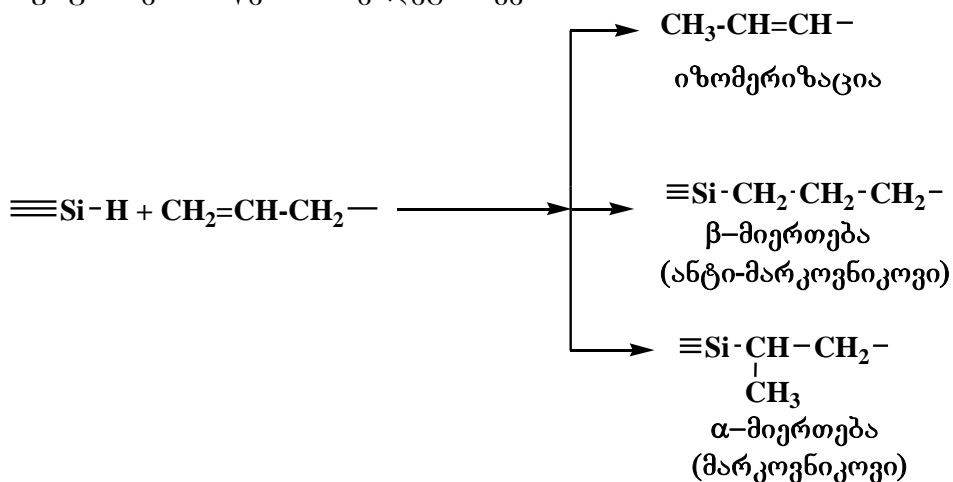
საინტერესო თვისებებით ხასიათდებიან სავარცხლისმაგვარი პოლიმერები, სადაც ძირითად სილოქსანურ მატრიცასთან მიერთებულია სხვადასხვა სიგრძის ორგანული განშტოებები ელექტროდონორული ჯგუფებით გერდით ჯაჭვში. ასეთი ელექტროდონორული ბუნების მქონე პოლიეთილენგლიკოლური გვერდითი განტოტვები ხსნიან ლითიუმის მარილებს მაღალი კონცენტრაციით, მარტივეთერული ჟანგბადის კოორპერაციული ურთიერთქმედებით ლითიუმის იონებთან, რაც თავის მხრივ ასეთი პოლიმერების იონურ გამტარებლობას ზრდის. საინტერესო იყო მეთილსილოქსანის გვერდით ჯაჭვში პროპილციანიდური ჯგუფის შეყვანა, სადაც ნიტრილურ ჯგუფში შემავალი აზოტის ატომი იგივე დონორული ბუნებისაა.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი 3-ციანოპროპილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ამ მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილია ოლიგომეთილჰიდროსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას.

საწყის პროდუქტებად ჰიდროსილილირების რეაქციებში გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილსილოქსიჯგუფებით ბლოკირებული პოლიმეთილსილოქსანი და ალილციანიდი.

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში 60°C, 70°C და 80°C მორეაგირე კომპონენტების 1:70 თანაფარდობით. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაფიქსირებდით აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. ლიტერატურული მონაცემებისაგან [175] განსხვავებით, დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და გვრჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური ≡Si-H ბმა. თუმცა აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებით ბლოკირებული პოლიმეთილჰიდროსილოქსანით (M_n≈390) ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან, ჩვენგან განსხვავებით ყველა აქტიური ≡Si-H ბმა შედის რეაქციაში [175, 176].

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ალილურ ნაერთებთან ჰიდროსილილირების რეაქცია შეიძლება წარიმართოს სამი ძირითადი მიმართულებით: უჯერი ბმის იზომერიზაციით, α-მიერთებით – მარკოვნიკოვის წესით და β-მიერთებით ანტი-მარკოვნიკოვით ანუ ფარმერის წესით შემდეგი სქემით:

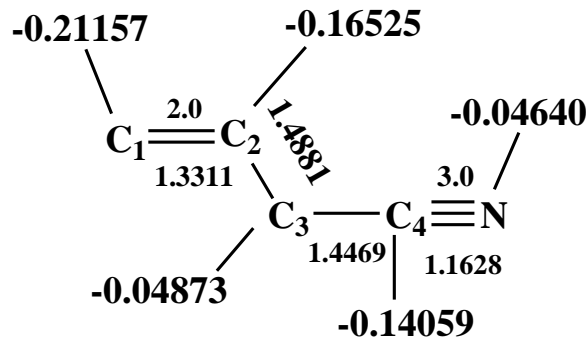


სქემა 14. ≡Si-H ბმის მიერთების რეაქციები ალილწარმოებულთან

როგორც ალილციანიდის მოლეკულიდან ჩანს გარდა იმისა, რომ მას გააჩნია უჯერი C=C ბმა, მას ასევე გააჩნია C≡N, რომელიც, როგორც ლიტერატურის [177] მონაცემებიდანაა ცნობილი, წარმოადგენს რეაქციისუნარიან ცენტრს ჰიდროსილირების რეაქციებში კატალიზატორის ოქტაკარბონილდიკობალტის თანაობისას Co₂(CO)₈. ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა ალილციანიდში ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები [171]. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე:

დიაგრამა 2

მუხტის სიდიდეები, ბმის რიგები და ბმის სიგრძეები ალილციანიდის მოლეკულაში



როგორც მოლეკულური დიაგრამიდან ჩანს მუხტის მაქსიმალური მნიშვნელობა შეინიშნება C₁ და C₂ ნახშირბადის ატომზე. ამდენად მუხტების სიდიდიდან გამომდინარე ჰიდროსილირებაც ყველაზე უფრო მეტად უნდა წარიმართოს ნახშირბადის 1 ან 2 ატომზე. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ნახშირბადის აღნიშნული ატომები წარმოადგენენ განსაკუთრებით რეაქციისუნარიან ცენტრებს ელექტროფილური მიერთებისათვის.

ჰიდროსილირების რეაქციები შესწავლილია აბსოლუტური ტოლუოლის განზავებულ ხსნარში (C₆H₆ 6,8x10⁻² მოლი/ლ), ერთეულ ელემენტურ რგოლზე ორჯერ მეტი ალილციანიდის თანაობისას ანუ მორეაგირე კომპონენტების 1:70 მოლური თანაფარდობით, კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, ინერტულ არეში. დადგენილია, რომ ჰიდროსილირების რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და გარკვეული დროის შემდეგ (~72 სთ) შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნის რეაქციები. სარეაქციო არედან გამოყოფილ იქნა ხსნადი ნაწილი (75%), რომელიც გადალექვისა და გამხსნელის მოცილების შემდეგ წარმოადგენს უფრო გამჭვირვალე ბლანტ სითხეს, რომელიც უფრო კარგად იხსნება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე ტოლუოლში. იგივე რეაქცია ჩატარებულ იქნა აბსოლუტური ტეტრაჰიდროფურანის განზავებულ ხსნარში, კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, ინერტულ არეში. მაგრამ აქაც ორი კვირის განმავლობაში ყველა აქტიური ≡Si-H ბმა არ შედის ჰიდროსილირების რეაქციაში (~10%) და ადგილი აქვს გაკერვის რეაქციებს.

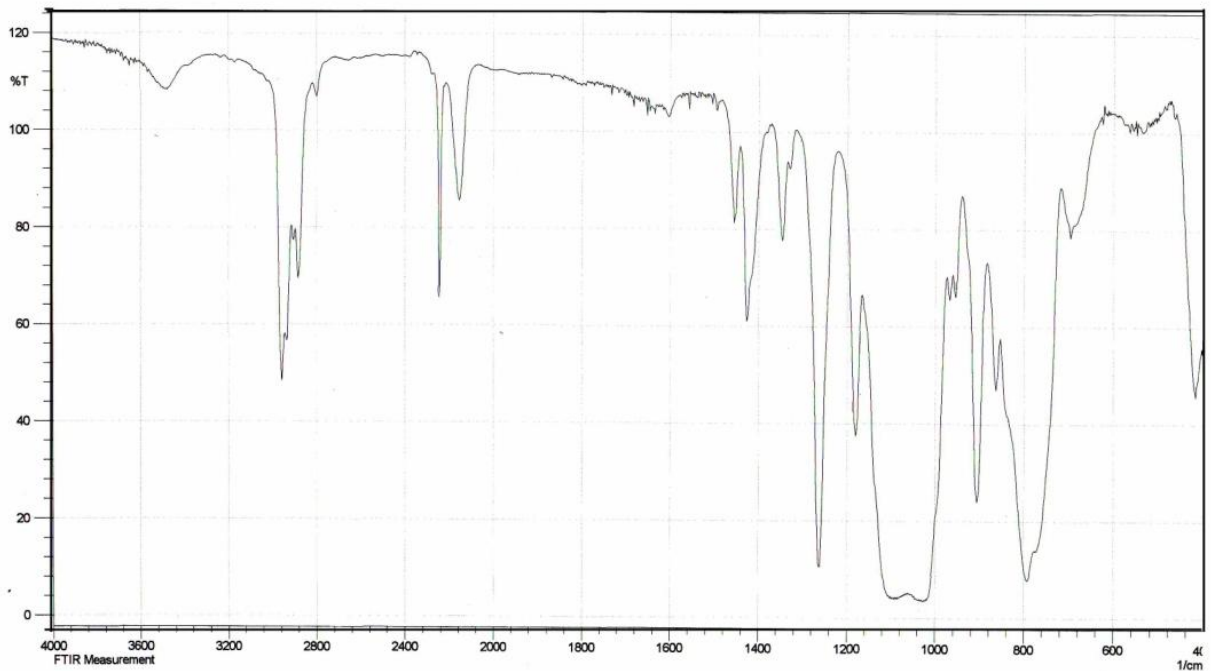
გაკერვის რეაქციები, როგორც ცნობილია [177] შეიძლება განხორციელდეს ნარჩენი აქტიური ≡Si-H ბმის მოლეკულათშორისი მიერთებით ციანიდურ ჯგუფზე ან ≡Si-H ბმის მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციით [170].

მიღებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H, ¹³C და ²⁹Si სპექტრული გამოკვლევებით.

ოლიგომერების ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში (ნახაზი 48) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1040 სმ⁻¹ უბანში დამახასიათებელი ხაზოვანი ≡Si-O-Si≡ ბმის ასიმეტ-

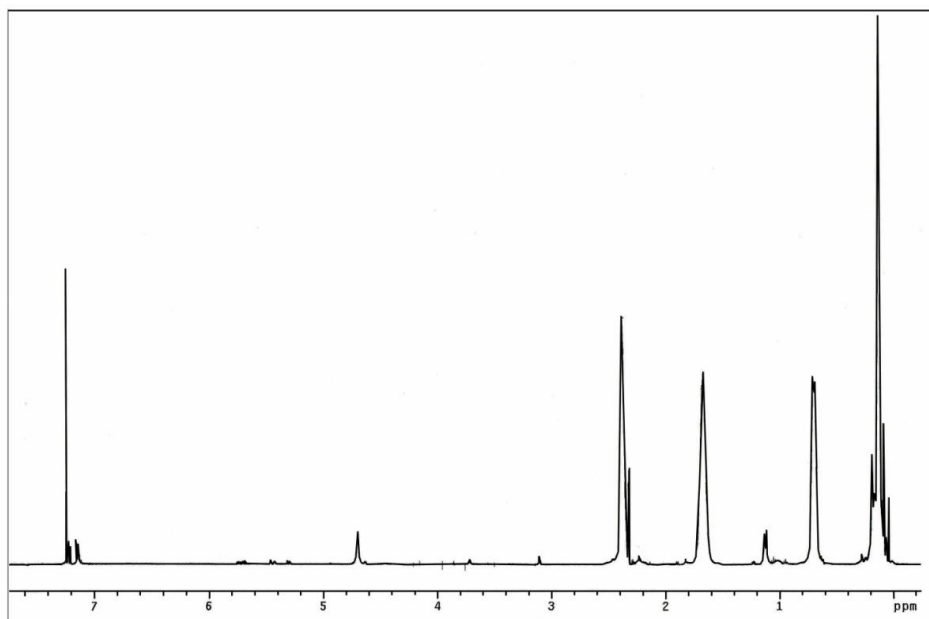
რიული ვალენტური რხევებისათვის, 1263 cm^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ბმისათვის, 2865 cm^{-1} უბანში შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელი $-\text{CH}_2-$ ბმისათვის, შთანთქმის ზოლი 2247 cm^{-1} უბანში დამახასიათებელი ციანიდური $-\text{CN}$ ჯგუფის ვალენტური რხევებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 cm^{-1} უბანში, დამახასიათებელი რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმისათვის, ტრიმეთილსილილირებული ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 840 cm^{-1} უბანში და შთანთქმის ზოლი 2976 cm^{-1} უბანში, რომელიც დამახასიათებელია ვალენტური რხევებისათვის $-\text{CH}_3$ ჯგუფში [153-155].

SHIMADZU



ნახაზი 48. XXVIII ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრი.

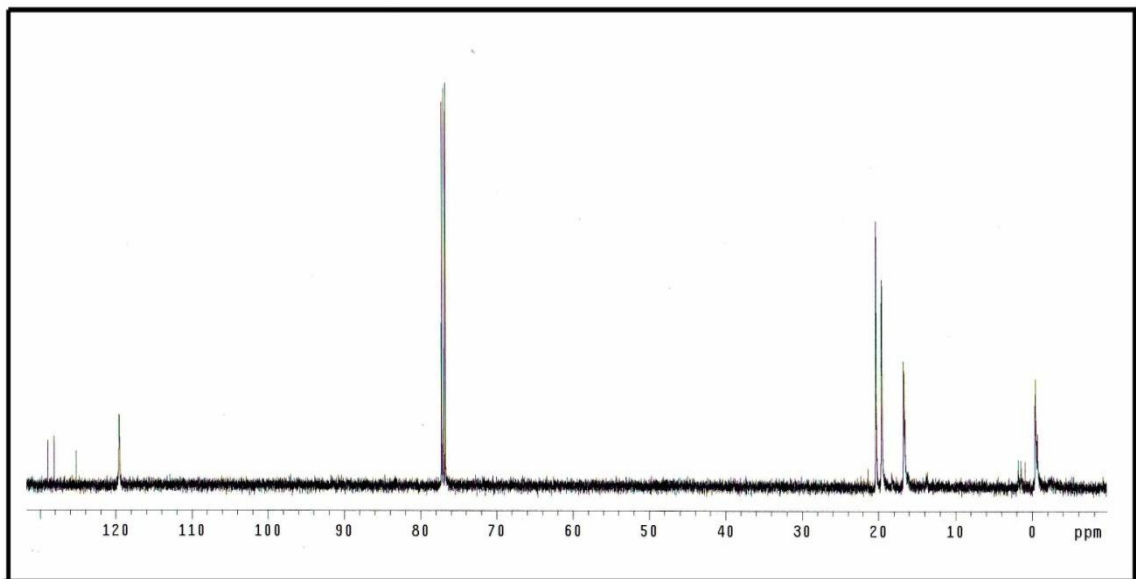
XXVIII ოლიგომერისათვის ჩატარებულია ^1H ბმრ სპექტრული გამოკვლევა,



ნახაზი 49. XXVIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი (CDCl_3 -ში)

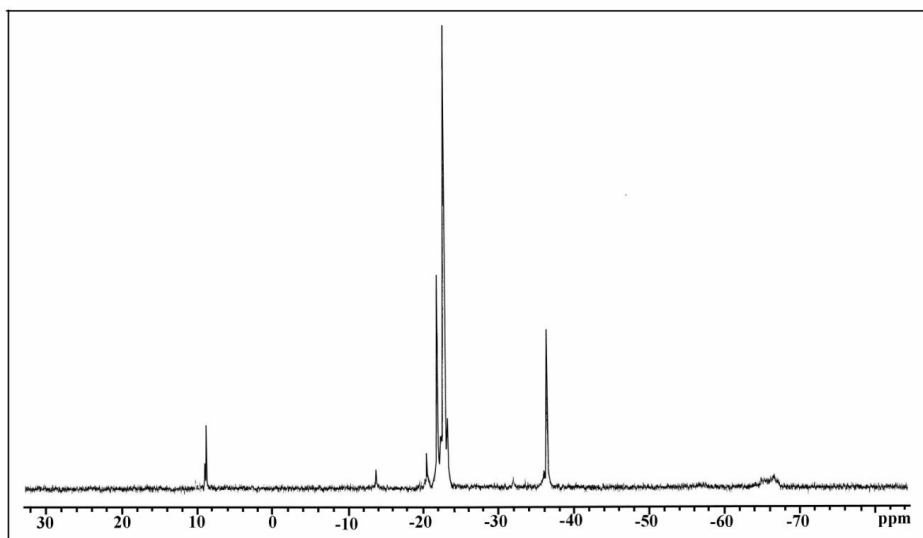
49-ე ნახაზზე შეიმჩნევა ტრიმეთილსილილის ჯგუფების $-\text{SiCH}_3$ (3H) და $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ შთანთქმისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური და მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.12-0.095$ ვმნ, მარკოვნიკოვის წესით მიერთებისას მეთილის პროტონებისათვის (ფრაგმენტში $=\text{CHCH}_3$) დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1.15$ ვმნ, ასევე შეიმჩნევა ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ($-\text{Si}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტში) ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.74$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=2.40$ ვმნ. ^1H ბმრ სპექტრიდან გამომდინარე ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით. თანაფარდობა მარკოვნიკოვის და ფარმერის წესით მიმდინარე რეაქციებს შორის შეადგენს 15:85.

XXVIII ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CN}$ (ფარმერის წესით მიერთება) $\equiv\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$ (მარკოვნიკოვის წესით მიერთება) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx 0.1$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით $\delta\approx 119$ ვმნ CN ციანიდური ჯგუფისათვის, $\delta\approx 21,0$ ვმნ ციანიდურ ჯგუფთან დაკავშირებულ მეთილენური ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის $-\text{CH}_2-$ თვის, სიგნალები $\delta\approx 16,1$ და $\delta\approx 16,2$ ვმნ დამახასიათებელია $\text{CH}-$ და $-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში შემავალი ნახშირბადის ატომებისათვის, $\delta\approx 19,5$ ვმნ სილიციუმთან დაკავშირებული $-\text{CH}_2-$ თვის (ნახაზი 50).



ნახაზი 50. ოლიგომერის ^{13}C სპექტრი.

ოლიგომერების ^{29}Si ბმრ სპექტრში, ნახაზი 51 შეიმჩნევა Me_3SiO ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx 9.5$ ვმნ უბანში, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ბმისათვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx 21\div 23$ და $\delta\approx 36.2$ ვმნ უბანში. ასევე შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx 13.8$ ვმნ-ში, რაც $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმების ჰომოდეჰიდროკონდენსაციით შეიძლება წარმოიქმნას. მიღებული შედეგები თანხვედნაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან [150].

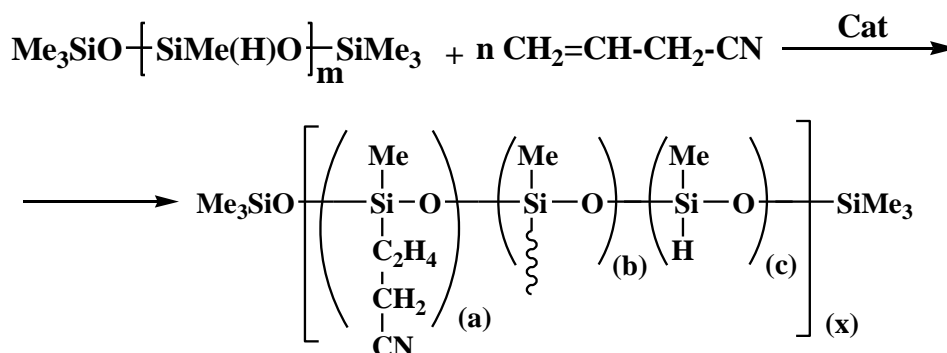


ნახაზი 51. ოლიგომერის ^{29}Si ბმრ სპექტრი.

ამდენად მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით [178]:

სქემა 15

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან



სადაც: [(a)+(b)+(c)](x)=m=30; 60°C - XXVIII¹, 70°C - XXVIII², 80°C - XXVIII; 80°C – XXIX.

სხნადი ნაწილის გამოტანის შემდეგ ოლიგომერები, გადაღეპილ იქნა ნ-ჰექსანით. სიბლანტეები შესაბამისად ტოლია $\eta_{sp}/c=0.08-0.10$. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან წყალში. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ და ბმრ რეზონანსის სპექტრული მონაცემებით. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 11.

ცხრილი 11

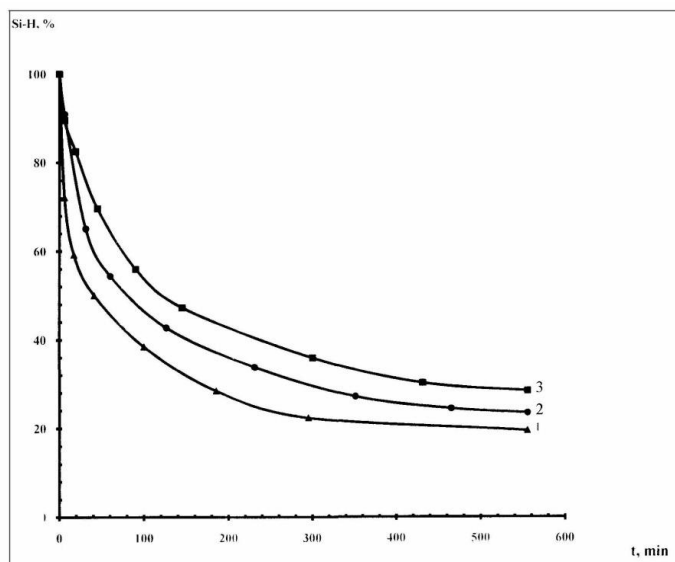
ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№	გამოსავალი, %	η_{sp}^*	$T_g, ^\circ\text{C}$	M_w^{**}	M_n PD
XXVIII ¹	82	0.09	-	-	-

XXVIII ²	79	0.09	-	-	-
XXVIII	75	0.10	-140.4	$8,531 \times 10^3$	$4,718 \times 10^3$ (1.8)
XXIX	81	0.10	-140.9	$8,586 \times 10^3$	$4,761 \times 10^3$ (1.8)

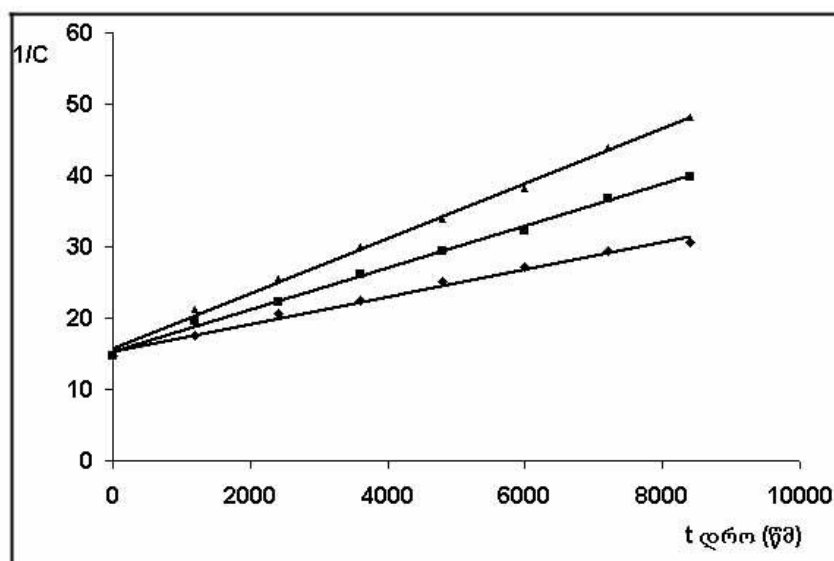
*1 %-იან ტოლუოლის ხსნარში 25⁰C-ზე.

დადგენილ იქნა, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 60⁰C -დან 80⁰C -მდე წყალბადის კონვერსია იზრდება 74%-დან 88%-მდე.



ნახაზი 52. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე. მრუდი 1 შეესაბამება 80⁰C, 2 -70⁰C და მრუდი 3 – 60⁰C

52-ე ნახაზიდან ჩანს, რომ 80⁰C-ზე ალილციანიდთან ჰიდროსილილირებისას რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაცია 20%-ია. ხოლო 80⁰C-ზე 30% ე.ი. ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება.

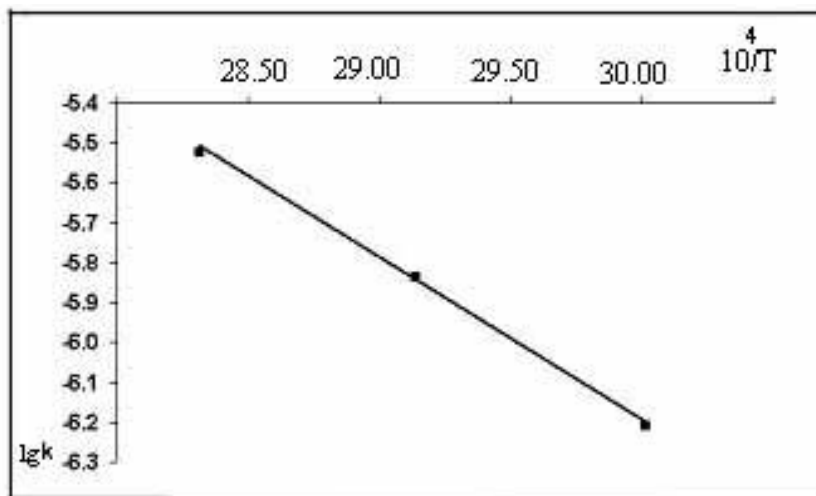


ნახაზი 53. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C, მრუდი 2 - 70°C ხოლო მრუდი 3 - 60°C

53-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან.

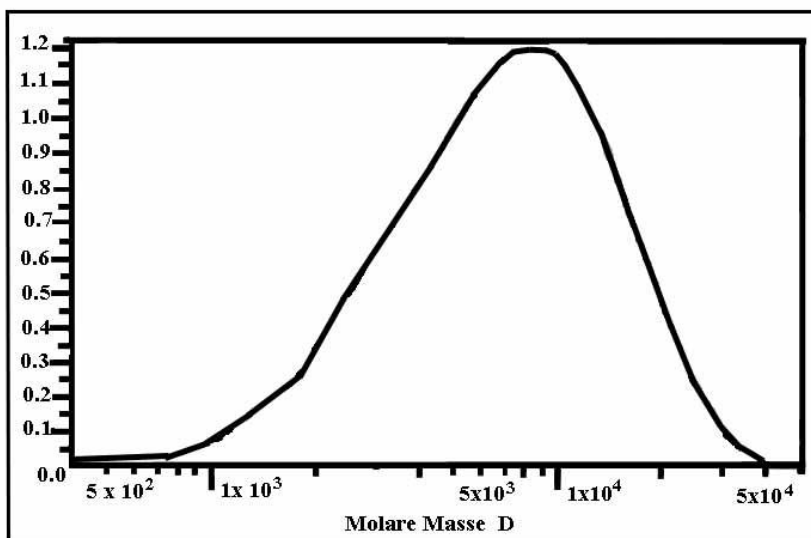
დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირება საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები: $k_{60^{\circ}\text{C}} \approx 2,00 \times 10^{-3}$; $k_{70^{\circ}\text{C}} \approx 3,0119 \times 10^{-3}$; $k_{80^{\circ}\text{C}} \approx 3,9881 \times 10^{-3}$ მოლი/ლ·სეკ და ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma 1,4$.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულებიდან, გათვლილ იქნა ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია რომელიც შეადგენს $E_{\text{აქტ}} \approx 33,757$ კჯ/მოლი.



ნახაზი 54. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის დამოკიდებულება შებრუნებულ სიდიდესთან

ოლიგომერისათვის ჩატარებულია გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. 55-ე ნახაზზე მოცემულია XXVIII ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების დიფერენციალური მრუდი, საიდანაც ჩანს, რომ XXVIII ოლიგომერს გააჩნია ფართო მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება.



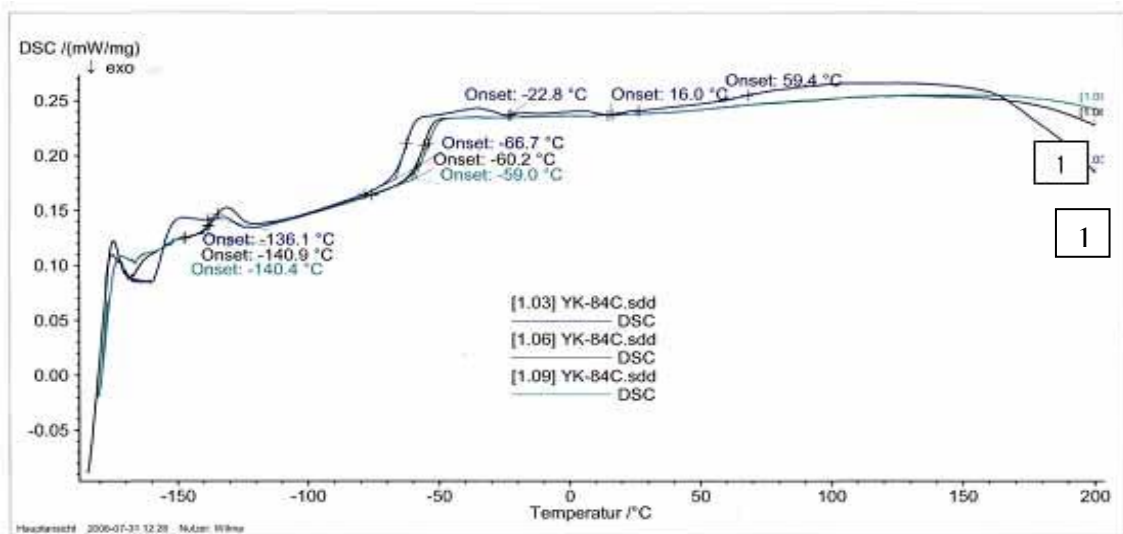
ნახაზი 55. XXVIII ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

განსაზღვრულია საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსულობა, რომელიც შეადგენს: $\bar{M}_n=4,761 \times 10^3$, $\bar{M}_w=4,718 \times 10^3$, $\bar{M}_w=8,531 \times 10^3$, $\bar{M}_n=8,586 \times 10^3$; დეტექტორებად გამოყენებულია ულტრაიისფერი და ინფრაწითელი გამოსხივება შესაბამისად.

სრული ჰიდროსილილირებისას მიღებული ოლიგომერის მოლეკულური მასა არ უნდა აღემატებოდეს $4,6 \times 10^3$. გაზრდილი მოლეკულური მასა მოლეკულათშორისი განტოტვით შეიძლება აიხსნას. მიღებული ოლიგომერების მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი მონომოდალური ხასიათისაა და პოლიდისპერსულობის ხარისხი შეადგენს $D=1,79-1,83$.

საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა აღემატება სრული ჰიდროსილილირების გზით მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას, რაც მიუთითებს განტოტვის რეაქციების მიმდინარეობაზე. განტოტვის რეაქციების წარმართვა შესაძლებელია, როგორც $\equiv Si-H$ ბმის ხარჯზე [150], ასევე ჰიდროსილილირებით ნიტრილის ჯგუფზე, თუმცა ბმრ სპექტრში ჩვენ ეს მიმდინარეობა ვერ დავაფიქსირეთ.

ზოგიერთი ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევები. 56-ე ნახაზზე მოცემულია ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული მრუდი, სადაც შეიმჩნევა ენდოთერმული პიკი, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას და შეადგენს $-136 \div -141^\circ C$, ასევე შეიმჩნევა ეგზოთერმული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერების ღლობის ტემპერატურას ინტერვალში $-59 \div -66,7^\circ C$.



ნახაზი 56. ოლიგომერის დსკ მრუდები (გაცხელებით და გაცივებით სკანირების სიჩქარე $v \approx 10$ გრად/წთ). სადაც 1 მრუდი შეესაბამება XXVIII², 2 შეესაბამება XXVIII და 3 შეესაბამება XXIX ოლიგომერს

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია თერმოგრაფიკული გამოკვლევები. 5% მასის დანაკარგი შეიმჩნევა $\sim 250-280^\circ C$ ტემპერატურულ ინტერვალში. დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს $320-500^\circ C$ ინტერვალში.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ჩვენს მიერ ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1, ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები [171]. მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის $[Me(MeO)_2SiH]$ ჰიდროსილილირებისას ალილციანიდთან, გათვლილ იქნა ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის წარ-

მოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C-Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას ($R_{\text{C-Si}}$), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია 12, 13 და 14 ცხრილებში.

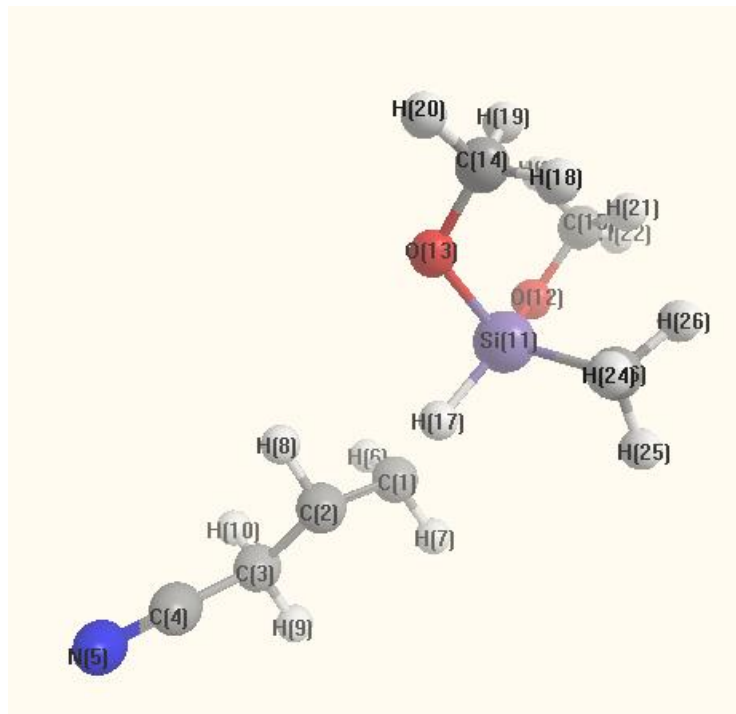
მოდელურ რეაქციაში ჰიდროსილილირება განხილულ იქნა სამი მიმართულებით – ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, და აგრეთვე ალილციანიდის ნიტრილის ჯგუფის სამმაგ ბმასთან მიერთების მიმართულებით.

ფარმერის წესის მიხედვით მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს მე-16 სქემის მიხედვით.

სქემა 16

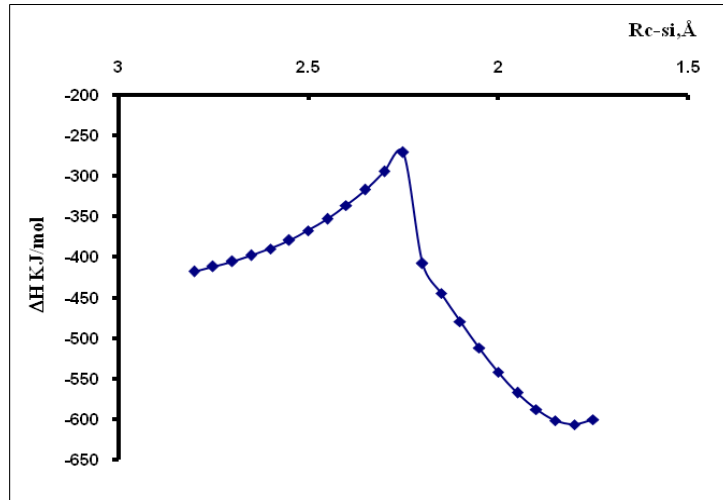
მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის წესის მიხედვით

57-ე ნახაზზე მოცემულია მორეაგირე კომპონენტების საწყისი მდგომარეობა. ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_1) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებული იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება ($R_{\text{C}_1\text{-Si}}$) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1) ატომს შორის ხდება 0,05 Å-ის ინტერვალით.



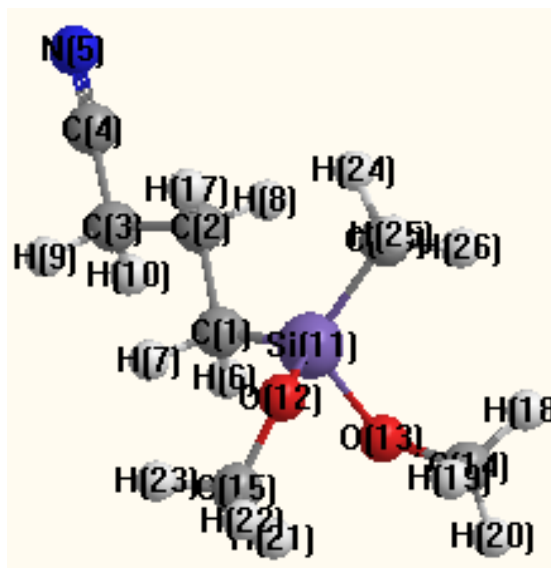
ნახაზი 57. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (ფარმერის წესი)

სისტემის ენერჯის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია 58-ე ნახაზზე.



ნახაზი 58. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ალილციანიდთან (მოდელურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

58-ე ნახაზიდან ჩანს, რომ სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_8) ატომთან $R_{C-Si}=2,25 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი C_1 და C_2 ატომებს შორის ალილციანიდის მოლეკულაში იზრდება. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($R_{Si-H}=0.920660-0.754147$) და მოდე-
ლურ ნიუთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.015734 -0.098472$ და $P_{C_7-H}=0.000896-0.067895$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_1) ატომს შორის $2,20 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორ-
დინარულ $C-C$ ბმაში ($P_{C_1-C_2}=1.011254$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახირბადის (C_1) ატომებს შორის აღწევს 0.848259 -ს. ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.003675$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{C_1-H}= 0.943567$).



ნახაზი 59. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელო რეაქციაში ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის სტრუქტურა

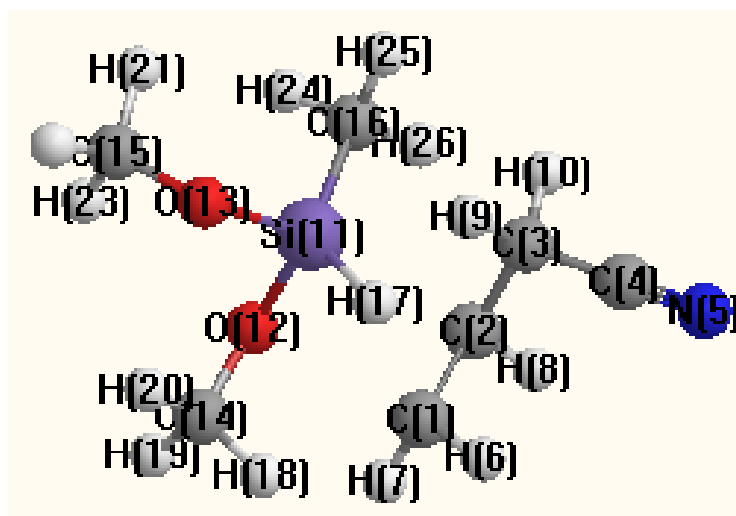
სილიციუმისა და ნახშირბადის (C₁) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. 59-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდროსილიოქსანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელო რეაქციაში ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის სტრუქტურა.

ჩვენს მიერ ასევე განხილულია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელო რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა და ვინილციკლოპექსენს შორის. რეაქცია მიმდინარეობს მე-17 სქემის მიხედვით.

სქემა 17

მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელო რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

მე-60 ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერგის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C₇) ატომებს შორის მანძილზე.

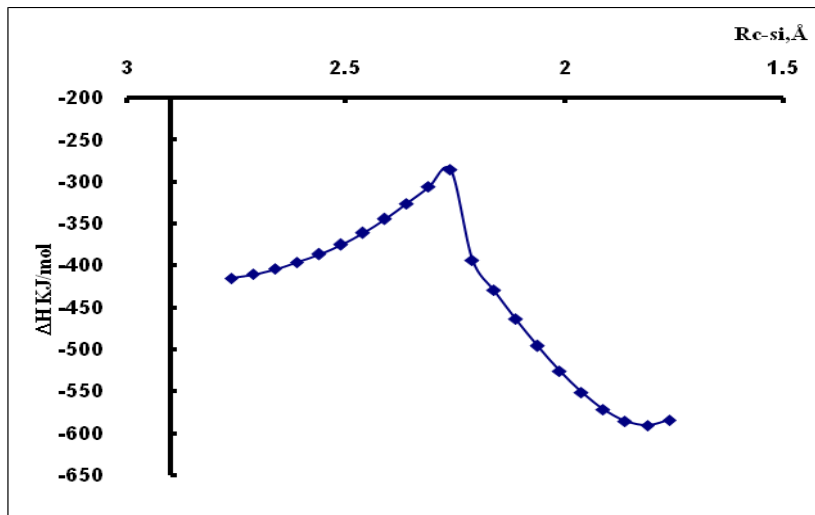


ნახაზი 60. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდელო რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (მარკოვნიკოვის წესი)

მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C₇) ატომებს შორის აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (R_{C₇-si}) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. მორეაგირე მონომერების საწყისი მდგომარეობა მოცემულია მე-60 ნახაზზე.

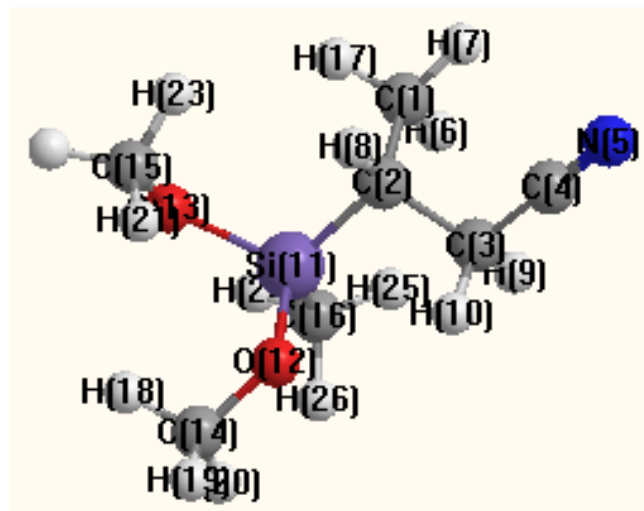
როგორც 61-ე ნახაზიდან ჩანს, ანალოგიურად ფარმერის წესის მიხედვით მიმდინარე რეაქციისა, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C₂) ატომთან R_{C-Si}=2,26 მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. რიგი C₁ და C₂ ატომებს შორის ალილციანიდის მოლეკულაში მცირდება 1.931992 -დან 1.636679-მდე. ბმის

რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0.875806-0.652722$) და შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.020510-0.115878$) და $P_{C_1-H}=0.0004-0.077709$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_2) ატომს შორის 2.21 \AA მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა გადადის ერთმაგ $C-C$ ბმაში ($P_{C_1-C_2}=1.007607$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_2) ატომებს შორის აღწევს 0.824817 -ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.009833$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 ($P_{C_1-H}=0.824817$).



ნახაზი 61. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ალილციანიდთან, მოდეულურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით

62-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირებისას მარკოვნიკოვის წესით მიღებული XXXI პროდუქტის სტრუქტურა.



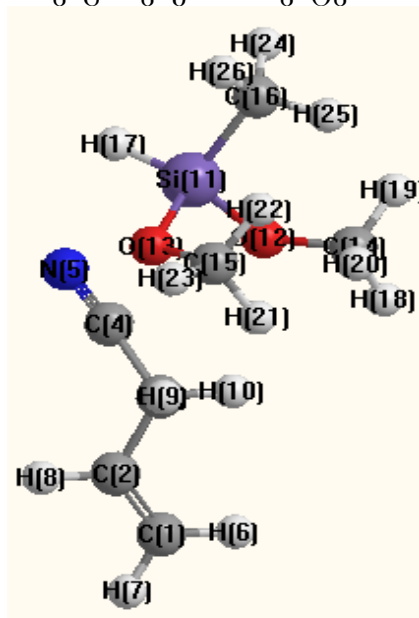
ნახაზი 62. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდეულურ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესით მიღებული XXXI პროდუქტის სტრუქტურა

ანალოგიურად იქნა ჩატარებული თეორიული გათვლები ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისათვის $C-N$ ბმასთან მიერთების მიმართულებით.

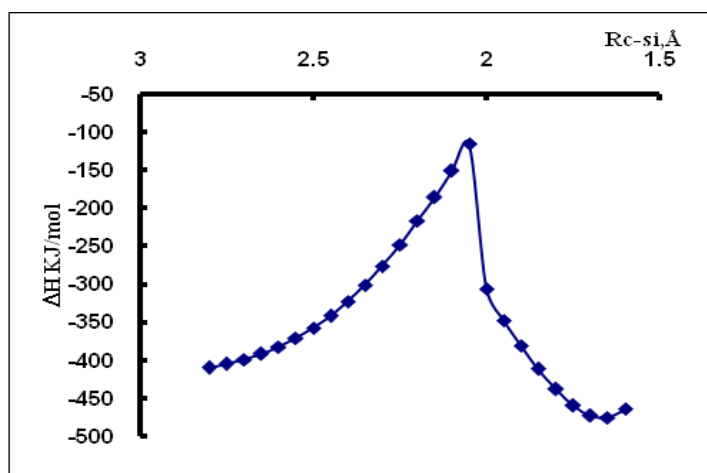
სქემა 18

მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილირების მოდელური რეაქცია ნიტრილის ჯგუფთან მიერთებისას

ანალოგიურად ნიტრილის ჯგუფის ნახშირბადსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა შორის მანძილი აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და სამმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_4) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალ-ით. 63-ე ნახაზზე მოცემულია მორეაგირე კომპონენტების საწყისი მდგომარეობა:

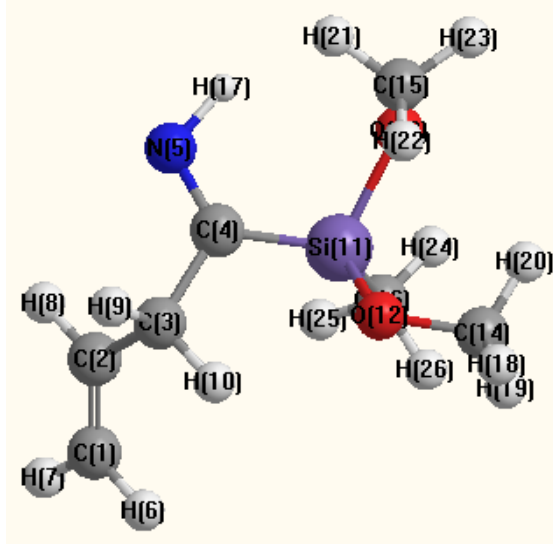


ნახაზი 63. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა ($C\equiv N$ ჯგუფთან მიერთება)



ნახაზი 64. სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ალილციანიდთან, მოდეულურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით

აგებულია სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულების (ΔH) გრაფიკი სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}).
საბოლოოდ მიერთების პროდუქტს აქვს ასეთი სახე:



ნახაზი 65. მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების მოდეულური რეაქციის საბოლოო პროდუქტი XXXII ($C\equiv N$ ჯგუფთან მიერთება)

ყველა მოდეულური რეაქციისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯიები $\Delta\Delta H^*$ და რეაქციების სითბური ეფექტები $\Delta\Delta H$. ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერჯია ტოლია $\Delta\Delta H^*=146.31$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H=188.69$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე რეაქციისას სითბური ეფექტი ტოლია $\Delta\Delta H=170.912$ კჯ/მოლი, ხოლო აქტივაციის ენერჯია $\Delta\Delta H^*=133.731$ კჯ/მოლი.

ასევე გათვლილია ნიტრილის ჯგუფთან მიერთების რეაქციის აქტივაციის ენერჯია და რეაქციის სითბური ეფექტი: $\Delta\Delta H^*=254.409731$ კჯ/მოლი, $\Delta\Delta H= 65.54488$ კჯ/მოლი.

მოცემული გათვლები მიუთითებს რეაქციის უპირატეს მიმდინარეობაზე ფარმერის წესის მიხედვით, რაც ასევე თანხვედნაშია ბმრ სპექტრულ გამოკვლევებთან. შემდგომ, ყველაზე სააღბათოა მიერთება მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე დასაშვებია მიერთება ალილციანიდის მოლეკულის ნიტრილის ჯგუფის სამმაგ ბმასთანაც, რაც თანხვედნაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან.

ცხრილი 12

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდრიდული მიერთების მოლეკულურ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით

R_{2-11}	R_{1-17}	ΔH	q_1	q_2	q_{11}	q_{17}	μ	P_{1-2}	P_{11-17}	P_{1-17}	P_{2-11}
2.81	2.11	-419	-0.176264	-0.224402	1.380385	-0.261451	2.477	1.334951	1.452415	2.118789	2.815863
2.76	2.06	-415	-0.171128	-0.232165	-1.381632	-0.261781	2.454	1.335727	1.453278	2.068789	2.765863
2.71	2.01	-410	-0.163173	-0.242312	-1.383840	-0.262638	2.396	1.336657	1.454633	2.018789	2.715863
2.66	1.96	-404	-0.153790	-0.254423	-1.386273	-0.263597	2.315	1.337810	1.456372	1.968789	2.665863
2.61	1.91	-396	0.143210	-0.268513	-1.389340	-0.264663	2.235	1.339239	1.458635	1.918789	2.615863
2.56	1.86	-386	-0.131167	-0.285068	-1.393591	-0.266096	2.165	1.341001	1.461509	1.868789	2.565863
2.51	1.81	-375	-0.116824	-0.304860	-1.399555	-0.268160	2.092	1.343169	1.465214	1.818789	2.515863
2.46	1.76	-361	-0.099125	-0.329093	-1.409023	-0.272118	2.033	1.345786	1.470045	1.768789	2.465863
2.41	1.71	-344	-0.078330	-0.358416	-1.421838	-0.276818	1.982	1.349337	1.476199	1.718789	2.415863
2.36	1.66	-326	-0.052322	-0.395432	1.441613	-0.284181	1.946	1.354019	1.484581	1.668789	2.365863
2.31	1.61	-306	-0.018577	-0.444170	1.474147	-0.296451	1.958	1.360574	1.496863	1.618789	2.695601
2.26	1.56	-285	0.028618	-0.513742	1.530062	-0.315944	2.049	1.371596	1.518323	1.568789	2.265863
2.21	1.51	-393	-0.208891	-0.360564	1.344188	0.047108	4.001	1.472395	2.679632	1.518789	2.215863
2.16	1.46	-429	-0.210345	-0.373470	1.358779	0.053839	3.906	1.475502	2.699905	1.468789	2.165863
2.11	1.41	-464	-0.209651	-0.387315	1.372931	0.058706	3.802	1.478203	2.729916	1.418789	2.115863
2.06	1.36	-496	-0.207920	-0.402403	1.388169	0.062585	3.683	1.480890	2.778343	1.368789	2.065863
2.01	1.31	-525	-0.207716	-0.418754	1.405755	0.067589	3.572	1.484292	2.828541	1.318789	2.015863
1.96	1.26	-571	-0.207781	-0.436676	1.424861	0.072676	3.449	1.488272	2.872955	1.268789	1.965863
1.91	1.21	-585	-0.207490	-0.456382	1.445472	0.077235	3.314	1.492778	2.910392	1.218789	1.915863
1.86	1.16	-590	-0.206445	-0.477907	1.467110	0.080667	3.180	1.497859	2.899216	1.168789	1.865863
1.81	1.11	-584	-0.204325	-0.501126	1.489471	0.083033	3.012	1.503476	2.887244	1.118789	1.815863
1.76	1.06	-564	-0.200907	-0.525868	1.512613	0.084510	2.839	1.509707	2.875895	1.068789	1.765863

ცხრილი 13

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდრიდული მიერთების მოლეკულურ რეაქციაში ფარმერის წესის მიხედვით

R_{1-11}	R_{2-17}	ΔH	q_1	q_2	q_{11}	q_{17}	μ	P_{1-2}	P_{11-17}	P_{1-11}	P_{2-17}
2.80	2.12	-417.68001	-0.235919	-0.156576	1.354069	-0.204275	2.873	1.955042	0.920660	0.015734	0.000896
2.75	2.07	-411.85248	-0.244463	-0.150923	1.355838	-0.205916	2.837	1.952765	0.919716	0.018515	0.001374
2.70	2.02	-405.61007	-0.255283	-0.144137	1.362842	-0.208217	2.840	1.948813	0.918285	0.022137	0.002191
2.65	1.97	-398.18804	-0.267450	-0.136102	1.367887	-0.212027	2.849	1.943309	0.914885	0.026394	0.003335
2.60	1.92	-389.64732	-0.280823	-0.127240	1.372475	-0.215510	2.839	1.936604	0.910660	0.031147	0.004846
2.55	1.87	-379.58502	-0.296487	-0.116616	1.376890	-0.218808	2.828	1.928842	0.905641	0.036356	0.006804
2.50	1.82	-367.56883	-0.314165	-0.104105	1.381733	-0.222110	2.758	1.920094	0.899683	0.042020	0.009303
2.45	1.77	-353.31406	-0.337725	-0.087019	1.385327	-0.228561	2.708	1.907590	0.888659	0.048851	0.013310
2.40	1.72	-336.51390	-0.363805	-0.067865	1.394942	-0.234392	2.639	1.892363	0.877162	0.056607	0.018277
2.35	1.67	-317.03769	-0.398201	-0.042600	1.409471	-0.243670	2.618	1.869134	0.858219	0.066393	0.026271
2.30	1.62	-295.00870	-0.441877	-0.010578	1.433604	-0.257135	2.587	1.833351	0.828742	0.079093	0.038953
2.25	1.57	-271.36132	-0.513123	0.042185	1.487977	-0.292946	2.450	1.757560	0.754147	0.098472	0.067895
2.20	1.51	-408.12653	-0.420840	-0.128824	1.339178	0.043117	3.134	1.011254	0.003675	0.848259	0.943567
2.15	1.46	-444.66410	-0.434838	-0.131345	1.354794	0.052424	3.053	1.008332	0.002109	0.849449	0.947873
2.10	1.42	-479.44069	-0.450076	-0.133844	1.371077	0.060862	2.986	1.006123	0.001168	0.849746	0.951300
2.05	1.37	-512.07803	-0.467196	-0.136558	1.388391	0.069873	2.913	1.004180	0.000606	0.849516	0.954365
2.00	1.32	-541.55550	-0.485184	-0.137688	1.406855	0.075391	2.817	1.002687	0.000443	0.848283	0.956403
1.95	1.27	-567.09598	-0.504731	-0.138030	1.426331	0.080246	2.721	1.001249	0.000329	0.846491	0.958398
1.90	1.22	-587.50733	-0.525887	-0.137291	1.446734	0.083846	2.622	0.999868	0.000296	0.844022	0.960237
1.85	1.17	-601.25718	-0.548615	-0.135468	1.468036	0.086734	2.527	0.998420	0.000256	0.841060	0.962142
1.80	1.12	-606.37030	-0.572913	-0.132454	1.490149	0.088764	2.422	0.996904	0.000231	0.837755	0.964066
1.75	1.07	-600.36363	-0.598685	-0.128167	1.512691	0.089707	2.319	0.995279	0.000224	0.834143	0.965971
1.70	1.02	-580.19149	-0.625881	-0.122535	1.536026	0.089713	2.215	0.993474	0.000218	0.830168	0.967894
1.65	0.97	-542.19616	-0.654468	-0.115439	1.559575	0.088818	2.096	0.991453	0.000211	0.826187	0.969857
1.60	0.92	-482.03396	-0.684210	-0.106929	1.583894	0.087110	2.000	0.989126	0.000221	0.822108	0.971804
1.55	0.87	-394.54068	-0.715256	-0.096820	1.608207	0.084399	1.903	0.986432	0.000213	0.818018	0.973770

ცხრილი 14

ენერჯის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ალილციანიდთან ჰიდრიდული მიერთების მოდეულ რეაქციაში CN მიმართულებით

R_{11-4}	R_{17-5}	ΔH	q_{11}	q_{17}	q_4	q_5	μ	P_{11-17}	P_{4-5}	P_{11-4}	P_{17-5}
2.80	2.25	-410.56946	1.363792	-0.191816	-0.097756	-0.074460	3.698	0.921878	2.864852	0.020593	0.001488
2.75	2.20	-405.46544	1.362023	-0.190939	-0.101181	-0.071790	3.664	0.921420	2.861992	0.022964	0.001711
2.70	2.15	-399.24942	1.360088	-0.189852	-0.105913	-0.068093	3.630	0.920995	2.859114	0.025550	0.002009
2.65	2.10	-391.68305	1.358032	-0.188808	-0.111847	-0.063420	3.590	0.920445	2.856046	0.028404	0.002404
2.60	2.05	-382.49778	1.355938	-0.187826	-0.118959	-0.057804	3.545	0.919710	2.852652	0.031559	0.002930
2.55	2.00	-371.40282	1.353385	-0.186864	-0.127390	-0.051107	3.493	0.918688	2.848744	0.035086	0.003643
2.50	1.95	-358.06715	1.351384	-0.185880	-0.137084	-0.043427	3.440	0.917374	2.844216	0.038981	0.004602
2.45	1.90	-342.17935	1.349306	-0.185004	-0.147969	-0.034855	3.379	0.915459	2.838656	0.043379	0.005895
2.40	1.85	-323.48013	1.345126	-0.185235	-0.160429	-0.025298	3.283	0.911864	2.831635	0.048416	0.007672
2.35	1.80	-301.71877	1.343353	-0.187433	-0.174642	-0.014763	3.148	0.905738	2.822713	0.054167	0.010131
2.30	1.75	-276.65002	1.342729	-0.186899	-0.191392	-0.002178	3.067	0.900014	2.811415	0.060813	0.013609
2.25	1.70	-248.31558	1.343964	-0.188105	-0.211559	0.012243	2.954	0.890976	2.797699	0.068153	0.018487
2.20	1.65	-216.87603	1.348829	-0.190875	-0.235496	0.028082	2.807	0.876716	2.776826	0.077457	0.025875
2.15	1.60	-186.25980	1.357797	-0.204238	-0.271295	0.040819	1.968	0.839127	2.734591	0.093870	0.043990
2.10	1.55	-151.46853	1.375968	-0.203542	-0.309159	0.058243	1.881	0.805951	2.676129	0.113861	0.067079
2.05	1.50	-116.15973	1.423119	-0.210373	-0.366034	0.081952	1.821	0.740671	2.574510	0.142272	0.110535
2.00	1.45	-306.66450	1.408584	0.091021	-0.365449	-0.129032	2.417	0.027185	2.012309	0.776439	0.911058
1.95	1.40	-347.99441	1.413191	0.136244	-0.372772	-0.152410	2.973	0.023175	2.010161	0.783470	0.901517
1.90	1.35	-380.99408	1.437751	0.134583	-0.389948	-0.147816	2.774	0.018301	2.001555	0.786481	0.913015
1.85	1.30	-411.64775	1.461104	0.133838	-0.407298	-0.143794	2.554	0.014404	1.994268	0.788379	0.921926
1.80	1.25	-438.56148	1.483380	0.134296	-0.424862	-0.140294	2.336	0.011300	1.987910	0.789496	0.928663
1.75	1.20	-459.91025	1.505951	0.135242	-0.442995	-0.136785	2.121	0.008798	1.982231	0.789755	0.933941
1.70	1.15	-473.38140	1.527969	0.136421	-0.461640	-0.133200	1.899	0.006802	1.976821	0.789457	0.938236
1.65	1.10	-476.11434	1.550343	0.137583	-0.480916	-0.129273	1.676	0.005207	1.971537	0.788607	0.941771
1.60	1.05	-464.61830	1.572897	0.138677	-0.500822	-0.124994	1.437	0.003954	1.966187	0.787502	0.944736

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველადაა შესწავლილი α, ω -ბის(ტრიმეთილ-სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმა, რომელიც მონაწილეობას ღებულობს მოლეკულათშორის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნით.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია გელ-შედწვეადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები და ნაჩვენებია ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს ადგილი აქვს განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნას.

ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით, მოდელურ სისტემებზე დადგენილია რეაქციის უპირატესი მიმდინარეობა ფარმერის წესის მიხედვით, რაც ასევე თანხვედნაშია ბმრ სპექტრულ გამოკვლევებთან. შემდგომ, ყველაზე სააღბათოა მიერთება მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე დასაშვებია მიერთება ალილციანიდის მოლეკულის ნიტრილის ჯგუფის სამმაგ ბმასთანაც.



თავი 3 ექსპერიმენტული ნაწილი

დისერტაციის აღნიშნულ თავში განხილულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში.

სადისერტაციო ნაშრომის შესრულებისას გამოყენებული ნივთიერებები და გამსხნელები გასუფთავებულ იქნა შესაბამისი მეთოდებით და მათი სისუფთავე დადგენილ იქნა დუღილის ტემპერატურებით, გარდატეხის მაჩვენებლების მნიშვნელობებითა და გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიული ანალიზებით.

3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები

მონომერული ნივთიერებების სისუფთავეს ვაკონტროლებდით გაზ-თხევადურ ქრომატოგრაფზე “JIXM-8MD”, ფაზა CKTΦT-100 (10%), ქრომოსორბზე NAW, გაზ-მატარებელი – ჰელიუმი, 2 მ სიგრძის სვეტი.

ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელი სპექტრები სინთეზირებული ნივთიერებებისთვის გადაღებულია იწ სპექტროფოტომეტრზე R-20, ვაზელინში ან CCl₄-ში და ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრზე Nicolet Nexus 470.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე – “Bruker”, სამუშაო სიხშირით 250 და 400 მჰერცი, დეიტერირებული ქლოროფორმის ან C₂D₂Cl₄-ის ხსნარში. დეიტერირებული გამსხნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს.

გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია “Waters Model 6000A” ტიპის ქრომატოგრაფზე, რომელიც აღჭურვილი იყო R401 ტიპის დიფერენციალური რეფრაქტომეტრული დეტექტორით, რომელიც შეესაბამება იყო 10³ და 10⁴ Å “Utrastyragel”-ის სვეტით. ნიმუშის კონცენტრაცია იყო დაახლოებით 3% წონით ტოლუოლში, ოლიგომერების სიხშირის შესურების საშუალო მოცულობა შეადგენდა 5 μL. მიღებული გელ-შედწევადი მრუდების სტანდარტიზაცია ტარდებოდა ცნობილი მოლეკულური მასის მქონე სტიროლისა და პოლიდიმეთილსილოქსანის სტანდარტებით.

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

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა ჩატარებულ იქნა ხელსაწყოზე “Дрoн-2 MD”, A-CuK α , გადაღებას ვაწარმოებდით ფილტრის გარეშე, მობრუნების კუთხური სიჩქარე $\omega \approx 2$ გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულ იქნა საქართველოს მინერალური ნედლეულის სამეცნიერო კვლევით ინსტიტუტში.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ასევე ჩატარებულია თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევა “Paulic - Paulic - Erday, MOM-102” სისტემის დერივატოგრაფზე. ტემპერატურის მატების სიჩქარე $v = 5$ გრად/წთ.

კვლევები ჩატარებული იქნა თსუ მაკრომოლეკულების ქიმიის მიმართულებასზე.

3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება

ა, ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი $m \approx 35$ გამოყენებულ იქნა მზა სახით ABCR-დან.

ტრიეტოქსივინილსილანი $T_{\text{დღ}} \approx 160-161^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.3980$; $d_4^{20} = 0.903$; გამოყენებულ იქნა მზა სახით ABCR-დან.

ტრიმეტოქსივინილსილანი $T_{\text{დღ}} \approx 123^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0.9718$; გამოყენებული იქნა მზა სახით “Aldrich”-დან.

4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენი $T_{\text{დღ}} \approx 126-127^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ღღ}} \approx -101^{\circ}\text{C}$; გამოყენებული იქნა მზა სახით “Aldrich”-დან.

5-ვინილ-2-ნორბორნენი $T_{\text{დღ}} \approx 140-141^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ღღ}} \approx -80^{\circ}\text{C}$; გამოყენებული იქნა მზა სახით “Aldrich”-დან.

ალილციანიდი – $T_{\text{დღ}} \approx 116-121^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ღღ}} \approx 87^{\circ}\text{C}$; გამოყენებული იქნა მზა სახით “Aldrich”-დან.

ალილოქსიტრიეტოქსისილანი $T_{\text{დღ}} \approx 93^{\circ}\text{C}/34$; $n_D^{20} = 1.3976$. მიღებულ იქნა ლიტერატურაში ცნობილი მეთოდით [158].

ალილოქსიტრიმეთილსილანი $T_{\text{დღ}} \approx 100^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.3904$; $d_4^{20} = 0.7830$. მიღებულ იქნა ლიტერატურაში ცნობილი მეთოდით [160].

3.3. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერები ალკოქსილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

3.3.1. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის (PMHS) ჰიდროსილირების რეაქცია ვინილალკოქსისილანებთან

ჰიდროსილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი. რეაქციას ვატარებდით არგონის არეში. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 0.7681 გ (0.3395 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 2.2681 გ (11.93 მმოლი) ვინილტრიეტოქსისილანი და 3 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. ვახდენდით სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირებას 50°C ტემპერატურაზე და რეაქციას ვატარებდით მუდმივი მორევის პირობებში მაგნიტური სარეველას საშუალებით ზეთის აბაზანაზე. რეაქციის მიმდინარეობისას ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის რაოდენობას ჩუგაევ-ცერევიტინოვის ცნობილი მეთოდის მიხედვით [179], გამოყოფილი წყალბადის მიხედვით. სინჯი ავიღეთ კატალიზატორის შეტანამდე, ამ შემთხვევაში მიღებული $\equiv\text{Si-H}$ -ის პროცენტული მნიშვნელობა ჩავთვალეთ 100%-ად, ხოლო შემდეგ კი შევიტანეთ კატალიზატორი - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის 0.1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში. დროის განსაზღვრულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის პროცენტობას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მიღებული ოლიგომერის გადაღეკვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუუმირებას მუდმივ მასამდე. მივიღეთ 4.7196 გ ბლანტი ოლიგომერი (II) 93%-იანი გამოსავლით. ა,ა-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ასევე ჩავატარეთ 50°C , 60°C და 70°C ტემპერატურებზე სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას და ასევე აღებული ნივთიერებების სხვადასხვა თანაფარდობით. დანარჩენი რე-

აქციებიც ჩავატარეთ ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქციის შედეგად მივიღეთ გამჭვირვალე არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ცხრილში მოცემულია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილალკოქსისილანებთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 15

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

№	PMHS გ(მმოლი)	H ₂ C=CH- Si(OR) ₂ R' გ(მმოლი)	R	R'	T ^o C	კატალიზატორი	m/km	გამოსავალი (%)
I	0.7681 (0.3395)	2.2681 (11.93)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	50	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.8 92%
I ¹	0.6657 (0.2942)	1.9439 (10.23)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	60	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.4 91%
I ²	0.5539 (0.2448)	1.6566 (8.71)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	70	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.0 91%
II	0.7429 (0.3284)	4.3320 (22.80)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	50	H ₂ PtCl ₆	1:70	4.7 93%
III	0.8632 (0.3816)	7.3695 (38.78)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	50	H ₂ PtCl ₆	1:105	7.74 94%
IV	0.7953 (0.3515)	2.4044 (12.65)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	50	Pt/C	1:35	3.0 93%
IV ¹	0.6740 (0.2979)	1.9810 (10.42)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	60	Pt/C	1:35	2.4 91%
IV ²	0.8712 (0.3851)	2.5739 (13.54)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	70	Pt/C	1:35	3.1 91%
V	0.8687 (0.3840)	4.7561 (32.13)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	85	H ₂ PtCl ₆	1:65	5.1 91%
VI	0.9450 (0.4177)	5.1433 (34.75)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	85	კარსტელი	1:65	5.8 95%
VII	0.6998 (0.3093)	2.9689 (20.06)	CH ₃	OCH ₃	85	H ₂ PtCl ₆	1:65	3.3 90%
VIII	0.7993 (0.3533)	3.4004 (22.97)	CH ₃	CH ₃	85	კარსტელი	1:65	3.9 95%
IX	0.7539 (0.3332)	1.6048 (12.15)	C ₂ H ₅	CH ₃	80	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.2 92%

3.3.2. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი მოვათავსეთ 0.8054 გ (0.3560 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 2.7416 გ (12.46 მოლი) ალილოქსიტრიეთოქსისილანი და 4 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. ვახდენდით სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირებას 80°C ტემპერატურაზე და რეაქციას ვატარებდით არგონის არეში და მუდმივი მორევის პირობებში მაგნიტური სარეველას საშუალებით ზეთის აბაზანაზე. რეაქციის მიმდინარეობისას ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის რაოდენობას მსგავსად ჩუგაევ-ცერევიტინოვას ცნობილი მეთოდისა -KOH-ის ნაჯერი სპირტსხნარის მოქმედებით, გამოყოფილი წყალბადის მიხედვით. სინჯი ავიღეთ კატალიზატორის შეტანამდე, ამ შემთხვევაში მიღებული $\equiv\text{Si-H}$ -ის პროცენტული მნიშვნელობა ჩავთვალეთ 100%-ად, ხოლო შემდეგ კი შევიტანეთ კატალიზატორი - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის 0.1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში. დროის განსაზღვრულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მიღებული ოლიგომერის გადალექვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუმირებას მუდმივ მასამდე. მივიღეთ 3.2 გ ბლანტი ოლიგომერი (X) 89%-იანი გამოსავლით. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ასევე ჩავატარეთ 60°C, 70°C და 80°C ტემპერატურებზე სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას და ასევე აღებული ნივთიერებების სხვადასხვა თანაფარდობით. დანარჩენი რეაქციებიც ჩატარებულ იქნა ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქციის შედეგად მიიღება უფერო არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში მოცემულია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 16

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

№	PMHS გ(მმოლი)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSiR}_3$	R	T°C	კატალიზატორი	m:n	გამოსავალი (%)
X ¹	0.5689 (0.2515)	1.9365 (8.8022)	OC ₂ H ₅	80	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.2 87%
X ²	0.7883 (0.3484)	2.6834 (12.19)	OC ₂ H ₅	86	H ₂ PtCl ₆	1:35	3.2 92%
X	0.8054 (0.3560)	2.7416 (12.46)	OC ₂ H ₅	93	H ₂ PtCl ₆	1:35	3.1 89%
XI	0.6907 (0.3053)	1.3893 (10.68)	Me	94	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.0 96%

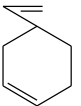
3.4. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი მოვათავსეთ 0.6082 გ (0.26 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 2.0212 გ (18.71 მმოლი) 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენი და 3 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. ვახდენდით სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირებას 60°C ტემპერატურაზე. სარეაქციო სისტემას მუდმივად ვურევდით მაგნიტური სარეველას საშუალებით ზეთის აბაზანაზე ინერტული აირის – არგონის გატარების პირობებში. რეაქციის მსვლელობისას ვსაზღვრავდით $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში ზემოთ განხილული (თავი 3.3.1. და 3.3.2.) მეთოდის მიხედვით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მიღებული ოლიგომერის გადაღეკვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუმირებას მუდმივ მასამდე. მივიღეთ 2.3835 გ ბლანტი ოლიგომერი (XII) 91%-იანი გამოსავლით. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ასევე ჩავატარეთ 40°C, 50°C და 60°C ტემპერატურებზე, როგორც სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას, ასევე აღებული ნივთიერებების სხვადასხვა თანაფარდობით. რეაქციის შედეგად მიიღება მოყვითალო არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში მოცემულია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 17

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

N ^o	PMHS გ(მ-მოლი)	 გ(მ-მოლი)	T ^o C	კატალი- ზატორი	m:nm	გამოსა- ვალი (%)
XII	0.9850 (0.4354)	1,6595 (15.36)	60	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.2 85%
XII ¹	0.8097 (0.3579)	1.3563 (12.55)	40	H ₂ PtCl ₆	1:35	1.8 82%
XII ²	0.9127 (0.4034)	1,5252 (14.12)	50	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.0 83%
XIII	0.6082 (0.2689)	2.0212 (18.71)	60	H ₂ PtCl ₆	1:70	2.3 88%
XIII ¹	0.7919 (0.3501)	2.6559 (24.62)	40	H ₂ PtCl ₆	1:70	2.7 78%
XIII ²	1.0152 (0.4488)	3.3929 (31.41)	50	H ₂ PtCl ₆	1:70	3.6 82%
XIV	0.8007 (0.3539)	5.0341 (46.61)	60	H ₂ PtCl ₆	1:105	5.2 90%
XV	0.7647 (0.3381)	5.1120 (47.33)	80	H ₂ PtCl ₆	1:140	5.3 91%

XVI	0.6359 (0.2811)	2.8059 (25.98)	100	Pt/C	1:70	3.2 94%
XVI ¹	0.5368 (0.2373)	1.6884 (15.63)	80	Pt/C	1:70	2.0 92%
XVI ²	0.6894 (0.3047)	3.0325 (28.07)	90	Pt/C	1:70	3.4 92%
XVII	0.4098 (0.2012)	1.3076 (12.11)	90	კარსტელი	1:70	1.6 91%
XVII ¹	0.7960 (0.3519)	2.6604 (24.63)	70	კარსტელი	1:70	3.0 88%
XVII ²	0.6238 (0.2757)	2.0848 (19.30)	80	კარსტელი	1:70	2.4 88%

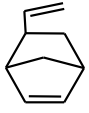
3.5. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან

სამეცლად კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და მილი ინერტული აირის გასატარებლად მოვათავსეთ 0.8769 გ (0.38 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი, 1.6198 გ (13.5 მოლი) 5-ვინილ-2-ნორბორნენი და 4.6 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. რეაქციას ვატარებდით 40°C ტემპერატურაზე. სარეაქციო სისტემას მუდმივად ვურევდით მაგნიტური სარეველას საშუალებით, ზეთის აბაზანაზე ინერტული აირის - არგონის გატარების პირობებში. რეაქციის მიმდინარეობისას ვსაზღვრავდით ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში ზემოთ განხილული (თავი 3.3.1, 3.3.2.) მეთოდის მიხედვით, ხოლო რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მირებული ოლიგომერის გადალექვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუმირებას მუდმივ მასამდე. მივიღეთ 2.1471 გ ბლანტი ოლიგომერი XX 86%-იანი გამოსავლით. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ასევე ჩავატარეთ 20°C და 30°C ტემპერატურებზე, როგორც სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას, ასევე აღებული ნივთიერებების სხვადასხვა თანაფარდობით. რეაქციის შედეგად მიიღება თეთრი არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში მოცემულია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 18

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

№	PMHS გ(მ-მოლი)	 გ(მ-მოლი)	T°C	კატალი- ზატორი	m:nm	გამოსა- ვალი (%)
XX	0.8769 (0.3876)	1.6198 (13.50)	40	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.1 86%
XX ¹	1.1461	2.1479	20	H ₂ PtCl ₆	1:35	2.8

	(0.5066)	(17.89)				84%
XX ²	0.7109 (0.3143)	1.3249 (11.04)	30	H ₂ PtCl ₆	1:35	1.7 85%
XXI	0.8417 (0.3721)	3.1257 (26.04)	40	H ₂ PtCl ₆	1:70	3.4 86%
XXI ¹	1.1163 (0.4935)	4.1549 (34.62)	20	H ₂ PtCl ₆	1:70	4.4 85%
XXI ²	0.7644 (0.2182)	2.8421 (23.68)	30	H ₂ PtCl ₆	1:70	3.1 85%
XXII	0.5007 (0.2213)	2.7530 (22.94)	40	H ₂ PtCl ₆	1:105	2.9 88%
XXII ¹	0.6872 (0.3038)	3.8347 (31.95)	20	H ₂ PtCl ₆	1:105	3.9 86%
XXII ²	0.6813 (0.3012)	3.6246 (30.20)	30	H ₂ PtCl ₆	1:105	3.7 87%
XXIII	0.5586 (0.2469)	2.0801 (17.33)	60	Pt/C	1:70	2.4 90%
XXIII ¹	0.8678 (0.3836)	3.2246 (26.87)	40	Pt/C	1:70	3.6 87%
XXIII ²	0.8025 (0.3547)	2.9875 (24.89)	50	Pt/C	1:70	3.4 89%
XXIV	0.8831 (0.3904)	3.2806 (27.34)	40	კარსტედი	1:70	3.7 88%
XXIV ¹	0.9043 (0.3997)	3.3675 (28.06)	20	კარსტედი	1:70	3.4 85%
XXIV ²	1.0818 (0.4782)	4.0064 (33.38)	30	კარსტედი	1:70	4.4 86%

3.6. ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 5,00 გ (77 მმოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი 10.35 გ (154 მმოლი) ალილციანიდთან და 5.5 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. ვახდენდით სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირებას 80°C ტემპერატურაზე და რეაქციას ვატარებდით მუდმივი მორვეის პირობებში მაგნიტური სარეველას საშუალებით ზეთის აბაზანაზე და ვამატებდით კარსტედის კატალიზატორს. ≡Si-H ბმის რაოდენობას რეაქციის მსვლელობისას ვსაზღვრავდით მსგავსად ჩუგაევ-ცერევიტინოვას ცნობილი მეთოდიკით და ასევე ¹H ბმრ სპექტრებით. დროის განსაზღვრულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით ≡Si-H ბმის პროცენტობას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მიღებული ოლიგომერის გადაღვექვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუუმირებას მუდმივ მასამდე. მივიღეთ 9.5 გ (75%) მოყვითალო ბლანტი ოლიგომერი XXVIII. ასევე ჩავატარეთ დანარჩენი რეაქციებიც 60°C და 70°C ტემპერატურებზე ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქციის შედეგად მიიღება მოყვითალო არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში მოცემულია α - ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი.

ცხრილი 19

α - ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილციანიდთან ურთიერთქმედების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავალი

№	PMHS გ(მმოლი)	CH ₂ =CHCHCN გ(მმოლი)	T ⁰ C	კატალი- ზატორი	m:n	გამოსავ- ლი (%)
XXVIII	5.0000 (77)	10.35 (154)	80	კარსტელი	1:60	9.5 75%
XXVIII ²	2.5000 (38.5)	5.1750 (77)	70	კარსტელი	1:60	5.3 79%
XXVIII ¹	2.5000 (38.5)	5.1750 (77)	60	კარსტელი	1:60	5.6 82%
XXIX	2.5000 (38.5)	5.1750 (77)	80	კარსტელი	1:60	5.3 75%

დასკვნა

1. პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ვინილტრიეთოქსისილანთან, ვინილტრიმეთოქსისილანთან, მეთილვინილდიეთოქსისილანთან, ალილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ და ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერებთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას, კარსტედის კატალიზატორის და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის თანაობისას და სინთეზირებულ იქნა მულტიფუნქციური მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ალკოქსილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. დაგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას ვინილორგანოალკოქსისილანებთან კატალიზატორები აქტიურობის მიხედვით შეიძლება შემდეგ რიგში განვალაგოთ: კარსტედი > პლატინაქლორწყალბად მჟავა > ნახშირბადზე დაფენილი პლატინა.
2. პირველად იქნა შესწავლილი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან, მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას, პლატინაქლორწყალბადმჟავას, კარსტედის კატალიზატორის და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულ იქნა მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში.
3. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც ვინილის ჯგუფზე მარკოვნიკოვის წესის თანახმად, ასევე ფარმერის წესით, აგრეთვე ციკლში არსებული უჯერ ბმაზეც; ვინილციკლოპექსენის მოლური თანაფარდობის ზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილილირების სიღრმე; ჰიდროსილირების რეაქციაში კატალიზატორები აქტიურობის მიხედვით შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგში: პლატინაქლორწყალბად მჟავა > კარსტედი > ნახშირბადზე დაფენილი პლატინა.
4. პირველად იქნა შესწავლილი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილნორბორნენტანთან, მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას, პლატინაქლორწყალბადმჟავას, კარსტედის კატალიზატორის და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას კატალიზატორის თანაობისას. სინთეზირებულია მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს, მარკოვნიკოვის წესით, ფარმერის წესით და ასევე ციკლურ ფრაგმენტის უჯერ ბმაზეც.
5. გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილციკლოპექსენთან და ვინილნორბორნენტანთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს მაკრომოლეკულათშორისი მიერთების გზითაც და მიიღება განტოტვილი აგებულების პოლიმერები.
6. მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან და ვინილნორბორნენტანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ჩატარებულია მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან და ვინილნორბორნენტანთან მოდულური რეაქციებისათვის გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM 1 მეთოდით. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილი იქნა წარმოქმნის სიბოები (ΔH_f), სისტემის ენერჯიის ცვლილება (ΔH) $\equiv C-Si \equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{C-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). აქტივაციის ენერჯიების და წარმოქმნის სიბოების შედარება, მიუთითებს, რომ რეაქცია შეიძლება წარმართოს სამივე მიმართულებით: ყველაზე უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით, შემდგომ მარკოვნიკოვის და ყველაზე ბოლოს კი ციკლოპექსენის ან ნორბორნენის ციკლურ ფრაგმენტში არსებული ორმაგი ბმის ხარჯზე. თეორიული გათვლების შედეგები

სრულ თანხვედენაშია ბმრ სპექტროსკოპიულ გათვლებთან და ლიტერატურულ მონაცემებთან.

7. გელშედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან და ვინილნორბორნენტან მიმდინარეობს მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებითაც და მიიღება განტოტვილი აღნაგობის ხსნადი ოლიგომერები.

8. მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების ვინილურ ნაერთებთან ჰიდროსილილირებით მიღებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფურიე გარდაქმნის იწ, ^1H , H,H-COSY , ^{13}C , და $\text{C,H-კორელაციური სპექტრული}$, თერმოგრაფიმეტრული, გელშედწევადი ქრომატოგრაფიული და დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები.

9. ჩვენს მიერ პირველადია შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციით ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმა, რომელიც მონაწილეობას დებულობს მოლეკულათშორის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნით. ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია გელშედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები და ნაჩვენებია ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს ადგილი აქვს განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნას. ქვანტურქიმიური გათვლებით, მოდელურ სისტემებზე დადგენილია რეაქციის უპირატესი მიმდინარეობა ფარმერის წესის მიხედვით, რაც ასევე თანხვედენაშია ბმრ სპექტრულ გამოკვლევებთან. შემდგომ, ყველაზე სააღბათოა მიერთება მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე დასაშვებია მიერთება ალილციანიდის მოლეკულის ნიტრილის ჯგუფის სამმაგ ბმასთანაც, რაც თანხვედენაშია როგორც სპექტრულ, ასევე ლიტერატურულ მონაცემებთან.

10. მულტიფუნქციური ალკოქსილის ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს როგორც შემაკავშირებელი სხვადასხვა კომპოზიციური მასალების მისაღებად, როგორც საფარველები და პრეკურსორები სილიკააეროგელების მისაღებად. თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ციკლური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს სილიციუმორგანული პოლიმერების მისაღებად და კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. "Silicon-Containing Polymers". Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 2000, p. 79-112.
2. Gray G.W., Hawthorne W.D., Lacey D., White M.S., Semlyen J.A. "²⁹Si NMR Investigations of polysiloxanes". *Liquid Cryst.*, 1989, vol. 6, №5, p. 503-513.
3. Richard H., Mauzac M., Si gaud G., Achard M.F., Hardouin F. "Side-Chain Liquid Crystalline Polymers". *Liquid Cryst.* 1991, vol. 9, №6, p. 679-688.
4. Hu J.Sh., Zhang B.Y., Liu ZJ., Zang B.L. "Synthesis and phase behavior of chiral side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesogenic groups". *Journ. Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 86, №11, p. 2670-2676.
5. Zhu Z., Einset A.G., Yang C.Y., Chen W.X., Wnek G.E. "Synthesis of Polysiloxanes Bearing Cyclic Carbonate Side Chains. Dielectric Properties and Ionic Conductivities of Lithium Triflate Complexes". *Macromolecules*, 1994, vol. 27, №15, p. 4076-4079.
6. Bisberg J., Cumming W.J., Gaudiana R.A., Hutchinson K.D., Ingwall R.T.; Kolb E. S., Mehta P. G., Minns R.A., Petersen C.P. "Excimer Emission and Wavelength Control from Light-Emitting Diodes Based on Side-Chain Polymers". *Macromolecules*, 1995, vol. 28, №15, p. 386-389.
7. Belfield K.D., Chinna C, Najjar O. "Synthesis of Novel Polysiloxanes Containing Charge Transporting and Second-Order Nonlinear Optical Functionalities with Atom Economical Constructs". *Macromolecules*, 1998, vol. 31, №9, p.2918-2924.
8. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. "Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity". *Journ. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, 2003, vol. 41, №19, p. 2939-2948.
9. Hazziza-Laskar J., Helarry G., Sauvet G. "Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups". *Journ. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 58, № 1, p. 77-84.
10. Bratcher M. S., DeClue M. S., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B. R., Moerner W. E., Siegel, J. S. "Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain: Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization". *Journ. Am. Chem. Soc.* 1998, vol. 120, № 37, p. 9680-9681.
11. Chang-Chien G.P., Kuo J.F. "Synthesis, characterization and thermotropic properties of side-chain liquid crystalline polysiloxane polymers with an oligo (ethylene oxide) unit in the side chain". *Journ. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 57, № 10, p. 1183-1204.
12. Finkelmann H., Kock Yans J., Rehage G. "Investigation on Liquid Crystalline Polysioxanes, liquid Crystalline Elastomers - A New Type of Liquid Crystalline Material". *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, vol. 2, № 2, p. 317-322.
13. Rindsdorf H., Schneller A. "Liquid Crystalline Side Chain Polymers With Low Glass Transition Temperatures". *Macromol. Chem .Rapid. Commun.* 1982, vol.3, №3, p. 557-562.
14. Kawatsuki N., Sakashita Si., takatani K., Yamomoto T., Sangan O. "Synthesis, Characterization and Photoreaction of Side Chain Liquid Crystalline Polymers Comprising Cinnamoyl Biphenyl Mesogen". *Macromol. Chem. Phys.* 1996, vol. 197, № 12, p. 1919-1935.
15. Godovsky Iu. K., Mamaeva I.I., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Influence of Molecular Weight on the Thermotropic Mesophase Behaviour of Polydipropylsiloxane". *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 797-801.
16. Годовский Ю.К., Макарова И.И., Папков В.С., Кузьмин Н.Н. "Термотропная мезофаза в линейном полидипропилсилоксане". *Высокомол. Соед. сер. Б*, 1985, vol. 27, № 3, p. 164-165.

17. Godovsky Iu. K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Crystalline Phases and a Mesophase Poly(dipropylsiloxane)", *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 443-450.
18. Marciniak B. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press, Oxford, 1994, p. 1-792.
19. Ojima I., Patai S. "In The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Vol. 2, Rappaport, Z. Eds.; Wiley Interscience: N.Y., 1989, chapter 25, p 1479-1526.
20. Marciniak B., Guli J., Maciejewski H. "Encyclopedia of Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., 2002, p.1-28.
21. Sommer L.H., Pietruza E.W., Withmore F.C., "Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene". *Journ. Am. Chem. Soc.* 1947. vol.69. #1, p.188 - 202
22. Marciniak B., "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press, Oxford, 1992, p. 1-766
23. Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H. "The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts" *Journ. Am. Chem. Soc.* 1957. vol. 79. №3. p. 974 -979.
24. Eaborn C., Bott R.W., MacDiarmid A.G. (Ed.), "In the bond to carbon", 1968, vol. 1, Marcel Dekker, New York, , p. 106 - 142.
25. Lewis L.N. "On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis". *Journ. Am. Chem. Soc.* 1990. vol. 112. p. 5998-6004.
26. Попелева Г.С., Андрианов К.А., Голубцев С.А., Попков К.К. "Термическое присоединение гидридхлорсиланов к алкенилхлорсиланам". *Изв.АН СССР, охн*, 1963, с.2041 - 2042.
27. Фрейдлина Р.Х., Несмянов А.Н., Чуковская Е.Ц., Карапетян Ш.А. "Химия и практическое применение кремнеорганических соединений". вып. 6. Л., 1961, с.72-73.
28. Schott G., Berg H., "Addition of Ethylene to Silicochloroform". *Chem. Technik (Berlin)*. 1954, vol. 6, №3, p.503-504.
29. Lipscom R. D., "Organosiloxanes", 18. sept.1948 - 9Oct..1951.USP 2576462 (E. I. du Pont De nemouts & Comp)., C.A., 1952, vol. 46, p. 6141.
30. Brook, A. G., in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 1" (Ed: Patai, S.; Rappaport, Z.), Wiley, Chichester, 1989, p. 965-1005.
31. Brook, M. A. "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 2000.
32. Фрейдлина С.Х., Чуковская Е.Ц. "Присоединение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбоньла никеля". *Изв.АН СССР. сер.хим.*,1963, вып 4. с.761-763.
33. 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
34. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В. А., Садык-заде С.И., Чернышев Е.А. "Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров" *Изв. АН СССР, охн.*, 1958. с. 954-963.
35. Calas R., Frainnet E., Bonastre J. "New Addition Method of Triethylsilane to Ketones" *Comt. Rend. C.U.*, 1960, vol251, p. 2987-2989.
36. B.PP. 805529 (Dec 10. 1958). "Methylalkoxypolysiloxanes". *Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A.* 1959, 53, p. 6680.
37. B.PP. Pat.fr. 1155997 (May 12. 1958). "Methylalkoxypolysiloxanes". *Sosiete des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A.* 1960, 54, p. 10392

38. Calas R., Frainnet E., Bazouin A. "New Properties of Hydrosilanes: Reaction of Triethylsilane with Nitriles". *Compt. Rend.*, 1961, 252, p. 420-421.
39. Speier, J.L., Stone, F.G.A.; West, R., "In Advances in Organometallic Chemistry". Eds., Academic Press: NY, 1979, Vol. 17, p 407-447.
40. Karstedt B. D. (General Electric Co.), USP 226928, 1972.
41. Ryan I.W., Speier J.L. "Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. IV the Addition to Styrene and α -Methylstyrene". *Journ. Org. Chem.*, 1959, vol. 24, №12, p. 2052-2053.
42. B.PP. 864848 (Apr 6. 1961), "Fourinated Organosiloxanes". Midlend Silicones Ltd.; C.A., 1961, 55, pp. 20961
43. B.PP. 869343 (May 31. 1962), "Fourinated Organosiloxanes". Midlend Silicones Ltd.; C.A., 1962, 56, p. 1481.
44. Speier J.L., Hook PP.F. "Organosilicon compounds". 5 Dec., 1995-11 Feb. 1958, USP 2823218, (Dow Corning Corp); C.A.1959, vol.53, p.16965.
45. Воронков М.Г., Пухнаревич В.Б. "Свойства и превращение связи Si-H в кремнийорганических соединениях". *Изв., АН СССР, сер., хим.*, 1982, №5, с. 1056-1071.
46. Воронков М.Г., Пухнаревич В.Б., Сущинская С.П., Копылова Л.И., Трофимов Б.А. "О составе платинового катализатора Спайера". *Журн. Общ. Химии*, 1971, т.41, вып 9, с. 2102-2111
47. Пухнаревич 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.
48. Noll W. "Chemistry and Technology of Silicones". 1968. Academic press, New York.
49. Rich J., Cella J., Lewis L., Rubinsztajn S., Stein J., N. Singh, J. Wengrovius, in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology". 1996. Wiley, New York.
50. Lewis, L.N., Lewis, N., Uriarte, R. "In Homogeneous TransitionMetal Catalyzed Reactions". American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p. 541-546.
51. Karstedt B. D., U.S. Patent 3,775,452 (1973).
52. Armitage D.A., Stone G., Abel F.A. "Palladium-catalyzed reductive coupling of aromatic acid chlorides with disilanes". In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds E.W., Pergamon: Oxford, Wilkinson, 1982, Vol. 2, p. 117-120.
53. Lukevics E., Belyakova Z.V., Pomeransteva M.G., Voronkov M.G. "The chemistry of fumarate and maleate inhibitors with platinum hydrosilylation catalysts". *Journ. Organomet. Chem.* 1977, vol. 5, №1, p. 221-227.
54. Harrod J.F., Chalk A.J. "Theoretical analysis on mechanisms implied in hybrid integrated circuit building In *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*". 1977. Vol. 2, Wender, I.; Pino, PP., Eds., Wiley: New York, p. 673-703.
55. Lewis L.N., Uriarte R.J., Lewis N. "Highly dispersed rhodium particles on silicon dioxide" *Journ. Molecular. Catalyses.* 1991, vol. 66, p. 105-111.
56. Lewis L.N.; Colborn R.E.; Grade H.; Bryant, G. L.; Sumpter, C. A.; Scott, R. A. "Mechanism of formation of platinum (0) complexes containing silicon – vinyl ligands". *Organometallics* 1995, vol. 14, p. 2202 - 2213.
57. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Warhurst N.J.W. "Synthesis and structure of a rac tris (divinyldisiloxane) diplatinum (0) complex and its reaction with maleic anhydride". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, vol. 30, p. 438 – 440.
58. Stein, J.; Lewis, L. N.; Smith, K. A.; Lettko, K. X. "Mechanistic studies of platinum – catalyzed hydrosilylation" *Journ. Inorg. Organomet. Polym.*, 1991, vol.1, p. 325 - 336.
59. Nozaruka S., Konotsune S. "Cyanoethylation of Trichlorsilane I. β -Addition". *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1956, 29, p. 322-326.

60. USP 2907784 (Oct 6. 1959). "Cyanoalkylsilane" Jex V.B., McMahon J.E. Union Carbide Corpp.; C.A., 1960, 54, p. 4388
61. USP 2860153 Saam J.C.). "β-Cyanoethyltrichlorosilan". (November 11. 1958 (Dow Corning Corp).; C.A., 1959, 53, p. 9060
62. Saam J.C., Spier J.L. "Cyanoethylation of Trichlorosilan". Journ. Org. Chem., 1959, 24, p. 427-428.
63. USP 30108300 (Jan 23. 1962). "Cyanoalkylsilane". Pike R.A. (Union Carbide Corpp.); C.A., 1962, 56, p. 2253.
64. Pike R.A., Schank R.L. "Preparation of β-cyanoethyltrichlorosilan Using Silylamine Catalyst". Journ. Org. Chem., 1962, 27, p. 2190-2192.
65. Зимин А.В., Верина А.Д., Сидорова Л.П., Гувкова А.В. "Радиационно-химический синтез кремнийорганических и кремнийфторорганических соединений". Докл., АН СССР, 1962, т. 144, с. 576-578.
66. Фрейдлина А.Х., Чуковская Е.Ц., Цао Н., Нестанов А.И. "Образование неопределенных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии пентакарбонила железа". Докл., АН СССР, 1960, т.132, с. 374-377.
67. 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". Journ. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 2278 – 2281.
68. B.P.P. 882101 (1961). "Chlorosilanes and Derivatives from Acrylates". Pike R.A. Black W.Th. (Union Carbide Corpp.).
69. Gadsby G.N. "Synthesis of Organosilicon Carboxylic Acid". Research (London), 1950, 3, pp. 338-339.
70. Greber G., Hallensleben M.L. "Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellengruppen. 19. Mitt. Über siliciumorganische ferrocenderivate mit zwei butadienil-order isoprenylgrup". Die Makromolekulare Chemie, 1967. vol.104, 1, p. 90-100
71. Capka M., Svoboda P., Bazant V., Chvalovsky V. "The addition of silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds", Collect. Czech. Chem. Commun 1971, vol36. №12, p. 2785-2794.
72. Meals R.N. "Hydrosilylation of unsaturated organic compounds by platinum catalyst", Pure Appl.Chem., 1966, vol.13, №1, p. 141-147
73. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернишева Т.И. "Образование неопределенных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии платиновых катализаторов". Докл. АН СССР, 1959, Т.126. вып 5, с. 1001-1003.
74. Barry A.J., DePree L., Hook D.E. "Production of Organohalosilanes". 3 Jun., 1947-19 Dec., 1949, BP 633732, (Dow Corning Corp); C.A., 1951, vol 45. pp. 3409.
75. Barry A.J., DePree L., Hook D.E., "Production of Organohalosilanes". 6 Jun., 1946-20 Jan. 1953. USP 2626271, (Dow Chemical Comp); C.A., 1953, vol 47, pp. 276.
76. Fontaine F.G., Nguyen R.V., Zargarian D. "Hydrosilylation of Alkenes and ketones catalysed by nickel(II) indenyl complexes". Canadian journal of chemistry, 2003, vol. 81, №11, p. 1299-1306.
77. Yamamoto K., Kumada M. "Hydrosilylation of cyclooctadienes and bicyclo[3.3.0]octene-2" Journ. Organometal. Chem., 1968, vol.13, № 1. p. 131-137.
78. Yamamoto K., Hayashi T., Zembayashi M., Kumada M. "Catalytic Asymmetric Hydrosilylation Catalysts". Journ. Organometal. Chem., 1976, vol. 118, №2, p. 161-181.
79. Swisher J.V., Zullig Ch. "Stereochemistry of methylchlorosilane additions to pentadienes". Journ. Organometal. Chem. 1973, vol.38 (19). p. 3353-3357.
80. Takashi S., Shibano T., Nagihara N. "An investigation into a palladium catalyzed hydrosilylation of olefins". Chem. Commun., 1969, p. 161-172.

81. Юрьев В. И., Салимгареева И. М., Жебаров О. Ж., Толстикова Г. А. “О роли в реакции синтеза $RGeX_3$ из GeX_4 и RX ”. Журн. Общ. Хим., 1975, т. 45. с. 955-958
82. Yoshihisa K., Kumada M., Kohei T., Masayuki U. “Silicon hydrides and nickel complexes: I. Phosphine-nickel (II) complexes as hydrosilylation catalysts”. Journ. Organomet.Chem. 1973, vol. 50, p. 297-310.
83. Musolf M.C., Speier J.L. “The Addition of silicon Hydrides to olefinic double bonds. X. Addition to Phenylalkenes. The Nuclear magnetic Resonance proton spectra of (phenylalkyl)silanes”. Journ. Organometal. chem. 1964, vol. 29, №9, p. 2519-2524.
84. Чернышев Е.А., Долгая М.Е., Лубуж Е.Д. “Присоединение арилфоркремнегидридов к стиролу “. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1965, №4, с. 650-654.
85. Юрьев В.П., Салимгареева И.М. “Реакции гидросилилирование олефинов”. Изд. Наука, Москва, 1982, с. 1-224.
86. Saam J.S., Speier J.L. “The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part VI. Addition to Branched Olefins”. Journ. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, №6, p. 1351-1355.
87. Lewis L.N. “On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis”. Journ. Am. Chem. Soc. 1990, vol. 112, №16, p. 5998-6004.
88. Marciniak B. “Catalysis of hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds”. Silicon Chemistry, 2002, №1, p. 155-175.
89. Kriner A. Greher G., Degler G. “The preparation of cyclic siliconmethylene compounds”. Journ. Organ. Chem., 1964, volume 29 (6) , p. 1601-1606.
90. Цыба В. Т., Пушечная К. С., Вдовин В.М. “Химия Гетероциклических соединений”. 1967, №6, с. 1000-1002.
91. Петров А.Д., Пономоренко В.А., Соколов Б.А., Одабашян Г.В. “Реакции гидросилилирование олефинов”. Изв. АН СССР. охн, 1957, №10, с. 1206-1217.
92. Jurjev V.P., Salimgareeva I.M., Kaverin V.V. “The dimethylsilane hydrosilylation of functional olefins”. Journ.Organometal. Chem., 1978. vol. 171, №2, p. 23-27.
93. Kiso Y., Kumada M., Tamao K., Umeno M. “Silicon hydrides and nickel complexes : II. Mechanism of the hydrosilylation catalyzed by nickel-phosphine complexes”. Journ. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, №1, p. 311-318.
94. Glazer P., Tilley D. “Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by a Ruthenium Silylene Complex. Evidence for a New Hydrosilylation Mechanism”. Journ. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (45), p 13640–13641.
95. Benkeser R. A., Dunny S., Li C.S. et al. “Stereochemistry of methylchlorosilane additions to pentadienes”. Journ.Am.Chem.Soc., 1968, vol. 90, №7, p. 1871-1873.
96. Пат. 2601913 (США), 1976. “2-(4-Циклогексенил)этилпроизводные Кремний-Органические соединения”. С.А., 1977, vol. 86, 43809.
97. Pluedemann E.P., Fanger G. “Ерохуorganosiloxanes”. Journ. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 21, №11, p. 2632-2635.
98. E. Frainnet, R. Calas. “The Addition of silicon Hydrides to olefinic double bonds”. Bull, Chem. Soc. 1955, pp. 760-772.
99. Kuivila H. G., Warner Ch. R. “Trimethylsilyl-substituted Norbornenes, norbornanes and nortricyclene”. Journ. Organometal. Chem., 1964. vol. 29. №10, p. 2845-2851.
100. Grutzner I. B., Iautelat M., Dence J.B., et al. “Nuclear magnetic Resonance spectroscopy. Carbon 13. chemical shifts in norbornyl derivatives”. Journ. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, №24, p. 7107-7120.
101. Tomislav I., Gountchev and Don Tilley T. “Hydrosilylation Catalysis by C2-Symmetric Bis(silylamido) Complexes of Yttrium”. ChemInform 2000, vol 31, issue 11. p. 125-131.
102. Schmerling L., Luvisi J.P., Welch R.W. “Some Reactions of 2,5-Norbornadiene (Bicyclo(2,2,1)-2,5-heptadiene)”. Journ. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 2819-2822.

103. Roberts J.D., Trumbull. E.R. "The reaction of Norbornylene with N-Bromosuccinimide. Nortricyclene and its Derivative". Journ.Am.Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 3116-3119.
104. Lippincott E.R. "The Raman and Infrared Spectra of Nortricyclene". Journ. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 2001-2010.
105. Платэ А.Ф., Петров А.Д., Чернишев Е.А., Долгая М.Е., Беликова Н.А., Краснова Г.Л., Лейтес Л.А., Прянишникова М.А., Таиц Г.С., Козыркин Б.И. "Получение кремнийорганических производных бицикло(2,2,1)гептана". Журн. Общ. Хим, 1961, т. 31, с. 1199-1208.
106. Реутов О.А. "Теоретические проблемы органической химии". Изд. МГУ, с. 50-55.
107. Siska David P. and Shriver D. F. "Li⁺ Conductivity of polysiloxane-trifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes". Chem. Mater. 2001, vol. 13, с. 4698-4700.
108. Zhang H.B., Ling Y., Fu R.N., Wen Y.X., Gu J.L. "A new gas chromatographic stationary phase: polysiloxane with β -cyclodextrin side chain for the separation of chiral and positional isomers". Chromatographia, 1997, v. 46, No. 1/2, p. 151-165.
109. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Ryan West, Khalil Amine & Robert West. "Synthesis and ionic conductivity of mixed substituted polysiloxanes with oligoethyleneoxy and cyclic carbonate substituents". Silicon Chemistry, 2005, vol. 3, p. 259-266
110. Min K.H., Kim D.B., Kang Y. K., Suh D. H., "Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane-g-allyl cyanide)". Journ. Appl. Pol. Science, 2008, v. 107, p. 1609-1615.
111. Rutnakornpituk M. "Modification of epoxy-novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization". European Polymer Journal 2005, v.41, p. 1043-1052.
112. Mukbaniani O.V., Gurgenzidze G.N., Meladze S.M., and Khananashvili L.M. "Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol". Russian Polymer News, 2001, v.6, №4, p. 18-24.
113. გურგენიძე გ. საკანდიდატო დისერტაცია, "სავარცხლისებური აღნაგობის მეთოლოგომერების სინთეზი და კვლევა". თბილისი 2003წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
114. Mukbaniani O.V., Scherf U., Gurgenzidze G.N., Karchkhadze M.G., Meladze S.M., Khananashvili L.M. "Comb-type Organosilicon Compounds with Epoxy Groups in the Side Chain". Intern. Journ. of Polymeric Materials, 2001, v. 48, № 3, p. 267-293 .
115. ჭაჭუა ე. საკანდიდატო დისერტაცია, "გოგირდ- და სილიციუმშემცველი ზოგიერთი ეთერის სინთეზი და მაღალმოლეკულური ნაერთები მათ ბაზაზე". თბილისი 1998 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
116. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadzhiev-Shengelia D., 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, №2, p. 82-85.
117. ფირცხელიანი ნ. საკანდიდატო დისერტაცია, "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან". თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
118. Mukbaniani O., Zaikov G., Pirckheliani N., Tatrishvili T., Meladze S., Pachulia Z., Labartkava M. "Hydrosilylation and Dehydrocondensation Reactions of Methylhydridesiloxane to Acrylic and Methacrylic Acids". Journ. Applied Polymer Science, 2007, v.103, p. 3243-3252.
119. ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ

- ეთერთან”. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, 2004, ტ. 30, №3-4, გვ. 261-265.
120. ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მუავას სილილირებულ ეთერთან”. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმი. სერია, 2004, №3-4, გვ. 62-67.
 121. Movsum-Zade E.M. “Hydride addition of cycloliner polymethylhydridesiloxane to acrylonitrile”. Azerb. Khim.Zhurn., 1981, №1, p. 90-94.
 122. Angelone R., Caste C., Castelvetro V., Ciardelli F., Colligiani A., Greco F., Mazzotta A., Ruggeri G. “synthesis and electrooptical characterization of polysiloxanes containing indolyl groups acting as photoconductive substrates for photorefractive materials”. e-Polymers, 2004, №75, p. 1-15.
 123. Touloukhonova I., Bjerke-Kroll B., West R. “Synthesis and photophysical properties of novel fluorescent silicones”. Journ. Organometal. Chem., 2003, Vol.686, №1, p. 101-104.
 124. Wermter H., Finkelmann H. “Liquid crystalline elastomers as artificial muscles”. e-Polymers, 2001, № 13, p. 1-13
 125. Finkelmann H., Rehage G. “Investigation on Liquid Crystalline Polysiloxanes, 1 Synthesis and Characterization of Linear Polymers”. Macromol. Chem., Rapid Commun., 1980, vol. 1, №1, p. 31-34.
 126. Li Zh., Li J., Qin J., Qin A., Ye Ch. “Synthesis and characterization of polysiloxanes containing carbazolyl and sulfonyl-indole based chromophore as side chains”. Polymer, 2005, vol. 46, № 2, p. 363-368.
 127. ტიტვინიძე გიორგი. საკანდიდატო დისერტაცია, “ α,ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)-მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ზოგიერთ უჯვრი ბმის შემცველ ნაერთთან”. თბილისი 2005 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
 128. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G. “Hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane to n-Hexene-1”. Georgia Chemical Journal, 2003, v. 3, № 3, p. 214-215.
 129. Titvinidze G., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Mukbaniani O. “Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to Styrene and α -Methylstyrene”. Proceedings of Georgian Academy of Sciences, 2004, №1-2, v. 30, p. 53-56
 130. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani. “Hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane to styrene and α -methylstyren”. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2006, v. 101, Issue 1, p. 388–394.
 131. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani N., Lezhava L., Gogesashvili N. “Hydrosilylation Reaction of Methylhydridesiloxane to Phenylacetylene”. Journ. Applied Polymer Science, 2006, v. 100, p. 2511-2515.
 132. Titvinidze G., Tatrishvili, O. Mukbaniani. “Hydrosilylation of Methylhydridesiloxane to Propargyl Alcohol and its Trimethylsilylated Ether”. Georgian Chemical Journal, 2005, v. 5, №3, p. 249-252.
 133. Mukbaniani O.V., Zaikov G.E., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh. “Hydride addition of methylhydrosiloxanes to cyclohexa-1,3-diene”, Chapt. 11, p. 163-178, in the book O.V. Mukbaniani, T.N. Tatrishvili and G.E. Zaikov. «Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes». Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007, p. 1-228.
 134. Ногаидели А.И., Чоговадзе Т.В., Ногаидели Г.А. “Реакция гидросилилирования дициклопентадиена некоторыми органохлорсиланами и силоксанами”. Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 82, с. 589-592.

135. Bruson H.A., Reiner F. "The Chemistry of Dicyclopentadiene Hydration and Rearrangement". Journ. Am. Chem. Soc., 1945, vol. 67, с. 723-728.
136. Ногаидели Г.А. "Синтез и превращение некоторых кремнийорганических соединений на основе дициклопентадиена". Канд. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1977.
137. Чоговадзе Т.В. "Синтез и исследование свойств дициклопентадиенилсиланов и – силосанов". Кан. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1979.
138. Mukbaniani O., Zaikov G., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh. "Modification Reactions of Methylhydrosiloxanes with Tricyclodecadiene". Macromolecular Symposia, 2007, v. 247, p. 411-419.
139. თათრიშვილი თ., კობერიძე ხ., ქოიავა ნ., მუკბანიანი ო. "მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოოქტადიენთან". საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009, ტ. 35, №3, გვ. 302-306
140. Mukbaniani O., Zaikov G., Scherf U., Meladze S., Tatrishvili T., Pachulia Z., Koberidze Kh., Labartkava M. "Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to 1,3-Cyclohexadiene". Journal of the Balkan Tribological Association 2005, v.1, №1, p. 1-15.
141. მუკბანიანი ო., კობერიძე ხ., ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ. "ოლიგომერული მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 1,3-ციკლოჰექსადიენთან". ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სოხუმის ფილიალი, მოამბე 2005, №3, გვ. 58-60.
142. Мукбаниани О.В., Коберидзе Х.Э. "Гидридное присоединение метилгидридсилоксана к 1,3-циклогексадиену". Тезисы докл. конференции посвященной к 95 со дня рождения акад. К.А. Андрианова. Москва, 1-4 Февраля 2000, С37.
143. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Koberidze Kh. "Hydrosilylation reaction of methylhydrosiloxane with cyclohexa-1,3-diene". Abstracts of communications of Frontiers in polymer science. International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer 7-9 June, 2009, Congress Centrum Mainz, Germany, P2-20.
144. Manners I. "Polymers and the Periodic Table: Recent developments in inorganic Polymer Science". Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, vol. 35, p. 1602-1621.
145. Cofer C.G., and Economy J., Chapter 2 "In Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals", Brostow, W. (Ed.), Chapman & Hall, London, 1998.
146. Kricheldorf H.R. (Ed.), Silicon in Polymer Synthesis, Springer, Berlin, 1996.
147. Li R., Ye L., Mai Y.-W., "Application of Plasma Technologies in Fibre-reinforced Polymer composites: Review of recent developments". Composites part: A. Applied Science and Manufacturing. 1997, Issue 1, vol. 28. p. 73-86.
148. Bajpai M., Shukla V. "Firdous Habib Progress in Organic Coatings". 2005, p. 239-245.
149. Ackerman W.C., Vlachos M., Rouanet S., Fruendt J. "Use of surface treated aerogels derived from various silica precursors in translucent insulation panels". Journ. Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 285, № 1-2, p. 264-271.
150. Pukhnarevich V.B., Voronkov M.G., Kopylova L.I. "Dehydrocondensation Reaction of Organylsilanes with the Formation of Si-Si Bond". Usp. Khim., 2000, vol. 69, N 2, 150-165.
151. Мукбаниани О.В., Татришвили Т.Н., Мукбаниани Н.О., Титвинидзе Г.Г., Фацация С.Г. "Синтез гребнеобразных олигомеров реакцией гидридного присоединения метилгидридсилоксан-диметилсилоксановых олигомеров к непредельным органическим соединениям". Третья Всероссийская Каргинская Коференция «Полимеры-2004», посвященная 250-летию Московского государственного университета, тезисы докладов, Москва, МГУ, 27 января – 1 февраля 2004, т.1, секц. 1, с.112
152. Mukbaniani O., Zaikov G., Tatrishvili T., Titvinidze G., Phatsasia S.. "Synthesis of New Methylsiloxane oligomers with Pendant Trialkoxysilylethyl Groups for Preparation of Silicon Hard Coatings". Abstracts of Communications of III International Conference on Times of Polymers (TOP) & Composites, Italy, Ischia, 2006, 18-24 June, 177.

153. Беллами Л “Инфракрасные спектры сложных молекул” ИЛ. М.,1963, с. 480-485.
154. Чумаевский Н.А “Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IV Б и V Б групп”. М., Наука 1971.
155. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т “Спектрометрическая идентификация органических соединений”.. Изд. Мир, Москва 1977.
156. Андрианов К.А., Кононов Л.М., Цванкин Д.Я. “Рентгенографические исследования некоторых кремнийорганических полимеров”. Высокомолек. соед., 1963., т.106., с. 320-324.
157. Мукбаниани О.В., Пирцхелиани Н.А., Татришвили Т.Н., Пацация С.Г. “Реакции гидридного присоединения α,ω -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к алилокситриэтоксисилану”. Химический Журнал Грузии, 2006, т. 6(3), с. 254-255.
158. Mukbaniani O.V., Tatrishvili T.N., Mukbaniani N.O., Titvinidze G.G., Patsatsia S.G. ” Synthesis comb-type methylsiloxane oligomers with functional groups”. Abstracts of Communications of 7th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers”, France, Polytech’Montpellier, Universite Montpellier 2, S.T.L., 2005, May 9-11, PVI.
159. Peppard D.F., Brown W.G., Jonson W.C.”Preparation and Synthetic Applications of alkyl chlorosilikates”. Journ. Am. Chem. Soc, 1946, vol. 68, p. 70-72.
160. Козликов В.Л., Федотов Н.С., Миронов В.Ф. “Взаимодействие алкенокси-триметилсиланов с Диметилхлорсиланом”. Журн. Общей Химии, 1969, т. 39, с. 2284-2288.
161. Kazmierski, K.; Hurduc, N.; Sauvet, G.; Chojnowski, J.;”Polysiloxanes with chlorobenzyl groups as precursor of new organic silicone materials”. Journ. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 2004, issue 7, vol. 42, p. 1682-1692.
162. Chauhan B.P.S., Rathore J.S., Glloxhani N.; “First example of palladium-nanoparticle-catalyzed selective alcoholysis of polyhydrosiloxane: a new approach to macromolecular grafting”. Appl. Organometal. Chem. 2005, issue 4. vol.19, p. 542-550.
163. Mukbaniani O. V., Tatrishvili T. N. and Zaikov G. E. The book, “Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes”. Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007, p. 1-228.
164. Пацация С.Г., Татришвили Т.Н., Мацаберидзе М.Г., Мукбаниани О.В.. “Реакция гидросилилирования α,ω -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксан-диметилсилоксанового олигомера к 4-винил-1-циклогексену”. Всероссийская X конф. “Кремнийорганические Соединения. Синтез, свойства, применение”, 25-30 мая, 2005, с. 1С41.
165. მუკბანიანი ო., თათრიშვილი თ., ფაცაცია ს.. “მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში”. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2005, ტ. 5, №6, გვ. 576-578.
166. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Patsatsia S.. “Synthesis of thermoreactive polysiloxanes with cyclic fragments in the side chain”. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2009, [v. 114, Issue 2](#), pp. 892 – 900.
167. Мукбаниани О.В., Татришвили Т.Н., Мукбаниани Н.О., Титвинидзе Г.Г., Пацация С.Г. “Синтез Гребнеобразных Олигомеров Реакцией Гидридного Присоединения Метилгидридсилоксан-диметилсилоксановых Олигомеров к Непредельным Органическим Соединениям”. Третья Всероссийская Каргинская Конференция “ПОЛИМЕРЫ-2004”. Тезисы докладов, Москва, МГУ, 27 Января-1 Февраля, 2004, с. 112.
168. Tatrishvili T., Patsatsia S., Mukbaniani O. ”Modification Reactions of oligomethylhydrosiloxanes with Some Unconjugated Diens”. Abstracts of Communications of International Conference: ”Compounds and Materials with Specific Based on Industrial Waste and Secondary Resources. Modern Chemical Compounds and Technologies”. The conference was dedicated

- to 90th anniversary of Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi 2008, 18-19 September, p. 33-34.
169. ფირცხელიანი ნ. “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან”. საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, 2003 წ.
 170. ტიტვინიძე გ. “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ზოგიერთ უჯერი ბმის შემცველ ნაერთთან”. საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, 2005 წ.
 171. Dewar M.I.S., Zeobish E.G., Healy E.F., Stewart J.S. “Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model”. Journ. Am. Chem. Soc., 1985, v.107, № 13, p. 3902-3909.
 172. თათრიშვილი თ., ფაცაცია ს., ჩიღვინაძე მ., მუკბანიანი ო. “უჯერი ფრაგმენტების შემცველი თერმორეაქტიული ბუნების მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა”. საერთაშორისო კონფერენციის ”სპეციფიკური თვისებების ნაერთები და მასალები წარმოების ნარჩენების, მეორედი ნედლეულის და ბუნებრივი რესურსების ბაზაზე”, მოხსენებათა თეზისები, თბილისი, საქართველო, 15-16 ივლისი, 2010, გვ. 18.
 173. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Patsatsia S. “Synthesis and characterization of polysiloxanes with pendant bicyclic fragments”. Journal of Applied Polymer Science, 2011, v.120, Issue 3, p.1572-1582.
 174. Lecamp L., Vaugelade C., Youssef B., Bunel C. “Polydimethyl Siloxane Photoreticulable Par Voie Cationique – I. Synthèse et Photoreticulation De Polydimethyl Siloxane A Greffons Epoxy Norbornene”. Eur. Polym. Journ., 1997, vol. 33(9), p. 1453-1462.
 175. Ki Hong Min, Dae Beom Kim, Yong Ku Kang, Dong Hack Suh. “Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane- γ -allyl cyanide)”. Journal of Applied Polymer Science, 2008, v. 107, p. 1609–1615.
 176. Metha Rutnakornpituk. “Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization”. //European Polymer Journal 2005, v.41, pp. 1043–1052.
 177. Toshiaki M., Takehiko S., and Shinzi K. “Cobalt Carbonyl Catalyzed Hydrosilylation of Nitriles: A New Preparation of N,N-Disilylamines”. Journ. Org. Chem. 1990, v. 55, p. 449-453.
 178. თათრიშვილი თ., ფაცაცია ს., მუკბანიანი ო. “ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქციები ალილციანიდთან”. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2010, ტ. 10, №3, გვ. 312-315.
 179. Губен-Вейль, Методы органической химии, пер. с нем., 4 изд., т. 2, М., 1963, с. 307.