

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**ხათუნა კობერიძე**

**ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი  
ქიმიის მიმართულება**

**უჯერი ციკლური ფრაგმენტების შემცველი სილიციუმორგანული  
ოლიგომერების სინთეზი, კვლევა და კომპოზიციები მათ ბაზაზე**

**ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა**

**ხელმძღვანელები:**

პროგრამის ხელმძღვანელი:  
სრული პროფესორი,  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

*ომარ მუკბანიანი*

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:  
სრული პროფესორი,  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

*ომარ მუკბანიანი*



თბილისი 2009 წელი

## სარჩევი

შესავალი	3
1. ლიტერატურის მიმოხილვა	7
1.1. ორგანოქლოროსილანების ჰიდროლიზური და ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია	7
1.2. დიენური ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციები	18
1.3. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები უჯერ ნაერთებთან	29
2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა	40
2.1. სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი სილიციუმორგანული ნაერთის სინთეზი	40
2.2. ციკლური და ხაზოვანი ორგანოსილოქსანები ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან	45
2.3. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან და 3,4-დიჰიდრო-2H-ჰიდროპირანთან	49
2.4. მეთილჰიდრიდსილოქსან(დიმეთილსილოქსან)ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიციკლოდეკადიენტან	58
2.5. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან	70
2.6. პოლიმერული კომპოზიციები ნორბორნენის და ზოგიერთი სხვა ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოსილოქ- სანების საფუძველზე	85
3. ექსპერიმენტული ნაწილი	95
3.1. ინსტრუმენტული გამოკვლევები	95
3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება	96
3.3. სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი	96
3.4. ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფის შემცველი ციკლური და ხაზოვანი ორგანოსილოქსანების სინთეზი	98
3.5. α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსან(დიმეთილ- სილოქსან)ის ჰიდროსილილირების რეაქციები	100
3.6. პოლიმერული კომპოზიციების მიღება	102
დასკვნები	103
გამოყენებული ლიტერატურა	105

## შესავალი

სილიციუმორგანული პოლიმერები თავისი განსაკუთრებული კომპლექსური თვისებების გამო, როგორცაა მაღალი თერმული და თერმოჟანგვითი სტაბილურობა, დაბალი გამინებისა და კრისტალიზაციის ტემპერატურა, სხვადასხვა ფიზიკური მაჩვენებლების ნაკლებდამოკიდებულება ტემპერატურაზე, ატმოსფეროსა და სინათლის სხივებისადმი მდგრადობა, ფართოდ გამოიყენებიან ტექნიკის სხვადასხვა დარგში.

ხაზოვანი ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანი წარმოადგენს საინტერესო საწყის მასალას სავარცხლისეული პოლიმერების სინთეზისათვის, მათ ბაზაზე მიღებულ პოლიმერებს შეიძლება გააჩნდეთ ისეთი თვისებები როგორცაა პრო- ან ანტი- ადჰეზიურობა, ამფიფილურობა ან ჰიდროფობურობა, თხევადკრისტალური ბუნება და ზედაპირულად აქტიურობა; წარმოადგენენ გამკვრავ აგენტებს, გამტარებს და არახაზოვან ოპტიკურ მასალებს, ელექტროლუმინესცენციური და ბაქტერიციდული თვისებების მქონე პოლიმერებს. აღნიშნული პოლიმერების მიღების საუკეთესო გზას წარმოადგენს ჰიდროსილილირების რეაქციები  $\equiv\text{Si-H}$  აქტიურ ჯგუფსა და უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებს შორის [1-10].

მრავალი კომერციული პოლიდიორგანოსილოქსანური პოლიმერი, დღესდღეობით ფართოდ გამოიყენება მრეწველობასა და ყოველდღიურ ცხოვრებაში ისეთი შესანიშნავი თვისებების გამო, როგორცაა თერმომდგრადობა, გარემო პირობებისადმი მდგრადობა და კარგი ელექტრული თვისებები. ამასთან, პოლიორგანოსილოქსანები, როგორც წესი, ხასიათდებიან დაბალი გამინების ტემპერატურით გამომდინარე ძირითადი ჯაჭვის მოქნილობიდან [11, 12].

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება მიიპყრო სავარცხლისეული 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. სავარცხლისეული აგებულების თანაპოლიმერებიდან აღსანიშნავია მეთილსილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა კლასიკური მეზოგენური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რაც თანაპოლიმერებს თხევადკრისტალურ ბუნებას ანიჭებს [13-15]. თუმცა აღსანიშნავია, რომ პოლიდიალკილსილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიმჩნევა უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ( $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n \geq 2$ ) [16, 17]. აღსანიშნავია, რომ მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალი, თავის მხრივ, დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიგრძეზე. ეს დასკვნა შეიძლება გავაკეთოთ პოლიდიპროპილსილოქსანიდან პოლიდიეთილსილოქსანზე გადასვლისას მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალის მკვეთრი ზრდიდან [18]. ამდენად, სხვადასხვა ორგანული ჩამნაცვლებელი და ფუნქციური ჯგუფების შემცველი ახალი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერებისა და პოლიმერების სინთეზი და კვლევა აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

უკანასკნელ ხანებში დიდი სამეცნიერო და საწარმოო ინტერესი ენიჭება სილიკააეროგელების მიღებას. ისინი ხასიათდებიან მაღალი ფოროვნებით, აქვთ დაბალი სიმკვრივე და თერმოგამტარობა, დიდი ზედაპირის ფართობი და გამჭვირვალობა. სილიკააეროგელები გამოიყენებიან ჩერენკოვის რადიაციულ დეტექტო-

რებში, მაღალი ენერგიების ფიზიკაში, თერმულ და აკუსტიკურ სუპერიზოლატორებად სხვადასხვა სფეროში. ასევე ისინი გამოიყენებიან თერმოობირთვულ სინთეზში და ჰეტეროგენული კატალიზატორების მატარებლებად. სილიკააეროგელები, როგორც წესი, შედგებიან  $\text{SiO}_2$ -ისგან, თუმცა დღესდღეობით დიდ ინტერესს იწვევს ორგანული რადიკალების შემცველი სილიკააეროგელების სინთეზი ჰიდროფობურობის გაზრდის მიზნით. ამდენად, სილიკააეროგელების სინთეზისათვის დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ახალი საწყისი მასალების მიღებას [19, 20].

ბოლო ხანებში, ახალი ფოტოლუმიინისცენციური და, მათ შორის, სავარცხლისებური აგებულების თხევადკრისტალური 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 ჰიდროსილილირების და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები უჯერი და აქტიური წყალბადის შემცველ ნაერთებთან.

ჰიდროსილილირება კვლავ რჩება ფართო შესწავლის საგნად და გარდამავალი მეტალების როლი მნიშვნელოვანია აღნიშნულ კვლევებში. კვლევების შედეგები დამოკიდებულია უჯერი ნაერთებისა და სილანების სტრუქტურაზე, ასევე კატალიზატორის ბუნებაზე და რეაქციის ჩატარების პირობებზე [21].

ამდენად, მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციები, ახალი ტიპის სავარცხლისმაგვარი აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით, აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

მეთილ- და ეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციებით თხევადკრისტალური ბუნების პოლიმერების მიღების მიმართულებით მრავალი ინფორმაცია არსებობს [22]. ამდენად, ამ მიმართულებით ლიტერატურას ჩვენ არ განვიხილავთ. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის მიმართულებით არსებულ მასალას და გამოყენებულ სინთეზის მეთოდებს ჩვენ განვიხილავთ სადისერტაციო მასალის განსჯასთან ერთად.

**სამუშაოს მიზანს** წარმოადგენს: უჯერი ბმების და ფუნქციური ჯგუფების შემცველი ახალი სილიციუმორგანული ნაერთების მიღება; მეთილჰიდრიდსილოქსანების და დიმეთილსილოქსან-მეთილვინილსილოქსანური ოლიგომერების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციების გამოყენებით ახალი, გვერდით ჯაჭვში სხვადასხვა ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზის პრეპარატიული მეთოდების შემუშავება; მიღებული ოლიგომერების და პოლიმერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა და მათი პრაქტიკაში გამოყენების გზების ძიება.

### **მეცნიერული სიახლე:**

- შესწავლილია 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ნაწილობრივი და სრული ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციები, როგორც ნეიტრალურ, ისე მჟავა არეში და დასინთეზებულია შესაბამისი დიჰიდროქსი- და დიქლორწარმოებულები. 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციებით დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან, მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობით, მიღებულია სილაციკლოპენტენ-3-ის უჯერი ციკლების შემცველი როგორც ხაზოვანი, ასევე ციკლური აღნაგობის სილიციუმორგანული ნაერთები. მიღებული ნაერთების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასებისა და რეფრაქციის განსაზღვრით, აგრეთვე იწ სპექტრების მონაცემებით.
- შესწავლილია მეთილვინილდიქლორსილანის და ვინილტრიქლორსილანის ციკლოპენტადიენთან დილს-ალდერის რეაქციები და რაოდენობრივი გამოსავლია-

ნობით მიღებულია მეთილნორბონენდი- და ნორბორნენ-ტრიქლორსილანი. შესწავლილია დი- და ტრიქლორსილანების ნაწილობრივი და სრული ჰიდროლიზის რეაქციები და მიღებულია შესაბამისი ჰიდროქსილანები და ქლორსილოქსანები. მეთილნორბორნენდიქლორსილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციებით 1,3-დიჰიდროქსიტეტრამეთილდისილოქსანთან და 1,5-დიჰიდროქსიჰექსამეთილტრისილოქსანთან აქცეპტორის-ანილინის თანაობისას მიღებულია შესაბამისი ციკლოტრი- და ტეტრასილოქსანები. დასინთეზებული ახალი სილიციუმორგანული ნაერთების აღნაგობა დამტკიცებულია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

- შესწავლილია  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები არაშეუღლებული დიენური ტიპის ნაერთებთან: ტრიციკლოდეკადიენთან და ცის-1,5-ციკლოქტადიენთან კატალიზატორების-პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) თანაობისას. მიღებულია ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი, გვერდით ჯაჭვში უჯერი ფრაგმენტების შემცველი ოლიგომერები, რომლებიც წარმოადგენენ თერმორეაქტიულ ოლიგომერებს. გაცხელებისას ისინი ადვილად განიცდიან გელის წარმოქმნას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე.
- ჰიდროსილილირების პროცესის უფრო ღრმად დახასიათებისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით, მოდელური ნაერთის-მეთილდიმეთოქსილანის ტრიციკლოდეკადიენთან ურთიერთქმედების მოდელურ რეაქციაში გათვლილი რეაქციის წარმოქმნის სიბოის და აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობების შედარებიდან დადგენილია, რომ მიერთება მიმდინარეობს უმთავრესად 9-10 მდგომარეობაში, რაც თანხვედნაშია მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ტრიციკლოდეკადიენთან მიერთების პროდუქტის ბმრ სპექტრულ მონაცემებთან.
- ჩატარებულია  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანთან კატალიზატორების-პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) თანაობისას, 50-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში. დასინთეზდა მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ჰეტეროციკლური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში.
- დადგენილია, რომ რეაქციის ჩატარებისას 70-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში, განზავებული ტოლუოლის ხსნარში, 15-25% აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსიის პირობებში ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას. ხსნადი სისტემების მიღების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციები ჩატარებულია პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში 50°C ტემპერატურაზე ან Pt/C კატალიზატორის თანაობისას 60-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში.
- შესწავლილია  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები შეუღლებულ დიენური ტიპის ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან კატალიზატორების-პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) თანაობისას. დადგენილია, რომ აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის 80%-ის ზევით კონვერსიის დროს ადგილი აქვს გაკერვის რეაქციებს. ხსნადი სისტემები მიიღება 80% კონვერსიამდე. მიღებულია ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი, გვერდით ჯაჭვში უჯერი ჰექსენილის ფრაგმენტების შემცველი ოლიგომერები, რომლებიც წარმოადგენენ თერმორეაქტიულ სისტემებს. სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე, გაცხელებისას ადვილად ხდება გელის წარმოქმნა, რაც გამოწვეულია მაკრომოლეკულათშორისი გაკერვის რეაქციებით. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-

დიენტან ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე მეორე რიგისაა; გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები (60-80°C) და აქტივაციის ენერგია.

- ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით, მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან მიერთების მოდელურ რეაქციაში გათვლილია რეაქციის წარმოქმნის სიბოძ და აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები. თეორიული გათვლის შედეგები სრულ თანხვედნაშია ბმრ სპექტროსკოპული გამოკვლევების შედეგებთან, კერძოდ, დადგენილია, რომ α,ω-ბის(ტრიმეთილ-სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც 1,4-, ასევე 1,2- მიმართულებით.
- შესწავლილია ციკლოპენტადიენის დიმეთილსილოქსან-მეთილვინილსილოქსანთან დილს-ალდერის რეაქციები და მიღებულია რეაქციისუნარიანი ნორბორნენის ჯგუფების შემცველი ორგანოსილოქსანები. აღნიშნული სილოქსანის ბაზაზე, აეროსილის, თუთიის ოქსიდის, ტექნიკური ნახშირბადის და გამამყარებლის- დიეთილამინომეთილტრიეთოქსისილანის ან ორგანოციკლოტრისილოქსანეთილტრიეთოქსისილანის თანაობისას მიღებულია ახალი ელექტროგამტარი კომპოზიციები.
- კომპონენტების მოცემული შემადგენლობა უზრუნველყოფს კომპოზიციის სასურველ თვისებებს, რომლებიც საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნას სავარაუდო ტექნიკური შედეგები.

#### **პრაქტიკული მნიშვნელობა:**

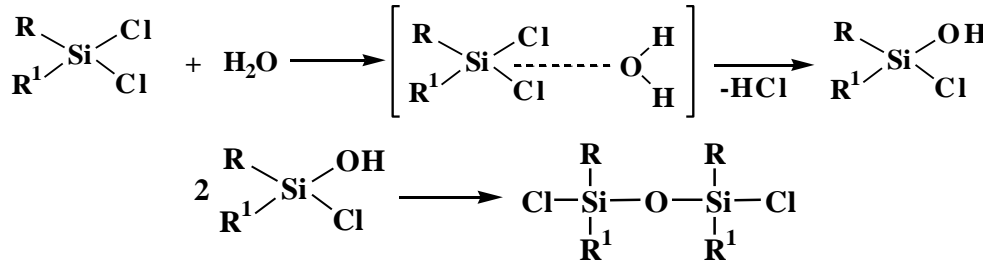
- მიღებული სილაციკლოპენტენ-3 და ნორბორნენ-2-ილ ფრაგმენტების შემცველი ხაზოვანი და ციკლური აღნაგობის სილიციუმორგანული ნაერთები წარმოადგენენ პერსპექტიულ სისტემებს მათგან ახალი ტიპის სილიციუმორგანული ელასტომერების მისაღებად.
- დასინთეზებული სავარცხლისეხური აგებულების ოლიგომერები ციკლოქტენილის, ტრიციკლოდეცენილის და ციკლოჰექსენილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში წარმოადგენენ თერმორეაქტიულ სისტემებს და შესაძლებელია გამოყენებული იქნან კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად, სპეცდანიშნულების ელასტომერების მისაღებად.
- რეაქციისუნარიანი ნორბორნენის ჯგუფების შემცველი ორგანოსილოქსანების ბაზაზე მიღებული ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული კომპოზიციები შეიძლება გამოყენებულ იქნან სხვადასხვა დანიშნულების რეზისტორულ ელემენტებად. კერძოდ, ამ მასალებისაგან შეიძლება დამზადდეს მაღალი სტაბილურობის მქონე ტენზო- ან თერმოელემენტები, გამათბობლები (სხვადასხვა ნომინალის მუდმივი ან ცვალებადი დენისათვის), სანტიმეტრული დიაპაზონის ელექტრომაგნიტური ტალღების შთანთქმელები და სხვა.

**თავი 1**  
**ლიტერატურის მიმოხილვა**

**1.1. ორგანოქლორსილანების ჰიდროლიზური და ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია**

ციკლური და ხაზოვანი აღნაგობის ორგანოსილოქსანების სინთეზის ძირითად მეთოდებს წარმოადგენს დიფუნქციური სილიციუმორგანული ნაერთების ჰიდროლიზური და ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციები.

ორგანოქლორსილანებსა და სილოქსანებში სილიციუმის ატომის ელექტროდადებითობა ხდის ამ ნაერთებს ძალზედ მგრძობიარეს ნუკლეოფილური რეაგენტების მიმართ. რადგანაც  $\equiv\text{Si-Cl}$  ბმა ავლენს ჰიდროლიზური მოხლეჩვის დიდ უნარს, ამიტომ დიორგანოდიქლორსილანების წყალთან ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება არამდგრადი ქლორჰიდროქსიდორგანოსილოქსანები [23], რომლებიც შემდგომში კონდენსირდებიან და წარმოქმნიან ხაზოვან ორგანოქლორსილოქსანებს დიდი გამოსავლიანობით.



დიფუნქციური მონომერების ჰიდროლიზის დროს ჭარბ წყალთან ადგილი აქვს ორ კონკურენტული რეაქციას: სრული ან ნაწილობრივი ჰიდროლიზის პროდუქტების საფეხურებრივი კონდენსაციას, რომელსაც თან ახლავს ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნა და პროცესი, რომელიც მიდის ციკლური ორგანოსილოქსანების წარმოქმნამდე [24].

რეაქციის მიმართულების ძირითადი განმსაზღვრელი ფაქტორებია: სარეაქციო არის მუავურობა, გამსხნელის პოლარობა, ფუნქციური ჯგუფების ბუნება, სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალის სიდიდე და ა.შ.

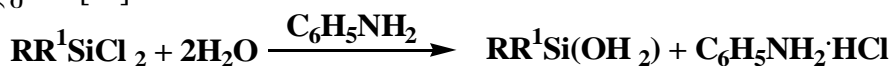
ჰიდროლიზის რეაქციის ჩატარება ძლიერ მუავა არეში გამსხნელის თანაობისას ხელს უწყობს მცირე მოლეკულური მასის მქონე ციკლური ან ხაზოვანი ოლიგომერების წარმოქმნას [25]

სხვაგვარად მიმდინარეობს დიფუნქციური მონომერების ჰიდროლიზი ტუტე არეში. ჰიდროლიზის პროცესში გამოყოფილი ქლორწყალბადის განეიტრალება ტუტით ძლიერ აფერხებს მოლეკულების კონდენსაციას ჰიდროქსილურ ჯგუფებთან, რის შედეგადაც ხდება შუალედური პროდუქტების  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})\text{Cl}$  და  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  დაგროვება, რაც იწვევს ძირითადად ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნას. ზოგიერთ შემთხვევაში შესაძლებელი ხდება დიორგანოდიქლორსილოქსანების გამოყოფა.

დადგენილია, რომ მაღალი სტაბილურობით ხასიათდებიან დიორგანოდიქლორსილოქსანები დიდი ზომის რადიკალებით და უარყოფითი ინდუქციური ეფექტის მქონე ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან. მაგალითად, საკმაოდ მდგრადები არიან  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  და მესამეული -  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  [26].

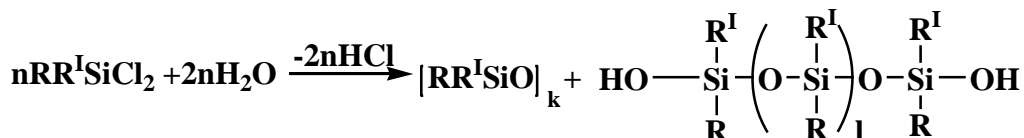
უმაღლესი ალკილმეთილ- და ალკილეთილდიქლორსილოქსანები მიღებულ იქნა უმაღლესი ალკილმეთილ- და ალკილეთილდიქლორსილოქსანების ჰიდროლიზით

ქლორწყალბადის აქცეპტორის - ანილინის თანაობისას ეთერის არეში შემდეგი სქემის მიხედვით [27]:



ამ პროდუქტების გამოსავლიანობა შეადგენს 70-80%.

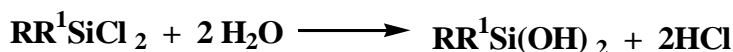
უმადლესი ალკილმეთილ- და ალკილეთილდიქლორსილანების ჰიდროლიზით ქლორწყალბადის აქცეპტორის გარეშე მიიღება ციკლური და ხაზოვანი პროდუქტების ნარევი შემდეგი სქემის მიხედვით [27]:



სადაც  $l=1,2,3$ ;  $K=3,4,5$ ;  $R=C_6H_5, C_8H_{17}, o-C_8H_{17}, o-C_9H_{19}$ ;  $R^1=CH_3, C_2H_5$ .

შესწავლილია ალკილ(არილალკილ)-, ალკილ(დიარილალკილ)- და ალკილ(დიარილალკენილ)დიქლორსილანების ჰიდროლიზის რეაქციები სხვადასხვა პირობებში [28].

სხვადასხვა დიქლორსილანების ჰიდროლიზით ტუტე არეში გამოყოფილია შესაბამისი დიჰიდროქსიდორგანოსილანები, რომელთა წარმოქმნა მიმდინარეობდა შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც:  $R=PhCH_2-CH(Ph)-$ ,  $R^1=CH_3$ ;

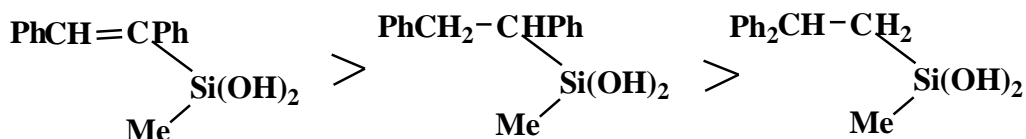
$R=Ph_2CH-CH_2-$ ,  $R^1=CH_3$ ;

$R=Ph_2CH-CH_2-$ ,  $R^1=C_2H_5$ ;

$R=PhCH_2-CH(Ph)-$ ,  $R^1=C_2H_5$ ;

$R=PhCH=CPh-$ ,  $R^1=CH_3$ .

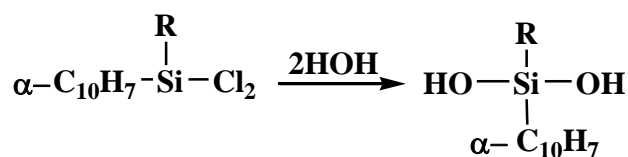
აღმოჩენილია, რომ დიჰიდროქსიდორგანოსილანების ჰიდროლიზური მდგრადობა იზრდება რიგში:



ჰიდროქსიჯგუფების სტაბილურობას სილანოლური კონდენსაციების მიმართ ავტორები ხსნიან ფენილური რადიკალების მარეგულირებელი ეფექტით სილიციუმის ატომზე.

ლიტერატურაში არსებობს მონაცემები დიფუნქციური  $\alpha$ -ნაფტალინის რადიკალის შემცველი ორგანოქლორსილანების ჰიდროლიზის შესახებ [29, 30].

$\alpha$ -ნაფტილალკილდიქლორსილანების ჰიდროლიზით ტუტე არეში მიღებული და დახასიათებულია შესაბამისი დიჰიდროქსისილანები [30]:



სადაც:  $R=CH_3, C_2H_5$ .

ე.ა. ჩერნიშევისა და მისი თანამშრომლების მიერ [29] ჩატარებულია  $\alpha$ -ნაფტილორგანოდიქლორსილანების ჰიდროლიზი, როგორც მუავა არეში, ასევე



აქცეპტორის-პირიდინის თანაობისას და მიღებულია 1,3-დიქლორდიორგანო- $\alpha$ -დი-ნაფტილდისილოქსანები.

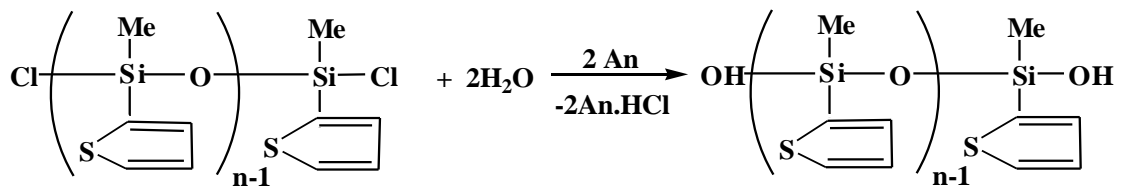
$\alpha, \omega$ -დიქლორ-1,4-ბის(დიორგანოსილილ)დიჰიდრონაფტილენსილოქსანების ჰიდროლიზის შედეგად ტუტე არეში დასინთეზებულია შესაბამისი  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსი-1,4-ბის(დიორგანოსილილ)დიჰიდრონაფტილენსილოქსანები [31, 32].

შესწავლილია დიციკლოპენტენილმეთილდიქლოსილანის ჰიდროლიზის რეაქცია ეთერის არეში KOH-ის თანაობისას, რის შედეგადაც მიღებულია შესაბამისი დიციკლოპენტენილის რადიკალის შემცველი დიჰიდროქსისილანი და 1,3-დიჰიდროქსიდისილოქსანი [33].

მეთილთიენილდიქლორსილანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციის ჩატარებისას ნატრიუმის ბიკარბონატის თანაობისას გამოყოფილი იქნა ექვს და რვაწევრიანი ორგანოციკლოსილოქსანები თიენილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან [34].

ანალოგიურად მიღებულია ექვს- და რვაწევრიანი ორგანოციკლოსილოქსანები ფურანული ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან [34].

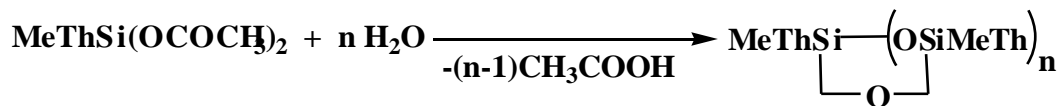
მეთილთიენილდიქლორსილანისა და  $\alpha, \omega$ -დიქლორმეთილთიენისილოქსანების ჰიდროლიზის ჩატარებისას დაბალი ტემპერატურის პირობებში ქლორწყალბადის აქცეპტორის – ანილინის თანაობისას მიღებულია შესაბამისი ჰიდროქსი-წარმოებულები შემდეგი სქემის მიხედვით [35]:



სადაც  $n=1; 2; 3; 10$ .

მეთილთიენილდიქლორსილანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციების შესწავლამ ძლიერ მკვაა არეში აჩვენა, რომ მეთილთიენილციკლოსილოქსანების მცირე გამოსავლიანობა გამოწვეულია Si-ის ატომთან დაკავშირებული თიენილის რადიკალების მოხლეჩით.

ავტორების მიერ [35] შესწავლილია მეთილთიენილდიაცეტოქსისილანის ჰიდროლიზური კონდენსაცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე და გამოყოფილია ექვს- და რვაწევრიანი მეთილთიენილციკლოსილოქსანების ნარევი საერთო გამოსავლიანობით 70%. რეაქცია მიდის შემდეგი სქემით:



სადაც  $\text{Th} = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ ;  $n=2;3$ .

დადგენილია, რომ რეაქციის ჩატარებისას დაბალ ტემპერატურაზე უმთავრესად წარმოიქმნება ექვსწევრიანი ციკლები, ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე - რვაწევრიანი ციკლები.

რთულ საკითხს წარმოადგენს ტრიფუნქციური ორგანოსილანების ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციების შედეგად მიღებული ნაერთების შედგენილობისა და აღნაგობის დადგენა.

სილიციუმის ატომთან ორგანული რადიკალების განსაზღვრული განლაგების მქონე ორგანოციკლოსილოქსანების სინთეზისათვის გამოიყენება ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია (ჰფკ).

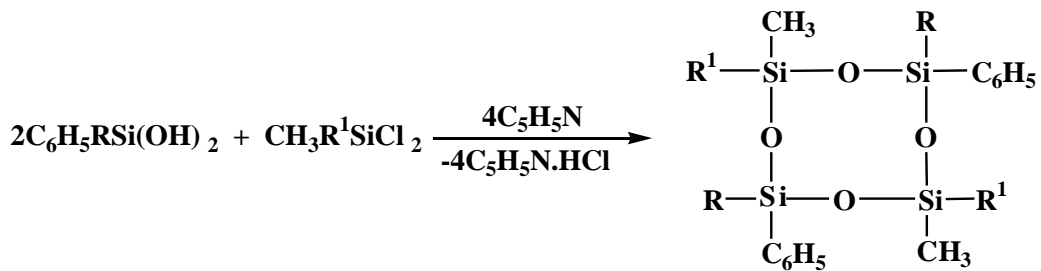
ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას ორგანოციკლოსილოქსანები, როგორც სილიციუმის ატომთან ფუნქციური ჯგუფებით, ისე ფუნქციური ჯგუფების გარეშე.

რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ჰეტეროგენულ, ასევე ჰომოგენურ გარემოში. რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან მდგომი ორგანული რადიკალების ბუნებაზე და რეაქციის ტემპერატურაზე.

დიორგანოდიქლორსილანების ჰეტეროფუნქციურ კონდენსაციას სხვადასხვა დიჰიდროქსიდიორგანოსილანებთან და  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსიდიორგანოსილოქსანებთან უფრო ხშირად ატარებენ გამხსნელში. ქლორწყალბადის აქცეპტორის თანაობისას შერეული ალკილ(არილ)ციკლოსილოქსანების სინთეზისათვის გამოყენებულია ორგანოდიჰიდროქსილანების ურთიერთქმედების რეაქცია ორგანოქლორსილანებთან [36]. დიფენილდიჰიდროქსილანის კონდენსაციით სხვადასხვა დიორგანოდიქლორ-სილანებთან მიღებული იქნა სხვადასხვა აღნაგობის ორგანოციკლოსილოქსანები [37, 38].

ორგანოდილოქსანების (საერთო ფორმულით  $YR^1_2SiOSiR_2Y$ ) ურთიერთქმედების რეაქციით  $R_2SiX_2$  ტიპის ნაერთებთან (სადაც  $R$ =ალკილი, ციკლოალკილი, არილი, არილალკილი, ალკენილიან ჩანაცვლებული ნახშირწყალბადური რადიკალები;  $R^1$ = $o$ -,  $m$ -,  $p$ -ტოლილი,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -ტრიფტორმეთილფენილი;  $Y=OH$ ,  $X=Cl$  და პირიქით, განზავებულ ხსნარებში  $20^\circ C$  ტემპერატურაზე და მორეაგირე კომპონენტების ექვიმოლური, თანაფარდობისას მიღებულია შესაბამისი ორგანოციკლოტრისილოქსანები [39].

მეთილფენილ- და დიფენილ დიჰიდროქსილანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის შედეგად დიორგანოდიქლორსილანებთან მიღებულია განსაზღვრული აღნაგობის ციკლოსილოქსანები შემდეგი სქემის მიხედვით [40] :



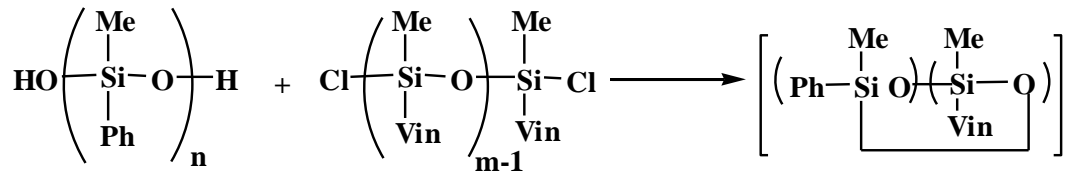
სადაც:  $R=CH_3, C_6H_5$ ;  $R^1=H, CH=CH_2$ .

შესაბამისი ორგანოდიქლორ- და დიჰიდროქსილანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით მიღებულია ახალი ორგანოციკლოსილოქსანები, რომელთა მოლეკულაშიც სილიციუმის ატომთან დაკავშირებულია ( $\alpha$ -ფენილ)ფენეთილ-, ( $\beta$ -ფენილ)-ფენეთილ-, ფენეთილისა და სტილბინის რადიკალები [40].

შესაბამისი დიჰიდროქსიდიორგანოსილანების და  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსიდიორგანოსილოქსანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით დიქლოდიორგანოსილანებთან და  $\alpha, \omega$ -დიქლორდიორგანოსილოქსანებთან ეთერის არეში ტრიეთილამინის თანაობისას მიღებულია ორგანოციკლოტრი- და ტეტრასილოქსანები დიციკლოპენტენილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან [41].

ექვსი- და რვაწევრიანი ციკლოსილოქსანები მეთილფენილის და მეთილფენილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან მიღებულია მეთილფენილსილანდიოლის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით ან  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსიმე-

თილფენილსილოქსანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით  $\alpha,\omega$ -დიქლორმეთილ-ვინილსილოქსანებთან ან მეთილვინილდიქლორსილანთან შემდეგი სქემის მიხედვით [42]:



სადაც  $n=1, m=2$ (I);  $n=2, m=1$ (II);  $n=3, m=1$ (III);  $n=1, m=3$ (IV);  $n=2, m=2$ (V)

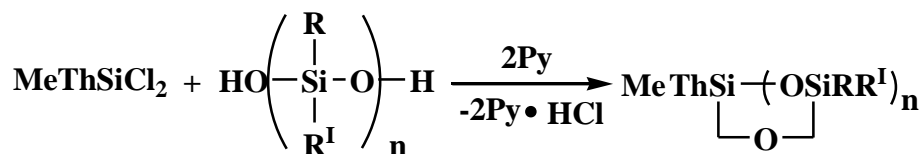
მეთილფენილსილანდიოლის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით მეთილვინილდიქლორსილანთან მიღებულია ადრე აღწერილი [40] 1,3,5,7-ტეტრა-მეთილ-1,5-დიფენილ-3,7-დივინილციკლოტეტრასილოქსანი (VI), რომელშიც (V) ნივთიერებისაგან განსხვავებით ფენილის და ვინილის რადიკალები სილიციუმის ატომთან განლაგებული არიან დიაგონალზე ციკლში.

გამოკვლეულია მეთილფენილდიქლორსილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დიმეთილ-1,3-დიფენილდისილოქსანთან სხვადასხვა ამინების თანაობისას სხვადასხვა პოლარობის გამხსნელების არეში [43].

დადგენილია, რომ შესაბამისი ციკლოტრისილოქსანის გამოსავლიანობა მცირდება ამინის ფუძიანობის შემცირებასა და გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის გაზრდასთან ერთად. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანის იზომერთა შედარებით კარგი გამოსავლიანობა მიიღწევა ინერტული გამხსნელებისა და ძლიერი ამინების გამოყენებისას. ნაჩვენებია, რომ ცის-ტრანს იზომერების თანაფარდობა დაახლოებით ერთნაირია მხოლოდ მცირედ პოლარულ არეში ძლიერ ფუძე ბუნების ამინების გამოყენებისას, ხოლო დანარჩენ შემთხვევებში პროცესი ავლენს განსაზღვრულ სტერეოსელექტიურობას ტრანს-იზომერის სასარგებლოდ. გამონაკლისს წარმოადგენს ქლოროფორმი, რომელშიც იზომერების თანაფარდობა და ჯამური გამოსავალი  $A_3$  მცირედაა დამოკიდებული ამინის ბუნებაზე.

ამასთანავე დადგენილია, რომ სარეაქციო არეში მყარდება ცის-ტრანს იზომერებს შორის წონასწორული მდგომარეობა. ამასთან, ცის-იზომერის კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად ტრანს-იზომერის კონცენტრაცია თავდაპირველად იზრდება განსაზღვრულ მაქსიმუმამდე, შემდეგ კი ხდება ორივე იზომერის შემცველობის შემცირება უფრო მაღალმოლეკულური პროდუქტების წარმოქმნის ხარჯზე.

ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით მიღებულია ექვს- და რვა-წევრიანი ორგანოციკლოსილოქსანები თიენილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან [43]:

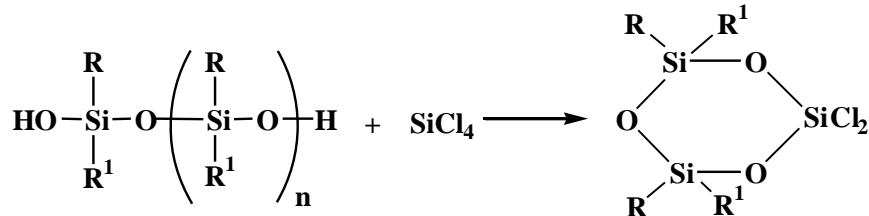


სადაც  $\text{Th} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ ,  $n=2, \text{R}=\text{Me}, \text{R}^1=\text{CH}_2\text{Cl}$ (I); Vin(II); Ph(III);  
 $\text{R}=\text{R}^1=\text{Ph}$ (IV);  $n=3, \text{R}^1=\text{Vin}$ (V).

ექვსი და რვაწევრიანი ორგანოციკლოსილოქსანები ორი მეთილთიენილ-სილოქსირგოლებით ციკლში მიღებულია 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დიმეთილ-1,3-დიფენილ-

ილდისილოქსანის ურთიერთქმედებით სხვადასხვა ალკილ(არილ)დიქლორსილანებთან და 1,3-დიქლორტეტრამეთილილდისილოქსანთან.

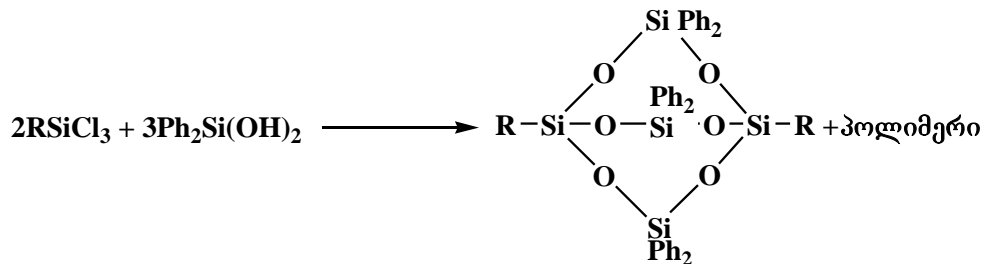
ოთხქლორიანი სილიციუმის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით 1,3-დიჰიდროქსიდიორგანო- და 1,5-დიჰიდროქსიდიორგანოციკლოქსანთან HCl-ის აქცეპტორის – ამინის თანაობისას ან მის გარეშე (სარეაქციო არედან HCl-ის მოცილების პირობებში) დასინთეზებულია 1,1-დიქლორტეტრამეთილოციკლოქსანი და 1,1-დიქლორჰექსამეთილოციკლოქსანი შემდეგი სქემის მიხედვით [44-46]:



სადაც:  $n=1$ ,  $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  
 $n=2$ ;  $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$ .

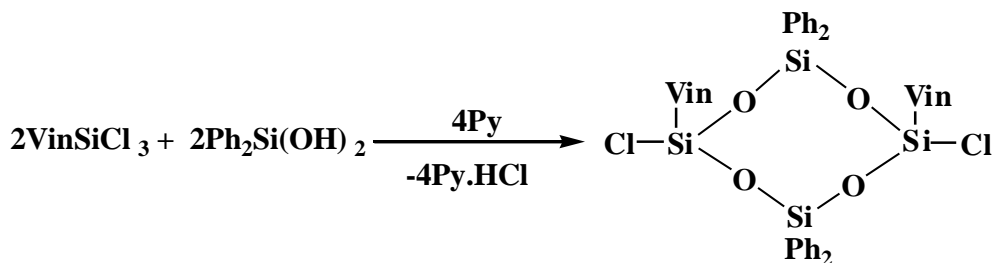
ციკლოსილოქსანების გამოსავლიანობა იზრდება  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსისილოქსანში სილიციუმთან მდგომი ჯგუფების ზომების გაზრდასთან ერთად.

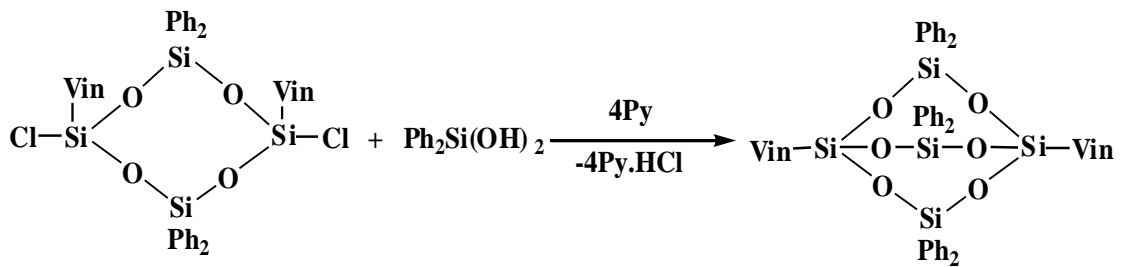
გამოკვლეულია ვინილტრიქლორსილანის და ტრიქლორსილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობისას 2:3. [47] ნახვენებია, რომ ოთახის ტემპერატურაზე თანაპოლიმერებთან ერთად წარმოიქმნება დაბალმოლეკულური ბიციკლური ნაერთები შემდეგი სქემის მიხედვით:



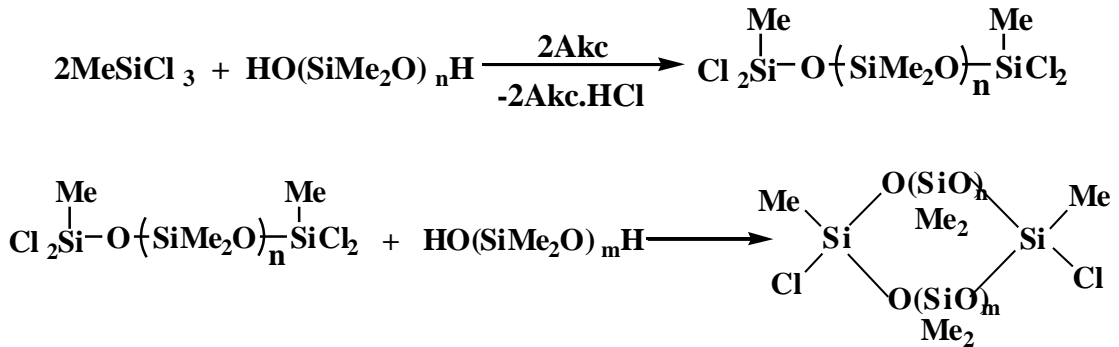
სადაც  $\text{R}=\text{Vin}, \text{H}$ .

განხორციელებულია აგრეთვე ვინილტრიქლორსილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან ორ სტადიად შემდეგი სქემის მიხედვით: [48]



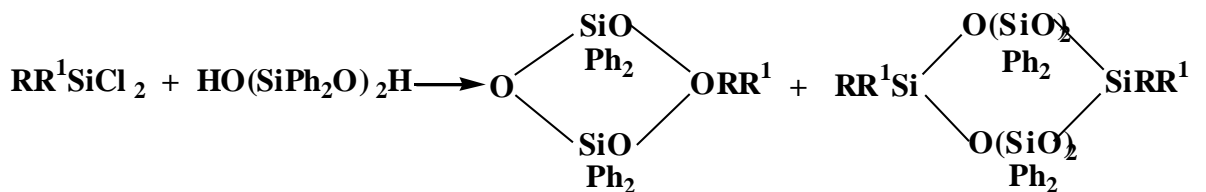


მეთილტრიქლორსილანის საფეხურებრივი კონდენსაციის რეაქციით დიჰიდროქსიდმეთილსილოქსანთან გამოყოფილია დიქლორმეთილციკლოსილოქსანები შემდეგი სქემის მიხედვით [49]:



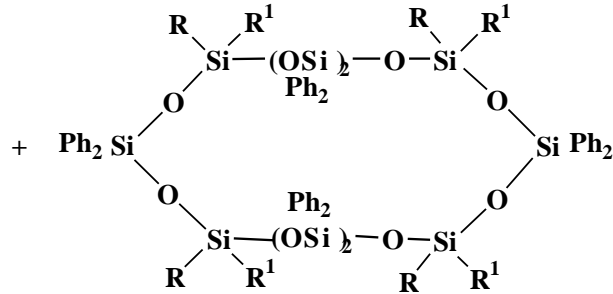
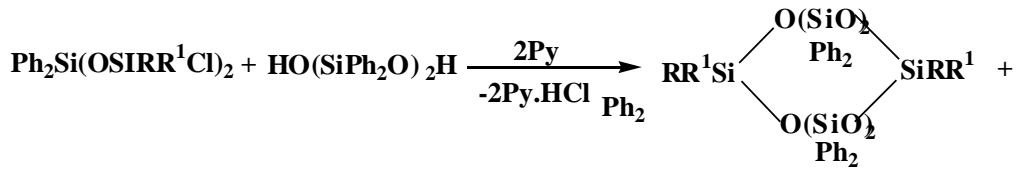
სადაც  $n=m=1,2,3, n \neq m$ .

1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით დიორგანოდი- და ორგანოტრიქლორსილანებთან, ასევე ოთხქლორიან სილიციუმთან აქცეპტორის – პირიდინის თანაობისას დასინთეზდა ორგანოციკლოტრი- და ორგანოციკლოჰექსასილოქსანები განსხვავებული ფუნქციური ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან [50]:



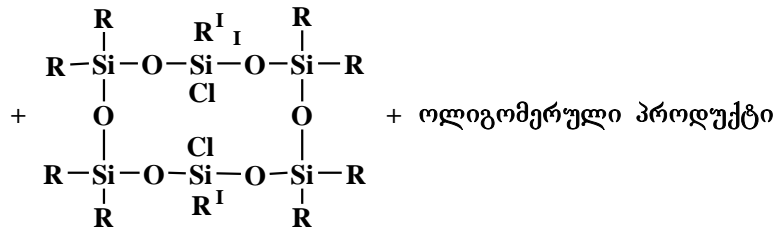
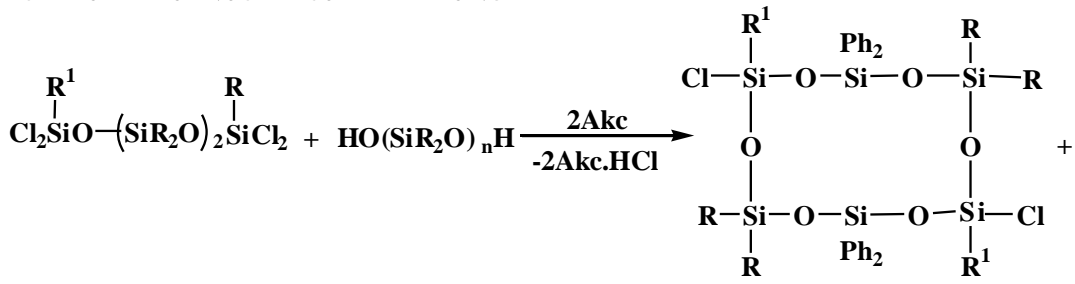
სადაც  $R=\text{Me, Vin, Cl}; R^1=\text{Me, Ph, Cl}$ .

1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით 1,1,1,5,5-ჰექსაქლორ- და 1,1,5,5-ტეტრაქლორ-1,5-დიორგანო-3,3-დიფენილტრისილოქსანებთან დასინთეზებულია ორგანოციკლოპენტა- და ორგანოციკლოდეკასილოქსანები ფუნქციური ჯგუფების განსაზღვრული განლაგებით სილიციუმის ატომთან [51, 52]:



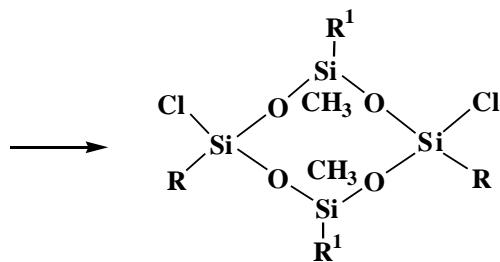
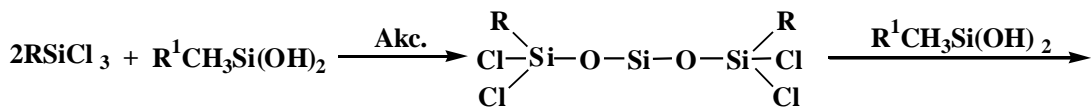
სადაც: R=Me, Ph, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ClCH<sub>2</sub>, Vin, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl, R<sup>I</sup>=Cl; R=ClCH<sub>2</sub>, R<sup>I</sup>=Me;  
R=Me, R<sup>I</sup>=Vin.

მიღებულია აგრეთვე ზოგიერთი დიფუნქციონალური დეკაორგანოციკლოპექსასილოქსანები შემდეგი სქემის მიხედვით [53]:



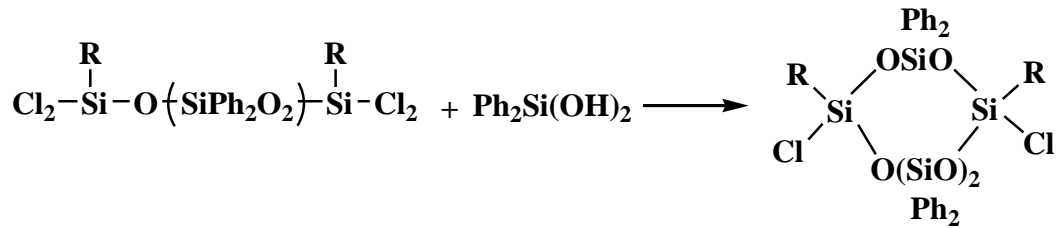
სადაც: R=R<sup>I</sup>=Me; R=Me, R<sup>I</sup>=Ph; R=Ph, R<sup>I</sup>=Me.

ორგანოტრიქლორსილანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით დიორგანოდიჰიდროქსისილანებთან მიღებულია დიფუნქციური ციკლოტეტრასილოქსანები. რეაქცია მიდის შემდეგი სქემის მიხედვით [54]:



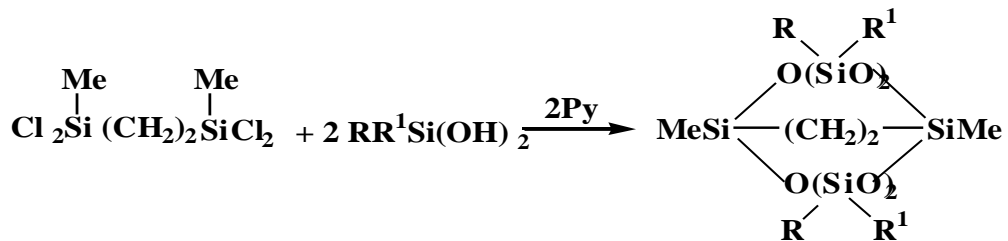
სადაც: R=R<sup>I</sup>=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.

შესწავლილია [55] 1,1,7,7-ტეტრაქლორორგანოტეტრასილოქსანების რეაქცია დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან გამოსავალი კომპონენტების ექვიმოლური თანაფარდობისას ტოლუოლის 5%-იან ხსნარში პირიდინის თანაობისას  $-5\pm 0^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე. მიღებულია შესაბამისი ციკლური პროდუქტი რეაქციის მიხედვით:



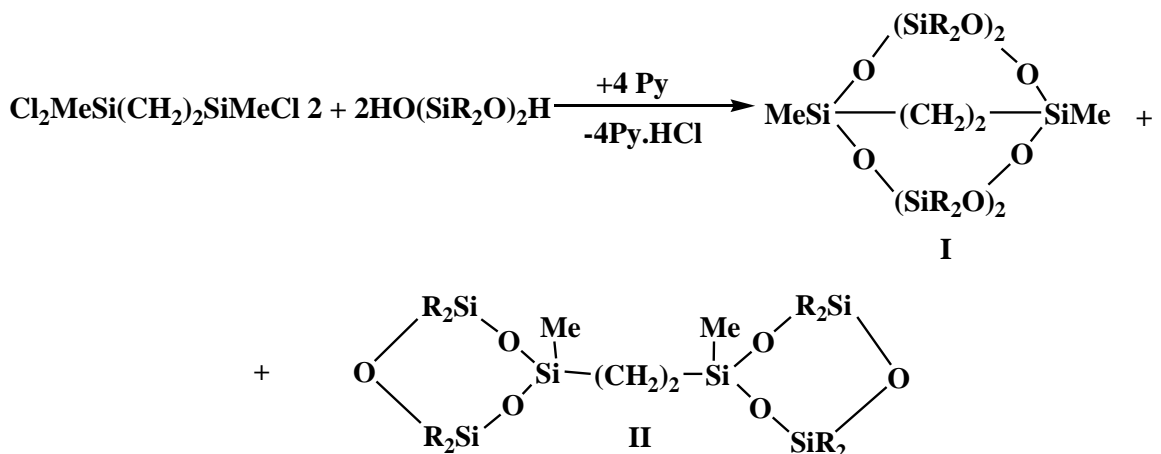
სადაც  $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ .

ავტორების მიერ [56] გამოკვლეულია სილიციუმორგანული და ჰიდროქსიწარმოებულების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ბის(მეთილქლორსილილ)ეთანთან, ნაჩვენებია, რომ ამ დროს წარმოიქმნება ბიციკლური ნაერთები ეთილენური ხიდებით ციკლის შიგნით.



სადაც  $\text{R}=\text{R}^1=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}=\text{Me}, \text{R}^1=\text{Ph}, \text{Vin}$ .

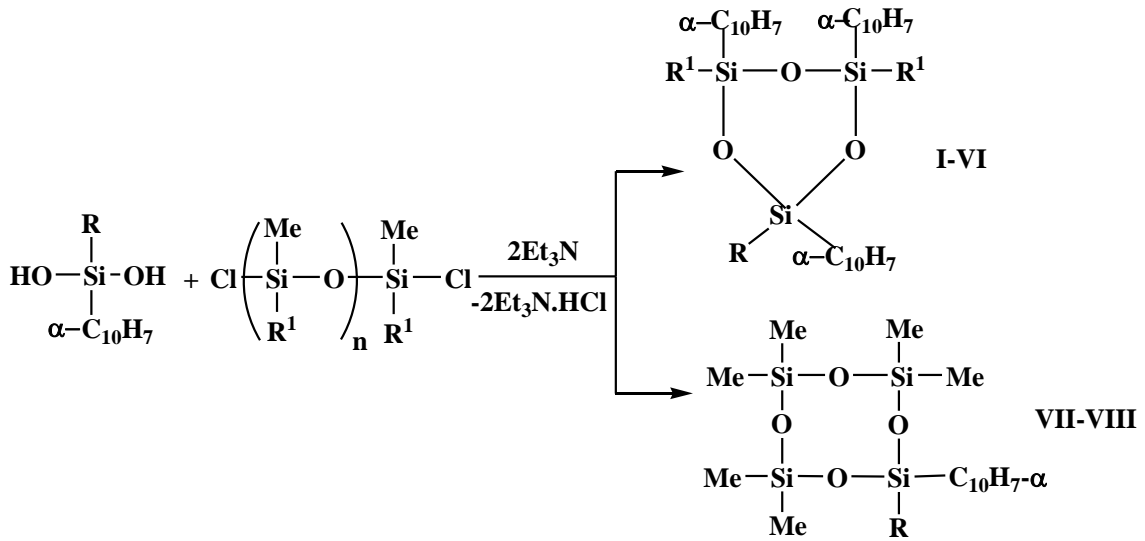
ავრთვე დადგენილია, რომ ბის(მეთილქლორსილილ)ეთანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით 1,3-დიჰიდროქსიტეტრაორგანოსილოქსანებთან, გამოსავალი ნივთიერებების მოლური თანაფარდობისას 1:2 მიიღებიან ბიციკლური ნაერთები, სადაც ეთილენური ხიდები განლაგებულია როგორც ციკლის შიგნით, ასევე მათ შორის. რეაქცია მიდის შემდეგი სქემის მიხედვით:



რეაქციის პროდუქტების თანაფარდობა I:II შესაბამისად შეადგენდა 3:1.

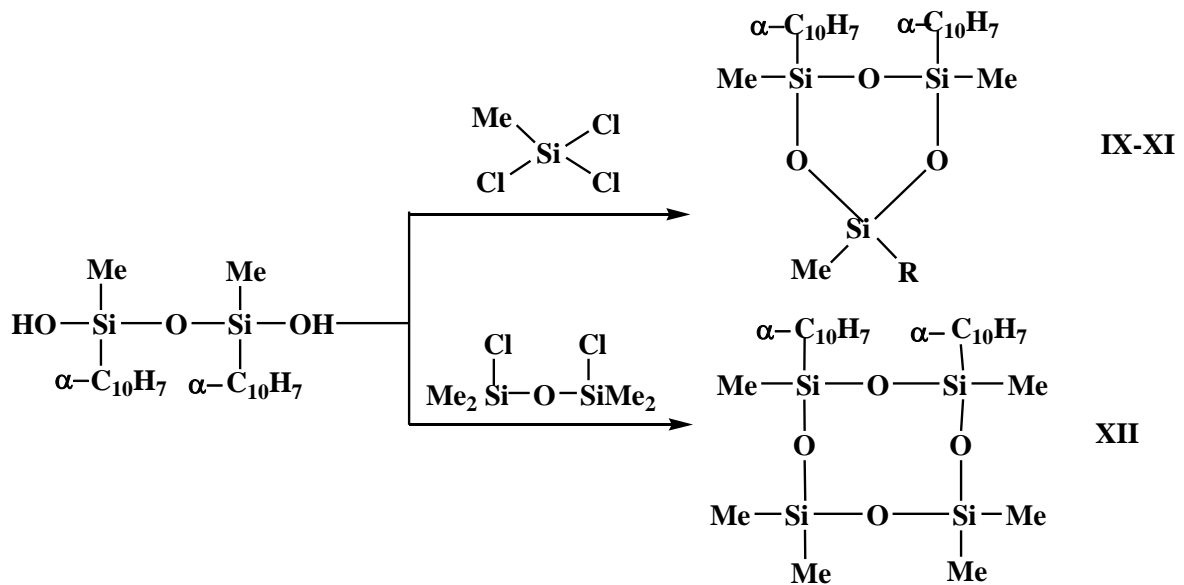
ავტორების მიერ შესწავლილია 1,3-დიქლორტეტრაორგანოდი- და 1,5-დიქლორჰექსაორგანოტრისილოქსანების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციები დიჰიდროქსიდიორგანოსილანებთან  $5\pm 30^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ტრიეთილამინის თანაობისას, რის შედეგადაც მიღებულია შესაბამისი ციკლოტრა- და ციკლოტეტრა-

სილოქსანები  $\alpha$ -ნაფტალინის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან [57]. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც:  $n=1$ ,  $R=\text{Me}$ ,  $R^1=\text{Me}$  (I),  $\text{Vin}$  (II),  $\text{Ph}$  (III);  $n=1$ ,  $R=\text{Ph}$ ,  $R^1=\text{Me}$  (IV),  $\text{Vin}$  (V),  $\text{Ph}$  (VI);  $n=2$ ,  $R=\text{Me}$  (VII),  $\text{Ph}$  (VIII).

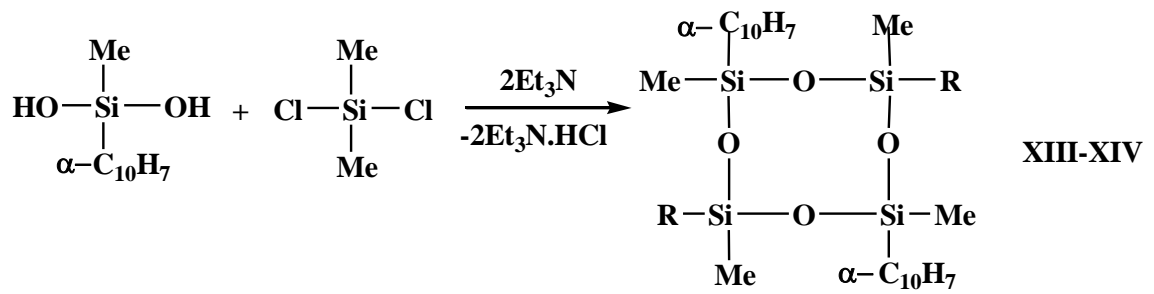
აგრეთვე, მოლეკულაში ორი  $\alpha$ -ნაფტალინის რადიკალის შემცველი ორგანოციკლოტრი- და ტეტრასილოქსანების სინთეზის მიზნით ჩატარებულია 1,3-დიმეთილ-1,3-დი- $\alpha$ -ნაფტილ-1,3-დიჰიდროქსიდისილოქსანის რეაქცია დიმეთილ-, მეთილვინილ- და მეთილფენილდიქლორსილანებთან, აგრეთვე 1,3-დიქლორტეტრამეთილდისილოქსანთან. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სადაც:  $R=\text{Me}$  (IX),  $\text{Vin}$  (X),  $\text{Ph}$  (XI)

მეთილ-,  $\alpha$ -ნაფტილ- და ფენილ- $\alpha$ -ნაფტილდიჰიდროქსიდისილანების ურთიერთქმედებით დიმეთილდიქლორსილანთან მიღებულია 1,5-დი( $\alpha$ -ნაფტილ)ჰექსამეთილ- და 1,5-დი( $\alpha$ -ნაფტილ)-1,5-დიფენილტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანები:





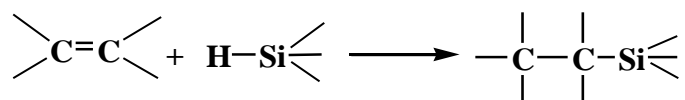
სადაც: R=Me (XIII), Ph (XIV).

ამდენად, ჩვენს მიერ, ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციების გამოყენებით განხილულია ფუნქციური ჯგუფების შემცველი საზოგადო და ციკლური აღნაგობის ნივთიერებების სინთეზის მეთოდები.

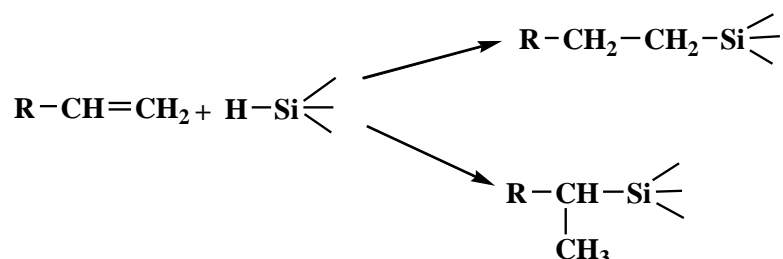
## 1.2. დიენური ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციები

ლიტერატურაში ფართოდ არის აღწერილი ჰიდროსილილირების რეაქციები უჯერი ნაერთებისა, რომლებიც შეიცავენ შემდეგი ტიპის ჯერად ბმებს:  $>C=C<$ ,  $-C=C-$ ,  $>C=O$ ,  $-C\equiv N$  და დიოლფენური ნახშირწყალბადებისა, რომლებიც შეიცავენ შეუღლებულ ორმაგ კავშირებს.

ორმაგი  $C=C$  ბმის შემცველი ნაერთების ჰიდროსილილირება შეიძლება წარმოვიდგინოთ სქემატურად შემდეგი სახით:



რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ორი მიმართულებით, მარკოვნიკოვის ან ანტი-მარკოვნიკოვის (ფარმერის) წესით ორი იზომერის წარმოქმნით:



ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულება და სიჩქარე განისაზღვრება კატალიზატორის ბუნებით, საწყისი უჯერი ნაერთების სტრუქტურით, ჰიდროსილანების აღნაგობით და რეაქციის პირობებით.

ჰიდროსილილირების რეაქციების კატალიზატორებად გამოიყენება  $H_2PtCl_6$ , Pt და Pd მატარებლებზე, რკინისა და ნიკელის კარბონილები, ზეჟანგური ნაერთები, უი და  $\gamma$ -გამოსხივება, ფუძე ბუნების ნაერთები: ამინები, ფოსფინები, ამიდები, სამმაგი კატალიზატორი [58]. წარმოდგენილია ასევე რიგი ახალი ეფექტური კატალიზატორებისა [59-61]. მიუხედავად მათი დიდი რაოდენობისა, ამჟამად ჰიდროსილილირების რეაქციებში ყველაზე მეტად გამოიყენება პლატინაქლორწყალბადმჟავა, რაც აიხსნება მისი უპირატესობებით: დამზადების სიმარტივე, მაღალი აქტივობა, მიერთების რეაქციის პროდუქტების დიდი გამოსავლიანობა. თუმცა ამ კატალიზატორს გააჩნია თავისი ნაკლოვანებებიც: ინდუქციური პერიოდის არსებობა და ამასთან დაკავშირებით, პროცესის მძაფრი წარმართვა, შედარებით მცირე სელექტიურობა, გარკვეულ პირობებში პოლიმერიზაციის თანამდევი რეაქციების გამოწვევა.

ამჟამად შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციები მრავალი უჯერი ორგანული და ელემენტორგანული ნაერთებისათვის [58, 62-67].

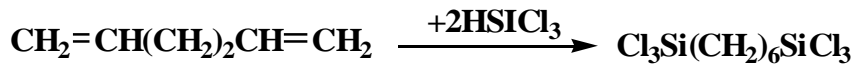
ჰიდროსილილირების რეაქციას ხშირად ატარებენ გამსხნელების თანაობისას. ფუძე ხასიათის გამსხნელების გამოყენება ხელს უწყობს ჰიდროსილილირების რეაქციის წარმართვას [66].

სილიციუმის ატომთან მდგომი ბიციკლური რადიკალის შემცველი სილიციუმორგანული მონომერების სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს ქლორსილანების როგორც თერმული [68-73], ასევე კატალიზური [74] მიერთებით დიოლფენურ ნახშირწყალბადებთან. ტრიქლორსილანის მიერთება შეუღლებული ორმაგი ბმის შემცველ დიოლფენებთან, ორგანული ზეჟანგების თანაობისას ან ულტრაიისფერი დასხივების ზემოქმედებით ვერ მოხერხდა, რადგან აღნიშნული კატალიზატორები იწვევდნენ საწყისი ნახშირწყალბადების პოლიმერიზაციას, რომელიც მიმდინარე-

ობდა გაცილებით ჩქარა, ვიდრე  $\text{HSiCl}_3$  მიერთება ორმაგ ბმასთან [75], მაგრამ რეაქციის ჩატარებისას კატალიზატორების თანაობისას მაღალი ტემპერატურისა და წნევის პირობებში უმრავლეს შემთხვევაში შესაძლებელია ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარება.

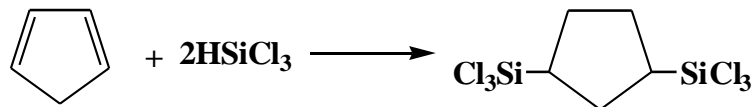
ავტორების მიერ [75] შეისწავლებოდა ტრიქლორსილანის თერმული მიერთების რეაქცია ალიფატურ და აციკლურ ნახშირწყალბადებთან, რომლებიც შეიცავენ ორ იზოლირებულ ან შეუღლებულ ორმაგ ბმებს.

დადგინდა, რომ ჰექსადიენ-1,5, რომელიც შეიცავს იზოლირებულ ორმაგ ბმებს, ურთიერთქმედებს ჭარბ ტრიქლორსილანთან მონოოლეფინური ნახშირწყალბადების მსგავსად, და წარმოქმნის 1,6-ბის(ტრიქლორსილილ)ჰექსანს 70%-იანი გამოსავლიანობით:



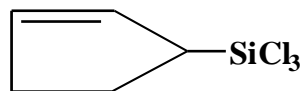
იმავე ავტორების მიერ დადგინდა, რომ ნახშირწყალბადის მოლეკულაში ორი იზოლირებული ორმაგი ბმის არსებობისას მიერთება მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად, ე.ი.  $-\text{SiCl}_3$  ჯგუფი უკავშირდება ნაკლებად ჰიდროგენიზირებულ ნახშირბადის ატომს [75].

ლიტერატურაში მოიპოვება ცნობები ციკლოპენტადიენტან სილიციუმჰიდრიდების თერმული მიერთების შესახებ [75]. ციკლოპენტადიენ-1,3, რომელიც შეიცავს შეუღლებულ ორმაგ ბმებს, იერთებს ტრიქლორსილანს (ავტოკლავში  $280^\circ\text{C}$ -ზე) და წარმოქმნის 1,3-ბის(ტრიქლორსილილ)ციკლოპენტანს 45%-იანი გამოსავლიანობით:



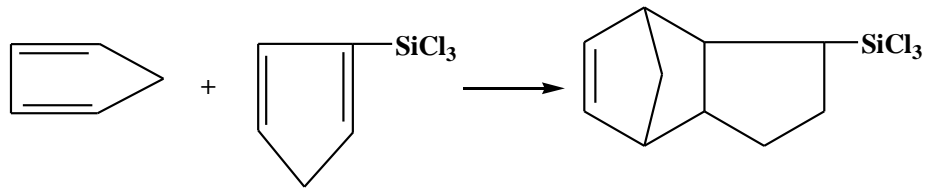
აღნიშნული ნივთიერება მიღებულია აგრეთვე 28,5%-იანი გამოსავლიანობით ტრიქლორსილანის მიერთებით დიციკლოპენტადიენტან. როგორც ჩანს, ამ შემთხვევაში, ჰიდროსილილირების რეაქცია წინ უძღვის დიციკლოპენტადიენტანის თერმულ დეპოლიმერიზაციას ციკლოპენტადიენტად და ამის შემდგომ უმნიშვნელო გამოსავლიანობით წარმოიქმნება დიციკლოპენტადიენტანის მოლეკულასთან ერთი და ორი მოლეკულა ტრიქლორსილანის მიერთების პროდუქტების იზომერების ნარევი.

ციკლოპენტადიენტანსა და ტრიქლორსილანის  $600^\circ\text{C}$ -მდე ხანმოკლე გახურებით (ამ ნივთიერებების ორთქლის ნარევის გატარებით გახურებული ცარიელი კვარცის მილში) ძირითადად წარმოიქმნება  $\beta$ -ციკლოპენტენილტრიქლორსილანი 30%-ნი გამოსავლიანობით [76].



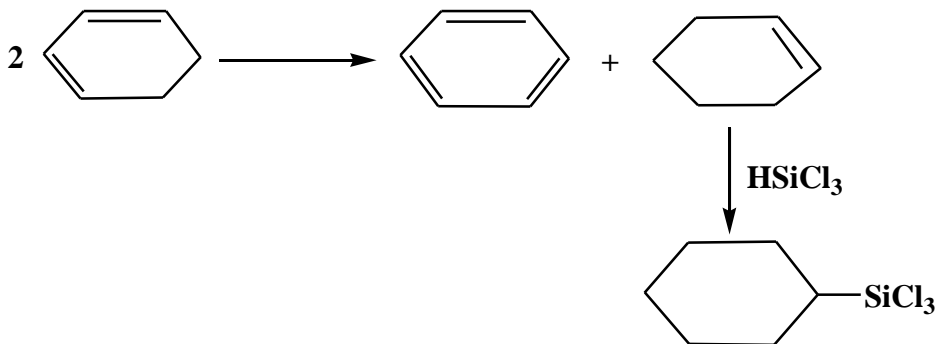
ტრიქლორსილანის დაბალტემპერატურული თხევადფაზური მიერთება ციკლოპენტადიენტან შესაძლებელი გახდა მხოლოდ ავტოკლავში  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  თანაობისას და დიენტის სამჯერადი სიჭარბის შემთხვევაში.

ამასთანავე  $\beta$ -ციკლოპენტენილტრიქლორსილანი წარმოიქმნება სხვა ნაერთების, ცხადია, და  $\alpha$ - და  $\beta$ -ციკლოპენტენილსილანების მნიშვნელოვან მინარევთან ერთად. გარდა ამისა, ამ რეაქციაში წარმოიქმნება  $\text{HSiCl}_3$ -ის ციკლოპენტადიენტანს მიერთების პროდუქტი 40%-მდე [77]:



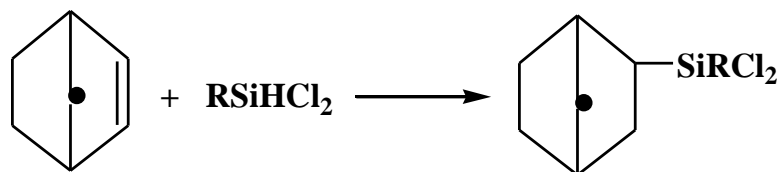
ამ უკანასკნელის მეთილირებით მიიღება დიციკლოპენტენილტრიმეთილსილანი.

ტრიქლორსილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან რეაქციით მიღებულია ციკლოჰექსილტრიქლორსილანისა და ბენზოლის ნარევი, რასაც ავტორები ხსნიან იმ ფაქტით [72, 75], რომ რეაქციის პირობებში ციკლოჰექსა-1,3-დიენი განიცდის შეუქცევად კატალიზურ გარდაქმნას ბენზოლად და ციკლოჰექსანად, რომელსაც შემდეგ უერთდება ტრიქლორსილანი შემდეგი სქემის მიხედვით:



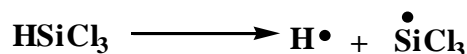
ა.დ. პეტროვისა და სხვა ავტორების მიერ [78] შესწავლილია სილიციუმჰიდრიდების უჯერ ბიციკლურ ნაერთებთან მიერთების რეაქციები სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. სილიციუმჰიდრიდების სახით გამოყენებულია ტრიქლორსილანი, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანი, ხოლო უჯერი ბიციკლური ნაერთების სახით კი ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2, ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტადიენ-2,5; 2-მეთილბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5; 2-ვინილბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5 და ციკლოპენტადიენის დიმერი.

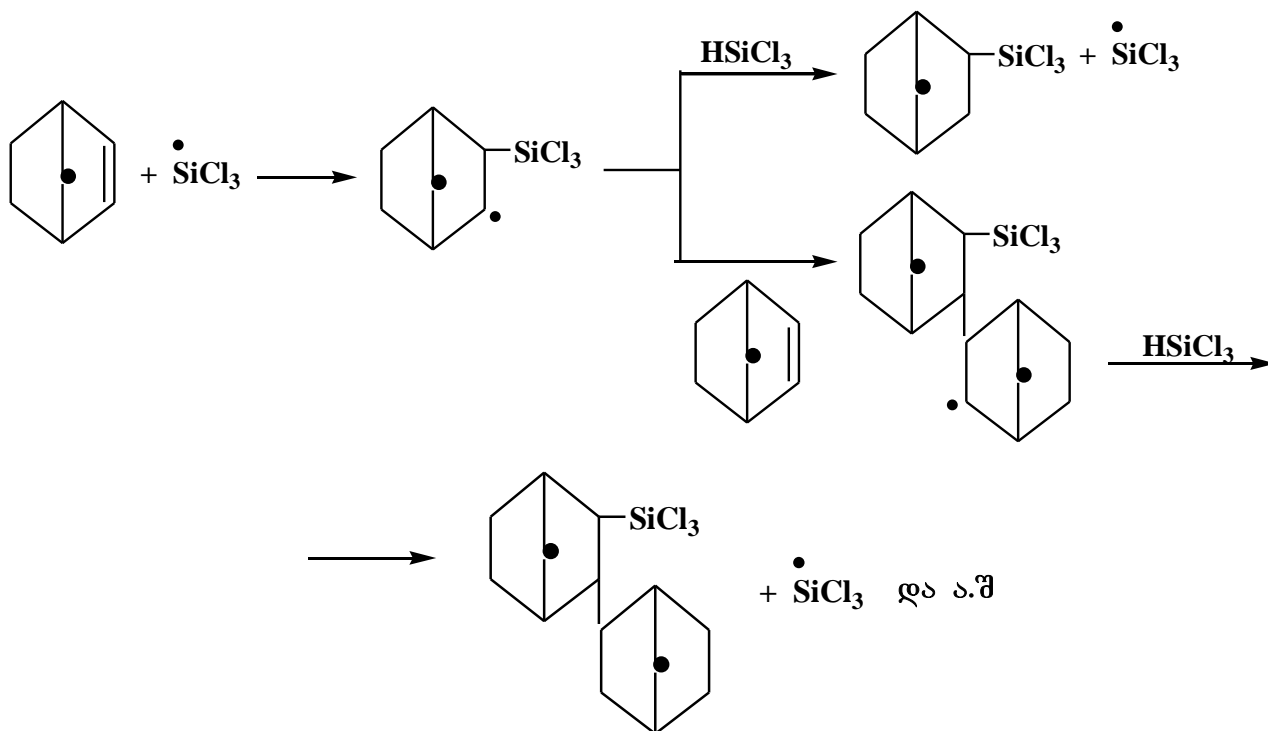
ტრიქლორსილანის, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედება ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2-თან მიმდინარეობდა  $30-60^{\circ}\text{C}$ -ზე (50% გამოსავლიანობით):



სადაც  $\text{R}=\text{Cl}; \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$ .

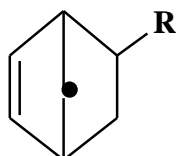
ბიციკლო(2,2,1)ჰეპტენ-2-ის ტრიქლორსილანთან ურთიერთქმედების რეაქცია საწყისი მონომერების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას (1:1 და 2:1) მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



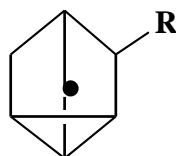


რთულად მიმდინარეობდა რეაქციები ბიციკლო(2,2,1)ჰეპტადიენ-2,5-თან მსუბუქ პირობებში (ატმოსფერული წნევა, ტემპერატურა 30-40°C). რეაქცია მიმდინარეობდა მხოლოდ სარეაქციო ნარევის გახურებით 70°C-მდე ავტოკლავში (15 ატმ). 2-(ტრიქლორსილილ)-ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5-ის გამოსავლიანობა არ აღემატებოდა 44%-ს. მეთილ-, ეთილ-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

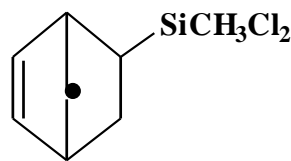
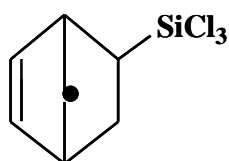
ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტადიენ-2,5-ის ჰიდროსილილირებით მიიღება როგორც ნორბორნილენის ტიპის ნაერთები



ასევე, ამ უკანასკნელების ნორტრიციკლენად გადაჯგუფების პროდუქტები.

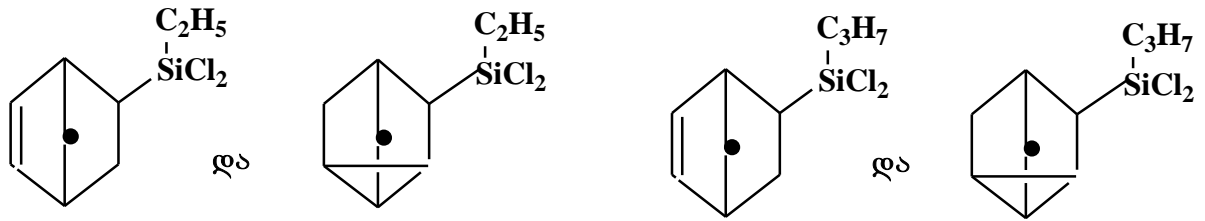


ნახვენებია [79, 80], რომ ბიციკლოჰეპტადიენთან  $\text{HSiCl}_3$  და  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  მიერთების პროდუქტებს შეიძლება მიეკუთვნოს ნორბორნილენის სტრუქტურა:



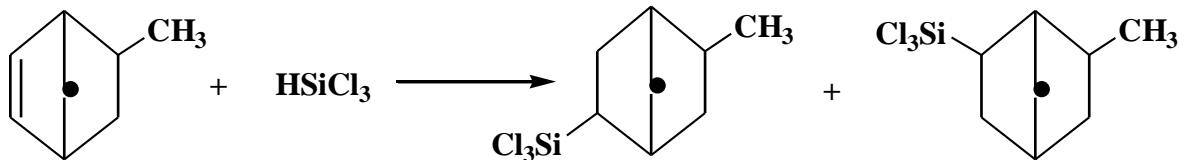
გარდა ამისა, უკანასკნელი ნაერთის ჰიდრირებამ პლატინის შავის თანაობისას სიცივეში, დაამტკიცა მის მოლეკულაში ერთი ორმაგი ბმის არსებობა.

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



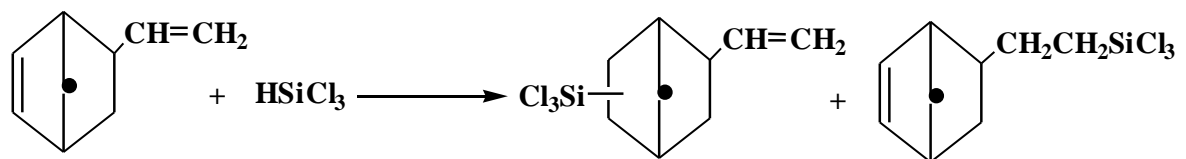
პირველ შემთხვევაში ჭარბობს ნორტრიციკლენის ტიპის სტრუქტურა, ხოლო მეორე შემთხვევაში წარმოიქმნება დიდი რაოდენობა ნაერთებისა ნორბორნილენის სტრუქტურით.

ტრიქლორსილანის ურთიერთქმედებით 2-მეთილ-ბიციკლო(2,2,1)-ჰექსენ-5-თან 20%-იანი გამოსავლიანობით მიღებულია ადუქტი, რომელიც წარმოადგენს 5 და 6 მდგომარეობაში ტრიქლორსილილის ჯგუფის შემცველი 2-მეთილ-(ტრიქლორსილილ)ბიციკლოჰექსენების ორი იზომერის ნარევს:

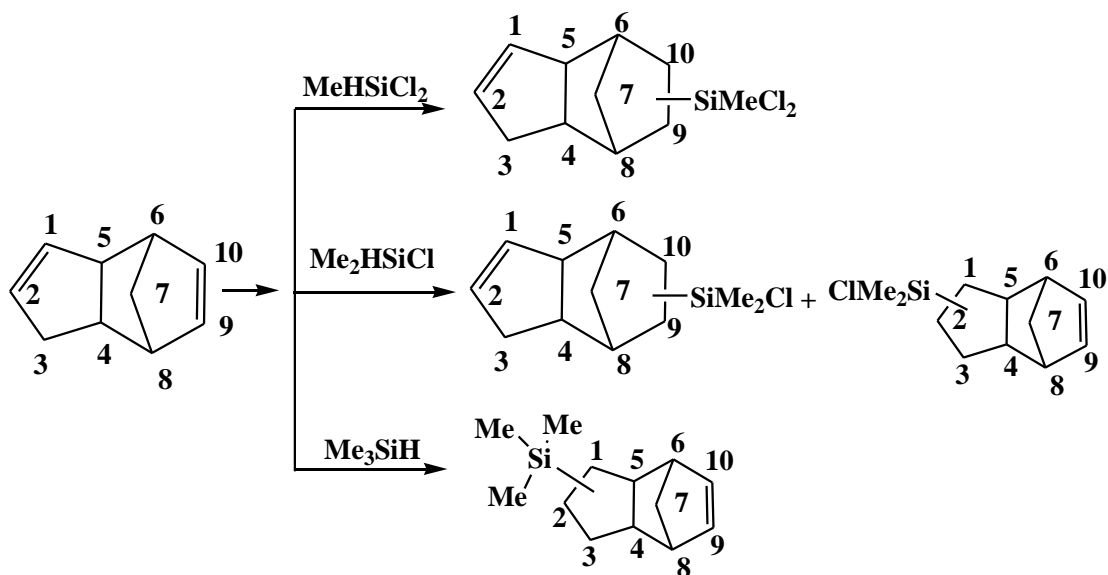


ნარევებს წარმოადგენენ აგრეთვე 2-ვინილბიციკლო(2,2,1)-ჰექსენ-5-თან და ციკლოჰექსენთან დიმერთან სხვადასხვა სილიციუმჰიდრიდების ადუქტები; რადგან ამ შემთხვევებში სილილური ჯგუფების მიერთება მიმდინარეობს როგორც სხვადასხვა ორმაგ ბმებთან, ასევე მოლეკულის ბიციკლოჰექსენური ნაწილის სხვადასხვა მდგომარეობაში (5 ან 6).

კვადრუპოლური რეზონანსული სპექტრების მონაცემებმა გვიჩვენა, რომ ტრიქლორსილანის ურთიერთქმედებისას 2-ვინილ-ბიციკლო(2,2,1)-ჰექსენ-5-თან მიერთება მიმდინარეობს ორივე ორმაგ ბმასთან დაახლოებით ერთ და იგივე გამოსავლით:

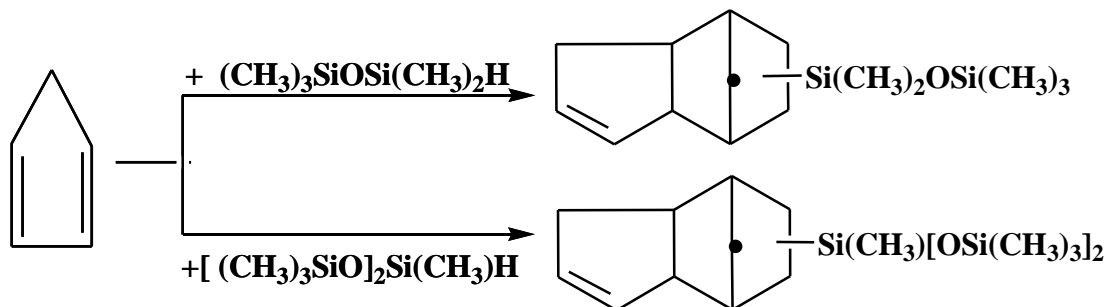


ლიტერატურაში ცნობილია ტრიციკლოდეკადენის ჰიდროსილილირების რეაქციები ორგანო(ქლორ)ჰიდროსილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორის (სპაიერის კატალიზატორი, დიკობალტის ოქტაკარბონილი და სხვა) თანაობისას. დადგენილია, რომ ორგანოქლორსილანში ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ელექტრონული ბუნების მიხედვით, ტრიციკლოდეკადენის მოლეკულასთან მიერთება შეიძლება განხორციელდეს 1-2 ან 9-10 მიმართულებით. მაგალითად, მეთილდიქლორსილანის მიერთება დიციკლოჰექსენთან მიმდინარეობს 9-10 მიმართულებით, დიმეთილქლორსილანის კი 1-2 და 9-10 მიმართულებით, ხოლო ტრიმეთილქლორსილანის კი – მხოლოდ 1-2 მიმართულებით [81]:



ყველა ფორმის სტერეოქიმიურმა შესწავლამ აჩვენა, რომ ჰიდროსილანების ორმაგ და სამმაგ ნახშირბად-ნახშირბად ბმასთან მიერთების რეაქციები წარმოადგენენ ტრანს-მიერთებას და შეუძლებელია ენდო- ან ეგზო-იზომერების წარმოქმნის ალბათობის დადგენა [82].

ციკლოპენტადიენის პენტამეთილდისილოქსანთან ურთიერთქმედების დროს სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას უკვე  $30^\circ\text{C}$ -ზე მიმდინარეობდა ციკლოპენტადიენის დიმერიზაცია და დიმერი შედიოდა მიერთების რეაქციაში [83]:

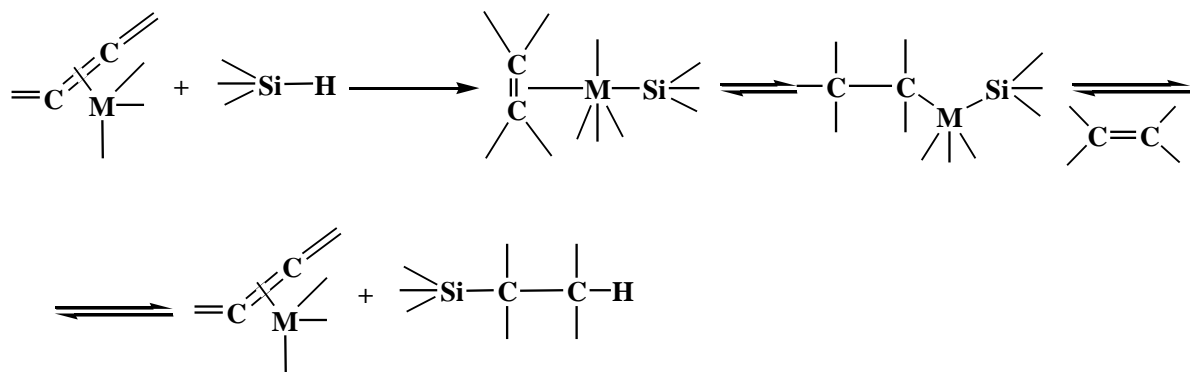


საინტერესოა აღინიშნოს, რომ მიერთების რეაქცია პენტამეთილდისილოქსანთან მიდის უფრო ადვილად, ვიდრე 3-H-ჰეპტამეთილტრისილოქსანთან.

ლიტერატურაში მოიპოვება მრავალი შრომა, რომელიც ეხება ჰიდროსილირების რეაქციის მექანიზმს [58,67]. პლატინის კატალიზატორების, სახელდობრ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$  თანაობისას, ჰიდროსილირების რეაქციის მექანიზმის საკითხებთან დაკავშირებით უკანასკნელ დრომდე არსებობს აზრთა სხვადასხვაობა, არის თუ არა ეს რეაქცია თავისი ბუნებით იონური ან რადიკალური [67].

ავტორების მიერ [58, 62, 67, 84-86] აღნიშნულია ჰიდროსილირების რეაქციებში შუალედური ნაერთების სახით პლატინოლექინური კომპლექსების წარმოქმნის შესაძლებლობა.

ამჟამად, ყველაზე დამაჯერებელი სქემა წარმოდგენილია ანოკისა და ჯჰეროდის [62] მიერ, გათვალისწინებულია VIII ჯგუფის ლითონების ნაერთთა თანაობისას მეტალოლექინური კომპლექსის წარმოქმნა:

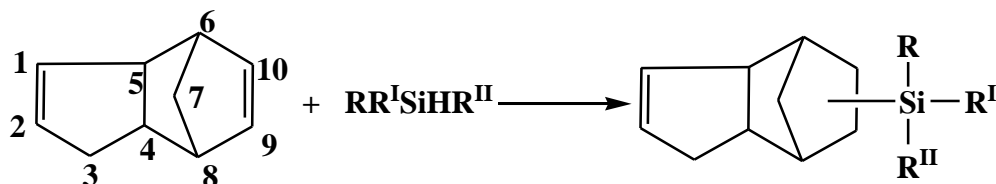


წარმოდგენილი მექანიზმი კატალიზატორს უყენებს შემდეგ მოთხოვნებს [62]:

- ა) ოლეფინების კოორდინირების უნარი;
- ბ)  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის გახლეჩის და მოლეკულის ორივე ფრაგმენტის კოორდინირების უნარი;
- გ) ლითონის იონის დესტრუქციულ აღდგენასთან შეწინააღმდეგება.

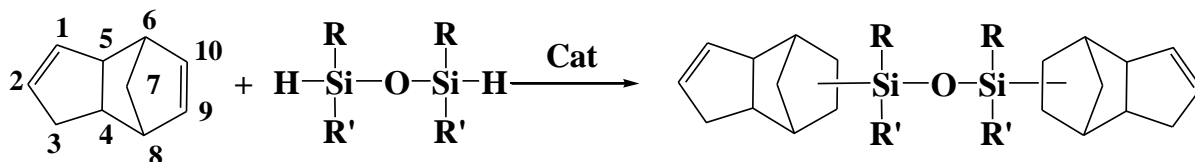
ლიტერატურაში აღწერილია ტრიქლორმეთილდი- და ეთილდიქლორსილანის დცპ-თან ურთიერთქმედება და გამოყოფილია შესაბამის მონომერული პროდუქტები [75, 78].

შესწავლილია დცპ ჰიდროსილილირების რეაქციები ზოგიერთ ჰიდრიდორგანოქლორ- და ტრიორგანოსილანებთან იზოპროპილის სპირტში პლატინაქლორწყალბადმუავას 0,1M ხსნარის თანაობისას (სპაიერის კატალიზატორი). ყველა შემთხვევაში ჰიდრიდორგანოქლორსილანებისა და ტრიორგანოსილანების დცპ-თან რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე [87]:



- სადაც:  $R=R^I=CH_3$ ,  $R^{II}=Cl$  (I);  $R=CH_3$ ,  $R^I=C_2H_5$ ,  $R^{II}=Cl$  (II);  
 $R=R^I=C_2H_5$ ,  $R^{II}=Cl$  (III);  $R=CH_3$ ,  $R^I=C_6H_5$ ,  $R^{II}=Cl$  (IV);  
 $R=R^I=C_6H_5$ ,  $R^{II}=Cl$  (V);  $R=R^I=R^{II}=CH_3$  (VI);  
 $R=R^I=R^{II}=C_2H_5$  (VII).

დცპ-ის ჰიდროსილილირება 1,3-დიჰიდრიდ-1,3-დიორგანო-1,3-დიქლორდისილოქსანებთან და 1,3-დიჰიდრიდტეტრამეთილდისილოქსანთან საწყისი ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს 1,3-ბის(დიციკლოპენტენილ)-1,3-დიორგანო-1,3-დიქლორდისილოქსანისა და 1,3-ბის(დიციკლოპენტენილ)ორგანოდისილოქსანის წარმოქმნით [87]:



- სადაც:  $R=R^I=CH_3$  (VIII);  $R=CH_3$ ,  $R^I=Cl$  (IX);  $R=C_2H_5$ ,  $R^I=Cl$  (X).

ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ დცპ-ს ჰიდროსილილირება ჰიდრიდორგანოქლორ- და ტრიორგანოსილანებთან მიმდინარეობს გაცილებით ადვილად, ვიდრე შესაბამის დიჰიდრიდორგანოდისილოქსანებთან. თუკი დცპ ჰიდრიდდიორგანოქლორსილანებსა და ტრიეთილსილანებს უერთდება 30-40 წთ-ის განმავლობაში 55-

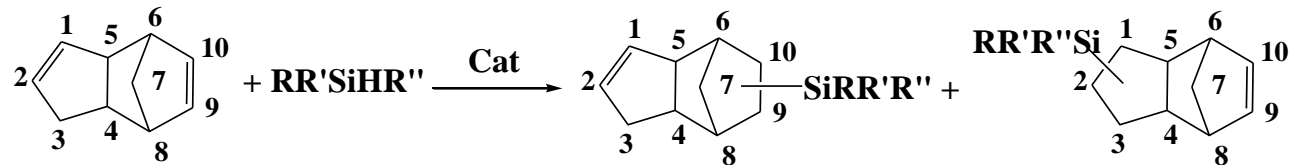


67%-იანი გამოსავლიანობით, დცპ-სა და 1,3-დიჰიდრიდდიორგანო(დიქლორ)დისილოქსანებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს 5-7 საათის განმავლობაში მიერთების პროდუქტების დაახლოებით იგივე გამოსავლიანობით (60-62%).

ლიტერატურიდან ცნობილია [88, 89], რომ დცპ-თან წყალბადის სხვადასხვა დონორების (HX, სადაც X=OH Cl, Br, I, ArO და ა.შ.) მიერთება მუავე ბუნების კატალიზატორების (BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) თანაობისას, მიმდინარეობს ორმაგ ბმასთან “9-10” მდგომარეობაში ჩონჩხის ერთდროული გადაჯგუფებით.

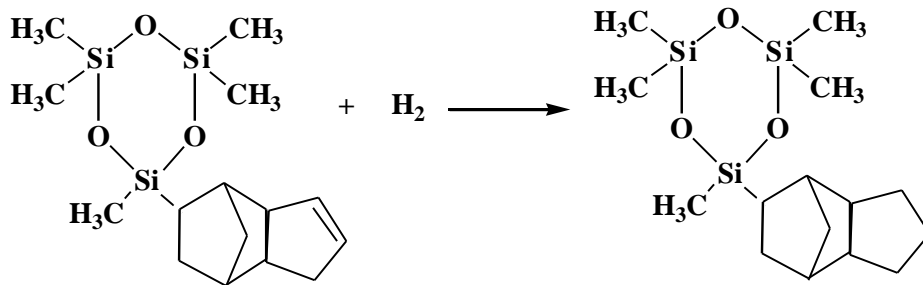
ნაშრომში [90] ნაჩვენებია, რომ მეთილდიქლორსილანის დცპ-თან მიერთება სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას მიდის დიციკლოპენტადიენის ორმაგ ბმასთან “9-10” მდგ-ში. შესწავლილია დცპ-ის ჰიდროსილილირების პროდუქტების აღნაგობა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, მას-სპექტრებით და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით).

კვლევის ობიექტებად აღებულია დცპ-თან CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>, (CH)<sub>2</sub>SiHClI და (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiH-ის მიერთების პროდუქტები H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O თანაობისას. ამ შემთხვევაში რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ორი შესაძლო სქემით [91]:

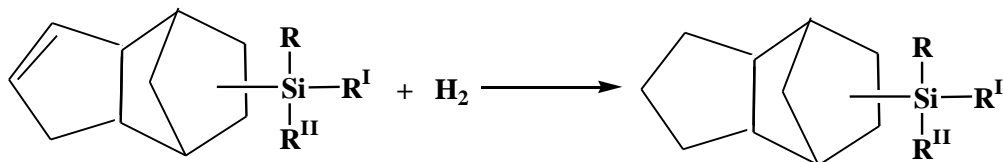


სადაც: R=R<sup>I</sup>=Cl, R=CH<sub>3</sub>; R=R<sup>I</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>II</sup>=Cl, R=R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=CH<sub>3</sub>.

შესწავლილია [91] დიციკლოპენტენილპენტამეთილციკლოტრისილოქსანის ჰიდრირების რეაქცია სპირტსნარში ადამსის კატალიზატორის თანაობისას. აღმოჩნდა, რომ ჰიდრირება მიმდინარეობს უკვე ოთახის ტემპერატურაზე 45%-იანი გამოსავლიანობით დიციკლოპენტენილპენტამეთილციკლოტრისილოქსანის წარმოქმნით:

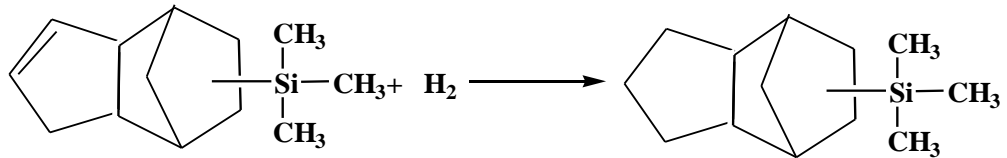


დასინთეზებულია დიციკლოპენტენილბუტოქსისილანების ჰიდრირების რეაქცია ადამსის კატალიზატორის (PtO<sub>2</sub>→Pt სპირტსნარში) თანაობისას. ჰიდრირება მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე შემდეგი სქემით [92]:



სადაც: R=CH<sub>3</sub>, R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup>=OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R= R<sup>I</sup>=R<sup>II</sup> =OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

ჩატარებულია აგრეთვე დიციკლოპენტენილტრიმეთილსილანის ჰიდრირება შემდეგი სქემის მიხედვით:

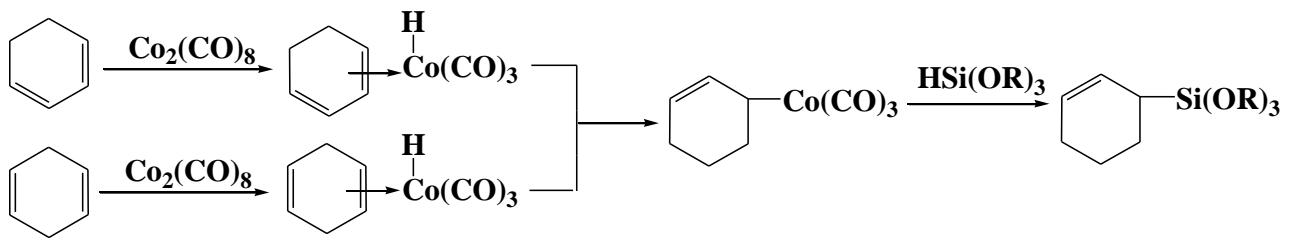


დიციკლოპენტენილმეთილდიბუტოქსისილანის ჰიდრირება ჩატარებულია აგრეთვე კალციუმის კარბონატზე (Pd/CaCO<sub>3</sub>) დაღეკილი პალადიუმის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შეუფერხებლად 90%-იანი გამოსავლიანობით [91]. დადგენილია, რომ კატალიზატორის Pd/CaCO<sub>3</sub> შემცველობისა და ტემპერატურის გაზრდით იზრდება ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარე.

ავტორების მიერ შესწავლილია ტრიციკლოდეკადიენის ჰიდროსილილირების რეაქცია ორგანოჰიდრიდსილანებთან, კატალიზატორების, როგორც Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, ასევე Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> თანაობისას (საერთო მასის 0.5%), ასევე აქტივატორის KI თანაობისას (თანაფარდობა Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, აქტივატორთან შეადგენს 1:2) 80°C ტემპერატურაზე. დადგენილია, რომ ამ დროს რეაქცია მიმდინარეობს სელექტიურად, უმთავრესად 9,10-მიერთების პროდუქტების წარმოქმნით და მიერთების ადუქტის გამოსავლიანობა შეადგენს 90-95%. იზომერული ნაერთების წარმოქმნა აქ არ დაფიქსირებულა [93].

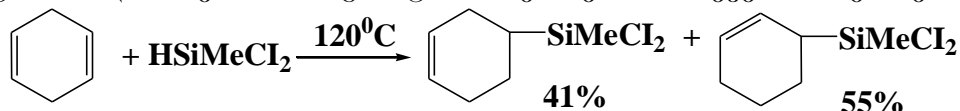
არაშეუღლებული ციკლოდიენების ჰიდროსილილირებას სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას წინ უსწრებს ორმაგი ბმის წანაცვლება. განსაკუთრებით ეს დამახასიათებელია ექვსწევრიანი და რვაწევრიანი დიენური სისტემებისათვის.

1,3- და 1,4-ციკლოჰექსადიენის ჰიდროსილილირებისას ალკოქსისილანებით, ოქტაკარბონილდიკობალტის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს 1,4-მიერთებით შემდეგი სქემის მიხედვით [94]:

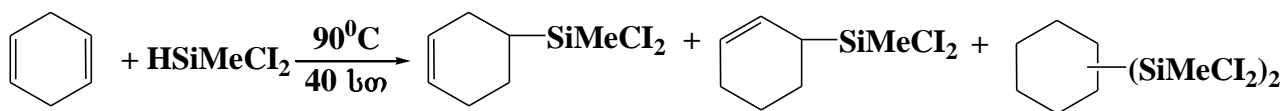


1,3-ციკლოჰექსადიენისათვის რეაქცია მიმდინარეობს 12 სთ-ის განმავლობაში 20°C ტემპერატურაზე, 88% გამოსავლიანობით, ხოლო 1,4-ჰექსადიენისათვის 48% გამოსავლიანობით. ავტორების აზრით იზომერიზაციის პროცესი წარმოადგენს მალიმიტირებელ სტადიას. პირველად ადგილი აქვს “σ-ალკენილკობალტის კომპლექსის” წარმოქმნას და შემდეგ ადგილი აქვს C-Co ბმაში ჰიდრიდსილანის ჩანერგვას. ანალოგიურად მიმდინარეობს რეაქციები Ni(O) კომპლექსზე Ni(acac)<sub>2</sub> ადღენისას დიეთილეთოქსიალუმინით [95].

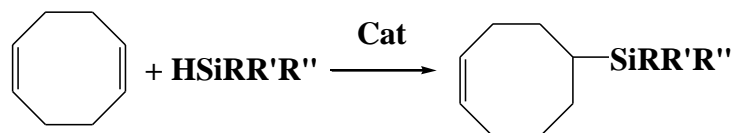
1,4-ციკლოჰექსადიენთან მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირება კატალიზატორის, დიქლორ[1,1-ბის(დიმეთილფოსფინ)ფეროცენილ]ნიკელის (II) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც 1,2-მიერთებით, ასევე 1,4-მიერთებით [96]:



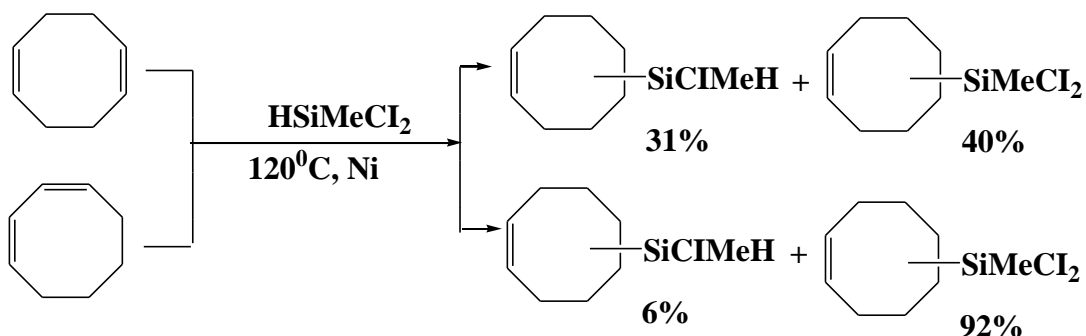
უფრო ღრმად მიმდინარეობს 1,4-ციკლოჰექსადიენის ჰიდროსილილირება მეთილდიქლორსილანით კატალიზატორის დიქლორ-ბის[(R)-ბენზილმეთილფენილფოსფინ]ნიკელ (II) თანაობისას, სადაც მონოდუქტთან ერთად 42% გამოსავლიანობით მიიღება ბისილილწარმოებულები [97, 98]:



ავტორების [98], მიერ შესწავლილია ფენილ-, მეთილდიქლორ- და დიმეთილ-სილანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,5-ციკლოქტადიენთან [99, 100] ნიკელის შემცველი ხელატური კომპლექსებით. დადგენილია, რომ ამ დროს ორმაგი ბმის იზომერიზაციას ადგილი არ აქვს და მიიღება მონომიერთების 5-ოქტენილსილანები შემდეგი სქემის მიხედვით:



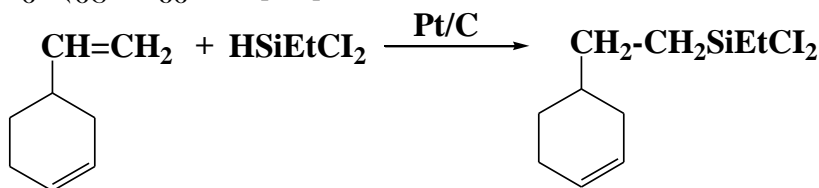
აღნიშნული ავტორებისაგან განსხვავებით დადგენილია, რომ 1,5-ციკლოქტადიენთან ორგანოჰიდრიდსილანების მიერთებისას, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ჰიდროსილილირებას წინ უსწრებს ნახშირწყალბადის იზომერიზაცია 1,3-ციკლოქტადიენად, რომელიც შემდგომ განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება ადუქტები - 3-ციკლოქტენილსილანები ნიკელფეროცენილ კომპლექსის თანაობისას 1,5- და 1,3-ციკლოქტადიენთან მეთილდიქლორსილანის მიერთება ხელს უწყობს დისპროპორციონირების რეაქციას და ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [101, 102]:



ავტორები [101] არ იძლევიან ზუსტ სტრუქტურას წარმოქმნილი პროდუქტებისას, თუმცა იძლევიან საკუთარ მოსაზრებას C/H მიმოცვლის მექანიზმის შესახებ.

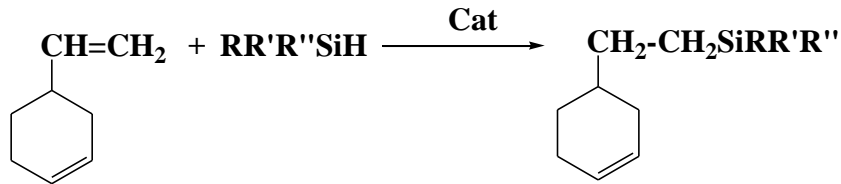
შესწავლილია ალილციკლოპენტადიენის ჰიდროსილილირების რეაქცია მეთილდიქლორსილანთან და ტრიქლორსილანთან  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  თანაობისას და დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფზე [103, 104].

არაშეუღლებული დიენების ჰიდროსილილირების შესახებ მრავალი შრომა იქნა ჩატარებული პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ. შესწავლილია 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქცია Pt/C კატალიზატორის თანაობისას,  $180^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე. ამ დროს 2-(4-ციკლოჰექსენილ) ეთილდიქლორსილანის გამოსავლიანობა შეადგენდა 81%-ს. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [105]:



$H_2PtCl_6$  კატალიზატორის გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ( $100^{\circ}C$ ) სამი საათის განმავლობაში [105, 106].

ვ. იურიევის და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილია 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ტრიორგანოჰიდრიდსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები სამკომპონენტური ხელატური კატალიზატორების თანაობისას, როგორცაა Ni, Mo, V ტრიფენილფოსფინი და ტრიეთილალუმინი. რეაქცია ამ დროს მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფზე შემდეგი სქემის მიხედვით [107]:



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

დადგენილია, რომ 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენის ჰიდროსილილირება ჰიდრიდორგანოქლორსილანებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარეობს მონოსილილწარმოებულების წარმოქმნით. იგივე მონოსილილწარმოებულებზე ჰიდრიდორგანოქლორსილანებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას ციკლში არსებული ორმაგი ბმაც განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება დისილილწარმოებულები მაღალი გამოსავლიანობით.

ამრიგად, მოცემულ თავში განხილულია სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას დიენური ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციები და მოცემული ტიპის რეაქციებით ნაჩვენებია შესაძლო სინთეზების ფართო სპექტრი.

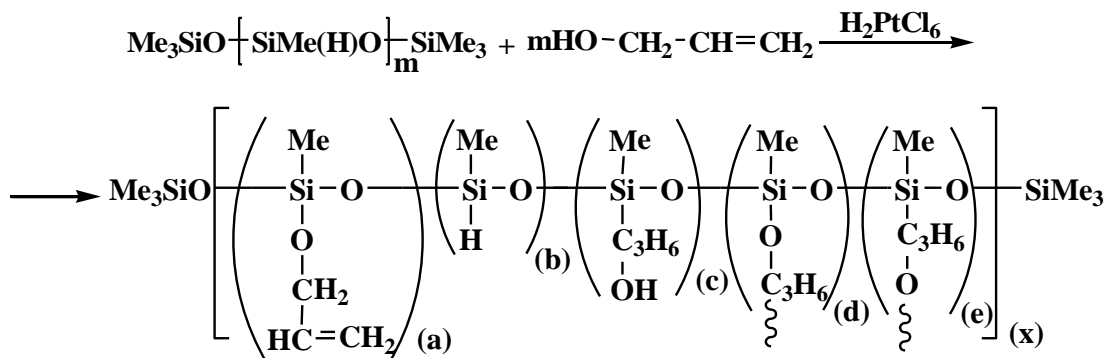
### 1.3. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები უჯერ ნაერთებთან

მრავალი კომერციული პოლიდიორგანოსილოქსანური პოლიმერი, დღეს-დღეობით ფართოდ გამოიყენება მრეწველობასა და ყოველდღიურ ცხოვრებაში ისეთი შესანიშნავი თვისებების გამო, როგორცაა თერმომდგრადობა, გარემო პირობებისადმი მდგრადობა და კარგი ელექტრული თვისებები. ამასთან პოლიორგანოსილოქსანები, გამომდინარე ძირითადი ჯაჭვის მოქნილობიდან, როგორც წესი, ხასიათდებიან დაბალი გამინების ტემპერატურით [108, 109].

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.

პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანი წარმოადგენს იაფ სამრეწველო პროდუქტს, რომელიც უკანასკნელ ხანებში ფართოდ გამოიყენება, როგორც ძირითადი პოლიმერული მატრიცა სხვადასხვა თვისებების მქონე ორგანოსილოქსანური პოლიმერების მისაღებად [110].

შესწავლილია  $\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას  $30-40^{\circ}\text{C}$ -ის ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილია, 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%-ით, ამის შემდეგ იწყებოდა გელის წარმოქმნა. ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული კვლევების საშუალებით ნახვენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესითაც, მათ შორის თანაფარდობა არის 3:1. განხილული რეაქციის შედეგად ადგილი ჰქონდა სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერების წარმოქმნას შემდეგი სქემის მიხედვით [111, 112]:

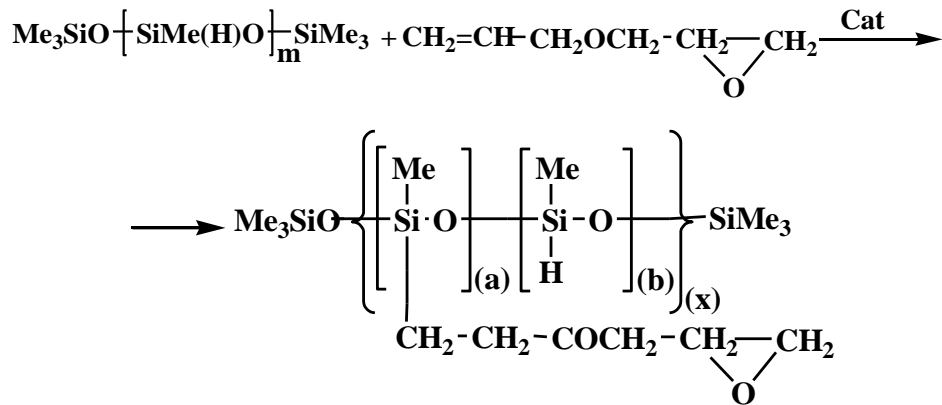


სადაც,  $m \approx 53$ ,  $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x) = 53$

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

შესწავლილია  $\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინაქლორწყალბად-

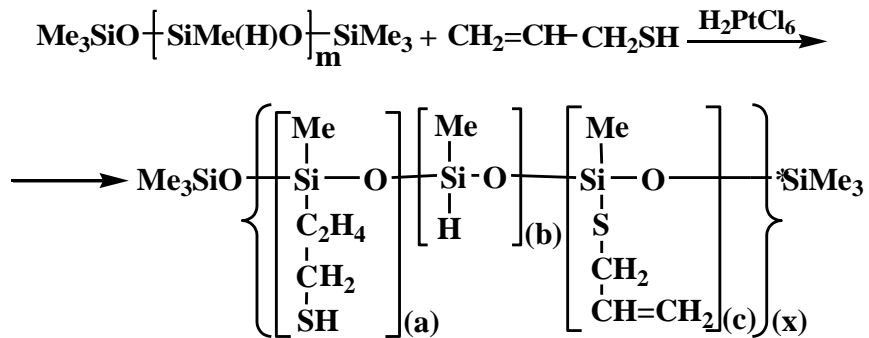
მუავას (0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) და Pt/C-ს (5%) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [113]:



სადაც, [(a)+(b)](x)=n; n≈30, 53.

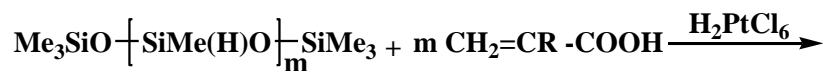
<sup>1</sup>H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრიდან ჩანს, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

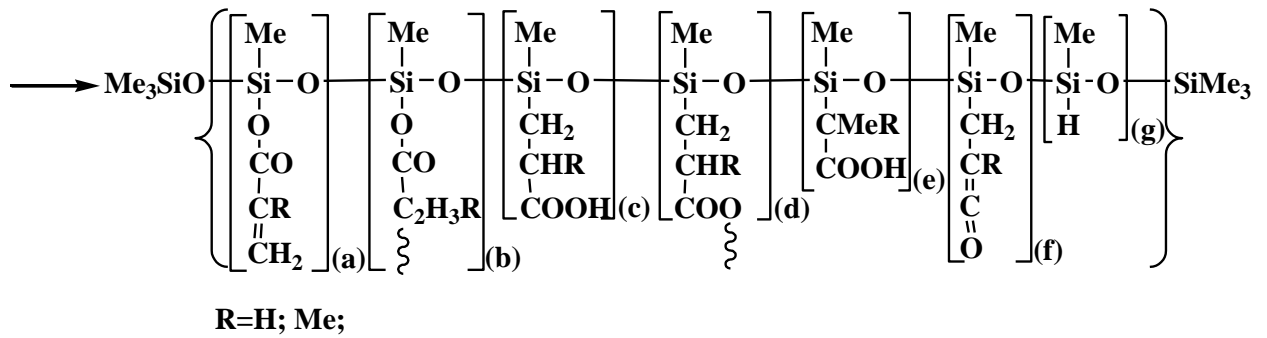
ავტორების მიერ შესწავლილია ალილმერკაპტანის α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პლატინა-ქლორწყალბადმუავას თანაობისას. აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილილირების (44%), ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით (7%) და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები, რომლებიც შეიცავენ გვერდით განშტოებებს, როგორც თიოეთერული, ასევე კარბოსილანური ბმებით [114, 115]:



სადაც, [(a)+(b)+(c)](x)=n; n≈53.

შესწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის მუავასა და მეთაკრილის მუავასთან პლატინა-ქლორწყალბადმუავას 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 [116, 117]:

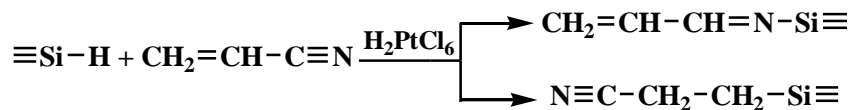




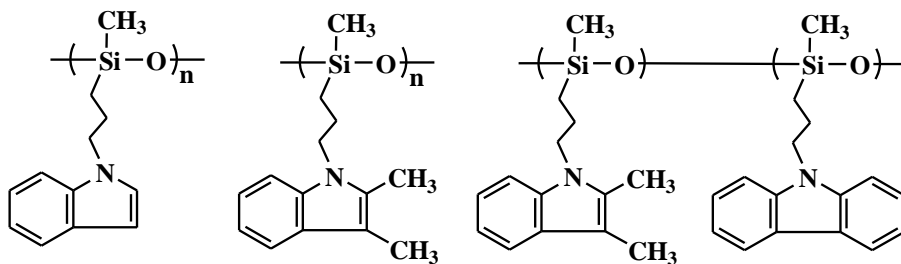
სადაც,  $m \approx 53$ ,  $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x) = 35$ .

ავტორის მიერ ასევე შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილის მუავას N-ალკილირებულ და სილილირებულ ეთერებთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები. აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს ჰიდროსილილირების რეაქციები უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით [118, 119].

შესწავლილია ციკლოსაზოვანი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის პოლიმერთების რეაქციები აკრილონიტრილთან პლატინაქლორწალბადმუავას თანაობისას, რომელიც შეიძლება წარიმართოს როგორც  $C=C$ , ასევე  $C \equiv N$  ბმის ჰიდროსილირებით [120]:



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 დამატებულია ოქტენ-1. ავტორების მიერ ასევე დასინთეზებულია როგორც ინდოლის, ასევე კარბაზოლის ჯგუფების შემცველი პოლიმეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერი [121]:

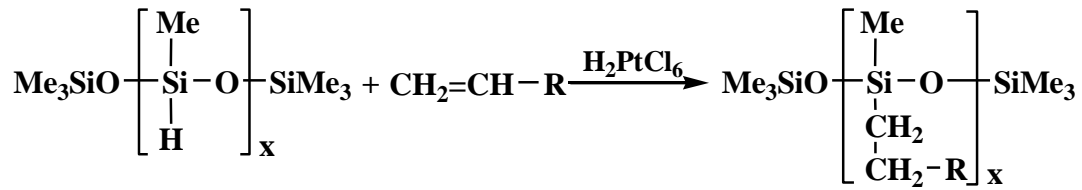


დასინთეზებული პოლიმერები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ელექტრო-ოპტიკაში.

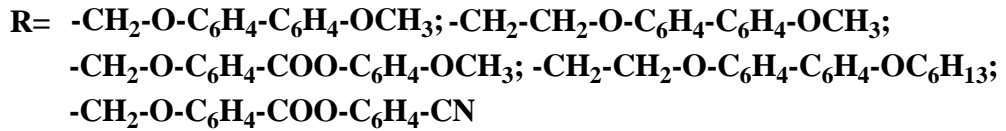
ავტორების მიერ, პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას, დასინთეზებულია პოლიმეთილორგანოსილოქსანები, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ 4-ბუთ-3-ენილოქსიბენზოის მუავას 4-მეთოქსიფენილის ეთერს და 1-(4-ჰიდროქსი-4'-ბიფენილ)-2-[4-(10-უნდეცენილოქსი)ფენილ]ბუთანს დასინთეზებული ელასტომერები წარმოადგენენ თხევადკრისტალურ სისტემებს და, აგრეთვე, არიან კარგი გამკერავი აგენტები [122].

შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილის ჯგუფის შემცველ მეზოგენურ მოლეკულებთან პლატინაქლორწალბადმუავას თანაობისას. დასინთეზებულია ჰომოპოლიმერები, რომლებიც თხევად-

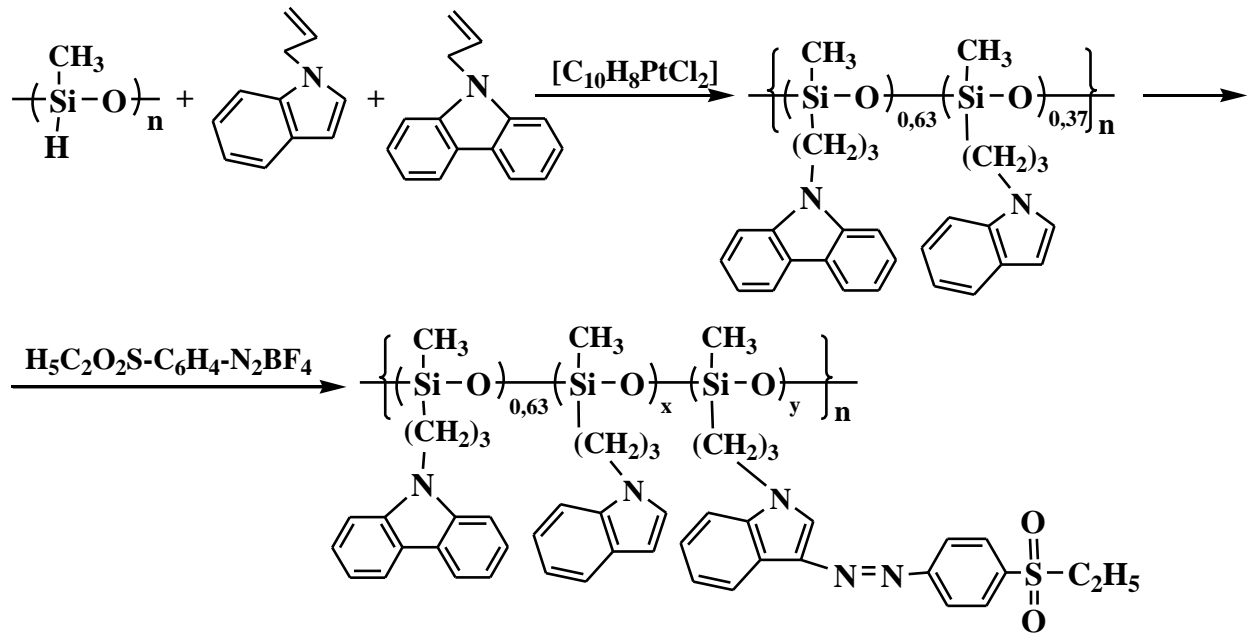
კრისტალურ თვისებებს ოთახის ტემპერატურაზე ავლენენ. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემის მიხედვით [123]:



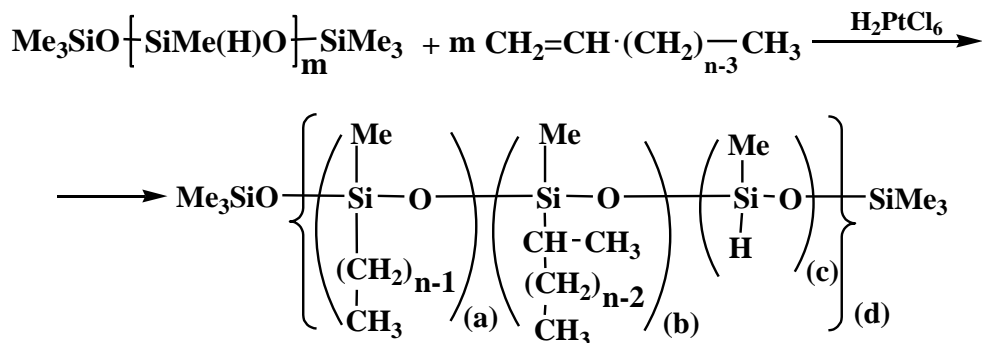
სადაც,  $x=120$ ,



ავტორების მიერ დასინთეზებულია პოლისილოქსანები ქრომოფორული სულფონილ-ინდოლური და კარბაზოლური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში ჰიდროსილირების რეაქციების გამოყენებით [124]:



მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციით სხვადასხვა სიგრძის ალკენებთან პლატინაქლორწყალბადმუქავას კატალიზატორის თანაობისას დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება სრულიად ბოლომდე არ მიმდინარეობს. გარდა ამისა, ნაფიქვნებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს უმთავრესად ანტიმარკოვნიკოვის წესის თანახმად, შემდეგი სქემის მიხედვით [125]:

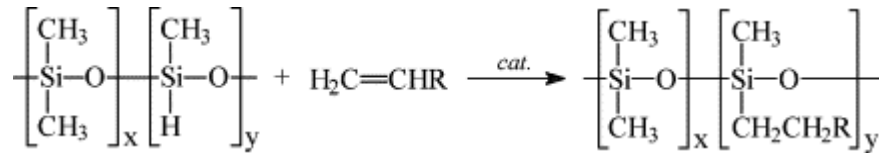




სადაც, [(a)+(b)](c)=m≈35; n=6, 8, 10, 12, 18.

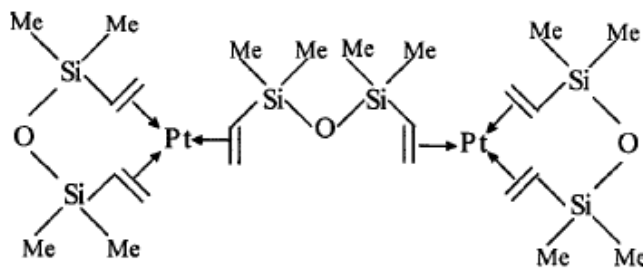
რეაქციის შედეგად მიიღება ორგანულ გამსხნელებში ხსნადი, როგორც თხევადი, ასევე მყარი სისტემები.

პოლი(დიმეთილსილოქსან-მეთილჰიდრიდსილოქსანის) ჰიდრიდული მიერთებით პირველად ნ-ალკენებთან (C>8), როდიუმის კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას [{Rh(μ-OSiMe<sub>3</sub>)(cod)}<sub>2</sub>], მიღებულია ორგანულ გამსხნელებში ხსნადი სავარცხლისებრი აღნაგობის პოლიმერები შემდეგი სქემის მიხედვით [126]:

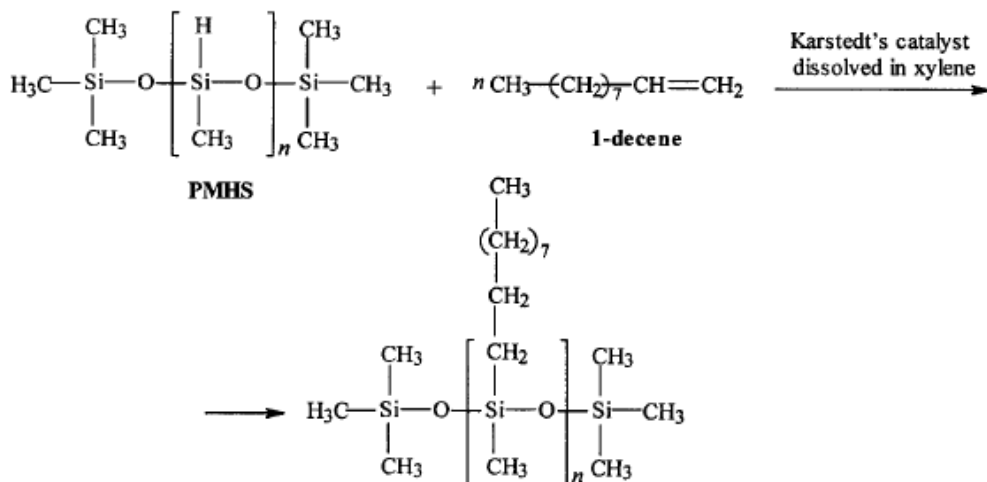


ალკილხანაცველებული პოლისილოქსანები (პოლიმეთილდეცილსილოქსანი) მიღებულია პოლი(მეთილჰიდროსილოქსანის) ჰიდრიდული მიერთებით 1-დეცენთან, 25-56°C ტემპერატურულ ინტერვალში, კარსტედის კატალიზატორის {Pt<sub>2</sub>(DVTMDS)<sub>3</sub> Pt(0)-1,3-დივინილტეტრამეთილდიდილილოქსანი [DVTMDS, (H<sub>2</sub>C=CH) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)]} თანაობისას. მიერთების კინეტიკები შესწავლილია ნალღობში და ნაჩვენებია, რომ მიერთება დაბალ ტემპერატურაზე (28-40°C) მიმდინარეობს ინდუქციის პერიოდით.

ავტორების მიერ შემოთავაზებულია კარსტედის კატალიზატორის შესაძლო სტრუქტურა, რომელიც ასე წარმოადგება [127]:



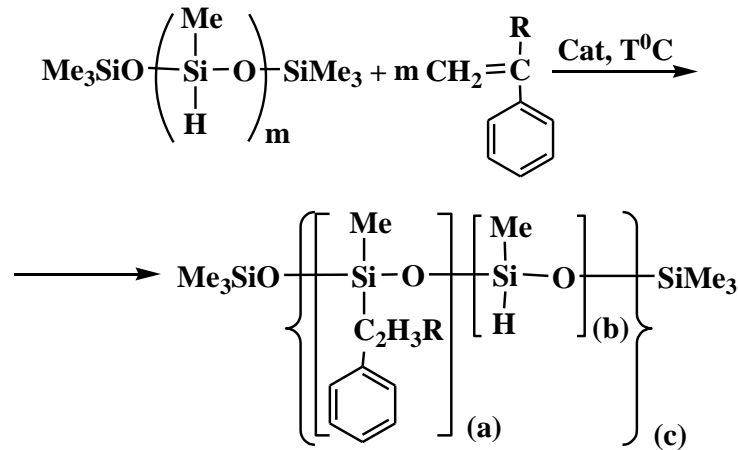
დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება 1-დეცენილთან მიმდინარეობს სრულად, ანტიმარკოვნიკოვის წესით, β-მიერთების პროდუქტის წარმოქმნით.



ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება კარსტედის კატალიზატორის მიმართ არის პირველი რიგის.

შემოთავაზებული ჰიდროსილილირების რეაქციის მექანიზმი დამყარებულია კარსტედის ორბიტოვანი კატალიზატორთან აქტივიზირებული კომპლექსის წარმოქმნასთან და გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიები, რომელიც შეადგენს 73.3-78.2 კჯ/მოლს.

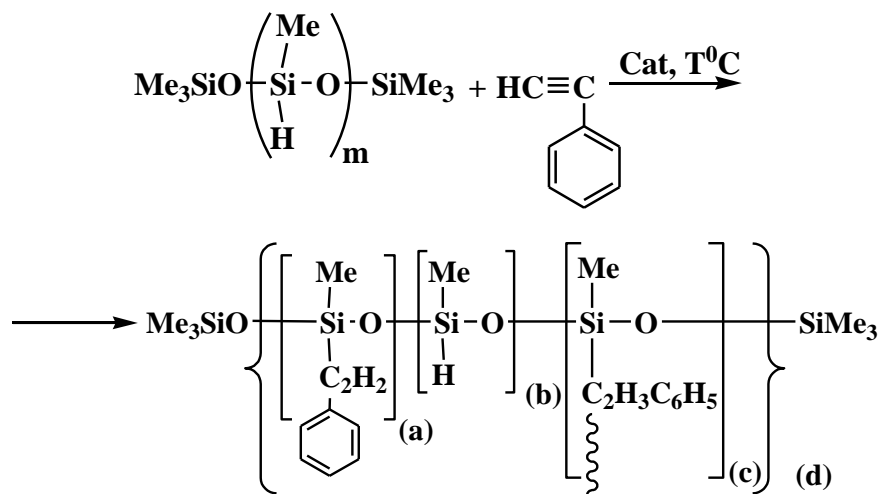
მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები სტიროლთან და  $\alpha$ -მეთილსტიროლთან პლატინაქლორწყვალბადმუავას ან ნახშირზე დაფენილი პლატინის თანაობისას, მიმდინარეობს როგორც მარკოვნიკოვის, ასევე ანტიმარკოვნიკოვის წესით [128]:



სადაც, [(a)+(b)](c)=m $\approx$ 35; R=H (I<sup>1</sup> – 80<sup>0</sup>C; I<sup>2</sup> – 85<sup>0</sup>C; I – 90<sup>0</sup>C); Me (II – 90<sup>0</sup>C).

დადგენილია, რომ ყველა აქტიური ჯგუფი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში და ტემპერატურის გაზრდისას იზრდება ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე.

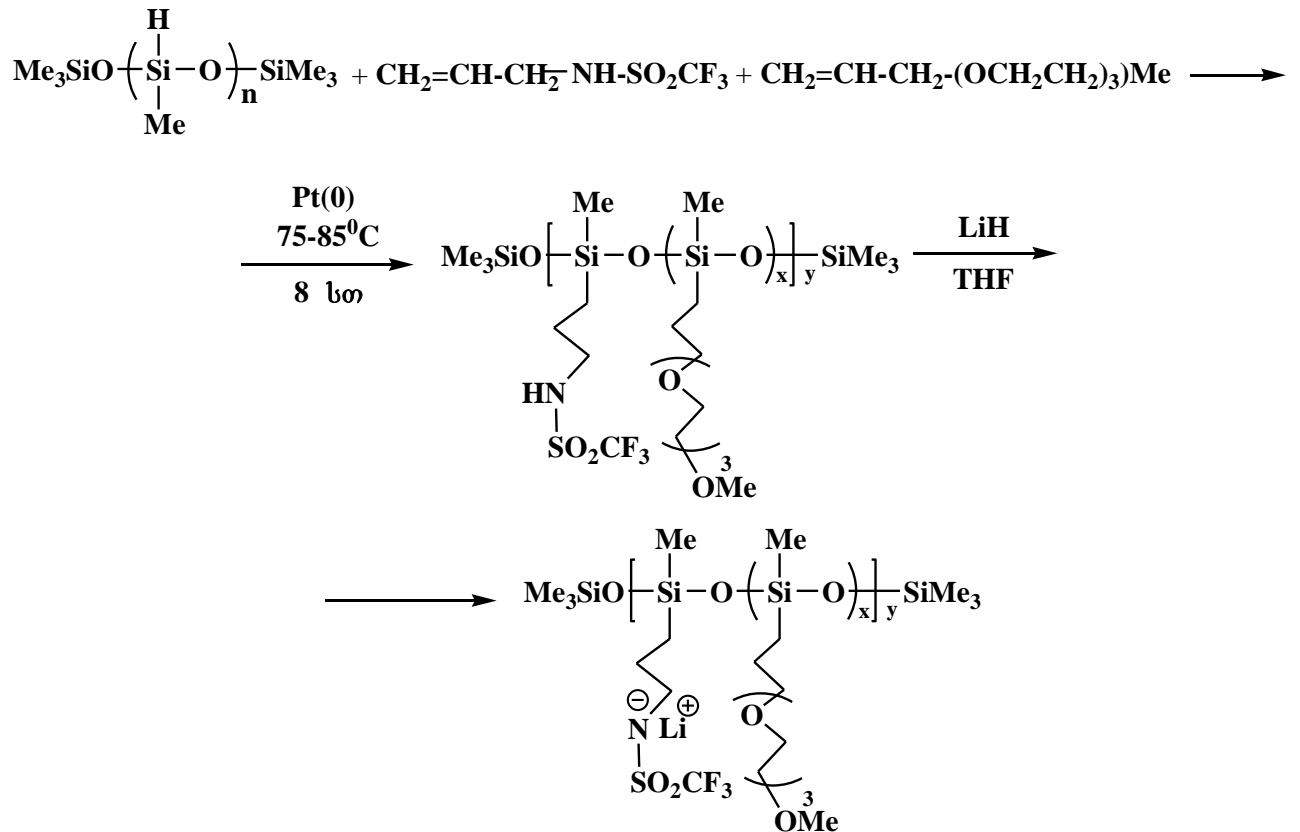
ფენილაცეტილენთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობისას ნაჩვენებია, რომ აქტიური  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  ბმას 80%-ზე მეტი კონვერსიისას ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც შეიძლება აიხსნას ნარჩენი  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  ბმის მოლეკულათშორისი ჰიდრიდული მიერთების რეაქციით ნარჩენ ორმაგ ბმასთან. შესაბამისად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციის სქემით [129]:



ხსნადი პოლიმერების მისაღებად რეაქციას ვაჩერებლით 80% კონვერსიაზე, რათა თავიდან აგვეცილებინა გაკერვის რეაქციები.

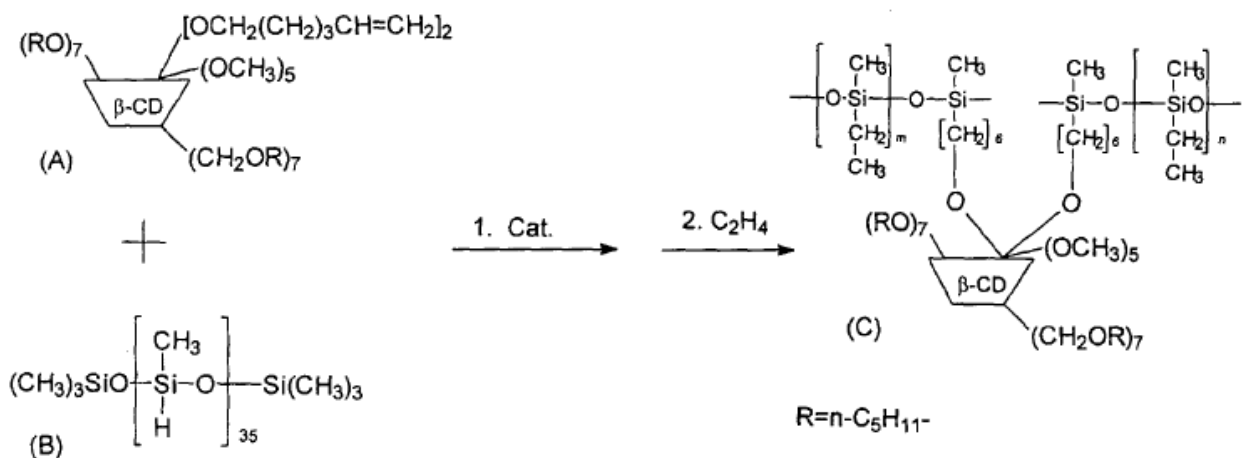


კარსტედის კატალიზატორის [Pt(0) ტეტრაამეთილდიფინილდისილოქსანის კომპლექსი ქსილოლში] თანაობისას, ტოლუოლ-ხსნარში [132]:



შემდგომში გამხსნელი ტოლუოლი შეცვლილ იქნა ტეტრაჰიდროფურანით და დამატებულ იქნა ლითიუმის ჰიდრიდი (LiH). დადგენილია, რომ ამ გზით მიღებული პოლიექტროლიტის გამტარებლობა შეადგენს  $1,2 \times 10^{-6}$  (სxსმ<sup>-1</sup>).

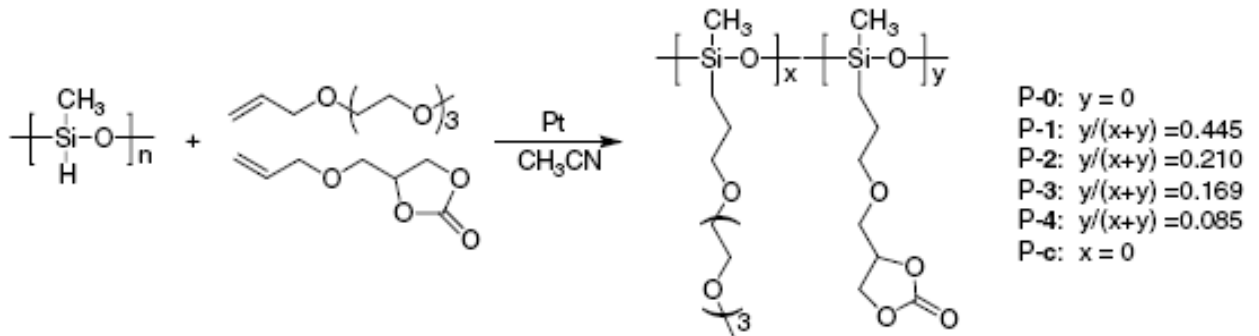
ახალი ჯგუფების შემცველი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიისათვის მიღებულია ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის ( $m=35$ ) ჰიდრიდული მიერთებით ბიკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-ჰექს-6-ენილ)-პენტაკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-მეთილ)-β-ციკლოდექსტრინთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ცნობილი მეთოდიკით შემდეგი სქემის მიხედვით [133]:



აღნიშნული ახალი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადურ ქრომატოგრაფიაში ხასიათდება ქრომატოგრაფიული სვეტის მაღალი ეფექტურობით, წარმოადგენს

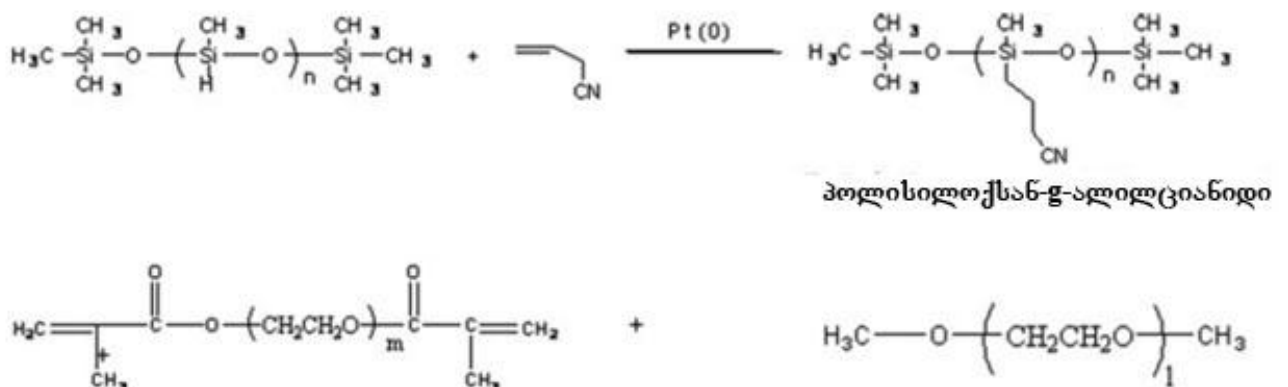
ქირალური და აქირალური იზომერების საუკეთესო დამყოფებს. დაფიქსირებული იქნა საინტერესო თვისება, რომ მეტა- და პარა-ქლორ ტოლუოლის დაყოფის უნარი მცირდება ტემპერატურის შემცირებასთან ერთად 80-110°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

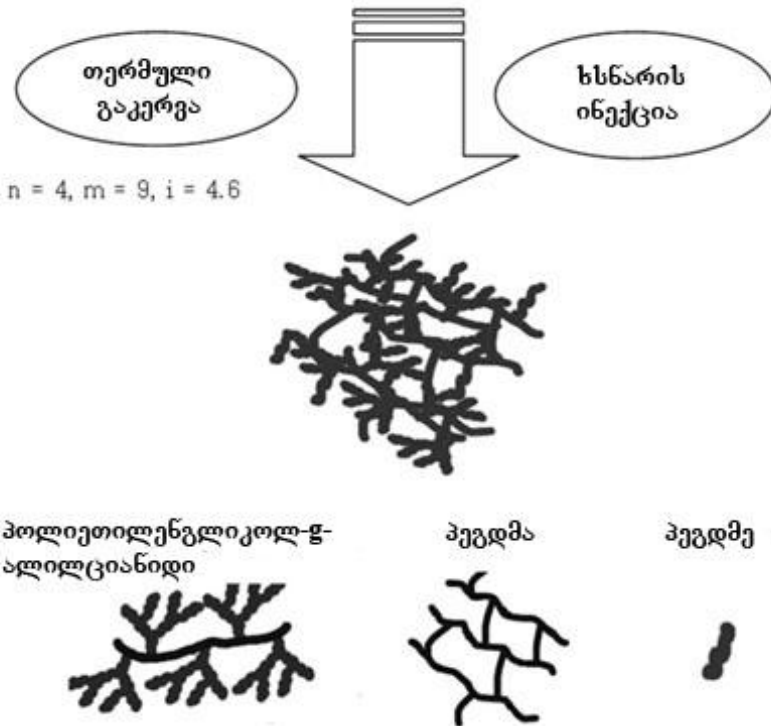
ახალი სავარცხლისებური აღნაგობის პოლისილოქსანები შერეული ჩამნაცვლებელი ჯგუფებით მიღებული პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით 4-ალილოქსიმეთილ-[1,3]დიოქსალონ-2-ონ და ტრი(ეთილენგლიკოლ)ალილმეთილეთერთან კატალიზატორის დიციკლოპენტადიენ პლატინა(II) დიქლორის ხსნარის დიქლორმეთილენში თანაობისას, აცეტონიტრილის ხსნარში, 80°C ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [134]:



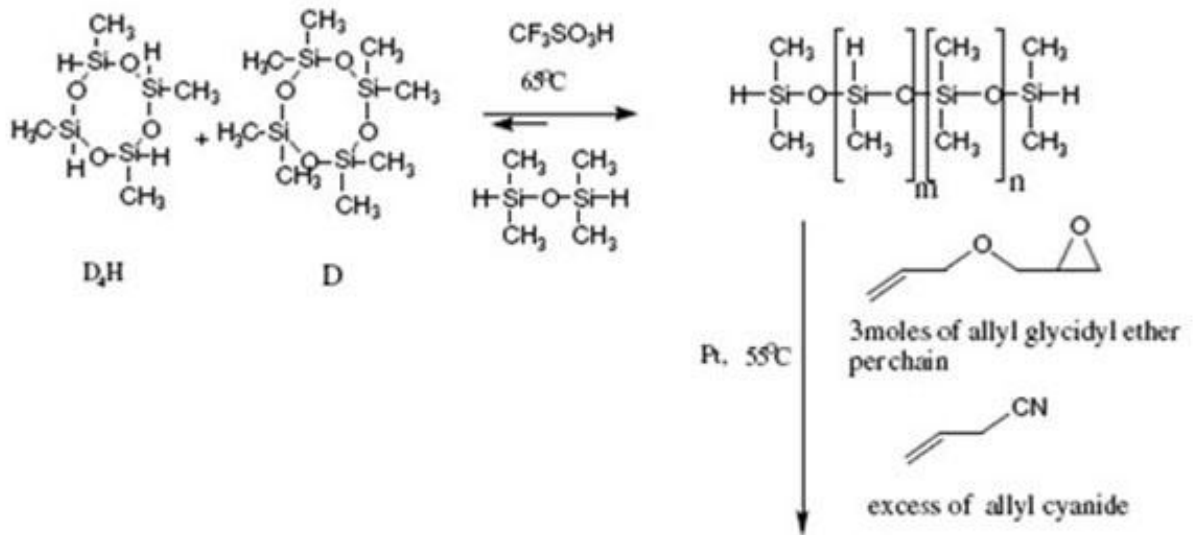
დადგენილია, რომ კარბონატული პოლარული ჯგუფების (8.5%) შეტანით გვერდით პოლიმერულ ჯაჭვში და მასში ლითიუმბის(ტრიფტორსულფონილ)იმიდის შეტანით მიღებული პოლიმერების იონური ელექტროგამტარებლობა იზრდება და ამ სერიის პოლიმერებისათვის შეადგენს  $1,62 \times 10^{-3} \text{ ს/სმ}^{-1}$ . ნაჩვენებია, რომ პოლიმერები რომლებიც შეიცავენ კარბონატულ ჯგუფებს დიდი რაოდენობით, ამჟღავნებენ უფრო დაბალ ელექტროგამტარებლობას გაზრდილი სიბლანტის და მაღალი გამინების ტემპერატურის გამო.

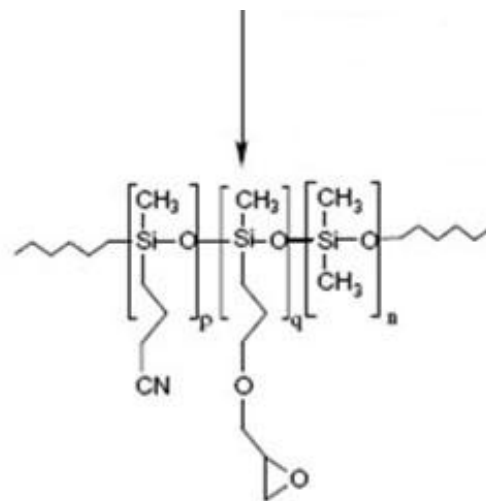
შესწავლილია პოლი(მეთილჰიდროსილოქსანი)ს ( $M_n=390$ ) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და დასინთეზებულია პოლისილოქსანები ალკილციანიდური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. მიღებული სილოქსანური მატრიციდან, პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთილეთერის (პეგდმე) და პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთაკრილატის (პეგდმა) თერმული დამუშავებით მიღებულია ურთიერთგამჭოლი 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 [135]:





ავტორების მიერ შესწავლილია ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ( $D_4$ ), ტეტრამეთილტეტრასილოქსანის ( $D_4H$ ) და ტეტრამეთილდისილოქსანის თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები გოგირდმუავას ტრიფტორმეთილირებულ ეთერის თანაობისას  $65^\circ C$  ტემპერატურაზე, რის შედეგადაც დასინთეზებულია პოლიდიმეთილსილოქსანმეთილჰიდრიდსილოქსანური თანაპოლიმერი. შესწავლილია აღნიშნული თანაპოლიმერის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილგლიციდილის ეთერთან და ალილციანიდთან. რეაქცია ზოგადად წარიმართება შემდეგი სქემის მიხედვით [136]:





აღნიშნული სილოქსანური თანაპოლიმერი გამოყენებულია, როგორც შემაკავშირებელი ახალლაქებში.

ამდენად, აღნიშნულ თავში განხილულია უმთავრესად მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები უჯერი ბმების შემცველ ნაერთებთან სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია მიღებული პოლიმერების გამოყენების პერსპექტივები.

## თავი 2

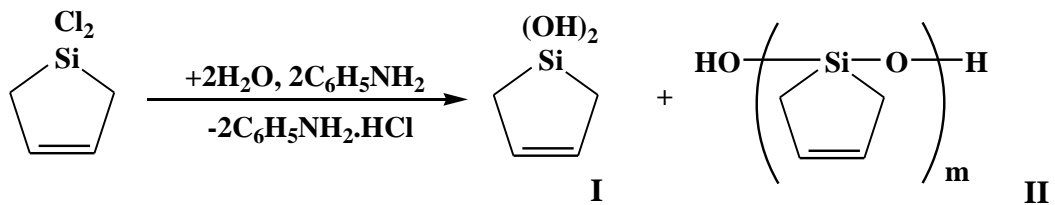
### სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

#### 2.1. სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი სილიციუმორგანული ნაერთის სინთეზი

ახალი ტიპის სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზს, სილიციუმის ატომთან სხვადასხვა უჯერი ბმების შემცველი რადიკალებით და მათ ბაზაზე ახალი ტიპის პოლიმერების მიღების მეთოდების დამუშავებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. ამიტომ ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა სილაციკლოპენტენ-3 და ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი და მათ ბაზაზე ახალი სილიციუმორგანული ელასტომერების მიღება.

1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ჯგუფის შემცველი სილიციუმორგანული ნივთიერებების სინთეზის მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილია 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის როგორც ნაწილობრივი, ასევე სრული ჰიდროლიზის რეაქციები.

1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის სრული ჰიდროლიზი ჩავატარეთ ეთერის არეში  $-5 \div 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში ანილინის თანდასწრებით აღნიშნულ პირობებში რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [137-139]:

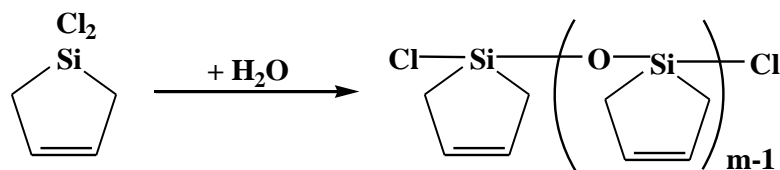


სადაც,  $m=3$ .

რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის ჰექსანიდან გადაკრისტალების შემდეგ 62%-იანი გამოსავლიანობით მიღებულია თეთრი ფერის წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერება I, ხოლო დედა ხსნარიდან გამხსნელის მოცილების შემდეგ ჩვენს მიერ მიღებულია ნახევარადკრისტალური ნაერთი II, გარდაქმნის საშუალო ხარისხით  $m=3$ .

მიღებული ნივთიერებების იწ სპექტრში არ შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si-Cl}$  ბმის სიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $470\text{-}530 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში, სამაგიეროდ სპექტრში ჩნდება  $\equiv\text{Si-OH}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, როგორც ასოცირებულისათვის  $3600\text{-}3200 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში, ასევე არასოცირებულისათვის  $920 \text{ სმ}^{-1}$  [140-142].

1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ნაწილობრივი ჰიდროლიზი ჩავატარეთ განზავებული ეთერის ხსნარში  $-5 \div 0$ -ზე. რეაქციის პროდუქტების ფრაქციონირების შედეგად გამოყოფილია  $\alpha, \omega$ -დიქლორსილაციკლოპენტენსილოქსანები. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



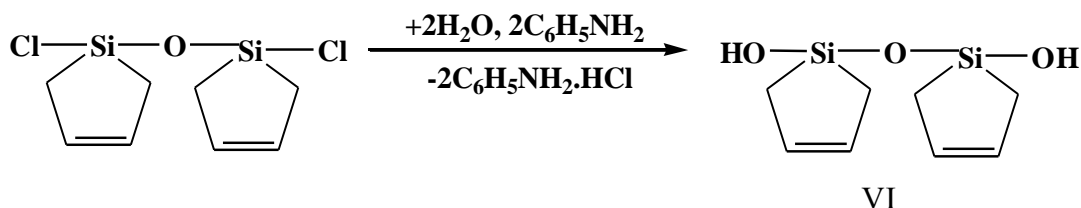
სადაც,  $m=2(\text{III}); 3(\text{IV}), 4(\text{V})$ .

დასინთეზებული ნივთიერებები წარმოადგენენ ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნად უფერო სითხეებს, რომელთა სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური



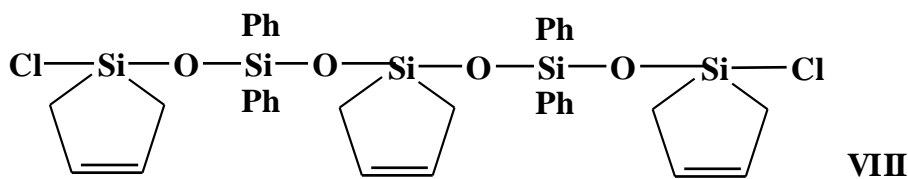
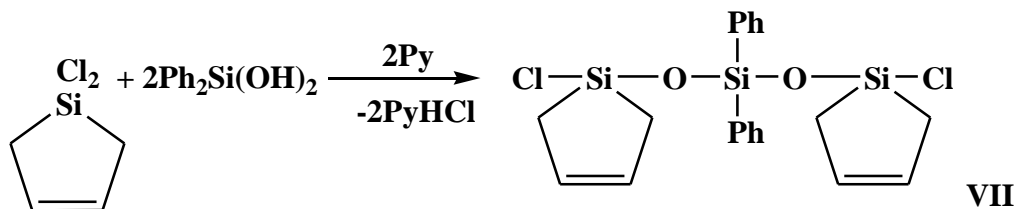
და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასებისა და მოლეკულური რეფრაქციის განსაზღვრით, აგრეთვე იწ და  $^1\text{H}$  ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრების მონაცემებით. III ნივთიერების ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალი მეთილენური პროტონებისათვის ქიმიური გადაადგილებით  $\delta=1,40$  ვმნ და რთული მულტიპლეტი -  $\text{CH}=\text{CH}$ - ბმისათვის  $5,80\pm 6,10$  ვმნ.

ჩატარებულია აგრეთვე 1,3-დიქლორ-1,3-დი(სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანის ჰიდროლიზი სუსტ ტუტე არეში  $-5\pm 10$  ტემპერატურაზე. მიღებულია 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დი(სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანი (VI), რომელიც პენტანიდან გადაკრისტალების შემდეგ წარმოადგენს თეთრი ფერის მყარ ნივთიერებას, კარგად ხსნადს ორგანულ გამსხნელებში. აღსანიშნავია, რომ მიღებული ნივთიერება არ ხასიათდება მდგრადობით და დროთა განმავლობაში განიცდის კონდენსაციას:



VI ნივთიერების იწ სპექტრში ქრება  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  ბმის სიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $490-540\text{სმ}^{-1}$  უბანში და შეიმჩნევა შთანთქმის ფართო ზოლი დამახასიათებელი ასოცირებული ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის  $3600-3200\text{სმ}^{-1}$  უბანში [140-142].

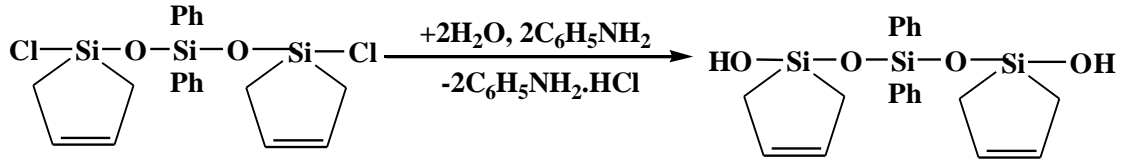
შესწავლილია აგრეთვე 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიფენილსილანდიოლთან აბსოლუტური ტოლუოლის არეში, პირიდინის თანაობისას  $-5\pm 0^\circ\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში მორეაგირე კომპონენტების 3:1 თანაფარდობით. რეაქცია წარიმართება შემდეგი სქემით:



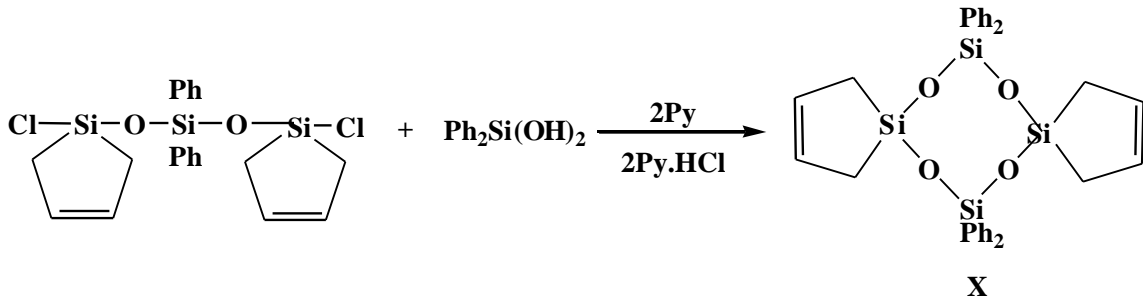
დასინთეზებული ნივთიერებები ვაკუუმში დაფრაქციონირების შემდეგ წარმოადგენენ უფრო სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამსხნელებში.

VII და VIII ნივთიერებების იწ სპექტრში შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $490-540\text{სმ}^{-1}$  უბანში, აგრეთვე ხაზოვანი  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $1030\text{სმ}^{-1}$  უბანში და  $\equiv\text{Si}-\text{Ph}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $1435\text{სმ}^{-1}$  უბანში, აგრეთვე შეიმჩნევა  $\text{CH}_2$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები  $1410$  და  $2900\text{სმ}^{-1}$  უბნებში [140-142].

ასევე, ჩვენს მიერ ჩატარებული 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის ჰიდროლიზით სუსტ ტუტე არეში გამოყოფილია შესაბამისი, ორგანული გახმსნელებში კარგად ხსნადი კრისტალური ნივთიერება 1,5-დიჰიდროქსი-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანი 69,7% გამოსავლიანობით (IX):

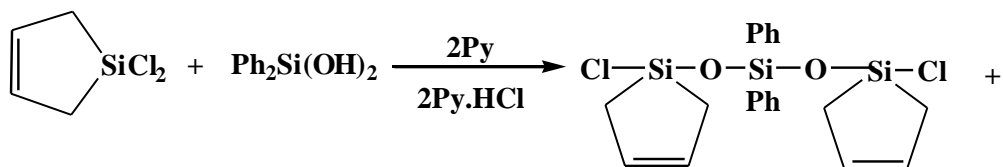


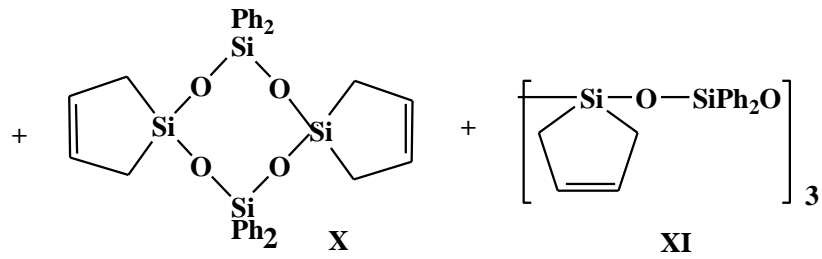
შესწავლილია 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიფენილსილანდიოლთან 5%-იან აბსოლუტურ ტოლუოლხსნარში, პირიდინის თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების მოლური თანაფარდობით 1:1,  $-4 \div +10^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში, რის შედეგადაც მიღებულ იქნა ციკლური აღნაგობის, ორგანულ გახმსნელებში კარგად ხსნადი კრისტალური ნივთიერება X - 53% გამოსავლიანობით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



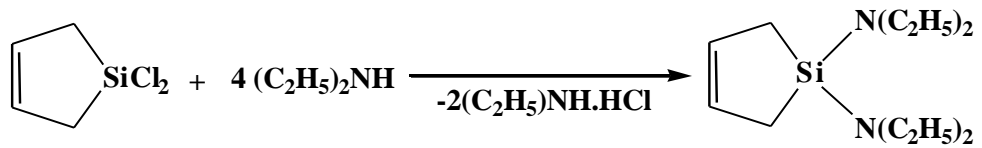
დასინთეზებული X ნაერთის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში შეიმჩნევა  $\text{CH}_2$  ბმისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით  $\delta \approx 1,37$  ვმნ და უჯერ  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი გაფართოებული სიგნალი  $5,80 \div 6,10$  ვმნ სპექტრში შეიმჩნევა ასევე ფენილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი რთული მულტიპლეტი ქიმიური გადაადგილებით  $7.40 \div 7.72$  ვმნ.

ჩვენს მიერ, აგრეთვე, შესწავლილია 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით, განზავებული აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში,  $-5 \div +10^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში, პირიდინის თანაობისას. აღმოჩნდა, რომ ამ დროს მიიღება როგორც ხაზოვანი აგებულების 1,5-დიქლორტრისილოქსანი VII სტრუქტურით, ასევე 1,5-დისილაციკლოპენტენტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის X დაახლოებით 39% გამოსავლიანობით და, აგრეთვე, გაფართოებული ციკლოჰექსასილოქსანი XI სტრუქტურით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:





1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით დიეთილამინთან, მოლური თანაფარდობით 1:4, გამოყოფილ იქნა უფერო სითხე – 1,1-დიეთილამინო-1-სილაციკლოპენტენ-3 33,3%-იანი გამოსავლიანობით (XII):



**XII**

ყველა, ჩვენს მიერ, დასინთეზებული ნივთიერებების შედგენილობა და აგებულება დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასებისა და მოლეკულური რეფრაქციის განსაზღვრით, აგრეთვე იწ სპექტრების მონაცემებით (იხ. ცხრილი 1).

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად იქნა დასინთეზებული სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფების შემცველი ორგანოსილოქსანები, რომლებიც წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს სილიციუმორგანული ელასტომერების მისაღებად.

ცხრილი 1

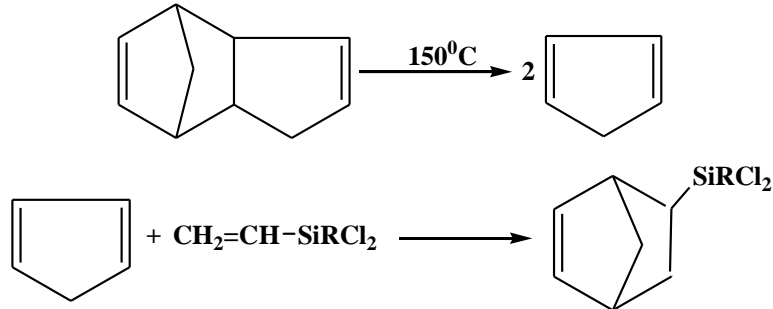
სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ორგანოსილოქსანების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ოლიგომერი	გამოსავალიანობა, %	n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>	M	ფორმულა	ელემენტური ანალიზი, %				T <sub>დუღ</sub> , °C (P <sub>კვყ.სვ</sub> )	T <sub>ღღ</sub> , °C
							C	H	Si	OH/Cl		
I	64	–	–	–	<u>108</u> 116	SiC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<u>41,10</u> 41,38	<u>6,73</u> 6,90	<u>24,64</u> 24,14	<u>28,77</u> 29,31	–	28-29
II	32	–	–	–	<u>300</u> 328	Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	<u>43,46</u> 43,90	<u>5,67</u> 6,10	<u>25,23</u> 25,61	<u>9,89</u> 10,37	–	–
III	22	1,4942	1,1468	<u>61,2</u> 61,5	<u>244</u> 251	Si <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> OCl <sub>2</sub>	<u>37,93</u> 38,25	<u>4,55</u> 4,78	<u>21,67</u> 22,31	<u>28,11</u> 28,29	112-114 (1)	–
IV	13	1,4981	1,1858	<u>86,27</u> 86,80	<u>358</u> 349	Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>41,68</u> 41,26	<u>4,92</u> 5,16	<u>24,07</u> 24,28	<u>20,07</u> 20,34	138-139 (1)	–
V	8	1,5011	1,1692	<u>113,16</u> 113,95	–	Si <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>42,35</u> 42,95	<u>4,98</u> 5,37	<u>24,76</u> 25,06	<u>15,30</u> 15,88	147-149 (1)	–
VI	47	–	–	–	<u>208</u> 214	Si <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	<u>44,86</u> 44,76	<u>6,47</u> 6,54	<u>25,89</u> 26,17	<u>15,12</u> 15,88	–	–
VII	64	1,5463	1,1881	<u>119,23</u> 119,78	<u>438</u> 449	Si <sub>3</sub> C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>53,64</u> 53,45	<u>4,65</u> 4,90	<u>18,47</u> 18,71	<u>15,61</u> 15,81	169-172	–
VIII	16,7	1,5600	–	–	<u>763</u> 745	Si <sub>5</sub> C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>57,50</u> 57,89	<u>4,89</u> 5,10	<u>18,93</u> 18,79	<u>9,7</u> 9,5	238-244	–
IX	69,7	–	–	–	<u>404</u> 412	Si <sub>3</sub> C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	<u>57,87</u> 58,25	<u>5,68</u> 5,83	<u>20,04</u> 20,39	<u>8,41</u> 8,25	–	–
X	53 (39)	–	–	–	<u>568</u> 592	Si <sub>4</sub> C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	<u>64,20</u> 64,86	<u>5,52</u> 5,41	<u>18,64</u> 18,92	–	230-235 (0,01)	122-124
XI	14	–	–	–	<u>820</u> 888	Si <sub>6</sub> C <sub>48</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	<u>64,20</u> 64,86	<u>5,52</u> 5,41	<u>18,64</u> 18,92	–	277-283 (0,01)	96-99
XII	33	1,4655	0,8898	<u>70,28</u> 70,76	<u>237</u> 226	SiC <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	<u>63,10</u> 63,72	<u>11,21</u> 11,50	<u>12,53</u> 12,39	<u>12,14</u> 12,390	93-94	–

\* მრიცხველში ნაპოვნი მნიშვნელობები, მნიშვნელში გამოთვლილი მნიშვნელობები

## 2.2. ციკლური და ხაზოვანი ორგანოსილოქსანები ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან

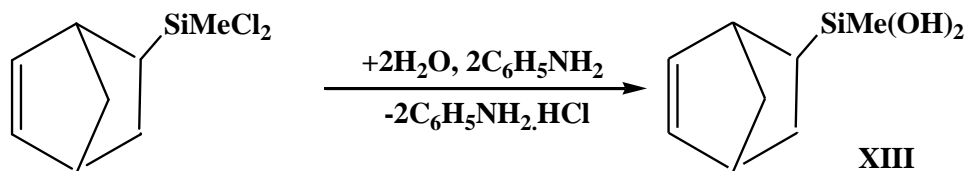
ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფის შემცველი ორგანოქლორსილანების სინთეზის მიზნით ჩვენს მიერ ცნობილი მეთოდით [143, 144], ჩატარებულია ახლად გამოსდილი ციკლოპენტადიენის დილს-ალდერის რეაქციები მეთილვინილდიქლორ-სილანთან და ვინილტრიქლორსილანთან შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც, R=Cl, Me.

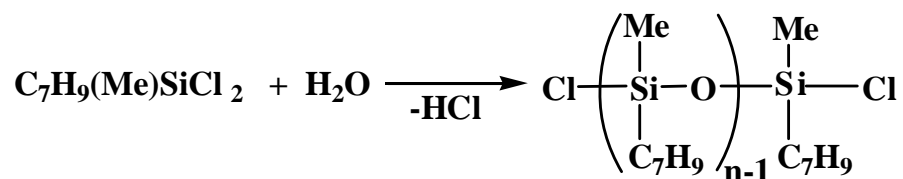
მიღებული ნორბორნენტრიქლორსილანის და მეთილნორბორნენდიქლორსილანის ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები სრულ თანხვედენაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან [143].

შევისწავლეთ მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიქლორსილანის სრული და ნაწილობრივი ჰიდროლიზის რეაქციები. სრული ჰიდროლიზი ჩავატარეთ  $-5\pm 0^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ეთერის არეში ქლორწყალბადის აქცეპტორის-ანილინის თანაობისას. რეაქციის შედეგად მიღებულია მოყავისფრო ფხვნილისებური ნივთიერება, რომლის გადაკრისტალებით პენტანისა და ოქტანის ნარევიდან (მოლური თანაფარდობით 1:2) გამოყოფილია კრისტალური ნივთიერება ღლობის ტემპერატურით  $95-96^{\circ}\text{C}$ . ჰიდროლიზის რეაქცია მიდის შემდეგი სქემის მიხედვით [145]:



უნდა აღინიშნოს, რომ მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიჰიდროქსისილანი შედარებით ლაბილური ნივთიერებაა და ხანგრძლივი დაყოვნების შემდეგ კონდენსირდება.

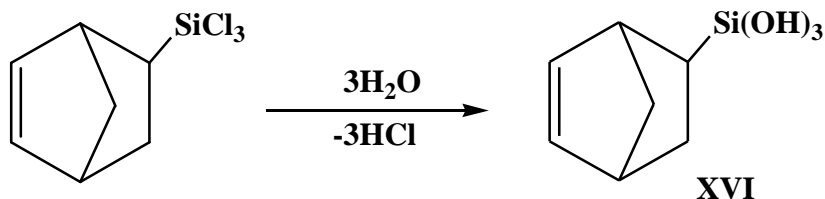
მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიქლორსილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზი ჩავატარეთ  $20\pm 25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ეთერის არეში. რეაქციის პროდუქტების ვაკუუმში გადადენის შემდეგ გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა 1,3-დიქლორ-1,3-დიმეთილ-1,3-დინორბორნენ-2-ილ-დისილოქსანი (XIV) და 1,5-დიქლორ-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრინორბორნენ-2-ილ-ტრისილოქსანი (XV). რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის შესაბამისად:



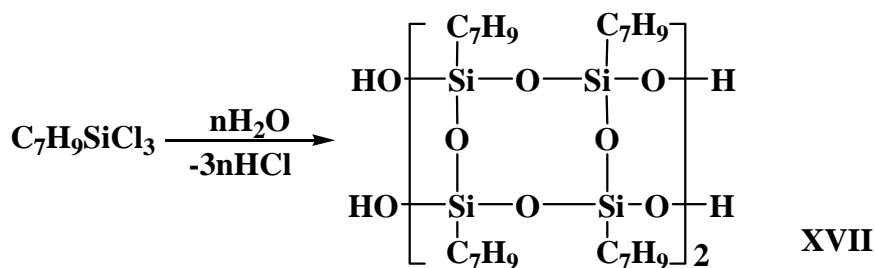
სადაც,  $n=2$ (XIV),  $n=3$ (XV).

ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფის შემცველი სილოქსანების ნაწილობრივი ჰიდროლიზით მიღებული პროდუქტები წარმოადგენენ გამჭვირვალე მოყვითალო ფერის სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. XIV და XV ნივთიერებების იწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლები  $\equiv\text{Si-Me}$ ,  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ,  $\equiv\text{Si-Cl}$  და  $\equiv\text{C-H}$  ბმებისათვის შესაბამისად 1275, 1020, 460, 570 და 2900-3000  $\text{სმ}^{-1}$  უბნებში [140 - 142].

ნორბორნენ-2-ილ-ტრიქლორსილანის ჰიდროლიზის ჩატარებისას რბილ პირობებში, წყალ-აცეტონის გარემოში (არეში) და ნატრიუმის ბიკარბონატის თანაობისას ეთერის ხსნარში.  $0\div 5^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, მაღალი გამოსავლიანობით (70-80%) გამოყოფილი იქნა ნორბორნენ-2-ილ-ტრიჰიდროქსისილანი (XVI):

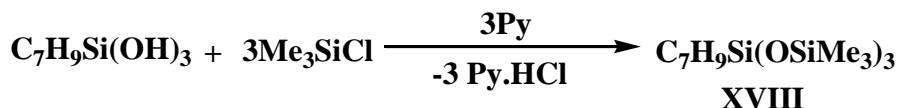


ნორბორნენ-2-ილ-ტრიქლორსილანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის ჩატარებისას ქლორწყალბადის აქცეპტორის-ანილინის თანაობისას (ტუტე არეში, NaOH-ის 05%-იან ხსნარში) წარმოიქმნება ოლიგონორბორნენ-2-ილ-ტეტროლი შემდეგი სქემის მიხედვით:



1,3,5,7-ტეტრაჰიდროქსი-1,3,5,7-ტეტრანორბორნენ-2-ილ-ტეტრასილოქსნის გამოყოფისა და იდენტიფიცირების ყველა ცდა აღმოჩნდა წარუმატებელი. ტეტრაჰიდროქსიოლიგონორბორნენ-2-ილ-სილსესქვიოქსანი წარმოადგენს თეთრი ფერის ფხვნილისებურ ნივთიერებას, კარგად ხსნადს ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში XVII ნივთიერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი 1130  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში დამახასიათებელი სილსესქვიოქსანური ფრაგმენტებისათვის და  $\equiv\text{Si-OH}$  ბმის შთანთქმის ზოლი 3200-3400  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში.

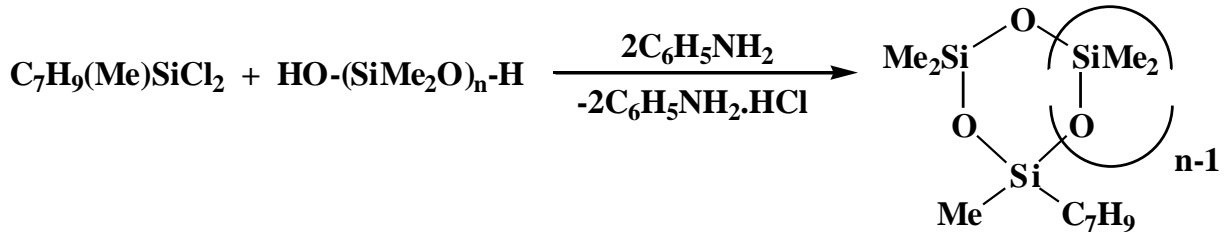
ტრიჰიდროქსინორბორნენ-2-ილ-სილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით (ჰფკ) ტრიმეთილქლორსილანთან საწყისი კომპონენტების 1:5 თანაფარდობით დიოქსანის არეში და პირიდინის თანაობისას 62% გამოსავლიანობით მიღებულია ნორბორნენ-2-ილ-ტრი(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი (XVIII) შემდეგი სქემის მიხედვით:



დასინთეზებული ნივთიერება XVIII წარმოადგენს გამჭვირვალე, ბლანტ ყვითელი ფერის სითხეს, კარგად ხსნადს ორგანულ გამხსნელებში. XVII ნივთიერების ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით  $\delta \approx 0,72$  ვმნ, დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფში

და მულტიპლეტური სიგნალი ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფისათვის რეგიონში 1,50÷6,00 ვმნ. ინტეგრალური თანაფარდობა მეთილისა და ნორბორნენ-2-ილ პროტონების სიგნალებისა სპექტრში შეესაბამება გათვლილ მნიშვნელობებს. იწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 840 სმ<sup>-1</sup> უბანში დამახასიათებელი ≡Si-Me<sub>3</sub> ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფისათვის [140-142].

სილიციუმის ატომთან მდგომი ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფის შემცველი ახალი ორგანოციკლოსილოქსანების მიღების მიზნით გამოყენებული იქნა მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიქლორსილანის ჰვკ რეაქცია დიჰიდროქსიდმეთილსილოქსანებთან. რეაქცია ტარდებოდა ეთერის არეში ანილინის თანაობისას, -5÷+10<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე შემდეგი სქემის მიხედვით [145]:



სადაც, n=2(XIX), n=3(XX).

უნდა აღინიშნოს, რომ მეთილნორბორნენ-2-ილ-ციკლოსილოქსანების მაღალი გამოსავლიანობა მიიღწევა მორეაგირე ნივთიერებების ერთდროული დამატებით ეთერის ხსნარზე და დაბალ ტემპერატურებზე. XIX და XX ნივთიერებების იწ სპექტრში შეიმჩნევა ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი 1020÷1080 სმ<sup>-1</sup> უბანში, დამახასიათებელი ≡Si-O-Si≡ ბმებისათვის ორგანოციკლოტრი- და ორგანოციკლოტეტრასილოქსანური ჯაჭვისათვის. XIX და XX ნივთიერებების ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ნორბორნენ-2-ილ ჯგუფისათვის რეგიონში 1,5;6,00 ვმნ და სინგლეტური სიგნალი მეთილის პროტონებისათვის ქიმიური გადაადგილებით δ≈0,14 ვმნ, XIX და XX ნაერთების დამახასიათებელი სიგნალები (მეთილის ჯგუფებისათვის) განსხვავებულია ლიტერატურული მონაცემებისაგან [140-142]. მიღებული ნაერთების ზოგიერთი თვისება მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ამდენად, ჩვენს მიერ, პირველად იქნა დასინთეზებული ნორბორნენ-2-ილ ფრაგმენტების შემცველი ზოგიერთი სილიციუმორგანული ნივთიერებები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ სისტემებს მათგან ახალი ტიპის სილიციუმორგანული ელასტომერების მისაღებად.

ცხრილი 2

ნორბორნენ-2-ილ ფრაგმენტის შემცველი სილიციუმორგანული ნივთიერებების ელემენტური ანალიზი და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ოლიგომერი	გამოსავლიანობა %	T <sub>დუღ.</sub> °C P მმ.ვ.ვ.სვ	T <sub>ღვ.</sub> °C	MR <sub>D</sub>		ფორმულა	ელემენტური ანალიზი, % *				
				გამოთვლილი	ნაპოვნი		Si	C	H	Cl	OH
XIII	60	-	95-96	170	158	Si <sub>1</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<u>16.47</u> 16.19	<u>56.47</u> 56.11	<u>8.23</u> 8.01	<u>20.01</u> 20.20	
XIV	38	119-120 (0.1)	-	359	369	Si <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>15.59</u> 15.23	<u>53.48</u> 53.08	<u>6.68</u> 6.21	<u>19.77</u> 19.21	
XV	31	147-178 (0.1)	-	511	525	Si <sub>3</sub> C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>16.43</u> 16.18	<u>56.36</u> 55.97	<u>7.04</u> 6.98	<u>13.89</u> 14.00	
XVI	75	-	-	172	160	Si <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	<u>16.26</u> 15.81	<u>48.80</u> 59.60	<u>6.97</u> 6.04	<u>29.60</u> 29.20	
XVII	68	-	128-132	1196	1231	Si <sub>8</sub> C <sub>56</sub> H <sub>76</sub> O <sub>14</sub>	<u>18.73</u> 18.24	<u>56.19</u> 55.60	<u>6.35</u> 6.10	<u>5.68</u> 5.52	
XV III	62	-	242-244	388	350	Si <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	<u>28.86</u> 28.18	<u>49.48</u> 48.91	<u>9.27</u> 8.92		-
XIX	44	119-120 (0.1)	-	300	312	Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	<u>28.00</u> 27.18	<u>48.00</u> 48.57	<u>8.00</u> 7.54		-
XX	38	141-142	-	374	300	Si <sub>4</sub> C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	<u>29.95</u> 29.95	<u>44.82</u> 45.74	<u>8.02</u> 7.62		-

\* მრიცხველში ნაპოვნი მნიშვნელობები, მნიშვნელში გამოთვლილი მნიშვნელობები

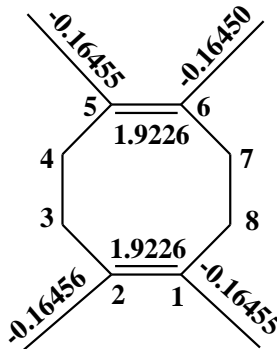


### 2.3. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან და 3,4 -დიჰიდრო-2H-ჰიდროპირანთან

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა მეთილჰიდრიდსილოქსანური ოლიგომერების მოდიფიკაციის რეაქციებით სავარცხლისმაგვარი აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი სხვადასხვა უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში, ამიტომ აღნიშნულ თავში ჩვენს მიერ განხილულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან. ცის-1,5-ციკლოქტადიენი წარმოადგენს არაშეუღლებულ სისტემას, ორი ორმაგი ბმით. როგორც ლიტერატურის მიმოხილვიდან არის ცნობილი არსებობს მონომერული ჰიდრიდსილოქსანების ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან ჰიდრიდული მიერთების ორი მოსაზრება, რომლის თანახმადაც, ფენილ-, მეთილდიქლორ- და დიმეთილქლორსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,5-ციკლოქტადიენტან [146] ნიკელის შემცველი ხელატური კომპლექსების თანაობისას, ორმაგი ბმის იზომერიზაციას ადგილი არ აქვს და მიიღება მონომერების 5-ციკლოქტენილსილოქსანები. მეორე მოსაზრების თანახმად, ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან ორგანოჰიდრიდსილოქსანების მიერთებისას, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ჰიდროსილილირებას წინ უსწრებს ნახშირწყალბადის იზომერიზაცია 1,3-ციკლოქტადიენტანად, რომელიც შემდგომ განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება ადუქტები – 3-ციკლოქტენილსილოქსანები [147].

როგორც ცის-1,5-ციკლოქტადიენტანის სტრუქტურიდან ჩანს, იგი შეიცავს ორ უჯერ ბმას 1-2 და 5-6 მდგომარეობაში. ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა ცის-1,5-ციკლოქტადიენტანის ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე [148]:

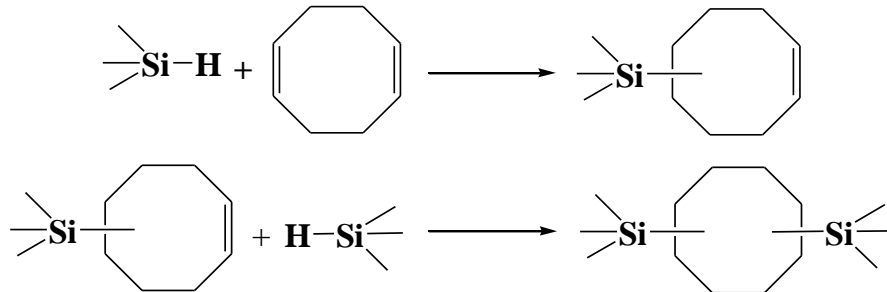
დიაგრამა 1:  
მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტანის მოლეკულაში



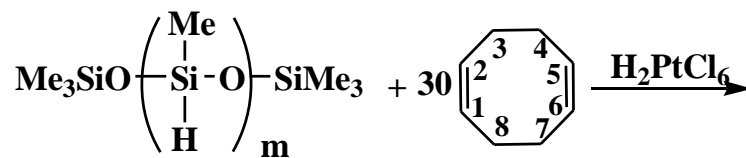
როგორც დიაგრამიდან ჩანს, ცის-1,5-ციკლოქტადიენტანის მოლეკულა წარმოადგენს სიმეტრიულ მოლეკულას, სადაც ბმის რიგის მნიშვნელობები და მუხტის სიდიდეები C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> და C<sup>5</sup>-C<sup>6</sup> ნახშირბადის ატომებს შორის თითქმის ერთი და იგივე მნიშვნელობით ხასიათდება. რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ერთნაირი ალბათობით შეიძლება წარიმართოს ორივე მიმართულებით, როგორც 1-2, ასევე 5-6 მიმართულებით.

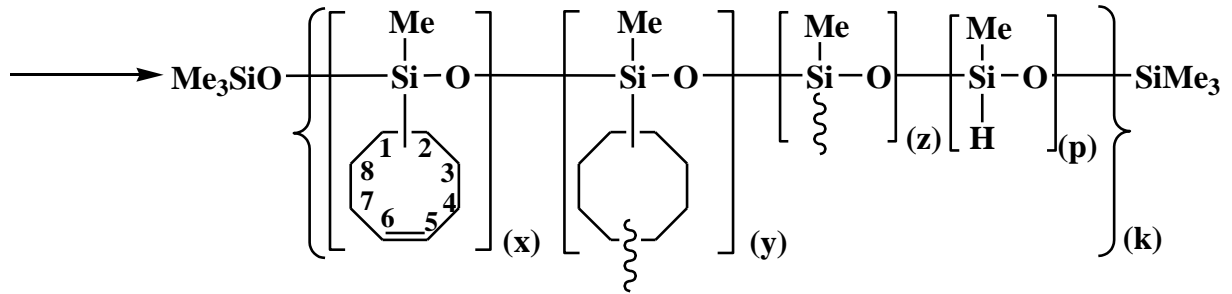
უჯერი ოქტენილის ჯგუფების შემცველი მეთილჰიდრიდსილოქსანების მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ, პირველად შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:30 მოლური თანაფარდობით, პლატინაქლორწყალბადშეკვას თანაობისას, 60-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში, როგორც ნაღობში, ასევე გამსხნელის – აბსოლუტური ტოლუოლის არეში. საწყის პროდუქტად გამოყენებულია სამრეწველო მასშტაბით გამოშვებული ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებით ბლოკირებული მეთილჰიდრიდსილოქსანი (გარდაქმნის საშუალო ხარისხით  $m \approx 30$ ).

ნაღობში ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარებისას რეაქცია მიმდინარეობს იმდენად ენერგიულად, რომ რამდენიმე წუთში ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემის წარმოქმნას. ამდენად ჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედება შეიძლება წარიმართოს, როგორც ერთ ორმაგ ბმასთან მიერთებით ასევე შესაძლებელია ნარჩენი ორმაგი ბმის მონაწილეობა მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციაში, შემდეგი სქემით:



ხსნადი სისტემების მიღების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილია გამსხნელში 60°C ტემპერატურაზე. ანალოგიურად, აქაც ვაკვირდებით აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონცენტრაციის შემცირებას დროში. აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონცენტრაციის 80% კონვერსიის ზემოთ ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც შეიძლება ახსნილ იქნას მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებით. ამიტომ, ჰიდროსილილირებას ვწყვეტდით 80% კონვერსიამდე. მიღებული ოლიგომერი გადალექილ იქნა ტოლუოლ-ხსნარიდან ნ-ჰექსანით, რის შემდეგაც ვახდენდით ვაკუუმირებას მუდმივ წონამდე, 50-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში. ამდენად, ჰიდროსილილირების რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [148]:



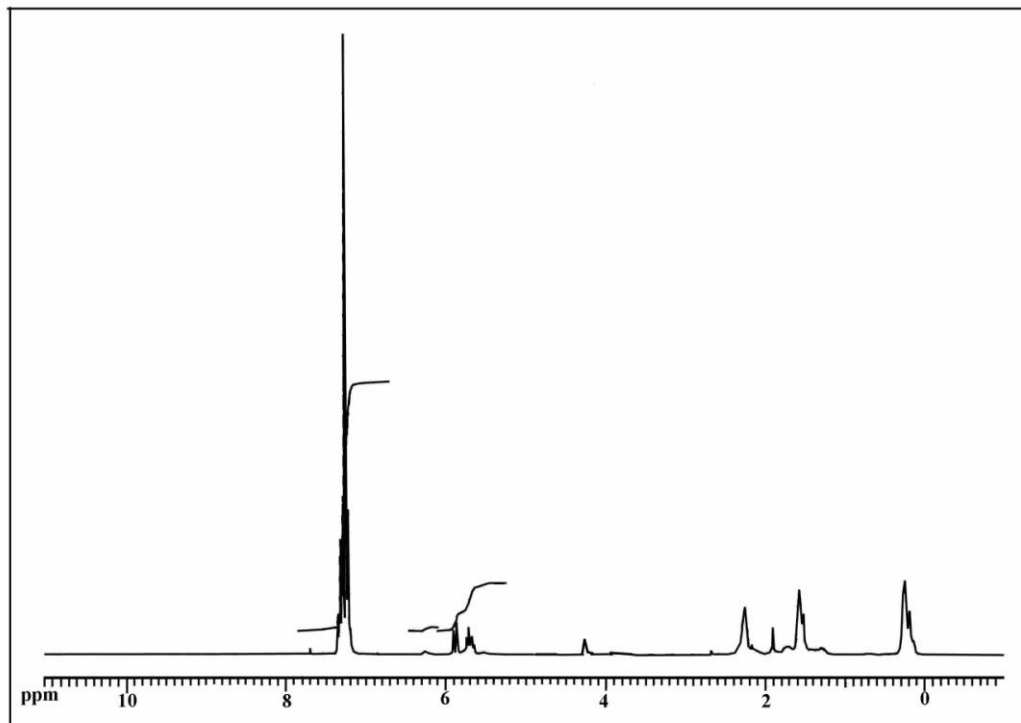


სადაც, [(x)+(y)+(z)+(p)](k)≈30 – XXI (60°C).

დასინთეზებული ოლიგომერი წარმოადგენს ბლანტ მასას  $\eta_{sp}=0,11$ , რომელიც კარგად იხსნება არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში. XXI - ოლიგომერის სტრუქტურა დადგენილია ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, იწ და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრებით.

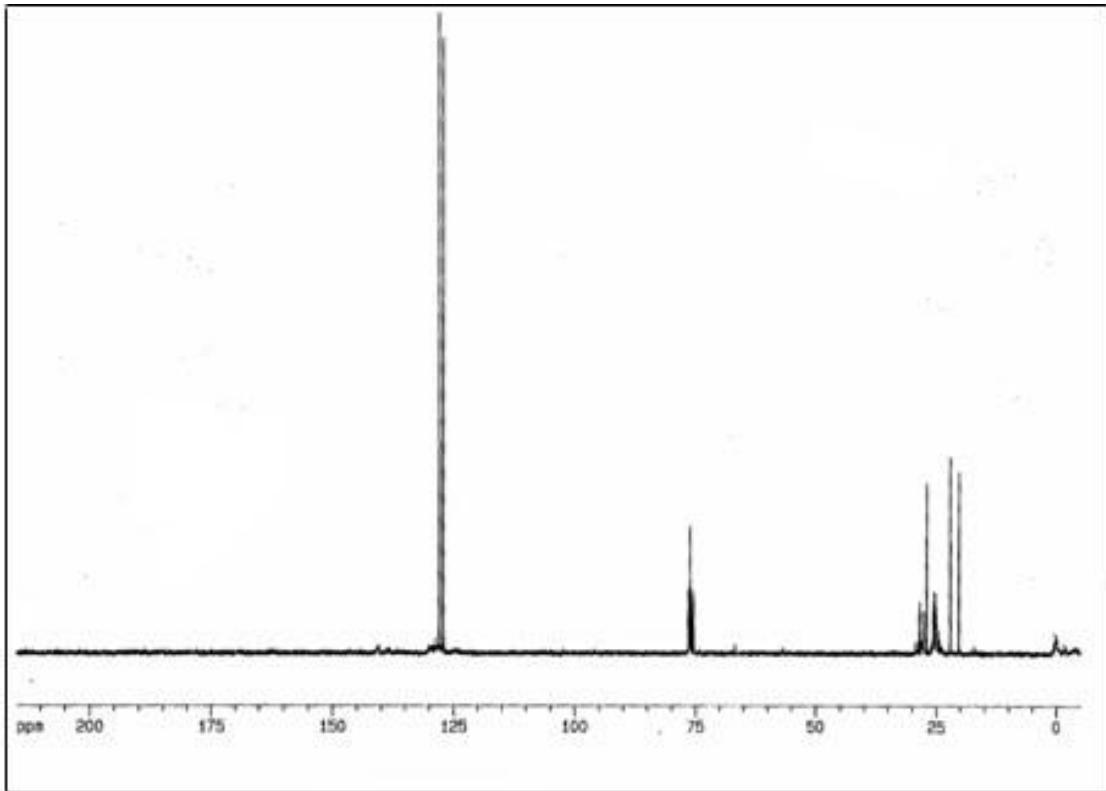
დასინთეზებული ოლიგომერის იწ სპექტრში შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si}-\text{Me}$  და  $-\text{SiMe}_3$  ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840  $\text{cm}^{-1}$  უბანში. სპექტრში შეიმჩნევა ხაზოვანი სილოქსანური ბმის ასიმეტრიული რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1020  $\text{cm}^{-1}$  უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ოქტენილის ციკლში არსებული  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 1650  $\text{cm}^{-1}$  უბანში, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ერთ უჯერ ბმაზე, თუმცა არ შეიძლება იმის უარყოფაც, რომ ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს მეორე უჯერ ბმაზეც, რასაც, თავის მხრივ, განტოტვილი აგებულების პოლიმერების მიღებამდე მივყავართ. სპექტრში შეიმჩნევა ოქტილის ჯგუფის მეთილენური ჯგუფების ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  უბანში. იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  ბმისათვის დამახასიათებელი სუსტი სიგნალი 2170  $\text{cm}^{-1}$  [140-142].

XXI ოლიგომერის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 1) შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალები მეთილის პროტონებისათვის  $\equiv\text{Si}-\text{Me}$  და  $\text{OSiMe}_3$  ჯგუფებში ქიმიური გადაადგილებით  $\delta=0,10$  და  $\delta=0,15$  ემნ შესაბამისად; ასევე შეიმჩნევა გაფართოებული მულტიპლეტური სიგნალები მეთილენური ჯგუფებისათვის  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_7$  და  $\text{C}_8$  მდგომარეობაში ქიმიური გადაადგილების ცენტრით  $\delta=1,5$ ;  $\delta=1,3$ ;  $\delta=1,4$ ;  $\delta=2,20$  ემნ შესაბამისად. 1,5 და 1,3 ემნ ადგილი აქვს რეზონანსული სიგნალების ზედდებას რაც ართულებს სპექტრის დეტალურ გარჩევას.  $^1\text{H}$  სპექტრში შეიმჩნევა წყალბადის პროტონებისათვის დამახასიათებელი რთული მულტიპლეტური სიგნალები ფრაგმენტში  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ( $\text{C}_5-\text{C}_6$ ) ქიმიური გადაადგილებით  $\delta=5,5-5,8$  ემნ და, აგრეთვე, შეიმჩნევა სუსტი სინგლეტური სიგნალი რეაქციაში შეუსვლელი  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  პროტონებისათვის ქიმიური გადაადგილებით  $\delta=4,1$  ემნ.



ნახაზი 1. XXI ოლიგომერის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრი (გამსხნელი და ეტალონი  $\text{CDCl}_3$ )

მე-2 ნახაზზე მოცემულია XXI ოლიგომერის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი. სპექტრში შეიმჩნევა ნახშირბადის ბირთვებისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით  $\delta = -1.2$  ვმნ და  $\delta = 2.37$  ვმნ დამახასიათებელი  $\equiv\text{Si-Me}$  და  $-\text{SiMe}_3$  ჯგუფებში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ნახშირბადის ბირთვებისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \sim 20.2, 22.0$   $\text{C}^1\text{H}_2$  და  $\text{C}^4\text{H}_2$  ჯგუფში. 24,3-24,9 ვმნ ადგილი აქვს რეზონანსული სიგნალების ზედდებას  $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^7$  და  $\text{C}^8$  ნახშირბადებისათვის. აქვე ზედდებას განიცდის მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების პროდუქტებში არსებული  $\text{C}^4$  და  $\text{C}^5$  ნახშირბადის სიგნალები. რეზონანსული სიგნალი 26,9 და 27,5 ვმნ მიკუთვნებულ იქნა მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების დროს მიღებული  $\text{C}^7$  და  $\text{C}^3$  ნახშირბადის ატომებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები 127,8 და 128,8 ვმნ, რომელიც შეესაბამება უჯერ ციკლო-ოქტენილის უჯერ ფრაგმენტში არსებულ  $\text{C}^5$  და  $\text{C}^6$  ნახშირბადის ატომებს.



ნახაზი 2. XXI ოლიგომერის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი (გამსხნელი და ეტალონი  $\text{CDCl}_3$ )

ამდენად,  $^{13}\text{C}$  სპექტრი ადასტურებს აგრეთვე ჰიდროსილილირების რეაქციის მაკრომოლეკულათშორის ხასიათს. მიღებული ოლიგომერი XXI გავაცხელეთ  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე 4 საათის განმავლობაში. აღმოჩნდა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს მიღებული პოლიმერის სრულ გაკერვას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე და მიიღება უხსნადი პროდუქტი XXI<sup>2</sup>.

XXI ოლიგომერისათვის ჩატარებულია თერმოგრაფიული გამოკვლევა. კვლევამ აჩვენა, რომ აღნიშნული ოლიგომერისათვის 5% მასის დანაკარგი აღინიშნება  $260^\circ\text{C}$ -ზე. ამ ტემპერატურაზე არაბლოკირებული პოლიდიმეტილსილოქსანი სრულად განიცდის დაშლას. ფორპოლიმერებში ასეთი გაზრდილი თერმოუანგვითი სტაბილურობა ერთის მხრივ გაზრდილია ხაზოვან მეთილსილოქსანურ ჯაჭვში ციკლოქტენილის ფრაგმენტის შეყვანით, რომელიც ხელს უშლის დეპოლიმერიზაციის პროცესის მიმდინარეობისას ჯაჭვის გადაცემის რეაქციებს, რომელიც მიმდინარეობს  $D_n$  ტიპის ნაერთების წარმოქმნით, ხოლო მეორეს მხრივ მაკრომოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებებით, რომელსაც ადგილი აქვს სისტემის გაცხელების დროს, არსებული კატალიზატორის ხარჯზე.

ფართო კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ აღნიშნული ოლიგომერი XXI წარმოადგენს ამორფულ სისტემას, რომელთა ჯაჭვთაშორისი მანძილი შეადგენს  $d_1=10.13\text{\AA}$ .

ჩატარებულია XXI ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორი-მეტრიული გამოკვლევა. დადგენილია, რომ ოლიგომერი ხასიათდება მხოლოდ ერთი ტემპერატურული გადასვლით  $-1^\circ\text{C}$ , რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას.

ამდენად ჩვენს მიერ პირველად შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან და დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს როგორც უშუალოდ ციკლურ ფრაგმენტზე, ასევე მოლეკულათშორისი მიმართულებით. დასინთეზებული ოლიგომერი წარმოადგენს თერმორეაქტიულ სისტემას, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად.

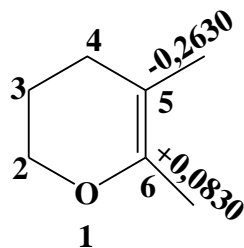
გვერდით ჯაჭვში ჰეტეროციკლური ფრაგმენტების შემცველი მეთილსილოქსანების მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილია აგრეთვე მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:30 თანაფარდობით, როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0.1M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, ასევე ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას, აბსოლუტური ტოლუოლის არეში 50-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში, [148].

3,4-დიჰიდრო-2H-პირანის ჰიდროსილილირების რეაქციები პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. 70-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში რეაქციის ჩატარებისას, განხავევებული ტოლუოლის ხსნარში, 15-25% აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსიის პირობებში ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც შეიძლება აიხსნას პირანული ციკლის გახსნით, რომელიც შეიძლება განსორციელდეს პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორის თანაობისას, როგორც რეაქციის პროცესში, ასევე საწყის სტადიაზე, მიერთებამდე, რასაც თან ახლავს ჰიდროქსილის ჯგუფის წარმოქმნა.

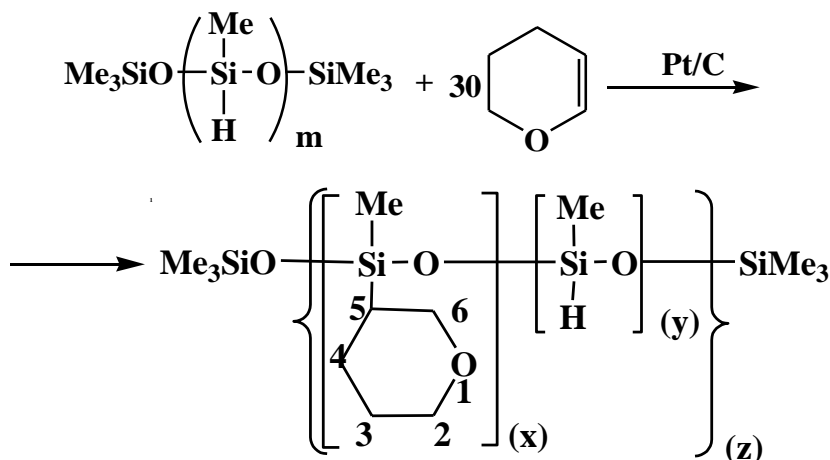
ამის შემდეგ შესაძლებელია წარიმართოს კონკურენტული დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია სპირტულ ჯგუფზე. აღნიშნულ რეაქციას მიყვავართ სამგანზომილებიან სისტემის წარმოქმნამდე. ამიტომ ჰიდროსილილირების რეაქციებს პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ვატარებდით 20-30%-ანი განხავევებისას აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში, 50°C ტემპერატურაზე ან Pt/C კატალიზატორის თანაობისას 60-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში. აღნიშნულ პირობებში რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ხსნადი სისტემების წარმოქმნით. უნდა აღვნიშნოთ, რომ Pt/C კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს უფრო ნელა, ვიდრე პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორის შემთხვევაში და ამ დროს უმთავრესად მიიღება ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი სისტემები. ამიტომ შემდეგი ჰიდროსილილირების რეაქციები უმთავრესად ჩატარებულ იქნა ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (5%) თანაობისას.

როგორც 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანის სტრუქტურულიდან ჩანს, ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს ორი მიმართულებით. ქვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული მეთოდით AM 1 გათვლილ იქნა ნახშირბადის ატომებზე მუხტის სიდიდეები. როგორც მოცემული დიაგრამიდან სჩანს:

დიაგრამა 2:  
 მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანის  
 მოლეკულაში



ჰიდროსილილირების რეაქცია 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანთან, მოცემული დიაგრამიდან გამომდინარე, უნდა წარიმართოს შემდეგნაირად: ვინაიდან მე-5 ნახშირბადის ატომზე მუხტის სიდიდე შეადგენს  $-0,2630$ , ხოლო მე-6 ნახშირბადის ატომზე მუხტის სიდიდე შეადგენს  $+0,0830$ , ამიტომ წყალბადი უნდა მიუერთდეს მე-6 ნახშირბადის ატომს, ხოლო სილიციუმი კი უნდა მიუერთდეს მე-5 ნახშირბადის ატომს. რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც,  $[(x) + (y)](z) \approx 30$  -XXII.

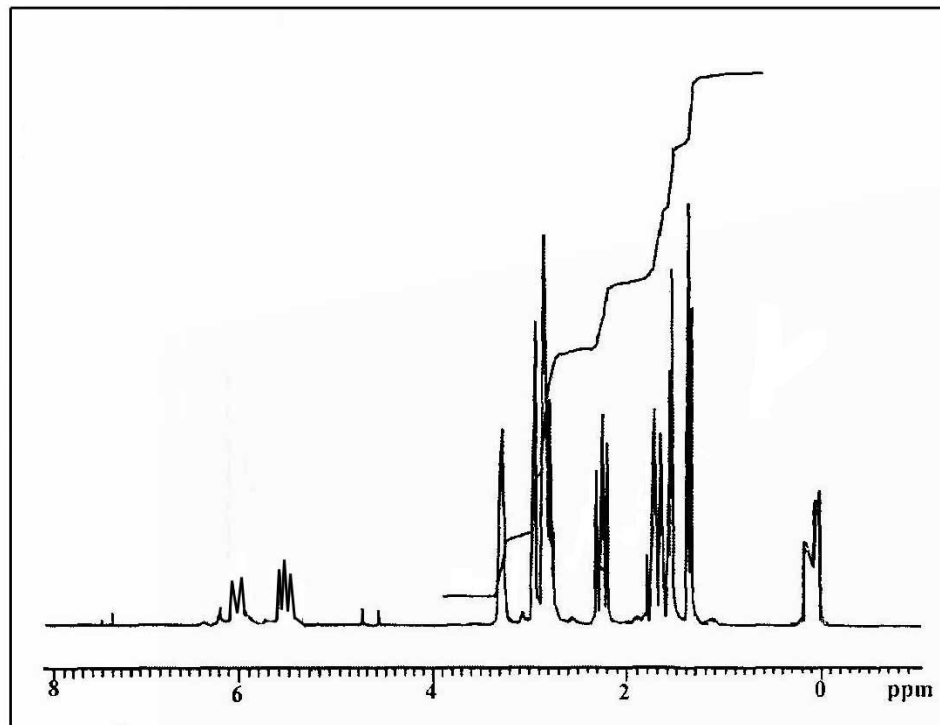
რეაქციის პროდუქტების გადალექვისას ტოლუოლ-ხსნარიდან ნ-ჰექსანით მიიღება ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი გამჭვირვალე უფერო სითხე. დასინთეზებული ოლიგომერის შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, იწ,  $^1\text{H}$  და  $^{13}\text{C}$  ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრებით. ოლიგომერის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 3.

XXII ოლიგომერის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 3) შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალი წყალბადის პროტონებისათვის  $\equiv\text{SiMe}$  და  $-\text{OSiMe}_3$  ჯგუფებში  $\delta \approx 0,10$  და  $\delta \approx 0,15$  ვმნ შესაბამისად.

სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე მულტიპლეტური სიგნალები წყალბადის პროტონებისათვის მეთილენურ ჯგუფში, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით  $\delta \approx 1,3$  ვმნ ( $\text{C}_3, \text{C}_4$  და  $\text{C}_5$  ნახშირბადებთან) და, აგრეთვე, მულტიპლეტური სიგნალები წყალბადის პროტონებისათვის მეთილენურ ჯგუფში, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით  $\delta \approx 3,4$  ვმნ ( $\text{C}_2$  და  $\text{C}_6$  ნახშირბადებთან).

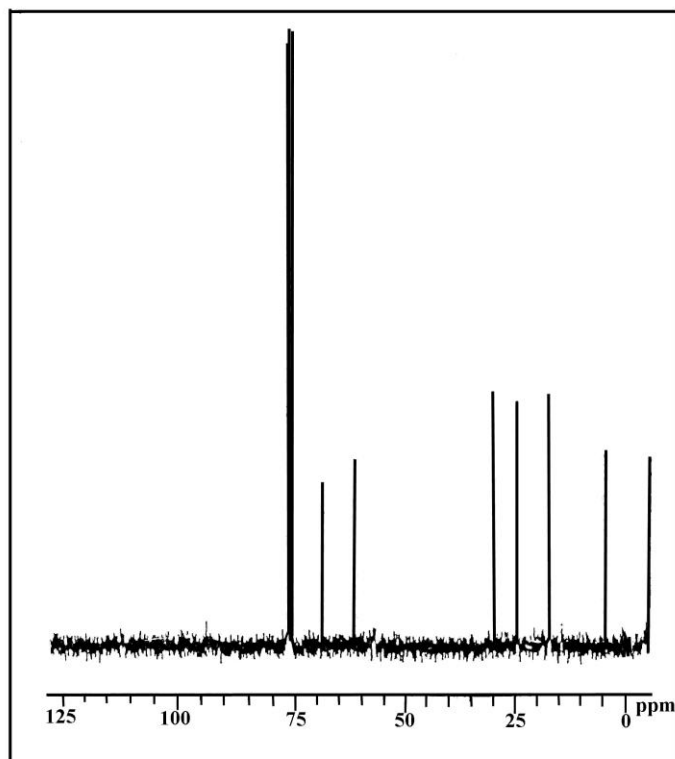
$^{13}\text{C}$  სპექტრში (ნახაზი 4) აღმოჩენილია სიგნალები ქიმიური გადაადგილებით -3.21 ვმნ (Si-Me), 4.37 ვმნ (SiMe<sub>3</sub> – ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფში); 69,75 (C<sub>2</sub>); 61,99 (C<sub>6</sub>); 29,97 (C<sub>3</sub>); 24,64 (C<sub>4</sub>) და 18,88 (C<sub>5</sub>) ვმნ შესაბამისად.

ჩატარებულია დასინთეზებული XXII ოლიგომერის თერმოგრავიმეტრიული გამოკვლევები. დადგენილია, რომ აღნიშნული ოლიგომერისათვის 5% მასის დანაკარგი შეიძინევა 200÷230<sup>0</sup>C ტემპერატურულ ინტერვალში, დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს 250÷700<sup>0</sup>C ინტერვალში, რის შემდეგაც მასის საბოლოო დანაკარგი შეადგენს 78%-ს. ცხრილში მოტანილია ოლიგომერის საშუალო წონითი მოლეკულური მასა და პოლიდისპერსულობა. XXII ოლიგომერი წარმოადგენს ამორფულ სისტემას, რომლის ჯაჭვთაშორისი მანძილი და გამინების ტემპერატურა მოტანილია ცხრილში 3.



ნახაზი 3. XXII ოლიგომერის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი  $\text{CDCl}_3$ )





ნახაზი 4. XXII ოლიგომერის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი  $\text{CDCl}_3$ )

### ცხრილი 3

ოლიგომერების გამოსავლიანობა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№ ოლიგომერი	გამოსავლიანობა %	$\eta^*_{\text{ხვ}}$	$T_{\text{გამ}}^{\circ\text{C}}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	პოლიდისპერსობა	5% მასის დანაკარგი, $^{\circ}\text{C}$	$d_1, \text{Å}$
XXI	75	0,1	-1	7,7	3,1	260	10,13
XXII	80	0,08	-5	3,8	1,6	235	7,32

\*1%-იანი ხსნარი ტოლუოლში  $25^{\circ}\text{C}$ .

ამდენად, ჩვენს მიერ, ჩატარებულია მეთილჰიდრიდსილოქსანების მოდიფიცირების რეაქციები სხვადასხვა უჯერი ბმების შემცველი ნაერთებით და დასინთეზებულია ახალი ტიპის ფორპოლიმერები, რომელთაგან ზოგიერთი მათგანი, უჯერი ბმებით ციკლში, წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს სილიციუმორგანული რეზინების მისაღებად და, აგრეთვე, გამოიყენებიან კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად.

## 2.4. მეთილჰიდრიდსილოქსან(დიმეთილსილოქსან)ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიციკლოდეკადენთან

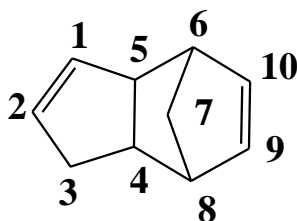
ახალი ტიპის სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზს და მათ ბაზაზე სხვადასხვა უჯერი ბმების შემცველი რადიკალებით ახალი კომპლექსური თვისებების მქონე თანაპოლიმერების მიღების მეთოდების დამუშავებას დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა ენიჭება. ამ მხრივ, აღსანიშნავია ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სამრეწველო გამოშვების ფორპოლიმერების მოდიფიკაციის რეაქციები, რომელიც საშუალებას გვაძლევს ჯაჭვში სხვადასხვა უჯერი ფრაგმენტების და ჯგუფების შეტანით ფართო დიაპაზონში ვცვალოთ დასინთეზებული ფორპოლიმერების თვისებები.

უჯერი ტრიციკლოდეცენილის ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანების სინთეზის მიზნით, ჩვენს მიერ, შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების (პოლიმერიზაციის ხარისხით  $m \approx 30,53$ ) და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლოგომერის ( $m \approx 33$ ,  $n \approx 23$ ) მოდიფიკაციის რეაქციები ტრიციკლოდეკადენით.

ჰიდროსილილირების რეაქციებში კატალიზატორად გამოყენებული პლატინა-ქლორწყალბადმუავა და ასევე ნახშირბადზე დაფენილი პლატინა (Pt/C) იწვევენ მეთილჰიდრიდსილოქსანში არსებული კონკურენტულ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს კიდურა ჰიდროქსილის ჯგუფების არსებობის გამო, ამიტომ მოვახდინეთ მისი ბლოკირება ტრიმეთილქლორსილანით. კერძოდ, ჩატარებულია  $\alpha, \omega$ -დიჰიდროქსიმეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ტრიმეთილქლორსილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:3 თანაფარდობით, პირიდინის თანაობისას და დასინთეზებულია  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი ( $m \approx 30$ , 53), შესაბამისად  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ(დიმეთილ)სილოქსანი ( $m \approx 33$ , 23).

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით  $60-90^{\circ}\text{C}$  ინტერვალში პლატინა-ქლორწყალბადმუავას  $0,1 \text{ M}$  ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას (კატალიზატორი აიღებოდა  $5 \times 8 \times 10^{-5}$  გ, 1 გ სარეაქციო ნარევეზე) ნაჩვენებია, რომ საწყისი პროდუქტების პოლიმერიზაციას ან მეთანის ელიმინირებას ადგილი არ ჰქონდა. არავითარი ცვლილება არ იქნა დაფიქსირებული იწ და ბმრ სპექტრებშიც. გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიული ანალიზით დამტკიცებულია, რომ ტრიციკლოდეკადენი აღნიშნულ პირობებში პოლიმერიზაციას არ განიცდის [149, 150].

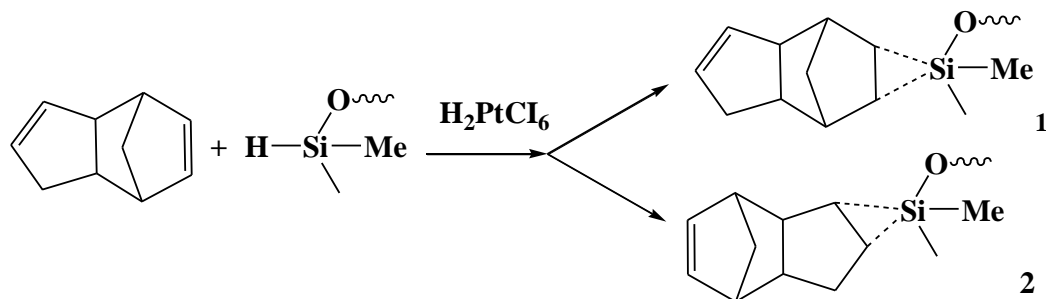
ტრიციკლოდეკადენის სტრუქტურულიდან ჩანს, რომ იგი შეიცავს ორ უჯერ ბმას 1,2 და 9,10 მდგომარეობაში:



ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ელექტროაქცეპტორული ჯგუფების დიდი შემცველობისას (მეთილდიქლორსილანი) ჰიდროსილილირება ორმაგ ბმასთან სპაიერის კატალიზატორის შემთხვევაში მიმდინარეობს 9,10-მეერთებით, მცირე რაოდენობის დროს (დიმეთილქლორსილანი) მიერთება მიდის, როგორც 9,10 ასევე 1,2-მიმართუ-

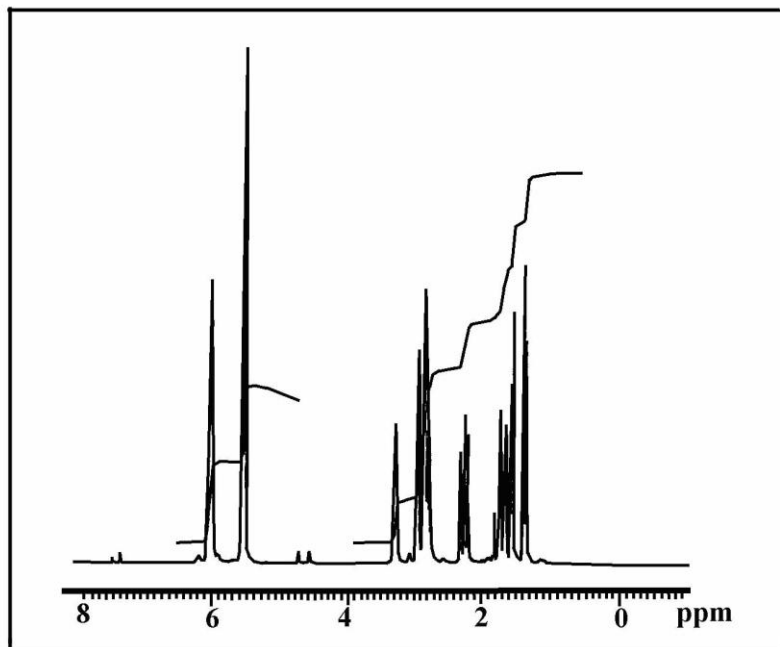
ლებით, ხოლო დონორული ჯგუფების შემთხვევაში ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს უმთავრესად 1,2-მიმართულებით. მოსალოდნელი იყო, რომ მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდროსილილირება პლატინაქლორწყალბადმუავას 0,1 M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას წასულიყო 1,2-მიმართულებით.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ტრიციკლოდეკადიენთან  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის ელექტროფილური მიერთება მიმდინარეობს სამწვერიანი გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით:



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

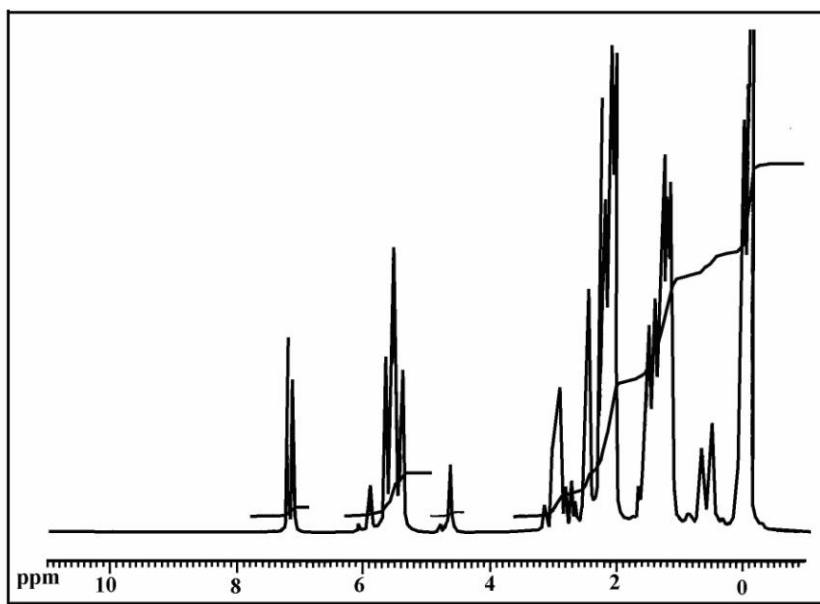
ტრიციკლოდეკადიენის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრში (გადაღებულია დეიტერირებულ ქლოროფორმში), ნათლად ჩანს ორმაგი 1-2 და 9-10 ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის მულტიპლეტური სიგნალები ცენტრით δ≈5,55 და δ≈6,0 ვმნ (იხ. ნახაზი 5).



ნახაზი 5. ტრიციკლოდეკადიენის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი

გარდა ამისა, ტრიციკლოდეცენილის CH<sub>2</sub>-ის 7a და 7b პროტონებისათვის შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალები ცენტრით δ≈1,55 და δ≈1,35 ვმნ (J<sub>ჰემაინალური</sub>=14 ჰერცი), δH(3<sub>a,e</sub>)=2,2 ვმნ, სპექტრში ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალები პროტონებისათვის 5,6- და 8 მდგომარეობაში. მათი ზედდების გამო სიგნალების სრული მიკუთვნება გაძნელებულია.

მიერთების პროდუქტის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი (ნახაზი 6) იგივე გამხსნელში შეიცავს უმნიშვნელო ინტენსივობის სიგნალებს 9-10 მდგომარეობისათვის, კერძოდ, უჯერი პროტონებისათვის დამახასიათებელ მულტიპლეტს და ძირითადად უცვლელ 1-2 მდგომარეობის უჯერი პროტონებისათვის დამახასიათებელ რეზონანსულ სიგნალებს ქიმიური წანაცვლებით 5,3-5,7 ვმნ-ში ინტეგრალური ინტენსივობით ~1:10. ამდენად, <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრიდან ჩანს, რომ ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს 9-10 მდგომარეობაში და დაახლოებით 10% 1,2-მიმართულებით.



ნახაზი 6. XXIII ოლიგომერის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი

ცხრილი 4-ში მოცემულია საწყისი ტრიციკლოდეკადიენის და XXIV ოლიგომერის ბმრ სპექტრების მონაცემები.

**ცხრილი 4**

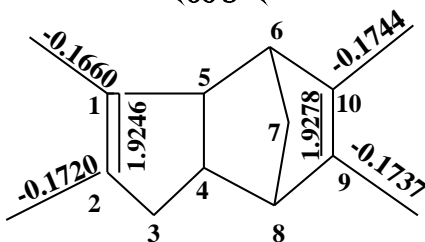
ტრიციკლოდეკადიენის (TCD), XXIII და XXIV ოლიგომერების <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრების მონაცემები

C-H ბმა	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
TCD (ვმნ)	5,95	5,95	2,20	1,67	1,67	2,22	1,40	2,17	5,50	5,50
XXIII (ვმნ)	5,95	5,95	2,20	1,70	1,70	1,80	1,30	1,80	-	-
XXIV (ვმნ)	5,96	5,96	2,20	1,70	1,70	1,80	1,30	1,80	-	-

აღნიშნული დასკვნა ჰიდროსილირების რეაქციის შესაძლო მიმდინარეობის შესახებ დასტურდება ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით.

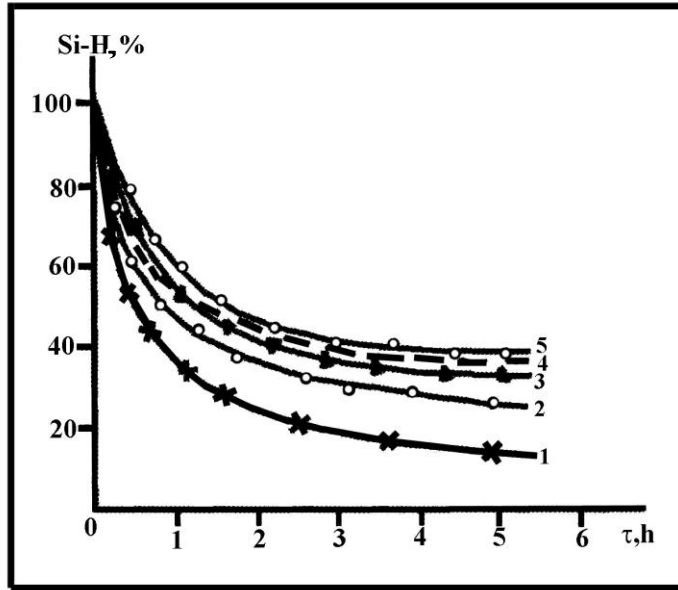
ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილია ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე:

დიაგრამა 3  
მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები ტრიციკლოდეკადენის მოლეკულაში



როგორც მე-3 დიაგრამიდან ჩანს, მუხტის ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა შეიმჩნევა 1-2 და 9-10 ნახშირბადის ატომებზე, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ისინი წარმოადგენენ ყველაზე მაღალ რეაქციისუნარიან ცენტრებს ელექტროფილური მიერთების მიმართ. ასევე მაღალი მნიშვნელობა გააჩნიათ 1-2 და 9-10 ბმის რიგებს. კერძოდ,  $P_{1,2}(\pi)=1,9246$  და  $P_{9,10}(\pi)=1,9274$  (სადაც ინდექსი  $\pi$  მიუთითებს ბმის რიგის კომპონენტს). ვინაიდან  $P_{9,10}(\pi) > P_{1,2}(\pi)$  შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიერთება უფრო მოსალოდნელია  $P_{9,10}$  ბმის  $\pi$ -ელექტრონების მონაწილეობით. თუმცა ეს არ გამოირიცხავს, რომ მიერთება 1,2 ბმასთანაც განხორციელდეს.

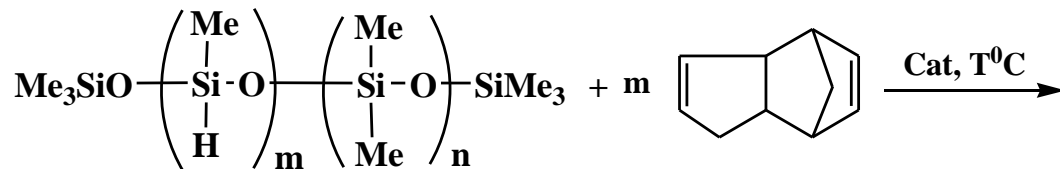
კატალიზური მიერთების რეაქციები, ჩვენს მიერ, შესწავლილია მუდმივ ტემპერატურაზე 60-90°C-ზე. აღმოჩენილია, რომ ნაღობში რეაქციის ჩატარებისას მიერთების დაბალ სტადიებზე 1,3-ციკლოპექსადენის მსგავსად, ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც ჯაჭვთაშორისი შეკერვის რეაქციებით შეიძლება აიხსნას. ამდენად, ხსნადი პროდუქტების მიღების მიზნით ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები შესწავლილი იქნა აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში ( $C \approx 0,1017$  მოლი/ლ). რეაქციის მიმდინარეობისას ვახდენდით აქტიური  $\equiv Si-H$  ბმის განსზღვრას. კვლევამ აჩვენა, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება მიერთების რეაქციის სიღრმე. 60°C-ზე აქტიური  $\equiv Si-H$  ბმის პროცენტული კონცენტრაცია 5 საათის შემდეგ შეადგენს 39% (ნახაზი 7, მრუდი 4).

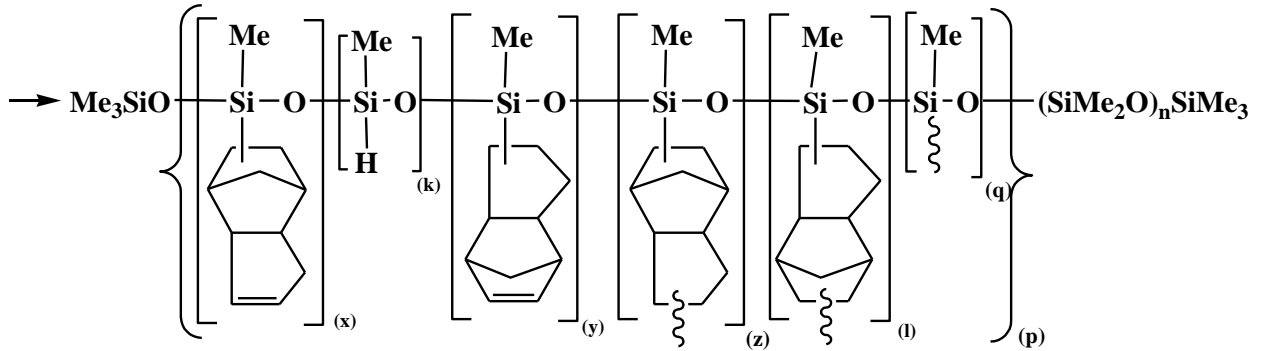


**ნახაზი 7.** აქტიური  $\equiv\text{Si-H}\%$  კონცენტრაციის ცვლილების დამოკიდებულება დროზე მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიციკლოდეკადიენტთან ჰიდროსილირების დროს, სადაც 1 მრუდი შეესაბამება  $90^{\circ}\text{C}$ , 3 -  $80^{\circ}\text{C}$ , 4 -  $70^{\circ}\text{C}$  და 5 -  $60^{\circ}\text{C}$ , ხოლო მრუდი 2 შეესაბამება მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლიგომერის ჰიდროსილირების რეაქციას ტრიციკლოდეკადიენტთან  $90^{\circ}\text{C}$

ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად აქტიური ჯგუფების კონცენტრაცია მცირდება და  $90^{\circ}\text{C}$  შეადგენს 15% (მრუდი 1). როგორც ნახაზიდან ჩანს, ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ენერგიულად მიმდინარეობს პირველი 2 საათის განმავლობაში, რის შემდეგაც აქტიური წყალბადის კონცენტრაცია უმნიშვნელოდ იცვლება.

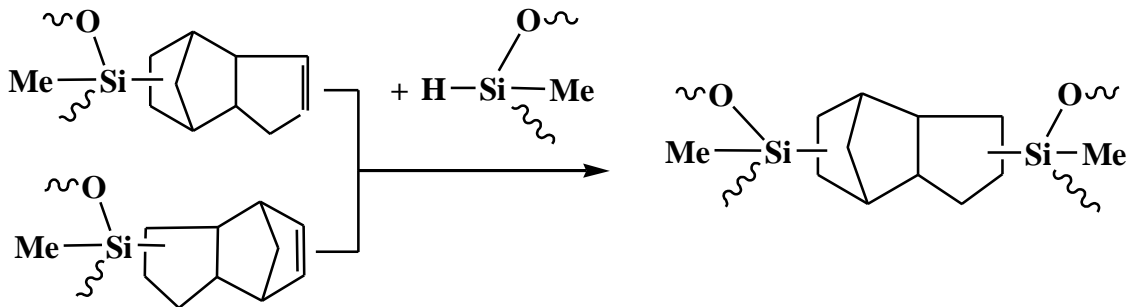
ამდენად, ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე, შეიძლება ვთქვათ, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანების და მეთილჰიდრიდსილოქსანდიმეთილსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია ტრიციკლოდეკადიენტთან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სისტემების წარმოქმნით შემდეგი სქემის მიხედვით [149-151]:





სადაც,  $[(x)+(k)+(y)+(z)+(l)+(q)](p)=m \approx 30$ ,  $n=0$ :  $90^\circ\text{C}$  (XXIII)  $m \approx 53$ ,  $60^\circ\text{C}$  (XXIV<sup>1</sup>);  $70^\circ\text{C}$  (XXIV<sup>2</sup>),  $80^\circ\text{C}$  (XXIV<sup>3</sup>),  $90^\circ\text{C}$  (XXIV);  $[(x)+(k)+(y)+(z)+(l)+(q)](p)=m \approx 30$ ,  $m \approx 33$ ,  $n=23$ :  $90^\circ\text{C}$  (XXV).

დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რომელთა პროცენტული შემცველობა ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება.  $90^\circ\text{C}$ -ზე რეაქციის ჩატარებისას, 85%  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსიის დროს მიიღება  $\sim 33\text{-}35\%$  შეკერილი პოლიმერი, რაც შეიძლება აიხსნას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე ჯაჭვთაშორის მიმდინარე შემდეგი გვერდითი რეაქციებით:



აქედან გამომდინარეობს, რომ ტრიციკლოდეკადიენის “1-2” მდგომარეობაში არსებული  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ბმა, ისევე როგორც “9-10” მდგომარეობაში არსებული  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ბმა, ხასიათდება დიდი რეაქციისუნარიანობით ჰიდრიდული მიერთების დროს. ამდენად, ხსნადი სისტემების მისაღებად ჰიდროსილილირებას ვწყვეტით 75-80%-მდე კონვერსიის მიღწევამდე. ამის შემდეგ სარეაქციო პროდუქტს ვფილტრავდით, ვაცილებდით ტოლუოლს, ვაკუუმირებით ( $P=1\text{-}2$  მმ. Hg) მუდმივ მასამდე,  $40\text{-}50^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში.

დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, მყარ, ოდნავ ოპალისცირებულ სისტემებს  $\eta_{sp}/c=0,07\text{-}0,13$ , რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. დასინთეზებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია მე-5 ცხრილში.

## ცხრილი 5

ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

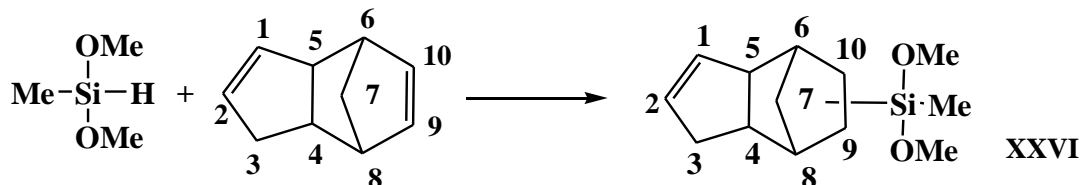
№ ოლიგომერი	გამოსავ ლიანობა, %	რეაქციის ტემპ., °C	$\eta^*_{\text{ხგ}}$	$T_g$ , °C	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	P, პოლიდ.	5%, მასის დანაკ. °C	$d_1$ , Å
XXIII	85	90	0.08	-1	7.8	2.6	240	9.10
XXIII <sup>1</sup>	65	-	0.13	+8	82.1	21.8	300	9.33
XXIV <sup>1</sup>	83	60	0.07	-	-	-	-	-
XXIV <sup>2</sup>	75	70	0.08	+2	7.8	1.8	-	-
XXIV <sup>3</sup>	70	80	0.09	-	-	-	-	-
XXIV	67	90	0.09	+6	10.3	2.3	270	9.33
XXV	70	90	0,11	-15	-	-	250	8,63

\* 1% -იანი ხსნარი ტოლუოლში 25°C.

ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა -CH=CH- უჯერი ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1600 და 3350  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში. ასევე შეიმჩნევა შესაბამისი შთანთქმის ზოლები 840, 2165, 1275 და 1020  $\text{სმ}^{-1}$  უბანში, დამახასიათებელი -SiMe<sub>3</sub>, ≡Si-H, ≡Si-Me და ხაზოვანი ≡Si-O-Si≡ ბმებისათვის [140 - 142].

მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადიენტან მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ჩატარებულია გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [152]. ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის [Me(MeO)<sub>2</sub>SiH] ჰიდროსილილირებისას ტრიციკლოდეკადიენტან გათვლილია წარმოქმნის სითბოები ( $\Delta H_f$ ), სისტემის ენერჯის ცვლილება ( $\Delta H$ ) ≡C-Si≡ ბმის მანძილის ცვლილებისას ( $R_{C-Si}$ ), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ( $q_i$ ) ატომებზე, დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ).

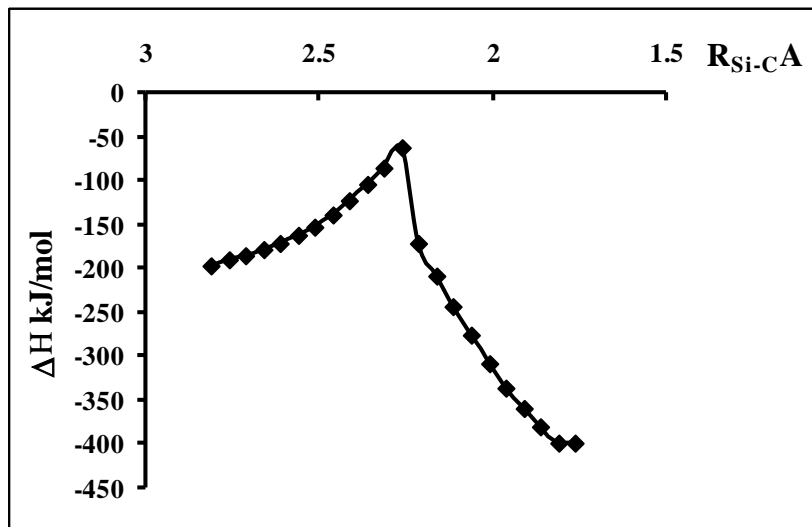
პირველად განხილული იქნა 9-10-მიერთების მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა [Me(MeO)<sub>2</sub>SiH] და ტრიციკლოდეკადიენტან. რეაქცია მიმდინარეობს XXVI მოდელური ნაერთის წარმოქმნით:



ტრიციკლოდეკადიენტანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C<sub>10</sub> და C<sub>9</sub>) ატომებსა და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულ იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება ( $R_{C_{10-Si}}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C<sub>10</sub>) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება მანძილზე ( $R_{C_{10-Si}}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია მე-8 ნახაზზე.



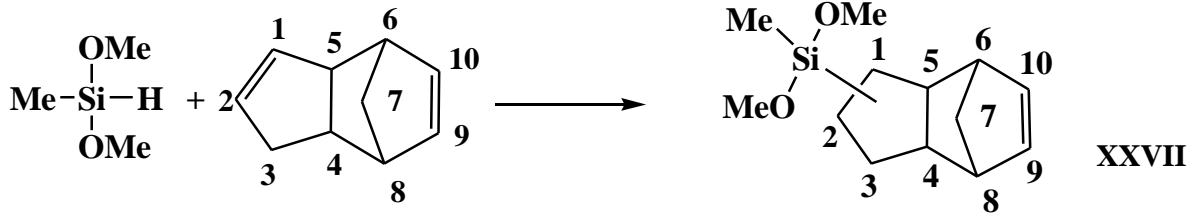
როგორც მე-8 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის ( $C_{10}$ ) ატომთან  $R_{C-Si}=2,26 \text{ \AA}$  მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის რიგი  $C_{10}$  და  $C_9$  ატომებს შორის ტრიციკლოდეკადიენში მოლეკულაში მცირდება 1,909-დან 1,649-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ( $R_{Si-H}=0,922-0,775$ ) და მოლეკულურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ( $R_{C_{10}-Si}=0,015-0,105$  და  $P_{C_9-H}=0.0006-0.063$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის ( $C_{10}$ ) ატომს შორის  $2,21 \text{ \AA}$  მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ( $P_{C_{10}-C_9}=0.991$ ), და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_{10}$ ) ატომებს შორის აღწევს 0.798-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H}=0,013$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_9$  მდგომარეობაში ( $P_{C_9-H}=0,929$ ). იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით  $C_9$  ნახშირბადის ატომთან.



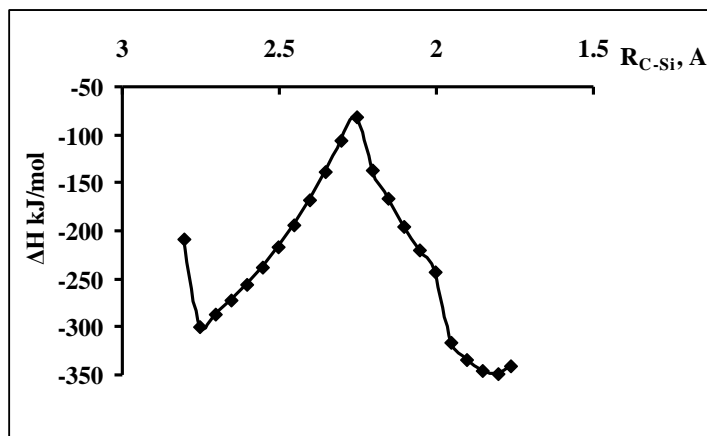
**ნახაზი 8.** სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება ( $\Delta H$ ) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C_{10}-Si}$ ), მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადიენთან ჰიდროსილილირებისას მოლეკულურ რეაქციაში (9,10-მიერთება)

სილიციუმისა და ნახშირბადის ( $C_{10}$ ) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. XXVI პროდუქტის წარმოქმნის სითბო 9,10-მიერთებისას ( $\Delta H=-399.129$  კჯ/მოლი, იტერაციით გამოთვლილი) კარგ თანხვედნაშია ნაბიჯ-ნაბიჯ გათვლილ მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადიენთან მიერთების წარმოქმნის სითბოსთან  $\Delta H=-399.012$  კჯ/მოლი, ხოლო აღნიშნული რეაქციის აქტივაციის ენერგია შეადგენს  $E_{აქტ}=133.21$  კჯ/მოლი.

ჩვენს მიერ, ასევე განხილულია 1,2-მიერთების მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოლეკულური რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა და ტრიციკლოდეკადიენს შორის. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით, მოლეკულური XXVII ნაერთის წარმოქმნით:



მე-9 ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C_1-si}$ ). მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის აღებულია 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება ( $R_{C_1-si}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით.



**ნახაზი 9.** სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება ( $\Delta H$ ) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C_1-si}$ ), მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადენთან ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში (1,2-მიერთება)

როგორც მე-9 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომთან  $R_{C_1-si} = 2,30$  Å მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი  $C_1$  და  $C_2$  ატომებს შორის ტრიციკლოდეკადენის მოლეკულაში მცირდება 1,901-დან 0,978-მდე.

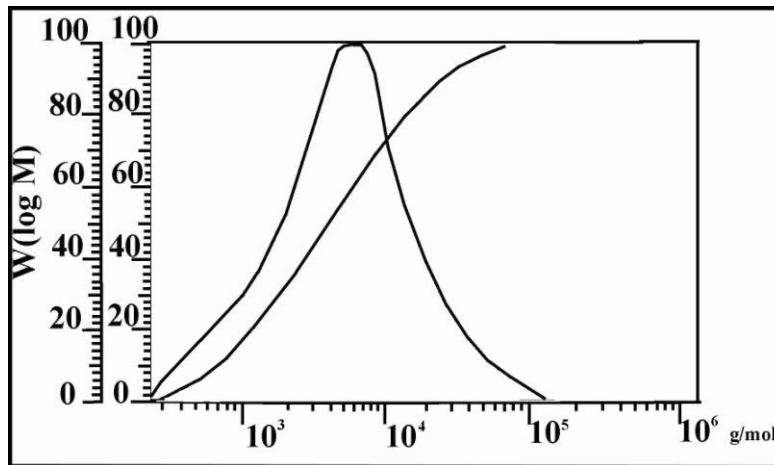
ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ( $R_{Si-H} = 0,917-0,884$ ) და შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ( $R_{C_1-si} = 0,0085-0,853$  და  $P_{C_2-H} = 0,0009-0,011$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის 2,25 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა  $C_1=C_2$  გადადის ერთმაგ  $C_1-C_2$  ბმაში ( $P_{C_1-C_2} = 0,980$ ) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის აღწევს 0,853-ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H} = 0,043$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_2$  ( $P_{C_2-H} = 0,887$ ). თითქმის იგივე შედეგი იქნა მიღებული სილიციუმის ატომის  $C_2$  ნახშირბადის ატომთან მიერთებისას. XXVII

ნაერთის წარმოქმნის სიბოლო 1-2-მიერთების დროს ტოლია  $\Delta H = -349.129$  კჯ/მოლი, ხოლო აქტივაციის ენერგია  $E_{აქტ.} = 218.67$  კჯ/მოლი.

მე-8 და მე-9 ნახაზების მრუდებიდან, აქტივაციის ენერგიების და ბმის რიგების შედარებიდან გამომდინარე მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადენთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში 9,10-მიერთება ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, რაც თანხვედნაშია ბმრ სპექტრულ მონაცემებთან.

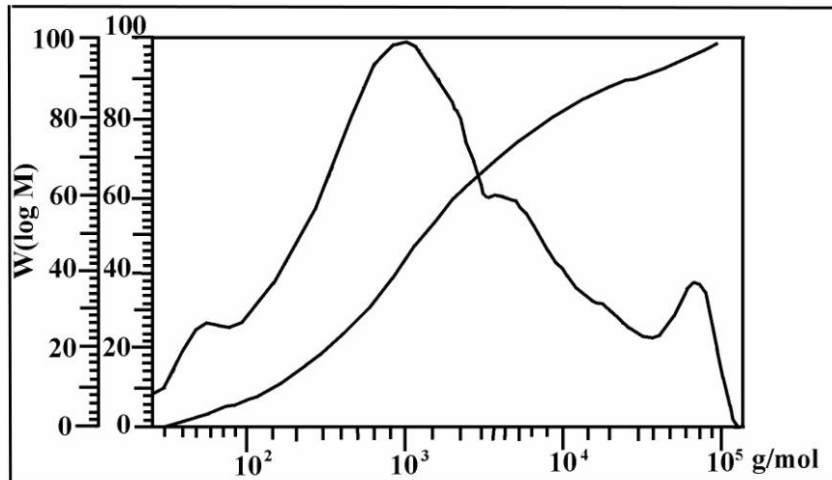
მეთილჰიდრიდსილოქსანის ( $m \approx 53$ ) ტრიციკლოდეკადენთან ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს შებრუნებული კონცენტრაციის დროზე დამოკიდებულებიდან ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია მეორე რიგისაა. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე:  $k_{60}^0 \approx 1.051 \times 10^{-1}$ ,  $k_{70}^0 \approx 1.405 \times 10^{-1}$ ,  $k_{80}^0 \approx 1.944 \times 10^{-1}$  მოლი/ლ·ს. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულებიდან გათვლილი იქნა ჰიდროსილილირების აქტივაციის ენერგია, რომელიც ტოლია  $E \approx 32.3$  კჯ/მოლი.

ოლიგომერისათვის ჩატარებულია გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. მე-10 ნახაზზე მოცემულია ოლიგომერების მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდები, საიდანაც ჩანს, რომ მას გააჩნია მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. XXIII ოლიგომერისათვის განსაზღვრულ იქნა საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსულობა, რომელიც შეადგენს:  $\bar{M}_w \approx 7.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_n \approx 3.0 \times 10^3$ ,  $p \approx 2.6$ . სრული ჰიდროსილილირების დროს საშუალო მოლეკულური მასა XXIII ოლიგომერისათვის არ უნდა აღემატებოდეს  $6 \times 10^3$ . გაზრდილი მოლეკულური მასა XXIII ოლიგომერისათვის კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს მაკრომოლეკულათშორისი მიმართულებით.



ნახაზი 10. XXIII ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

XXIII ოლიგომერის 30% ტოლუოლხსნარი დამატებით გავაცხელეთ 4 საათის განმავლობაში  $80-90^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, რომლის დროსაც აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონცენტრაცია შემცირდა 18%-დან 3%-მდე. გაფილტვრისა და გამხსნელის – ტოლუოლის მოცილების შემდეგ,  $40-50^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვაკუუმში ( $P = 1 \pm 2$  მმHg) მუდმივ მასამდე გამოსდით მიღებულია გამჭვირვალე მოყვითალო ფერის ბლანტი მასა – ოლიგომერი XXIII<sup>1</sup> (65%), რომელიც იხსნება ორგანულ გამხსნელში.

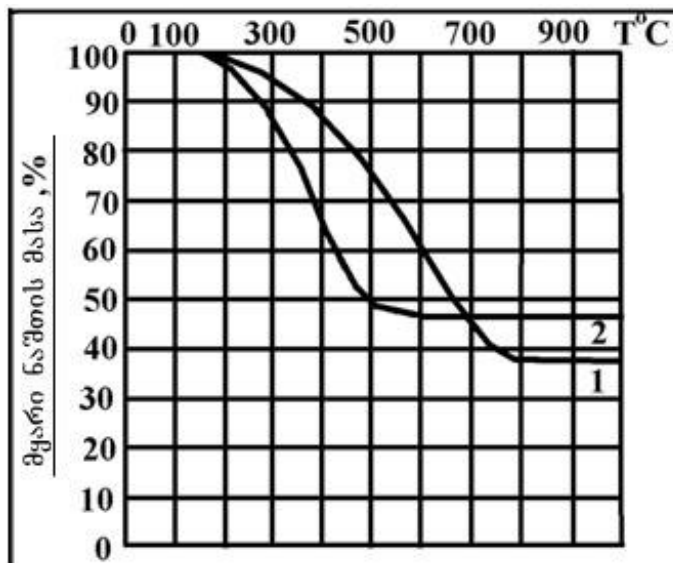


**ნახაზი 11.** XXIII<sup>1</sup> ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

აღნიშნული ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზით (ნახაზი 11) ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერს გააჩნია პოლიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება:  $\bar{M}_w \approx 8,3 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_n \approx 3,8 \times 10^3$  და გაზრდილი პოლიდისპერსულობა ( $p \approx 21,8$ ) XXIII ოლიგომერთან შედარებით. როგორც ჩანს დამატებითი გაცხელების დროს სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის და შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირების რეაქციებს.

ჩატარებულია ტრიციკლოდეცენილის ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერების თერმოგრაფიული გამოკვლევა.

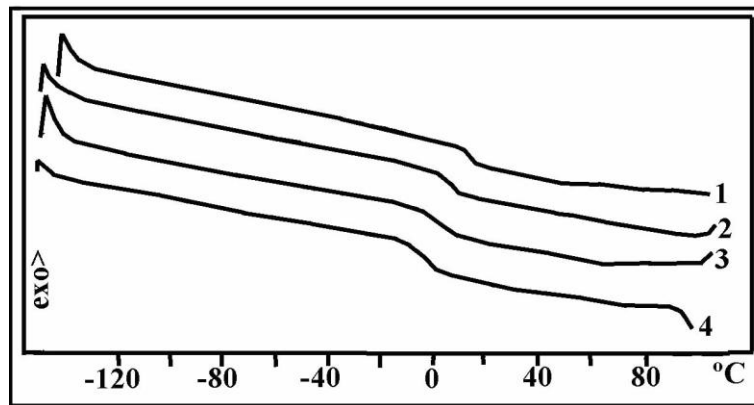
როგორც მე-12 ნახაზიდან ჩანს XXIV<sup>2</sup> და XXV ოლიგომერისათვის 5%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 290-300°C ტემპერატურულ ინტერვალში.



**ნახაზი 12.** ოლიგომერების თერმოგრაფიული მრუდები სადაც, 1 მრუდი შეესაბამება XXIV<sup>2</sup> ოლიგომერს, ხოლო 2 – XXV.

დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს 350-700°C ინტერვალში. 700°C ზევით მასის ცვლილება არ აღინიშნება. XXV ოლიგომერი ნაკლები თერმოუანგვიით სტაბილურობით ხასიათდება, რაც აიხსნება ოლიგომერულ ჯაჭვში დამატებით დიმეთილსილოქსანური ფრაგმენტის არსებობით.

დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ XXIII ოლიგომერისათვის ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება გამინების ტემპერატურას შეიმჩნევა  $\sim -1^{\circ}\text{C}$ , ხოლო XXIII<sup>1</sup> შეიმჩნევა  $\sim +8^{\circ}\text{C}$ . ტრიციკლოდეცენილის რაოდენობის გაზრდასთან ერთად გვერდით ჯაჭვში ოლიგომერების გამინების ტემპერატურა იზრდება. რაც შეეხება XXV ოლიგომერს მისი  $T_g \sim -15^{\circ}\text{C}$  შეადგენს (ნახაზი 13).



**ნახაზი 13.** ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული მრუდები. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება XXIII<sup>1</sup> ოლიგომერს, 2 – XXIV, 3 – XXIII, და 4 – XXV.

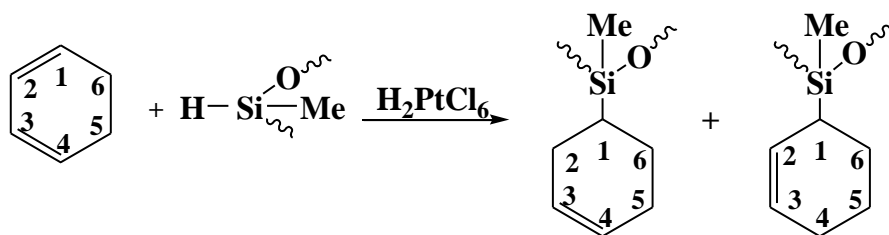
ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. ნახვენებია, რომ ტრიციკლოდეცენილის ჯგუფების რაოდენობის გაზრდასთან ერთად ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა უმნიშვნელოდ იზრდება  $d_1 \approx 9,1-9,33 \text{ \AA}$ . რაც შეეხება XXV ოლიგომერს მისი ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა ოდნავ შემცირებულია  $d_1 \approx 8,63 \text{ \AA}$ -მდე.

ამრიგად, ჩვენს მიერ, პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანის და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლიგომერების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ტრიციკლოდეკადიენტთან პლატინაქლორწყალბადმუავას კატალიზატორის თანაობისას და ნახვენებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც 9,10-, ასევე 1,2-მიერთებით. ამასთანავე, ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას განტოტვილი აგებულების სისტემების მიღებით. დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო სისტემებს კარბოჯაჭვური ელასტომერების მოდიფიკაციისათვის, ვინაიდან ისინი დამატებითი გაცხელების დროს განიცდიან გაკერვის რეაქციებს სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე.

## 2.5. $\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან

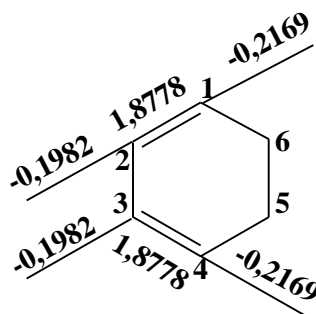
ლიტერატურაში არ არის ინფორმაცია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების შესახებ. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით, უჯერი ციკლოჰექსენილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, ჩვენს მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთება შეუღლებულ ბმის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან, მორეაგირე კომპონენტების 1:30 თანაფარდობით, როგორც აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში, ასევე ნალღობში [153-157].

ციკლოჰექსა-1,3-დიენი წარმოადგენს საინტერესო სისტემას, ვინაიდან ჰიდრიდული მიერთება შეიძლება განხორციელდეს ერთ ორმაგ ბმასთან, ორმაგი ბმის შენარჩუნებით, რაც თავის მხრივ მიღებულ სისტემებს საინტერესო ხდის სილიციუმ-ორგანული რეზინების მიღების თვალსაზრისით. მეორეს მხრივ, აქ ჰიდროსილირება შესაძლებელია განხორციელდეს 1,2- ან 1,4-მიმართულებით [153-157]:



ქვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით [152] გათვლილია ციკლოჰექსა-1,3-დიენის ელექტრონული მახასიათებლები – მუხტის სიდიდეები ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია დიაგრამაზე:

დიაგრამა 4  
მუხტის სიდიდეები და ბმის რიგები ციკლოჰექსა-1,3-დიენის მოლეკულაში

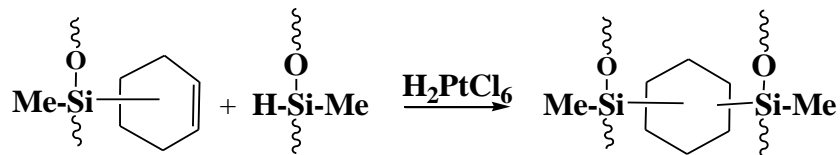


როგორც მოლეკულური დიაგრამიდან ჩანს მუხტის მაღალი მნიშვნელობები აღინიშნება ნახშირბადის ატომზე 1 და 4 მდგომარეობაში, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ნახშირბადის ატომები ელექტროფილური მიერთებისას ამ მდგომარეობაში წარმოადგენენ მაღალ რეაქციისუნარიან ცენტრებს. აქედან გამომდინარე, ჰიდრიდული მიერთება ყველაზე დიდი ალბათობით შეიძლება განხორციელდეს “1-4” პოზიციაში, ვიდრე 2 ან 3 პოზიციაში ( $q_{1,4} \approx -0,2169$ ;  $q_{2,3} \approx -0,1982$ ). თანაფარდობა ატომებზე მუხტის სიდიდეებისა შეადგენს  $q_{1,4}/q_{2,3} \approx 1,09$ , რაც პირდაპირ თანხვედნაშია ბმრ სპექტრულ

მონაცემებთან. მეორეს მხრივ, ბმის რიგი “1-2” და “3-4” მდგომარეობაში ხასიათდებიან ერთი და იგივე მნიშვნელობებით  $P_{1,2}=P_{3,4}\approx 1,8778$ , რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისას გადამწყვეტ როლს ითამაშებს მუხტის სიდიდეების მნიშვნელობა ნახშირბადის ატომზე.

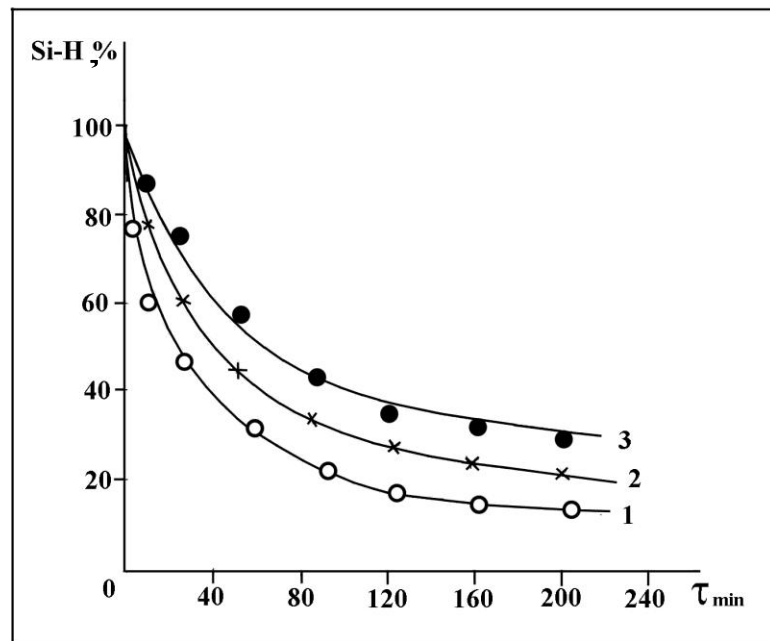
საწყისი პროდუქტების წინასწარი გაცხელებით პლატინის კატალიზატორის თანაობისას  $60-80^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში, დადგენილია, რომ აღნიშნულ პირობებში ციკლოჰექსა-1,3-დიენის პოლიმერიზაციას ან მეთილჰიდრიდსილოქსანის სხვა რაიმე გარდაქმნას ადგილი არ ჰქონდა.

ჰიდროსილილირების ჩატარებისას ნაღვლობში ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილირების საწყის სტადიებზე (აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის 20% კონვერსიის დროს) ადგილი აქვს გაკერვის რეაქციებს, სივრცითი ბადისებრი სისტემების მიღებას, რაც აიხსნება იმით, რომ ამ დროს შესაძლებელია განხორციელდეს არამარტო მაკრომოლეკულათ-შორისი ჰიდროსილილირების რეაქციები სქემის მიხედვით:



არამედ შიგამოლეკულური ჰიდროსილილირების რეაქციებიც.

ხსნადი ოლიგომერების მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ ჰიდროსილილირების რეაქციები ჩატარებულია აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში ( $C\approx 0,1155$  მოლი/ლ).

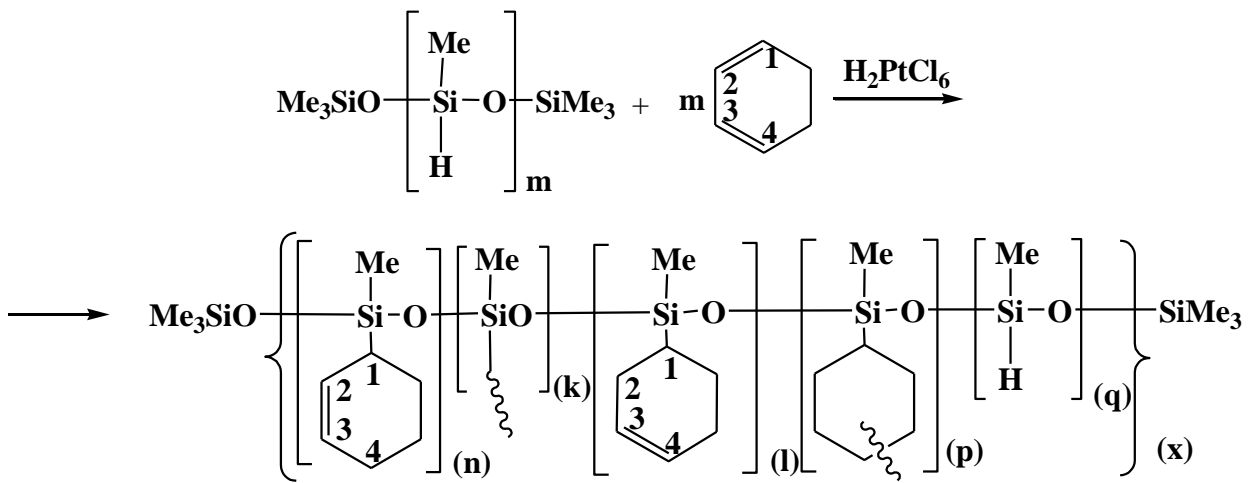


**ნახაზი 14.**  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან, სადაც 1 მრუდი შეესაბამება  $80^{\circ}\text{C}$ , 2- $70^{\circ}\text{C}$  და 3- $60^{\circ}\text{C}$ .

რეაქციის მიმდინარეობისას ვახდენდით აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონცენტრაციის განსაზღვრას. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე ( $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსია) იზრდება (ნახაზი 14).

სამი საათის შემდეგ  $60^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე აქტიური  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსია შეადგენს 69% (ნახაზი 14, მრუდი 3). ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად  $80^{\circ}\text{C}$ -მდე,  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის კონვერსია შეადგენს 85% (ნახაზი 14, მრუდი 1). ხსნადი ოლიგომერების მიღების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციას ვწყვეტდით 80% კონვერსიის დროს, მაგრამ გამოყენებული გამსხნელი მოცილების დროს ადგილი აქვს გვერდით, შიდა-მოლეკულურ და მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას, რასაც მივყავართ  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის შემდგომ შემცირებასთან და განტოტვილი ოლიგომერების მიღებამდე.

შესაბამისად, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [153-157]:



სადაც,  $[(n)+(k)+(l)+(p)+(q)](x) \approx 30$  - XXVI<sup>1</sup>(60°C); XXVI<sup>2</sup>(70°C); XXVI(80°C).

დასინთეზებული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები წარმოადგენენ რეზინისებურ სისტემებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამსხნელებში,  $\eta_{sp}/c = 0.08-0.09$ . ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, იწ და ბმრ სპექტრული ანალიზებით. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, ელემენტური ანალიზი და გამოსავლიანობა ნაჩვენებია ცხრილში 6.

ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა ხაზოვანი  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $1020 \text{ cm}^{-1}$  უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si-Me}$  და  $-\text{SiMe}_3$  ბმებისათვის, შთანთქმის ზოლები შესაბამისად  $1275$  და  $840 \text{ cm}^{-1}$  უბანში [140-142].



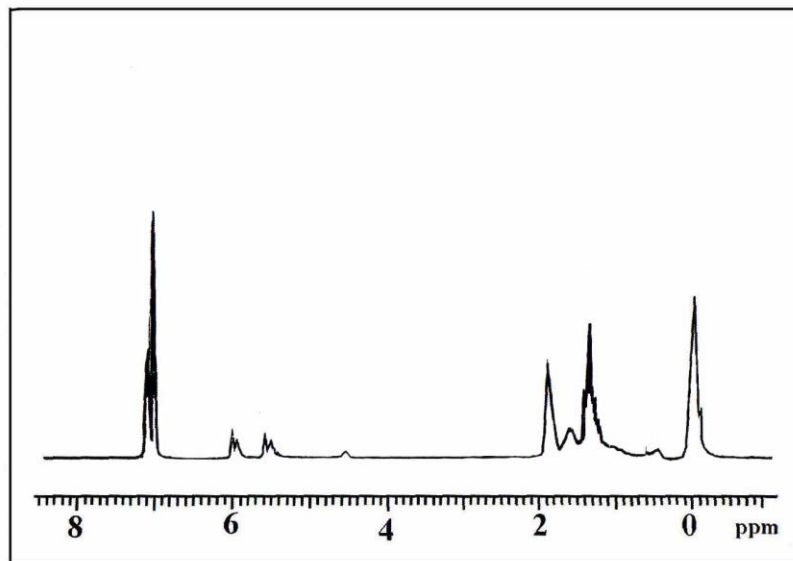
### ცხრილი 6

ოლიგომერების ელემენტური ანალიზი, გამოსავლიანობა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№ ოლიგომერი	გამოსავლიანობა %	რეაქციის ტემპ., °C	η <sub>sp</sub> *	T <sub>გ</sub> , °C	d <sub>1</sub> , Å	5%- მასის დანაკ., °C	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	ელემენტური** შედგენილობა, %		
								C	H	Si
XXVI <sup>1</sup>	94	60	0,08	-14	8,40	230	-	<u>59,42</u> 58,95	<u>8,66</u> 8,43	<u>20,54</u> 21,02
XXVI <sup>2</sup>	94	70	0,08	-	-	-	-	<u>59,42</u> 59,21	<u>8,66</u> 8,51	<u>20,54</u> 20,94
XXVI	95	80	0,09	-10	8,43	230	48	<u>59,42</u> 59,30	<u>8,66</u> 8,35	<u>20,54</u> 20,77

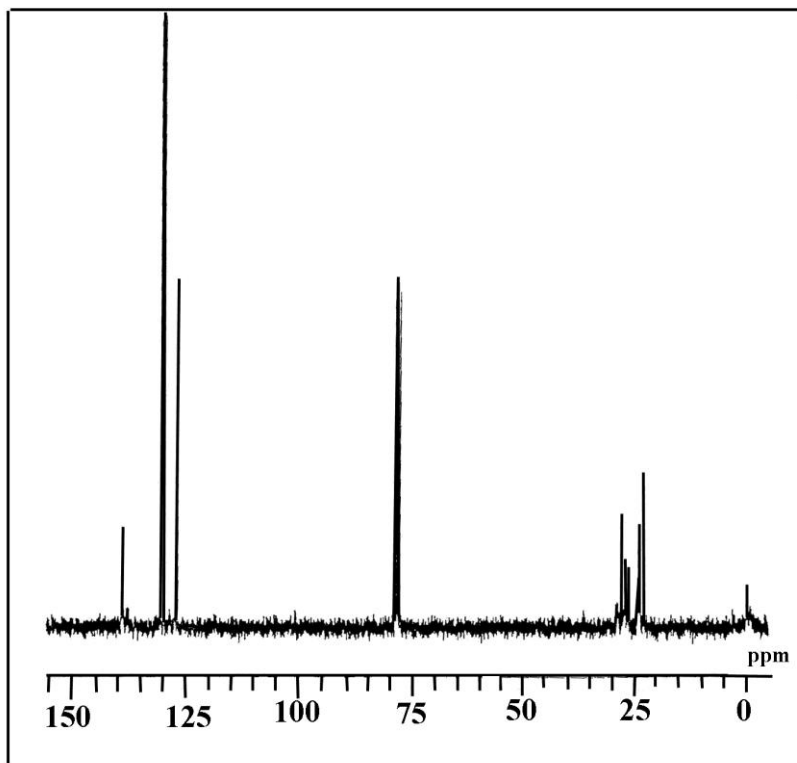
\* 25°C ტემპერატურა, 1%-იანი ტოლუოლის ხსნარი. \*\*საზს ზევით – გათვლილი მნიშვნელობები, საზს ქვევით – ექსპერიმენტული.

XXVI ოლიგომერის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრში აღინიშნება სინგლეტური სიგნალი მეთილის პროტონებისათვის δ≈0,1 ვმნ. სპექტრში ასევე აღინიშნება გაფართოებული სიგნალი მეთინის პროტონებისათვის -CH=CH- ფრაგმენტში, ქიმიური წანაცვლებით δ≈6,1 და δ≈5,5 ვმნ-ში, აგრეთვე მეთილენური ჯგუფის პროტონებისათვის გაფართოებული სიგნალები 1,0-1,97 ვმნ, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ≈1,2; δ≈1,5; δ≈1,7 და δ≈1,9 ვმნ-ში.



სახაზი 15. XXVI ოლიგომერის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი

ამ უბანში ცალ-ცალკე სიგნალების მიკუთვნება გაძნელებულია, ვინაიდან ადგილი აქვს რეზონანსული სიგნალების ზედღებას. სპექტრში არსებული სიგნალების ინტეგრალური მრუდების თანაფარდობიდან გამომდინარე, ლიტერატურაში არსებული მონაცემებისაგან განსხვავებით ნახვენებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს, როგორც 1,4- ასევე 1,2-მიმართულებით. უმეტესად მიმდინარეობს 1,4-მიმართულებით და თანაფარდობა შეადგენს ~1,6:1 (ნახაზი 15).  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი  $\equiv\text{Si-H}$  ბმებისათვის შთანთქმის სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \approx 4,4$  ვმნ.



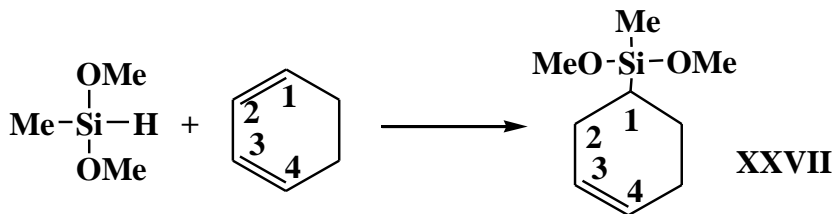
ნახაზი 16. XXVI ოლიგომერის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი

XXVI ოლიგომერის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრში 1,4 და 1,2-ჰიდრიდული მიერთებისათვის აღინიშნება სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით: 1,4-მიერთებისათვის  $\delta \approx 129,6$  და  $\delta \approx 130,4$  ვმნ-ში და 1,2-მიერთებისათვის  $\delta \approx 126,7$  და  $\delta \approx 139,9$  ვმნ-ში. შესაბამისად ქიმიური სიგნალები 1,4-მიერთებისათვის აღინიშნება: 23,7(C-1); 29,2(C-5); 27,8(C-4); 130,4 (C-2); 23,7(C-3) და 1,2-მიერთებისათვის 24,1(C-6); 28,8(C-5); 129,6(C-4), 126,7(C-3); 22,8(C-2); 27,0(C-1) ვმნ-ში (ნახაზი 16).

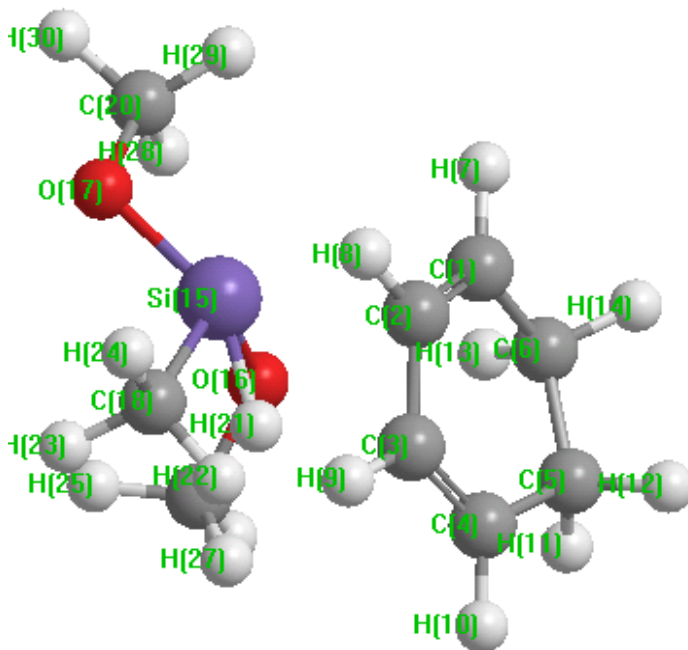
მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [155], ჩატარებულია თეორიული გათვლები. მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის  $[\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}]$  ჰიდროსილილირებისას ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან, გათვლილია ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის წარმოქმნის სითბოები ( $\Delta H_f$ ), სისტემის ენერჯიის ცვლილება ( $\Delta H$ )  $\equiv\text{C-Si}\equiv$  ბმის მანძილის ცვლილებისას ( $R_{\text{C-Si}}$ ), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ( $q_i$ ) ატომებზე,

დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია მე-7 და მე-8 ცხრილებში.

ჩვენს მიერ, პირველად განხილულია  $[\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}]$ -ის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია 1,2-მიერთების მიმართულებით. ჰიდროსილირების მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით, XXVII მოდელური ნაერთის წარმოქმნით:



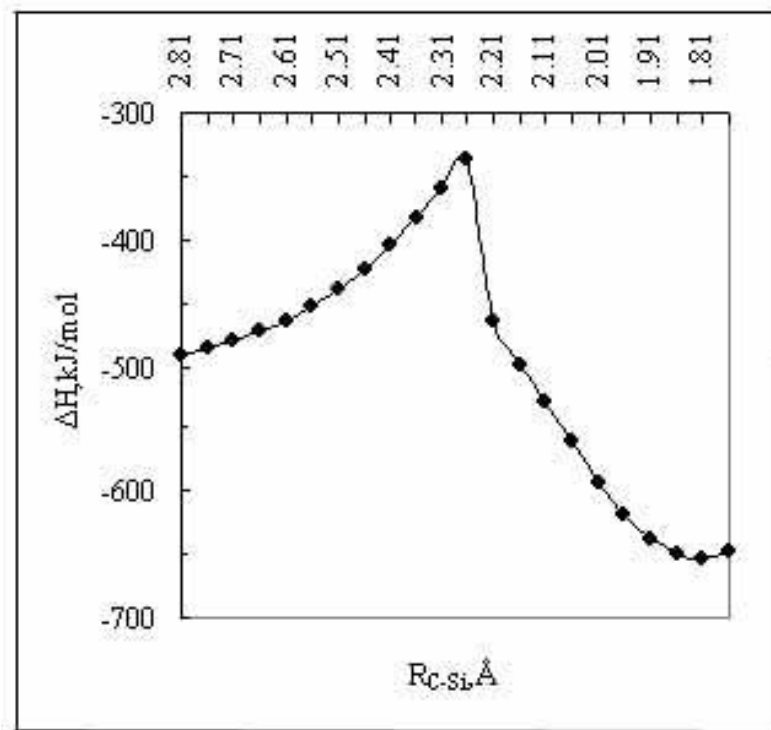
ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა ( $C_1$ ) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულია 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მე-17 ნახზზე მოცემულია საწყისი პროდუქტების საწყისი მდგომარეობა და ნუმერაცია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში:



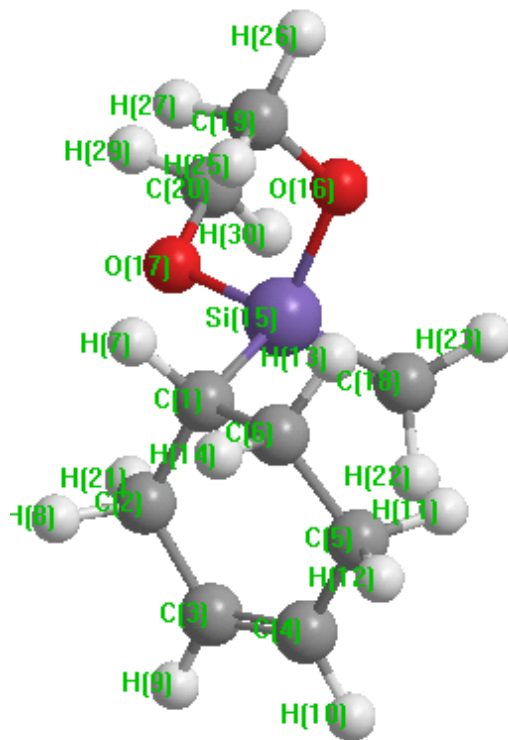
**ნახაზი 17.** საწყისი პროდუქტების საწყისი მდგომარეობა და ნუმერაცია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში

მანძილის ცვლილება ( $R_{C_1-si}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება მანძილზე ( $R_{C_1-si}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია მე-18 ნახაზზე.

მე-18 ნახაზიდან ჩანს, რომ სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომთან  $R_{C_1-Si}=2,26 \text{ \AA}$  მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის რიგი  $C_1$  და  $C_2$  ატომებს შორის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან მოლეკულაში მცირდება 1.855-დან 1.648-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ( $R_{Si-H}=0.907-0.739$ ) და მოდელოზ ნიუთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ( $P_{C_1-Si}=0.013-0.106$  და  $P_{C_2-H}=0.001-0.073$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის  $2,21 \text{ \AA}$  მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ  $C-C$  ბმაში ( $P_{C_1-C_2}=0.996$ ) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის აღწევს  $0.794$ -ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H}=0.0111$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_2$  მდგომარეობაში ( $P_{C_2-H}=0.912$ ). სილიციუმისა და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. XXVII მოდელოზ ნაერთის წარმოქმნის სითბო 1,2-მიერთებისას ( $\Delta H=-654.04$  კჯ/მოლი) კარგ თანხვედნაშია გათვლილ წარმოქმნის სითბოსთან ( $\Delta H=-653.94$  კჯ/მოლი, იხილეთ ცხრილი 7). 1,2-მიერთების აქტივაციის ენერგია ტოლია  $E_{აქტ}=155.16$  კჯ/მოლი. მე-19 ნახაზზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან 1-2 მიმართულებით ჰიდროსილილირების მოდელოზ რეაქციაში მიერთების პროდუქტის საბოლოო მდგომარეობა.

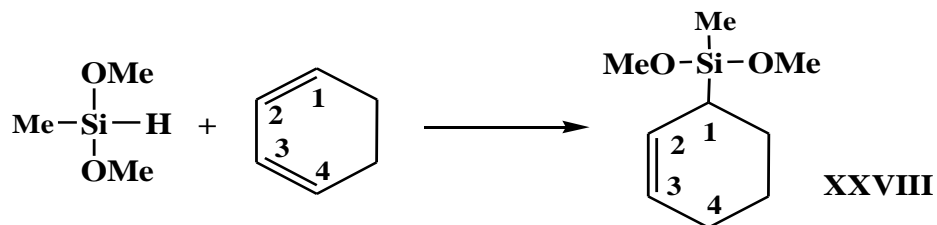


**ნახაზი 18.** სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება ( $\Delta H$ ) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C_1-Si}$ -ში), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან (1,2-მიერთება)

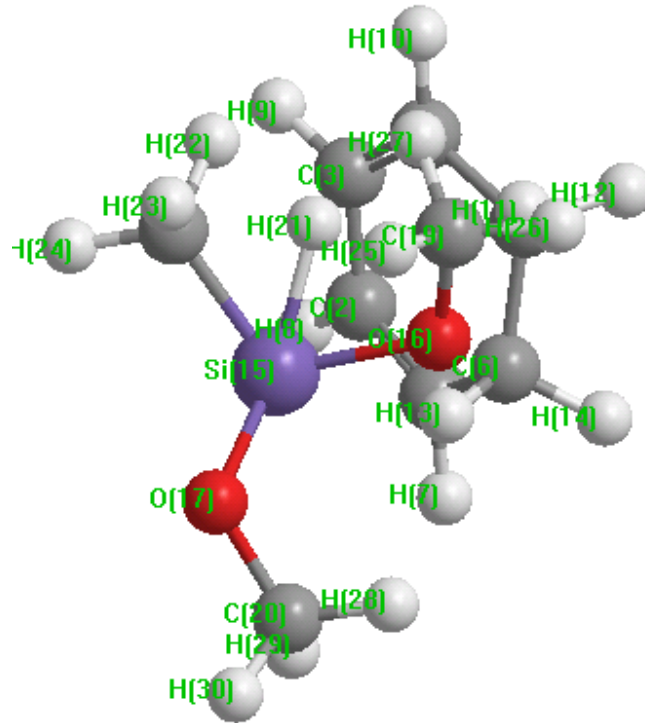


**ნახაზი 19.** მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან 1-2 მიმართულებით ჰიდროსილირების მოდელურ რეაქციაში მიერთების პროდუქტის საბოლოო მდგომარეობა

ჩვენს მიერ, აგრეთვე, განხილულია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან 1-4 მიმართულებით ჰიდროსილირების მოდელური რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს XXVIII მოდელური ნაერთის წარმოქმნით შემდეგი სქემის მიხედვით:



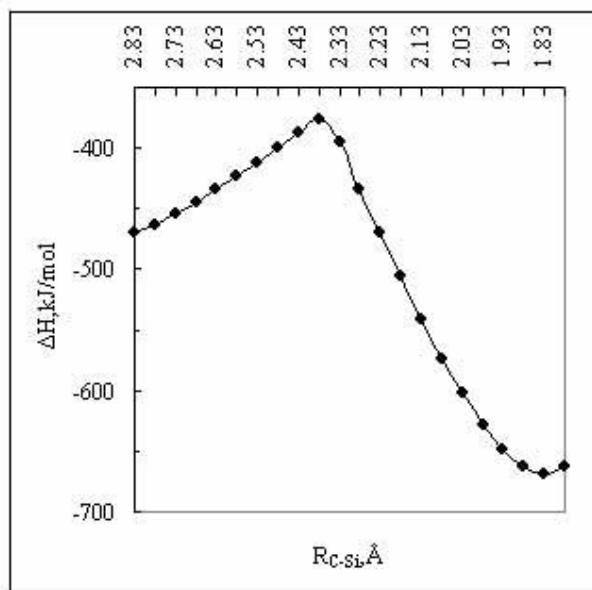
მე-20 ნახაზზე წარმოდგენილია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილირების მოდელური რეაქცია 1,4-მიერთების მიმართულებით ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა:



**ნახაზი 20.** მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან ჰიდროსილი-ლირების მოდელური რეაქცია 1,4-მიერთების მიმართულებით ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა

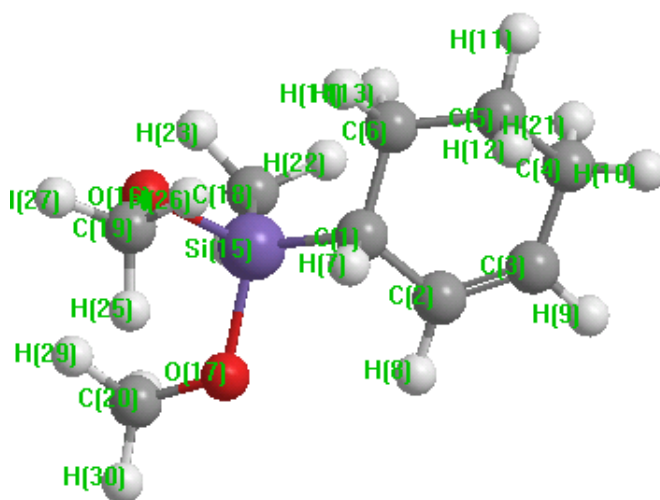
21-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერჯის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება მანძილზე ( $R_{C-Si}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის. ზემოთ აღნიშნულის მსგავსად მანძილი სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან დაკავშირებული ( $C_1$ ) ნახშირბად ატომს შორის აიღებოდა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება ( $R_{C_1-Si}$ ) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით.

( $C_1$ ) ატომთან  $R_{C_1-Si}=2,38$  Å მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი  $C_1-C_2$  და  $C_3-C_4$  ატომებს შორის ციკლოჰექსა-1,3-დიენის მოლეკულაში შესაბამისად მცირდება 1.829-დან 1.630-მდე და 1.840-დან 1.627-მდე. პარალელურად იზრდება ბმის რიგი  $C_2$  და  $C_3$  ( $P_{C_2-C_3}=1.063-1.205$ ) ნახშირბად ატომებს შორის და ადგილი აქვს ახალი ბმების წარმოქმნას ( $P_{C_1-Si}=0.027-0.185$  და  $P_{C_4-H}=0.014-0.170$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომს შორის 2,33 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა  $C_1=C_2$  და  $C_3=C_4$  გადადის ორდინალურ C-C ბმაში ( $P_{C_1-C_2}=1.065$  და  $P_{C_3-C_4}=1.046$ ) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის ( $C_1$ ) ატომებს შორის აღწევს 0.779.



**ნახაზი 21.** სისტემის ენერჯის ცვლილების დამოკიდებულება ( $\Delta H$ ) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C-Si}$ -ში), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ციკლოპექსა-1,3-დიენტან (1,4-მიერთება)

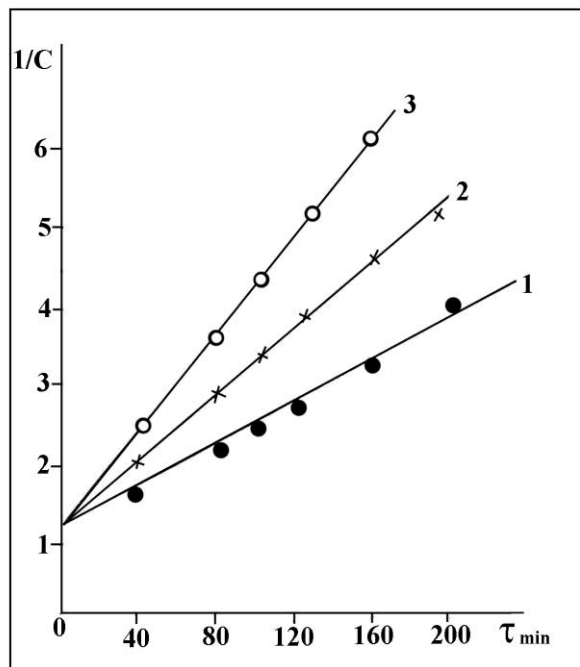
ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{Si-H} = 0.011$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_4$  მდგომარეობაში ( $P_{C_4-H} = 0.878$ ). ამავე დროს ადგილი აქვს ორდინალური  $C_2-C_3$  ბმის გარდაქმნას ორმაგ ბმაში, რომელსაც თან ახლავს ბმის რიგის მკვეთრი ცვლილება  $C_2$  და  $C_3$  ნახშირბადის ატომებს შორის ( $P_{C_2-C_3} = 1.817$ ). 22-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში 1,4-მიერთების პროდუქტის საბოლოო სტრუქტურა.



**ნახაზი 22.** მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან 1-4 მიმართულებით ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში 1-4 მიერთების პროდუქტის XXVIII საბოლოო სტრუქტურა

მონომერების შემდგომი მიახლოების პროცესში სისტემის ენერგია კვლავ მცირდება ხდება ახლად ჩამოყალიბებული ბმების უფრო განმტკიცება. 1-4 მიმართულებით მიღებული მოდელური პროდუქტის XXVIII წარმოქმნის სიბო (ΔH=-656.87 კჯ/მოლი) კარგ თანხვედნაშია წარმოქმნილი სიბოს გათვლილ მნიშვნელობებთან (ΔH=-668.33 კჯ/მოლი, იხილეთ ცხრილი 8).

23-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე მეორე რიგისაა. გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე (60-80°C):  $K_{60^{\circ}\text{C}} \approx 1,440 \times 10^{-2}$ ,  $K_{70^{\circ}\text{C}} \approx 2,330 \times 10^{-2}$  და  $K_{80^{\circ}\text{C}} \approx 3,2 \times 10^{-2}$  ლ/მოლ·ს და ჰიდროსილილირების აქტივაციის ენერგია, რომელიც შესაბამისად ტოლია  $E_{აქტ} \approx 32,3$  კჯ/მოლი.



**ნახაზი 23.** კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან, სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 60°C, 2 - 70°C და 3 - 80°C

24-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან ჰიდრიდული მიერთებისას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, საიდანაც გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია, რომელიც შეადგენს  $E_{აქტ} \approx 32,3$  კჯ/მოლი.



ცხრილი 7

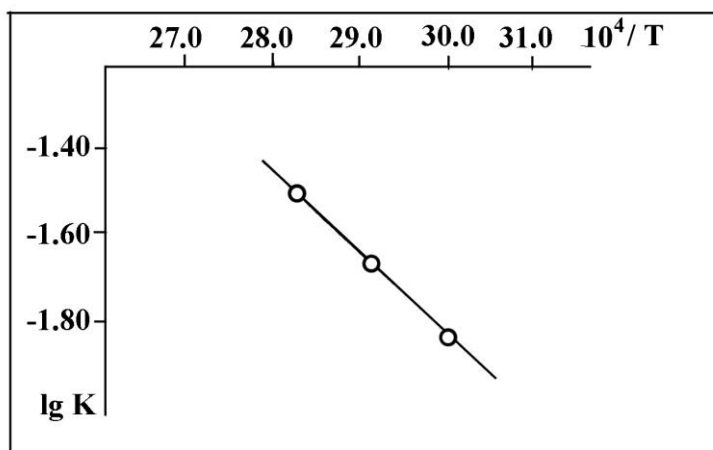
ენერჯის ( $\Delta H$ ) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C-Si}$ ), ატომებზე მუხტის სიდიდეები ( $q$ ), დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ), მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან 1-2 ჰიდრიდული მიერთების მოდელო რეაქციაში

$R_{1,15}, \text{Å}$	$\Delta H,$ კჯ/მოლი	$q_1$	$q_2$	$q_{15}$	$q_{21}$	$\mu$	$P_{12}$	$P_{1,15}$	$P_{15,21}$	$P_{2,21}$
2.81	-491.11	-.1862	-.1263	1.3613	-.2266	1.214	1.855	.013	.907	.001
2.76	-485.86	-.1776	-.1401	1.3738	-.2337	1.550	1.846	.020	.897	.003
2.71	-480.11	-.1860	-.1351	1.3746	-.2327	1.457	1.843	.023	.895	.004
2.66	-472.91	-.1966	-.1282	1.3755	-.2329	1.376	1.840	.027	.893	.005
2.61	-463.94	-.2099	-.1192	1.3770	-.2335	1.296	1.835	.031	.890	.006
2.56	-452.89	-.2261	-.1079	1.3793	-.2346	1.222	1.829	.035	.886	.008
2.51	-439.50	-.2457	-.0939	1.3829	-.2365	1.161	1.821	.041	.881	.011
2.46	-423.54	-.2702	-.0762	1.3888	-.2398	1.116	1.810	.047	.873	.015
2.41	-404.91	-.3011	-.0536	1.3984	-.2453	1.108	1.794	.056	.860	.020
2.36	-383.71	-.3438	-.0221	1.4143	-.2545	1.143	1.766	.068	.839	.030
2.31	-360.45	-.3979	.0187	1.4440	-.2714	1.302	1.723	.084	.802	.045
2.26	-335.94	-.4660	.0708	1.4943	-.2962	1.474	1.648	.106	.739	.073
2.21	-464.87	-.3891	-.0820	1.3615	-.0006	1.413	.996	.794	.011	.912
2.16	-498.63	-.3997	-.0869	1.3734	.0125	1.471	.993	.799	.009	.921
2.11	-530.82	-.4119	-.0907	1.3865	.0242	1.516	.991	.802	.008	.928
2.06	-560.93	-.4258	-.0938	1.4015	.0347	1.567	.990	.805	.006	.934
2.01	-594.18	-.4030	-.1208	1.3951	.0858	.472	.987	.847	.006	.939
1.96	-618.28	-.4236	-.1180	1.4164	.0879	.480	.985	.845	.005	.943
1.91	-637.40	-.4456	-.1152	1.4387	.0897	.504	.984	.842	.004	.947
1.86	-649.96	-.4688	-.1124	1.4621	.0917	.557	.983	.838	.003	.951
1.81	-653.95	-.4936	-.1087	1.4860	.0930	.647	.982	.835	.003	.954
1.76	-646.89	-.5198	-.1039	1.5104	.0936	.771	.980	.830	.002	.957

ცხრილი 8

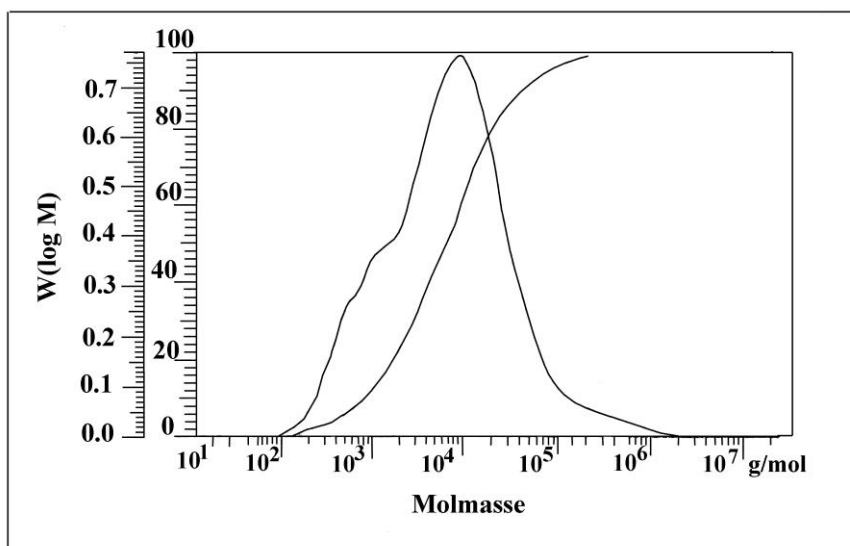
ენერჯის ( $\Delta H$ ) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ( $R_{C-Si}$ ), ატომებზე მუხტის სიდიდეები ( $q$ ), დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ), მეთილდიმეთოქსისილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენტან 1-4 ჰიდრიდული მიერთების მოდელო რეაქციაში

$R_{1,15}, \text{\AA}$	$\Delta H,$ კჯ/მოლი	$q_1$	$q_4$	$q_{15}$	$q_{21}$	$\mu$	$P_{12}$	$P_{23}$	$P_{34}$	$P_{1,15}$	$P_{4,21}$
2.83	-469.79	-.1726	-.1349	1.3299	-.1804	1.760	1.829	1.063	1.840	.027	.014
2.78	-463.01	-.1758	-.1321	1.3233	-.1783	1.749	1.823	1.066	1.835	.032	.017
2.73	-454.27	-.1806	-.1274	1.3196	-.1756	1.648	1.815	1.070	1.827	.038	.022
2.68	-444.82	-.1862	-.1218	1.3157	-.1728	1.543	1.804	1.076	1.818	.046	.028
2.63	-434.63	-.1928	-.1151	1.3118	-.1699	1.433	1.791	1.084	1.805	.055	.037
2.58	-423.72	-.2002	-.1070	1.3079	-.1669	1.316	1.776	1.094	1.788	.068	.048
2.53	-412.15	-.2092	-.0974	1.3045	-.1636	1.206	1.755	1.107	1.767	.084	.064
2.48	-400.10	-.2191	-.0863	1.3017	-.1598	1.147	1.728	1.127	1.737	.105	.086
2.43	-387.98	-.2306	-.0730	1.3001	-.1552	1.129	1.689	1.156	1.694	.136	.118
2.38	-376.64	-.2443	-.0565	1.3007	-.1489	1.179	1.630	1.205	1.627	.185	.170
2.33	-394.47	-.2928	-.1072	1.2904	.0107	.755	1.065	1.817	1.046	.779	.878
2.28	-433.89	-.3027	-.1185	1.2977	.0327	.701	1.041	1.851	1.024	.809	.914
2.23	-470.50	-.3155	-.1215	1.3152	.0420	.672	1.034	1.861	1.019	.814	.921
2.18	-505.96	-.3295	-.1244	1.3339	.0507	.651	1.027	1.871	1.014	.819	.927
2.13	-541.80	-.3433	-.1265	1.3533	.0572	.692	1.015	1.887	1.010	.829	.933
2.08	-573.63	-.3598	-.1284	1.3733	.0639	.664	1.011	1.893	1.007	.830	.938
2.03	-602.61	-.3777	-.1299	1.3939	.0700	.633	1.008	1.898	1.004	.831	.942
1.98	-627.88	-.3968	-.1309	1.4154	.0752	.619	1.005	1.903	1.002	.830	.945
1.93	-648.31	-.4173	-.1312	1.4377	.0794	.626	1.002	1.908	1.000	.828	.949
1.88	-662.43	-.4391	-.1308	1.4605	.0827	.658	1.000	1.912	.998	.826	.952
1.83	-668.33	-.4621	-.1297	1.4839	.0851	.722	.997	1.915	.997	.823	.955
1.76	-662.17	-.4966	-.1277	1.5177	.0866	.872	.994	1.919	.996	.818	.957



**ნახაზი 24.** მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდრიდული მიერთებისას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან

ჩატარებულია XXVI ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა და ნაჩვენებია, რომ მას გააჩნია მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. საშუალო მოლეკულური მასა შეადგენს  $48 \times 10^3$ . სრული ჰიდროსილილირება ის დროს ოლიგომერის მოლეკულური მასის მნიშვნელობა არ უნდა აღემატებოდეს  $4,3 \times 10^3$ . მიღებული XXVI ოლიგომერის გაზრდილი მოლეკულური მასა მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს მოლეკულათშორისი გზით განტოტვილი სისტემების წარმოქმნით. ამდენად, მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები (ნახაზი 25).



**ნახაზი 25.** XXVI ოლიგომერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები და ნაჩვენებია, რომ ისინი წარმოადგენენ ამორფულ ერთფაზიან სისტემებს ჯაჭვთაშორისი მნიშვნელობით  $d_1=8,43 \text{ \AA}$ . როგორც მე-6 ცხრილიდან ჩანს, ოლიგომერების გამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია ციკლოჰექსენილის ჯგუფების რაოდენობაზე გვერდით ჯაჭვში და იცვლება  $-14^\circ\text{C} \div -10^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში. დასინთეზებული ოლიგომერების გაზრდილი გამინების ტემპე-

რატურა პოლიდიმეთილსილოქსანთან შედარებით აიხსნება ციკლოჰექსენილის ფრაგმენტების არსებობით და დასინთეზებული ოლიგომერების ნაწილობრივი განტოტვით.

თერმოგრაფიკული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ოლიგომერებისათვის 5% მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 230°C ტემპერატურაზე. ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად მასის დანაკარგი იზრდება და 750°C ზევით მასის დანაკარგს აღვილი არ აქვს. ამდენად, ციკლოჰექსენილის ჯგუფების შეყვანით მეთილსილოქსანურ ჯაჭვში ოლიგომერების თერმოჟანგვითი სტაბილურობა იზრდება დიმეთილსილოქსანურ პოლიმერებთან შედარებით, ვინაიდან არაბლოკირებული დიმეთილსილოქსანური პოლიმერები 300°C-ზე სრულ დესტრუქციას განიცდის.

ამდენად, ჩვენს მიერ, პირველად შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან პლატინაქლორწყალბადმუავას 0,1M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას და დასინთეზებულია განტოტვილი აღნაგობის ოლიგომერები. დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო სისტემებს, ვინაიდან შეიცავენ რა უჯერ ციკლოჰექსენილის ფრაგმენტებს და პლატინის კატალიზატორს გაცხელებით განიცდიან სტრუქტურირების რეაქციებს, რაც მათ საინტერესო ხდის პრაქტიკაში დასანერგად.

## 2.6. პოლიმერული კომპოზიციები ნორბორნენის და ზოგიერთი სხვა ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოსილოქსანების საფუძველზე

დასინთეზებული პოლიმერების საფუძველზე ჩავატარეთ ტექნოლოგიური სამუშაოები პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად [158-160]. მიღებული იყო ორკომპონენტიანი სისტემები (პოლიმერი-შემავსებელი). შემავსებლად შერჩეული გვექონდა ნახშირბად-გრაფიტოვანი მასალები, კერძოდ, ე.წ. დაბალსტრუქტურული (მარკა Π 803-მარცვლების საშუალო დიამეტრიც 1400 ნმ) და მაღალსტრუქტურული (მარკა Π 3579 მარცვლების საშუალო დიამეტრი 300 ნმ) ტექნიკური ნახშირბადის ნაირსახეობები. პირველი მათგანი ხასიათდება შედარებით დაბალი ელექტროგამტარობით, ვიდრე მეორე. გრაფიტოვან შემავსებლად აღებული იყო თერმიულად გაფართოებული გრაფიტი [161-163], რომელიც გამორჩეულია მაღალი დისპერსიულობით და ფოროვნებით (მარცვლების საშუალო დიამეტრი 200 ნმ).

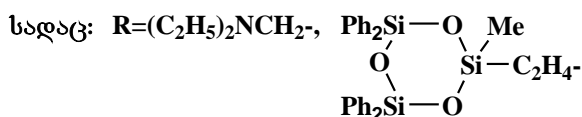
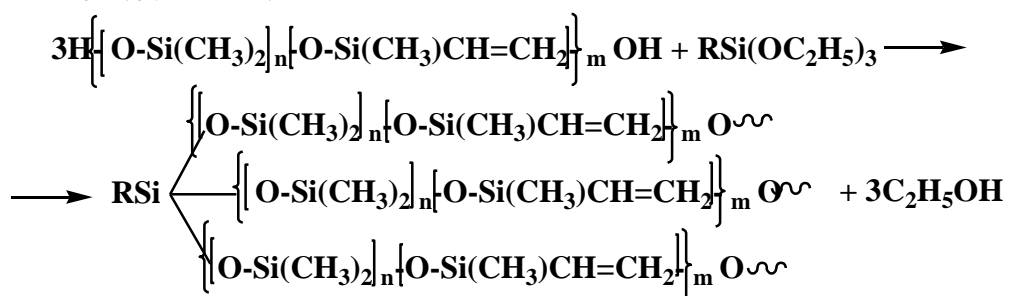
ჩვენს მიერ დასინთეზებული სილიციუმორგანული ნივთიერებების გარდა პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად გამოყენებული გვექონდა სამრეწველო პროდუქტები: პოლიდიმეთილვინილმეთილსილოქსანი (მარკა CKTB), მოლეკულური მასით 400 000-700 000, GOCT 10656-66-ის მიხედვით, სადაც ვინილისა და მეთილის ჯგუფების რაოდენობათა შეფარდება მაკრომოლეკულისათვის შეადგენდა 1:(500-1000), რაც ტოლფასია ვინილის ჯგუფის დაახლოებით 0,09-0,2%.

კომპოზიციები მიღებულია ოთხი სხვადასხვა ტიპის ვულკანიზაციის გამოყენებით.

1. ადიციური ვულკანიზაცია. ამ ტიპის ვულკანიზაცია მდგომარეობს პოლიკონდენსაციური პროცესის წარმართვაში ელასტომერის მაკრომოლეკულებისა და სავულკანიზაციო აგენტის მონაწილეობით.

აღნიშნული მეთოდის მიხედვით შემკერავი აგენტის მოლეკულები, რომლებიც მონაწილეობენ მაკრომოლეკულების შეკერვის რეაქციებში, ვულკანიზაციური ბადის შემადგენელ ნაწილებად გადაიქცევიან.

ადიციური ვულკანიზაციის სქემა პოლიდიმეთილვინილმეთილსილოქსანის ვულკანიზაციის დროს გამამყარებელის - დიეთილამინომეთილტრიეთოქსისილანის ან ორგანოციკლოტრისილოქსანეთილტრიეთოქსისილანის\* შემთხვევაში შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად:

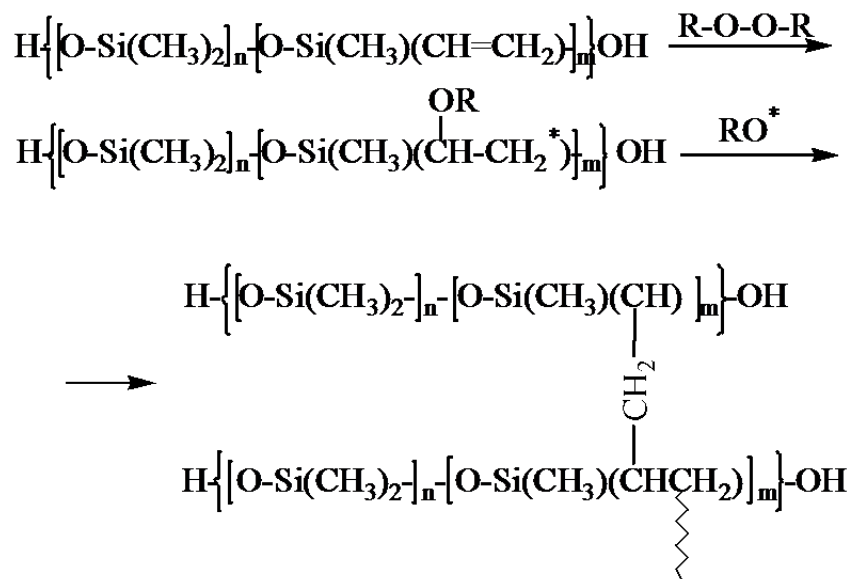


\*გამამყარებელი მიღებულია ჩვენს მიერ, დასინთეზებული 1-მეთილ-1-ჰიდრო-3,3,5,5-ტეტრაფენილციკლოტრისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებით ვინილტრიეთოქსისილანთან კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმუავას 0.1 M ხსნარის (ტეტაჰიდროურანში) თანაობისას [164].

ადიციური ვულკანიზაციის გზით რეზინის მიღება ითვალისწინებს შემდეგ სტადიებს:

- ა) ინგრედიენტების აწონვა მოცემული რეცეპტურით;
- ბ) ნარევის დამუშავება (პლასტიფიკაცია) ლაბორატორიულ ვალცებზე;
- გ) ვალცირებული მასის ვალცებიდან მოხსნა ფურცლების სახით;
- დ) მიღებული ფურცლების გადატანა ცელოფანის აფსკებზე და ჰაერზე 24 საათის განმავლობაში შენახვა ოთახის ტემპერატურაზე;
- ე) ნიმუშების თერმოდამუშავება 100°C - 2 საათის, 150°C - 2 საათისა და 200°C - 6 საათის განმავლობაში.

2. პეროქსიდური ვულკანიზაცია [162] მაკრომოლეკულებს შორის გარდი-გარდმო კავშირების წარმოქმნა მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სადაც R-O-O-R გამოსახავს პეროქსიდის მოლეკულას.

თუმცა ჩვენ არ გამოვრიცხავთ ვულკანიზაციის რეაქციების მიმდინარეობას სხვა მიმართულებითაც. პეროქსიდად აღებული იყო დიკუმილის პეროქსიდი ან პეროქსიმონი (ბისმესამეულიბუთილპეროქსიდიიზოპროპილბენზოლი).

### 3. რადიაციული ვულკანიზაცია.

ამ შემთხვევაში მაკრომოლეკულების გაკერვა მიმდინარეობს რადიაციის ზემოქმედებით (γ-გამოსხივება), რომლის დროსაც ადგილი აქვს სუსტი ქიმიური ბმების გაწყვეტას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება რადიკალები, ან იონ-რადიკალები ბმების გაწყვეტის კომო-, ან ჰეტეროლიტური რეაქციების შედეგად. აქტიური ნაწილაკები ერთვებიან რადიკალების რეკომბინაციის ან დისპროპორციონირების მეორად რეაქციებში, რასაც თან მოსდევს გარდიგარდმო ბმების ან სხვა მოლეკულური პროდუქტების წარმოქმნა [165].

ჩვენს მიერ ჩატარებული იყო პოლიდიმეთილვინილმეთილსილოქსანის (CKTB) რადიაციული ვულკანიზაცია, რომელიც მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფის აქტივაციის შედეგად – ბმის გაწყვეტით და თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით. ეს რადიკალები მონაწილეობენ შეკერვის რეაქციაში. გამოსხივების დოზა შერჩეული იყო [165]-ში მოცემული რეკომენდაციით.

### 4. პოლიმერიზაციული შევსება.

როგორც სახელწოდებიდან ჩანს, ამ მეთოდის მიხედვით პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს შემავსებლის თანდასწრებით. ამ შემთხვევაში მიიღწევა შემავსებლის

ზედმიწევნით კარგი ერთგვაროვანი განაწილება პოლიმერის მატრიცაში, რაც კომპოზიციური მასალებისადმი ერთ-ერთი ძირითადი მოთხოვნაა.

პოლიმერიზაციული შევსების მეთოდი გამოყენებული იყო ზოგიერთი ციკლოსილოქსანური მონომერებისა და მოდიფიცირებული ტექნიკური ნახშირბადისათვის [161]. ამ მეთოდით მიღებული გვქონდა კომპოზიციები, რომლებიც გამოირჩეოდნენ მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და ელექტროგამტარი თვისებებით.

ჩვენ ერთ-ერთ ამოცანად დავისახეთ გაგვეკვია, როგორ ზეგავლენას ახდენს ზემოხაზოვანი მეთოდები სილიციუმორგანული ელასტომერების საფუძველზე მიღებული კომპოზიციების ზოგიერთ ფიზიკურ თვისებებზე, გამომდინარე იქიდან, რომ ვულკანიზაციის პირობები და მეთოდები მნიშვნელოვან ზეგავლენას ახდენენ რეზინების სტრუქტურასა და თვისებებზე [160, 162]. ნაჩვენები იყო [163], რომ პეროქსიდური ვულკანიზაციით მიღებული რეზინები გამოირჩევიან უფრო მაღალი მოცულობითი კუთრი ელექტროწინააღობით  $\rho_v$ , ვიდრე რეზინები, რომლებიც მიიღებიან ადიციური ვულკანიზაციით. გამოთქმული იყო აზრი იმის შესახებ, რომ ეს განსხვავება  $\rho_v$ -ს სიდიდეებს შორის გამოწვეული იყო ტექნიკური ნახშირბადის დაქანგვით პეროქსიდების ზეგავლენით. მაგრამ ასეთი ახსნა არ იქნება სრული, თუ არ გავითვალისწინებთ ვულკანიზატების აღნაგობას, რომლებიც სხვადასხვა გზით მიიღება. მაგალითად, ნაჩვენები იყო [165], რომ რადიაციული შეკერვის შედეგად (დოზა 60 კგრ) მიღებული ვულკანიზატის წინააღობა 5-ჯერ იზრდებოდა სხვა მეთოდებით მიღებული იგივე რეზინების  $\rho$ -თან შედარებით.

ჩვენს მიერ ჩატარებულია იყო გამოკვლევა CKTB მარკის პოლიდიმეთილვინილმეთილსილოქსანზე, რომელიც შევსებული იყო ნახშირბად-გრაფიტოვანი მასალებით. ვულკანიზაცია განხორციელებულია ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი მეთოდით. მიღებული პროდუქტების ზოგიერთი ფიზიკურ-მექანიკური პარამეტრები და ელექტროგამტარობის სიდიდეები მოყვანილია მე-9 ცხრილში.

ცხრილის მონაცემების ანალიზი შესაძლებელს ხდის გამოვთქვით შემდეგი მოსაზრებანი:

1. ვულკანიზაციის პირობები არსებით გავლენას ახდენენ ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული რეზინების თვისებებზე, რაც ძირითადად იწვევს ვულკანიზაციის დროს კომპოზიციებში სტრუქტურის წარმოქმნის თვისების შეცვლას. მასალების თვისებების ფორმირებაში მნიშვნელოვანი წვლილი შეაქვთ არამარტო სასაზღვრო ფენაში ურთიერთქმედებებს, ასევე დიფუზიურ პროცესებს. აქ მხედველობაში მიიღება როგორც მიკროდიფუზია (მაკრომოლეკულების ბოლო კიდურა ჯგუფების სეგმენტების დიფუზია), ასევე მაკროდიფუზია (პოლიმერულ მატრიცაში შემავსებლის ნაწილაკების დიფუზია) კრაუსის [161], ლიპატოვის [166] და სხვა ჰეტეროგენული პოლიმერული სისტემების მკვლევარი წამყვანი მეცნიერების წარმოდგენათა შესაბამისად.

2. პოლიმერულ მატრიცებში შემავსებლის მოცემული კონცენტრაციისას მაქსიმალური ელექტროგამტარობა უზრუნველყოფილი იქნება, თუ:

ა) მაკრომოლეკულები აბრკოლებენ შემავსებლის ნაწილაკების დისპერგაციას ნაწილაკების მათ ზედაპირთან ურთიერთქმედების მიზეზით და ხელს უწყობენ ვალცებზე რეზინული ნარეგების პლასტიფიკაციის დროს ტექნიკური ნახშირის ნაწილაკების დისპერგირებას მინიმალურ ზომამდე;

ბ) შემავსებლის ნაწილაკები ფლობენ გამტარი არსების წარმოქმნისათვის საკმარის “შემავსებელი-შემავსებელი” ტიპის ურთიერთქმედების ენერგიას.

3. ადიციური ვულკანიზაციის პროცესში ხორციელდება მაკრომოლეკულების შეკერვა კიდურა ჯგუფებით მაკრომოლეკულური სეგმენტების დიფუზიური პარამეტრების შენარჩუნებით, რასაც ახლავს თანმიმდევრობითი წარმოქმნა შედა-

რებით მოძრავი სივრცითი ბადისა, ე.ი. შედარებით დაბალი სიბლანტის მქონე დამაკავშირებელი გარემოსი, რაც განაპირობებს შემავსებლის მაკროდიფუზიას. ამით გამოწვეულია ის, რომ ადიციური ვულკანიზაციით მიღებულ ვულკანიზატორებში შემავსებლის ნაწილაკები, პეროქსიდური ვულკანიზაციით მიღებულ ვულკანიზატორებთან შედარებით, წარმოქმნიან ინტენსიურ ელექტროგამტარ ბადეს.

კვლევამ გვიჩვენა, რომ პეროქსიდებით ინიცირებულ ვულკანიზაციას მიყვავართ მაკრომოლეკულებს შორის ნაკერების წარმოქმნის უფრო განვითარებულ სისტემამდე. ამგვარად, პეროქსიდური ვულკანიზაციისას, სხვა დანარჩენი პირობების დროს დამაკავშირებელი გარემო გაცილებით მტკიცეა, ვიდრე ადიციური ვულკანიზაციისას. ამიტომ პეროქსიდურ ვულკანიზატებში დიფუზიური პროცესები მეტისმეტად მცირდება.

4. რადიაციული ვულკანიზაცია შემავსებლის და მაკრორადიკალების ზედაპირზე მიმდინარეობს უფრო ღრმად აქტიური ჯგუფების ფართო მონაწილეობით [167]. ასეთი ბმები ამცირებენ ტექნიკური ნახშირის ნაწილაკთა შიგნით კოჰეზიურ ძალებს, რასაც მიყვავართ მათ დისპერგაციასთან. ეს პროცესი ხელს უწყობს სათადარიგო გამტარი ხიდების წარმოქმნას, და შესაბამისად, ვულკანიზატის გამტარობის გაუმჯობესებას.

5. გაცილებით მაღალი გამტარობა ახასიათებთ ვულკანიზატებს, რომლებიც მიღებულნი არიან პოლიმერიზაციულად შევსებული CKTB ბაზაზე [168]. ეს ფაქტი აიხსნება შემავსებლის ნაწილაკების გაჯერებული დისპერგირებით პოლიმერულ მატრიცაში, რომელიც პოლიმერიზაციის დაწყებამდე წარმოადგენს არეს მაღალი დიფუზიური მახასიათებლებით. პოლიმერიზაციული შევსების დროს შემავსებლის დისპერგაცია დაყვანილია მინიმუმამდე, რაც ხელს უწყობს ელექტროგამტარი არსებისათვის “სამშენებლო” მასალების მაქსიმალურ გამოყენებას და გამტარი კვანძის განშტოების ხარისხის გაზრდას. ამიტომ პოლიმერიზაციული შევსებით მიღებული რეზინების მაღალი ელექტროგამტარი თვისებები მიიღწევა შემავსებლის შედარებით დაბალი კონცენტრაციების დროს. რეზინებში გამტარი სისტემების წარმოქმნის დროს გამხსნელის ნაწილაკების გაძლიერებული მონაწილეობა არის მიზეზი მოცემულ მასალებში დენადობის ზღვარის დაბალი მნიშვნელობებისა.

კარგი ეფექტი მიიღება CKTB-ს პოლიმერიზაციული შევსებისას თერმიულად გახლენილი გრაფიტის ძაფისებრი ნაწილაკებით, რომლებიც ელასტომერის მატრიცაში შემავსებლის გამტარ ელემენტებს შორის წარმოქმნიან სტრუქტურებს ღრეჩოების მინიმალური რაოდენობით და უზრუნველყოფენ ელექტროგამტარი არსების ეფექტური სიგრძის გაზრდას. გარდა ამისა, რეზინის პოლიმერიზაციული შევსებისას თერმიულად გახლენილი გრაფიტი თანაბრად ნაწილდება ელასტომერის მატრიცაში.

6. გამოკვლეული სისტემების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები კარგად ემთხვევა ცნობილ მდგომარეობებს ნახშირ-გრაფიტოვანი მასალების ელასტომერების გაძლიერების შესახებ [161]. გამოკვლეული სისტემების გამძლეობითი თვისებები უმჯობესდება რეზინის ნარევის პლასტიკაციის დროს შემავსებლის დისპერგირების ხარისხის და ვულკანიზაციური ბადის სიმკვრივის გაზრდისას. სხვადასხვა მეთოდით მიღებულ ვულკანიზატებში მოცემული ფაქტორების გავლენა მუდგანდება სხვადასხვაგვარად. კერძოდ, ერთი ფაქტორის მიზეზით გამოწვეული გამძლეობითი თვისებების გაძლიერება მოცემულ კომპოზიციაში სუსტდება სხვა ფაქტორის მოქმედებით და პირიქით. ამიტომ, ხშირად სხვადასხვა კომპოზიციების ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლების შედარებისას შესადარებელი პარამეტრების მნიშვნელობები აღმოჩნდებიან დაახლოებული. ამდენად, ადიციური და პეროქსიდური ვულკანიზაციებით მიღებული ერთი შედგენილობის რეზინების (შემავსებელი –



ტექნიკური ნახშირი П3579 მარკის) გამძლეობით თვისებებს შორის განსხვავება გაცილებით მცირეა, ვიდრე განსხვავება (მეორე რიგამდე) მათ გამტარობებს შორის. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ CKTB-ს პეროქსიდურ ვულკანიზატში გარდი-გარდმო კონცენტრაცია გაცილებით მაღალია, ვიდრე ადიციური ვულკანიზაციის შემთხვევაში.

ცნობილია [169], რომ შევსებულ ელასტომერში გარდი-გარდმო ნაკერების სიმკვრივის გაზრდა აუარესებს შემავსებლის განაწილების ჰომოგენურობას და, შესაბამისად, ამცირებს კომპოზიციური მასალის ელექტროგამტარობას.

განსაკუთრებული ადგილი უჭირავთ პოლიმერიზაციული შევსების მეთოდით მიღებულ კომპოზიციებს. ამ მასალების მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები მიიღწევა შემავსებლის შედარებით დაბალი შემცველობისას.

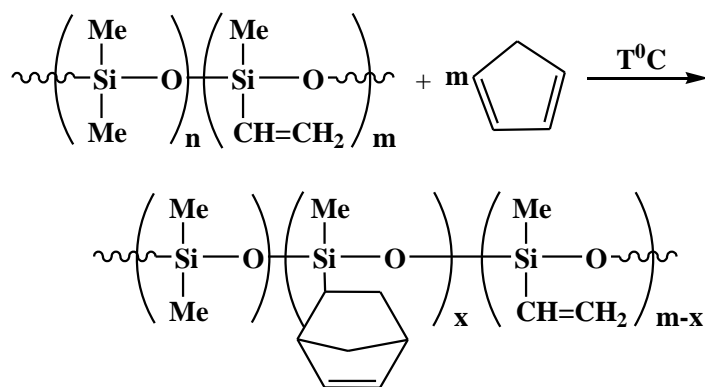
მაშასადამე, CKTB-ს ბაზაზე მიღებული რეზინების ელექტროგამტარი და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები დამოკიდებულია კომპოზიციის მიღების მეთოდზე (მექანიკური შერევა ან მონომერის პოლიმერიზაცია შემავსებლის ზედაპირზე) და ვულკანიზაციის პირობებზე, რომლებიც განაპირობებენ მოლეკულათა შორის ბმების ტიპებს და ელექტროგამტარ კვანძში შემავსებლის ნაწილაკების ჩართვის ხარისხს.

ტექნიკური თვალსაზრისით, ჩვენს მიერ მიღებული რეზინის კომპოზიციები მთელი რიგი დადებითი თვისებების მიუხედავად ხასიათდება ზოგიერთი ნაკლოვანებით. ასე მაგალითად, ადიციური ვულკანიზაციით რეზინის მიღების მეთოდი ხასიათდება რეზინის ნარევის მცირე ხანმდეგობით, შედარებით დაბალი სიმტკიცით და ტოლუოლის გამოყენების აუცილებლობით, რაც მეტად არატექნოლოგიურია.

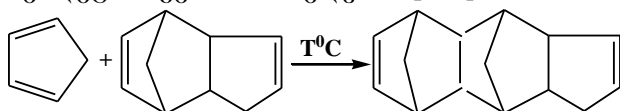
ერთ-ერთ ამოცანად დასახული გვქონდა აღნიშნული ნაკლის თავიდან აცილება. შესაძარებელ ობიექტებად აღებული გვქონდა რეზინები, რომლებიც ჩვენს მიერ იქნა მიღებული. ვინაიდან ცნობილია, რომ  $-Me_2SiO-$  ფრაგმენტისაგან განსხვავებული ახალი ნებისმიერი ფრაგმენტის შეტანა დიმეთილსილოქსანურ ჯაჭვში გამოიწვევდა ახალი თვისებების მქონე ოლიგომერების მიღებას, ამიტომ ჩვენ გადავწყვიტეთ ვინილის ჯგუფი შეგვეცვალა უფრო რეაქციისუნარიანი უჯერი ბმების შემცველი ჯგუფებით, რომლის ხარჯზეც შესაძლებელი იქნებოდა მაღალტემპერატურული გაკერვის რეაქციების წარმართვაც.

რამდენადაც CKTB-ში არსებული ვინილური ჯგუფები არც თუ ისე დიდი რეაქციისუნარიანობით ხასიათდებიან, ამიტომ გადავწყვიტეთ მისი მოდიფიცირება, ანუ მისი შეცვლა ნორბორნენის ჯგუფებით. ამისათვის გამოყენებული იქნა დილს-აღდერის რეაქცია, მზა ელასტომერზე.

ვინაიდან ცნობილია [160], რომ 170-200°C ფარგლებში ადგილი აქვს ტრიციკლოდეკადიენის დაშლას ციკლოპენტადიენად, რის შემდეგაც ციკლოპენტადიენი მოქმედებს ეთილენთან ან  $\alpha$ -ჩანაცვლებულ ეთილენთან და მიიღება ნორბორნენის ჯგუფის შემცველი ნაერთი 96% გამოსავლიანობით, შემდეგი სქემის მიხედვით:



მოდიფიცირების რეაქციის ჩასატარებლად ვიღებდით ვინილის ჯგუფების შემცველ პოლიმერს და ჭარბად ვამატებდით ციკლოპენტადიენს აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში, მორეაგირე კომპონენტებს ვადუღებდით 24 საათის განმავლობაში. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ დროს იმის თქმა, რომ ყველა ვინილის ჯგუფი შევიდა რეაქციაში გაძნელებულია, ვინაიდან ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში ნორბორნენის -CH=CH- ბმის დამახასიათებელი სიგნალები (მულტიპლეტი ცენტრით  $\delta \approx 5,4$  ვ.მ.ნ.) ემთხვევა ვინილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელ სიგნალებს. ამდენად, რაოდენობრივად შეფასება იმისა, თუ რა სიღრმით მიმდინარეობს დილს-ალდერის რეაქცია გაძნელებულია. რამდენადაც, მოდიფიცირების რეაქციები შეიძლება განვითარდეს შემდეგი სქემის მიხედვით [170]:

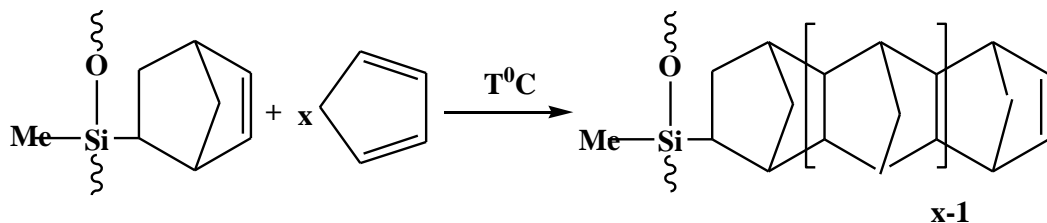


უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ ნორბორნენის ჯგუფებში შემაჯავლი ორმაგი ბმა დიდი რეაქციისუნარიანობით ხასიათდება, როგორც ჰიდროსილილირების რეაქციების ასევე, პოლიმერიზაციის რეაქციების მიმართ [149].

როგორც, ჩვენს მიერ, ზემოთ იქნა აღნიშნული, ციკლოპენტადიენი აიღებოდა შემაჯავლი ვინილის ჯგუფებზე უფრო მეტი რაოდენობით, ამიტომ ჭარბად არსებულ ციკლოპენტადიენს, როგორც აღნიშნავდნენ ალდერი და შტეინი, უნარი აქვს შევიდეს რეაქციაში ტრიციკლოდეკადიენის ბიციკლურ ფრაგმენტში არსებულ უჯერ ბმასთან, რომელიც როგორც ავტორები აღნიშნავენ ხასიათდება დიდი რეაქციისუნარიანობით [170, 171].

თუმცა შესაძლებელია, რომ რეაქცია არ გაჩერდეს აღნიშნულ სტადიაზე და უფრო ღრმად განვითარდეს პოლიციკლური ნაერთის წარმოქმნით.

მოდიფიცირებულ სილოქსანურ პოლიმერშიც შესაძლებელია განვითარდეს ზემოთ აღნიშნული შემჭიდროების - მოდიფიცირების რეაქციები, რომლებიც სავარაუდოდ შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ:



შეფასება იმისა, თუ რამდენად ღრმად მიდის პროცესი, კონდენსირებული გვერდითი ფრაგმენტის წარმოქმნით, შეუძლებელი აღმოჩნდა. ყოველ შემთხვევისათვის პოლიციკლურ ნაერთში ეს იქნება დიმერი, ტრიმერი თუ ტეტრამერი, უჯერი ბმის რეაქციისუნარიანობა არ მცირდება და, როგორც ლიტერატურიდან არის

ცნობილი [170, 171], ვინილური პოლიმერიზაცია შეიძლება უკატალიზატოროდ, მაღალ ტემპერატურაზეც კი ჩატარდეს. ამდენად, ჩვენს მიერ, დასინთეზებულ მოდიფიცირებულ სისტემაში თუ არსებობს ასეთი კონდენსირებული ბირთვები, მასში შემაგალი უჯერი ვინილური ბმაც უნდა ხასიათდებოდეს მაღალი რეაქციისუნარიანობით, რომლის ხარჯზეც შესაძლებელი იქნებოდა სტრუქტურირების რეაქციების წარმართვა, რომელიც დამატებით გააუმჯობესებდა მიღებული რეზინის თვისებებს.

ჩვენს მიერ ჩატარებული სამუშაოს არსი მდგომარეობს იმაში, რომ დენგამტარ სილიციუმორგანულ კომპოზიციაში, რომელიც შეიცავს სალოქსანურ გამმყარებელს-დიეთილამინომეთილტრიეთოქსისილანს და ტექნიკურ ნახშირბადს, დამატებით შეტანილია თუთიის ოქსიდი და აეროსილი-175, ხოლო ელასტომერის სახით შეიცავს პოლიდიმეთილნორბორნენმეთილსილოქსანს, ინგრედიენტების შემდეგი თანაფარდობით (მას. ნაწ):

პოლიდიმეთილნორბორნენმეთილსილოქსანი - 100,0

აეროსილი -175 - 20,0-45,0

თუთიის ოქსიდი - 2,0-5,0

ტექნიკური ნახშირბადი П357Э- 40,0 -60,0

დიეთილამინომეთილტრიეთოქსისილანი (АДЭ-3) - 4,0-6,0

კომპოზიციაში თუთიის ოქსიდისა და აეროსილის დამატებით შეტანა და ელასტომერად პოლიდიმეთილნორბორნენსილოქსანის გამოყენება აღნიშნული თანაფარდობით საშუალებას იძლევა გაუმჯობესდეს შემდეგი პარამეტრები:

საუულკანიზაციო ნარევის ხანმედგობა, - თვე - 6

სიმტკიცე გაწყვეტაზე, მპა - 4,4-7,1

კომპონენტების მოცემული შემადგენლობა უზრუნველყოფს კომპოზიციის სასურველ თვისებებს, რომლებიც იძლევა საშუალებას მიღწეულ იქნას საგარაუდო ტექნიკური შედეგები.

ანალოგიურად, გამამყარებლად გამოყენებულ იქნა ციკლოტრისილოქსანური ფრაგმენტის შემცველი ტრიეთოქსისილანი, იგივე შემადგენლობით:

პოლიდიმეთილნორბორნენმეთილსილოქსანი - 100,0

აეროსილი -175 - 20,0-45,0

თუთიის ოქსიდი - 2,0-5,0

ტექნიკური ნახშირბადი П357Э- 40,0 -60,0

ორგანოციკლოტრისილოქსანეთილტრიეთოქსისილანი (OCTES) - 4,0-6,0

დადგენილია, რომ გამამყარებლად გამოყენებული ორგანოციკლოტრისილოქსანეთილტრიეთოქსისილანი, მართალია, მიღებული რეზინის ზოგიერთი თვისების უმნიშვნელო ცვლილებას იწვევს, მაგრამ უკეთესია თერმომედგობის მხრივ, რაც მნიშვნელოვანია ტექნიკური თვალსაზრისით სპეციალური დანიშნულების კომპოზიციების მისაღებად.

ელექტროგამტარ სილიციუმორგანულ კომპოზიციას ვიღებთ შემდეგნაირად: 100 მას. ნაწ. პოლიდიმეთილნორბორნენმეთილსილოქსანს წინასწარ ვამუშავებთ ვალცებზე, ოთახის ტემპერატურაზე 5 წუთის განმავლობაში, შემდეგ შეგვყავს შემდეგი ინგრედიენტები: გამამყარებელი - 4-6 მას. ნაწ., თუთიის ოქსიდი - 2-5 მას. ნაწ., აეროსილი - 20-45 მას. ნაწ. და ტექნიკური ნახშირბადი 40-50 მას. ნაწ. გლუვი ზედაპირის მქონე კომპოზიციის წარმოქმნის შემდეგ, რეზინის მასას ხსნიან ვალცებიდან. შემდეგ ვატარებთ ვულკანიზაციას შემდეგ პირობებში: ტემპერატურა 100-200°C, წნევა 0,2-0,3 მპა, ვულკანიზაციის დრო 15-20 წუთი. ინგრედიენტების მოცემულ ზღვრებზე ნაკლები ან მეტი რაოდენობის გამოყენება იწვევს კომპოზიციის თვისებების გაუარესებას - ხანმედგობისა და სიმტკიცის შემცირებას. მიღე-

ბული ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული კომპოზიციის უპირატესი დადებითი თვისებები CKTB-თან შედარებით, სწორედ ნორბორნენის სტრუქტურაში არსებული უჯერი ბმის ხარჯზე მიმდინარე გაკერვებით შეიძლება აიხსნას.

მიღებული ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული კომპოზიციები შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა დანიშნულების რეზისტორულ ელემენტებად. კერძოდ, ამ მასალებისაგან შეიძლება დამზადდეს მაღალი სტაბილურობის მქონე ტენზო- ან თერმოელემენტები, გამათბობლები (სხვადასხვა ნომინალის მუდმივი ან ცვალებადი დენისათვის), სანტიმეტრული დიაპაზონის ელექტრომაგნიტური ტალღების მშთანთქმელები და სხვა.

ცხრილი 9

ვულკანიზაციის მეთოდის და კომპოზიციის მიღების მეთოდის გავლენა CKTB-ბაზაზე მიღებული რეზინების ელექტროგამტარ და ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე.

ვულკანიზაციის მეთოდი	სავულკანიზაციო აგენტი	შემაფსებლის სახეობა	შემაფსებლის შემცველობა, მას. ნაწ.	$\rho_v$ ომი.მ	პერკოლაციის ზღვარი	ერთგვარონება $\Delta\rho/\rho_{საშ}$ , %	სიმტკიცის ზღვარი, მპა	ფარდობითი წაგრძელება გაწვევებისას, %	ნარჩენი დეფორმაცია, %
ადიციური	დიეთილამინოტრიეთოქსისილანი (AD3-3)	П 803	20	$10^4$	120	10.8	0.8	101	4.0
		П 803	30	$2.6 \times 10^3$	20	98.0	1.7	246	5.5
		П 803	40	11		75.0	2.1	292	5.7
		П 357Э	40	0.42		86.0	2.7	240	8.6
		П 357Э	50	0.05	12	45.0	3.2	360	7.9
		П 357Э	60	0.02		32.0	2.8	250	4.3
	კალიუმის დიეთილკაპრილ ატი+ტეტრაეთოქსისილანი	П 803	100	1.60			3.8	325	3.4
		П 357Э	50	0.24			6.5	610	8.6
		OCTES	П 357Э	50	0.22	10	27.3	6.9	450
	პეროქსიდური	დიკუმლის პეროქსიდი	П 357Э	40	45		360.0	3.3	386
П 357Э			50	6.4	25	216.0	4.4	272	11.5
П 357Э			60	1.2		92.0	4.2	266	8.8
რადიაციული (დოზა-0.1 მგრ)		П 357Э	40	0.3		2.0	3.3	292	11.0
		П 357Э	50	0.08	16	3.0	5.1	360	9.0
		П 357Э	60	0.01		1.0	4.3	250	10.0
პოლიმერი-	(AD3-3)	TPГ	10	$1.3 \cdot 10^{-2}$		11.9	2.1	150	0.0
		TPГ	20	$1.5 \cdot 10^{-2}$	-	0.6	2.7	230	0.0
		П 357Э	20	1.4		10.2	2.7	210	4.2
		П 357Э	30	0.13		1.4	7.1	315	4.9

ზაციული შეცემა		Π 357၉	40	0.06		1.1	3.8	190	5.0
		Π 357၉	50	$9 \cdot 10^{-3}$		0.8	2.3	150	3.6
		Π 357၉	60	$8 \cdot 10^{-3}$		0.8	2.3	155	3.2
	OCTES	TPΓ	10	$1.3 \cdot 10^{-2}$		11.7	2.0	150	0.0
		TPΓ	20	$1.5 \cdot 10^{-2}$	-	0.55	2.7	235	0.0
		Π 357၉	20	1.4		10	2.6	207	4.2
		Π 357၉	30	0.13		1.4	6.2	318	4.8
		Π 357၉	40	0.06		1.1	3.9	195	5.1
		Π 357၉	50	$9 \cdot 10^{-3}$		0.8	2.4	158	3.5
		Π 357၉	60	$8 \cdot 10^{-3}$		0.0	2.3	160	3.0

## თავი 3

### ექსპერიმენტული ნაწილი

დისერტაციის აღნიშნულ თავში განხილულია ციკლური ფრაგმენტების შემცველი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზის ტიპური მეთოდები. ასევე განხილულია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ახალი უჯერი ფრაგმენტების შემცველი თერმორეაქტიული ოლიგომერების სინთეზის რეაქციები.

#### 3.1 ინსტრუმენტული გამოკვლევები

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

იწ და FTIR სპექტრები დასინთეზებული ნივთიერებისთვის გადაღებულია იწ სპექტროფოტომეტრზე R-20, ვახელინში ან CCl<sub>4</sub>-ში და ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრზე Nicolet Nexus 470.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე–“Bruker”, სამუშაო სიხშირით 250 და 400 მჰერცი, დეიტერირებული ქლოროფორმის ან C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ხსნარში. დეიტერირებული გამხსნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს.

გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია “Waters Model 6000A” ტიპის ქრომატოგრაფზე, რომელიც აღჭურვილი იყო R 401 ტიპის დიფერენციალური რეფრაქტომეტრული დეტექტორით, რომელიც შევსებული იყო 10<sup>3</sup> და 10<sup>4</sup> Å “Ultrastyrigel”-ის სვეტით. ნიმუშის კონცენტრაცია იყო დაახლოებით 3% წონით ტოლუოლში, ოლიგომეროსილოქსანებისათვის შესხურების საშუალო მოცულობა შეადგენს 5 μL. მიღებული გელ-შედწვევადი მრუდების სტანდარტიზაცია ტარდებოდა ცნობილი მოლეკულური მასის მქონე პოლისტიროლისა და პოლიდიმეთილსილოქსანის სტანდარტებით.

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

ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული, გელ-შედწვევადი ქრომატოგრაფიული და დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევები ჩატარებულია ქ. მაინცის (გერმანია) მაქს-პლანკის პოლიმერების სამეცნიერო კვლევით ინსტიტუტში.

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები ჩატარებულია ხელსაწყოზე “ДРОН-2 M”, A-CuK<sub>α</sub>, გადაღებას ვაწარმოებდით ფილტრის გარეშე, მობრუნების კუთხური სიჩქარე  $\omega \approx 2$  გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულია საქართველოს მინერალური ნედლეულის სამეცნიერო კვლევით ინსტიტუტში.

თერმოგრავიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებულია “Paulic-Paulic-Erdey, MOM-102” სისტემის დერივატოგრაფზე. ტემპერატურის მატების სიჩქარე  $v = 5$  გრად/წთ. კვლევები ჩატარებულია თსუ ქიმიის მიმართულებაზე.

### 3.2. საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება

α.ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი ( $m \approx 30,53$ ), α.ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ(დიმეთილ)სილოქსანი ( $m \approx 33$ ,  $n \approx 23$ ) გამოყენებულია მზა სახით ABCR-იდან. ასევე მზა სახით გამოყენებულია ტრიციკლოდეკადიენი, ციკლოჰექსა-1,3-დიენი, ცის-1,5-ციკლოოქტადიენი, 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანი, რომლებიც მიღებულია Aldrich-დან.

1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3 –  $T_{დუღ} = 134-135^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1,2195$ ;

ცის-1,5-ციკლოოქტადიენი -  $T_{დუღ} = 149-150^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,882$ ;

ციკლოჰექსა-1,3-დიენი -  $T_{დუღ} = 80-81^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,841$ ;

ტრიციკლოდეკადიენი -  $T_{დუღ} = 170-171^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,986$ ;

3,4-დიჰიდრო-2H-პირანი -  $T_{დუღ} = 86-87^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,922$ .

სადისერტაციო ნაშრომის შესრულებისას გამოყენებული გამსხნელები გასუფთავებულია შესაბამისი მეთოდებით და მათი სისუფთავე დადგენილია დუღილის ტემპერატურებით, გარდატეხის მაჩვენებლების მნიშვნელობებით და გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიული ანალიზებით.

### 3.3. სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი

**3.3.1. 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის სრული ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი მოვათავსეთ 400 მლ ეთერის, 10 მლ აცეტონის, 4,72 მლ (0,262 მოლი) წყლისა და 24,4 მლ (0,262 მოლი) ანილინის ნარევი. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში  $-5 \div 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვამატებდით 300 მლ აბსოლუტურ ეთერში გახსნილ 20 გ (0,131 მოლი) 1,1 დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ნარევს. მთელი ნარევის დამატების შემდეგ მორევა გავაგრძელებთ იგივე ტემპერატურაზე 1 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევი გავფილტრეთ, ეთერი გადავდენეთ წყლის ვაკუუმზე. გამოყოფილი მყარი ნივთიერება გადავაკრისტალეთ ჰექსანიდან, რის შედეგადაც გამოვყავით თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერება (I) 9,4 გ (64%) რაოდენობით. დედა ხსნარიდან გამსხნელის მოცილების შემდეგ მიღებულია 4,7 გ (32%) ნახევრადკრისტალური ნივთიერება II.

**3.3.2. 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ნაწილობრივი ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი ქლორკალციუმიანი მილით მოვათავსეთ 200 გ (1,307 მოლი) 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3, გახსნილი 200 მლ ეთერში მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში  $-5 \div 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 12,8 მლ დიოქსანისა და 12,1 მლ (0,652 მოლი) წყლის ნარევს. დიოქსანისა და წყლის ნარევის დამატების შემდეგ გავაგრძელებთ მორევა იგივე ტემპერატურაზე 1 სთ-ის განმავლობაში ხოლო შემდეგ ვურევდით ოთახის ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში, ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევს მოვაცილებთ გამსხნელი, რეაქციაში შეუსვლელი 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3, დავაფრაქციონირეთ ვაკუუმში. გამოვყავით ფრაქცია  $112-114^{\circ}\text{C}$  (1 მმHg) 39 გ 22% რაოდენობით, რომელიც შეესაბამება 1,3-დიქლორ-1,3-დი(1-სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანს III და ფრაქცია  $138-139^{\circ}\text{C}$  (1 მმHg), 23.0 გ რაოდენობით 13% რომელიც შეესაბამება 1,5-დიქლორ-1,3,5-ტრი(1-სილაციკლოპენტენ-3)ტრისილოქსანს IV და ფრაქცია  $147-149^{\circ}\text{C}$  (1 მმHg) 14,2 გ (8%), რომელიც შეესაბამება 1,7-დიქლორ-1,3,5,7-ტეტრა(1-სილაციკლოპენტენ-3)ტეტრასილოქსანს V.



**3.3.3. 1,3-დიქლორ-1,3-დი(1-სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანის სრული ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი და უკუმაცივარი, მოვათავსეთ 100 მლ ეთერი, 3,6 გ (0,2 მოლი) წყალი და 18,6 გ (0,2 მოლი) ანილინი. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მორევის პირობებში ვამატებდით 25,1 გ (0,2 მოლი) 1,3-დიქლორ-1,3-დი(1-სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანს გახსნილს 200 მლ აბსოლუტურ ეთერში.  $-5\pm 10^{\circ}\text{C}$ -ზე მთლიანად დამატების შემდეგ გავაგრძელებთ მორევს 1 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ ხსნარ-ნალექი გავფილტრეთ, ფილტრატს მოვაცილებთ გამსხნელი წყლის ვაკუუმზე. მიღებულია ფხვნილისებური ნივთიერება (VI) ~10 გ რაოდენობით (~47%), რომელიც კარგად იხსნება ორგანულ გამსხნელებში.

**3.3.4. 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია დიფენილსილანდიოლთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი და უკუმაცივარი, მოვათავსეთ 85 გ (0,556 მოლი) 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3 გახსნილი 300 მლ აბსოლუტურ ტოლუოლში. მუდმივი მორევისა და გაცივების პირობებში  $-5\pm 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვამატებდით 40 გ (0,185 მოლი) დიფენილსილანდიოლისა და 29,3 გ (0,371 მოლი) პირიდინის ნარევს 2 საათის განმავლობაში. ხოლო შემდგომ ნალექის მომწიფების მიზნით გავაცხელებთ 20 წუთის განმავლობაში. მეორე დღეს ხსნარ-ნალექი გავფილტრეთ, მოვაცილებთ გამსხნელი და გამოვხადეთ ღრმა ვაკუუმზე. შევავროვეთ ფრაქცია  $169-172^{\circ}\text{C}$  ( $10^{-2}$  მმ.Hg) 43,6 გ რაოდენობით (გამოსავლიანობა ~64%), რომელიც შეესაბამება – VII ნივთიერებას და ფრაქცია  $238-244^{\circ}\text{C}$  ( $10^{-2}$  მმ.Hg) 11,4 გ რაოდენობით (16,7%), რომელიც შესაბამება VIII ნივთიერებას.

**3.3.5. 1,5-დიქლორ-1,5-დი(1-სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის სრული ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 2,82 გ (0,03 მოლი) ანილინის 0,55 გ (0,33 მოლი) წყლისა და 100 მლ ეთერის ნარევი. მუდმივი მექანიკური მორევისა და გაცივების პირობებში,  $-5\pm 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე. სარეაქციო ნარევს ვურევდით იგივე ტემპერატურაზე 1,5 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ მორევა გავაგრძელებთ 1 სთ-ის განმავლობაში. მიღებული ხსნარ-ნალექი გავფილტრეთ. გამსხნელი გადავდენთ წყლის ვაკუუმზე. გამოყოფილი მყარი ნივთიერება გადავაკრისტალეთ პენტანიდან. მივიღეთ 4,36 გ (69,7 %) თეთრი ფერის მყარი კრისტალური ნივთიერება IX.

**3.3.6. 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის კონდენსაცია დიფენილსილანდიოლთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი ქლორკალციუმიანი მილით მოვათავსეთ 25,35 გ (0,056 მოლი) 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანი გახსნილი 560 მლ აბსოლუტურ ტოლუოლში (ვიღებდით 5%-იან ტოლუოლსხსნარს). მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 12,19 გ (0,05 მოლი) დიფენილსილანდიოლისა და 8,93 გ (0,106 მოლი) პირიდინის ნარევს. მთლიანად დამატების შემდეგ ვაგრძელებდით მორევს 20 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევი ვაცხელებთ 2 საათი. მთლიანად დამატების შემდეგ ვაგრძელებდით მორევს 20 სთ განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევი ვაცხელებთ 2 საათი. გავაცივებთ, გავფილტრეთ, ფილტრატი გავრეცხებთ ნეიტრალურ რეაქციაში, გავაშრეთ უწყლო  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ზე. გამსხნელის მოცილებისა და პენტანიდან გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ თეთრი ფერის მყარი ნივთიერება X, 22,3 გ (53 %).

**3.3.7. 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია დიფენილსილანდიოლთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი და უკუმაცივარი, მოვათავსეთ 28,3 გ (0,185 მოლი)

1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3 გახსნილი 300 მლ აბსოლუტურ ტოლუოლში. მუდმივი მორევისა და გაცივების პირობებში  $-5\pm 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვამატებდით 40 გ (0,185 მოლი) დიფენილსილანდიოლისა და 29,3 გ (0,371 მოლი) პირიდინის ნარევეს 2 საათის განმავლობაში. ხოლო შემდგომ ნალექის მომწიფების მიზნით გავაცხელეთ 20 წუთის განმავლობაში. მეორე დღეს ხსნარ-ნალექი გაფილტრეთ, მოვაცილეთ გამსხნელი და გამოვხადეთ ღრმა ვაკუუმზე. 30 გ რეაქციის პროდუქტის გამოხდისას მიღებულია 4,5 გ (15%) VII ნივთიერება, 11,7 გ (39%) X ნივთიერება და 3,3 გ (11%) XI ნივთიერება.

**3.3.8. 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაცია დიეთილამინთან.** სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 38,17 გ (0,523 მოლი) დიეთილამინი გახსნილი 200 მლ აბს. ეთერში. მუდმივი მორევისა და გაცივების პირობებში  $-5\pm 10^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 20 გ (0,131 მოლი) 1,1-დიქლორ-1-სილაციკლოპენტენ-3-ს გახსნილს 200 მლ აბს. ეთერში. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 2 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ ხსნარ-ნალექი გაფილტრეთ, გადავდენეთ გამსხნელი და გამოვხადეთ ვაკუუმზე. შევავროვეთ ფრაქცია  $93-94^{\circ}\text{C}$  (1-2 მმ.Hg), მივიღეთ 9.83 გ ნივთიერება  $\sim 33,3\%$  გამოსავლიანობით.

#### 3.4. ნორბორნენ-2-ილ-ჯგუფის შემცველი ციკლური და ხაზოვანი ორგანოსილოქსანების სინთეზი

**3.4.1 დიჰიდროქსიმეთილნორბორნენ-2-ილ-სილანის (მეთილნორბორნენსილანდიოლის) სინთეზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორეგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი, მოვათავსეთ 192 მლ დიეთილის ეთერის, 13,2 მლ (0,1449 მოლი) ანილინის, 2 მლ აცეტონისა და 2,6 მლ (0,1449 მოლი) წყლის ნარევი. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მორევის პირობებში  $0\pm 5^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვამატებდით 192 მლ აბს. ეთერში გახსნილ 15 გ (0,0724 მოლი) მეთილნორბორნენდიქლორსილანს. ნარევის მთლიანად დამატების შემდეგ მორევას ვაგრძელებთ იგივე ტემპერატურაზე 2 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ ხსნარ-ნალექი გაფილტრეთ, ეთერი მოვაცილეთ წყლის ვაკუუმზე. მიღებული ნივთიერება გადავაკრისტალეთ პენტან-ოქტანის ნარევიდან, მოცულობითი თანაფარდობით 1:2. მივიღეთ 10,9 გ (გამოსავლიანობა  $\sim 60\%$ ) მოყავისფრო მყარი ნივთიერება  $\sim \text{XIII}$ .

**3.4.2. მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიქლორსილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორეგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი, მოვათავსეთ 124 მლ (0,6896 მოლი) მეთილნორბორნენდიქლორსილანი და 124 მლ დიეთილის ეთერი. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში  $-30\pm -40^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვამატებდით 5,6 მლ (0,31 მოლი) წყლისა და 6 მლ დიოქსანის ნარევეს. ნარევის მთლიანად დამატების შემდეგ მორევა გავაგრძელებთ იგივე ტემპერატურაზე 2 სთ-ის განმავლობაში. ეთერის გადადენის შემდეგ მიღებულია 100 გ ბლანტი ნივთიერება, რომლის ვაკუუმში დაფრაქციონირების შედეგად გამოყოფილია 38 გრ (38 %) ყვითელი ფერის თხევადი ნივთიერება XIV, რომელიც შეესაბამება 1,3-დიქლორ-1,3-დიმეთილ-1,3-დინორბორნენ-2-ილდისილოქსანს და 31 გ (31%) ოლიგომერული პროდუქტი XV გარდაქმნის ხარისხით  $m=3$ .

**3.4.3. ნორბორნენ-2-ილ-ტრიქლორსილანის ჰიდროლიზი.** სარეაქციო კოლბაში, რომელშიც მოთავსებული იყო ყინულიანი წყალი, მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში ვამატებდით 145 მლ ნორბორნენ-2-ილტრიქლორსილანის ხსნარს 205 მლ აცეტონში, შეიმჩნეოდა თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერების გამოყოფა. სა-

რეაქციო ნარევი დავტოვეთ მეორე დღემდე. მეორე დღეს ხსნარ-ნალექი გაფილტვრეთ, კრისტალები გავრეცხეთ ნეიტრალურ რეაქციამდე და ჩავრეცხეთ ტოლუოლით. მიღებულია 100 გ (~70%) თეთრი ფერის მყარი ნივთიერება XVI, რომელიც მხოლოდ დიოქსანში იხსნება.

**3.4.4. ნორბორნენ-2-ილ-ტრიქლორსილანის ჰიდროლიზი.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი მოვათავსეთ 31,6 გ (0,37 მოლი)  $\text{NaHCO}_3$ , 7 მლ (0,376 მოლი) წყალი და 150 მლ ეთერი. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მორევის პირობებში ოთახის ტემპერატურაზე ვამატებდით 28,54 გ (0,125 მოლი) ნორბორნენ-2-ილტრიქლორსილანს გახსნილს 50 მლ მშრალ ეთერში. ქლორიდის დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევის ვურევდით 3 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევი გაფილტვრეთ, გავრეცხეთ ნეიტრალურ რეაქციამდე, გავაშრეთ უწყლო  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ზე. გამსხნელი მოვაცილეთ მივიღეთ მყარი პროდუქტი, რომელიც გავრეცხეთ ჯერ ტოლუოლით და შემდეგ პენტანით. გამოყოფილია დიოქსანში კარგად ხსნადი 17,3 გ (80%) მოყვითალო ფერის ნივთიერება XVI.

**3.4.5. ნორბორნენ-2-ილ-ტრიქლორსილანის ჰიდროლიზი ტუტე არეში.** სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 20,4 გ (0,15 მოლი)  $\text{NaOH}$ , 390 მლ წყალი და 390 მლ ეთერი. მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 38,9 გ ქლორიდს (0,17 მოლი) გახსნილს 50 მლ აბსოლუტურ ეთერში. მთლიანად დამატების შემდეგ მორევა გავაგრძელებთ იგივე ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევი გავყავით გამყოფი ძაბრით. ეთერ-ხსნარი გავრეცხეთ ნეიტრალურ რეაქციამდე, გავაშრეთ უწყლო  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ზე და ეთერი გადავდენეთ წყლის ვაკუუმზე. ვაკუუმირების შედეგად მიღებულია 17,4 გ (~68%) ოლიგომერული პროდუქტი-ორგანულ გამსხნელებში კარგად ხსნადი თეთრი ფერის ფხვნილისმაგვარი ნივთიერება XVII.

**3.4.6. ტრიჰიდროქსინორბორნენ-2-ილ-სილანის ჰვკ ტრიმეთილქლორსილანთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი მოვათავსეთ 63 გ (0,58 მოლი) ტრიმეთილქლორსილანის ხსნარი 100 მლ აბს. დიოქსანში. საწვეთი ძაბრიდან მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში ოთახის ტემპერატურაზე ვამატებდით 20 გ (0,116 მოლი)  $\text{C}_7\text{H}_9\text{Si}(\text{OH})_3$  ხსნარს 28 მლ (0,348 მოლი) აბსოლუტურ პირიდინსა და 250 მლ დიოქსანში. მთლიანად დამატების შემდეგ მორევა გავაგრძელებთ 6 საათის განმავლობაში ხსნარ-ნალექი გაფილტვრეთ, გავრეცხეთ ნეიტრალურ რეაქციამდე და გავაშრეთ, გამსხნელის მოცილებისა და ვაკუუმირების შედეგად მივიღეთ მოყვითალო ფერის მყარი ნივთიერება XVIII, 28 გ ოდენობით (~62%), რომელიც კარგად იხსნება ეთერში ლღობის  $T_{\text{ღლ}}=242 \div 244^\circ\text{C}$ .

**3.4.7. მეთილნორბორნენ-2-ილ-დიქლორსილანის ჰვკ 1,3-ჰიდროქსიტერამეთილდისილოქსანთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მოვარგეთ ორი საწვეთი ძაბრი, მოვათავსეთ 150 მლ აბს ეთერი. მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე ორივე საწვეთი ძაბრიდან ერთდროულად ვამატებდით. კერძოდ, ერთი საწვეთი ძაბრიდან 9,6 გ (0,0528 მოლი) 1,3-დიჰიდროქსიტერამეთილდისილოქსანის ხსნარს 10,52 მლ (0,1152 მოლი) ანილინში, ხოლო მეორედან -10,92 გ (0,0528 მოლი) მეთილნორბორნენქლორსილანს. მთლიანად დამატების შემდეგ გავაგრძელებთ მორევა იგივე ტემპერატურაზე 48 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევი გაფილტვრეთ, გავრეცხეთ ნეიტრალურ რეაქციამდე, ეთერი გადავდენეთ და

დავაფრაქციონირეთ ვაკუუმზე. 15 გ ნივთიერების გამოხდისას მიღებულია 6.6 გ (44 %), ბლანტი XIX ნივთიერება.

**3.4.8. ნორბორნენჰექსამეთილციკლოტეტრასილოქსანის სინთეზი.** აღწერილი მეთოდის ანალოგიურად 9,1428 გრ (0,0441 მოლი) მეთილნორბორნენდიქლორსილანიდან, 10,6 (0,0441 მოლი) 1,5-დიჰიდროქსიჰექსამეთილნორბორნენდიქლორსილანიდან და 8,21 (0,0882 მოლი) ანილინიდან მიღებულია 16 გ ბლანტი ნივთიერება, რომლის გამოხდისას ვაკუუმზე მიღებულია 6,1 გ (38%) უფერო ბლანტი ნივთიერება XX.

### 3.5. $\alpha$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი) მეთილჰიდრიდსილოქსან(დიმეთილსილოქსან)ის ჰიდროსილირების რეაქციები

**3.5.1.  $\alpha$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ცის-1,5-ციკლოქტადიენტან** (თანაფარდობა 1:30). სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 1,6352 გ (0,000833 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი და 2,7047 გ (0,025 მოლი) ცის-1,5-ციკლოქტადიენი გახსნილი 4.5 მლ მშრალ ტოლუოლში. სარეაქციო არეში შევიტანეთ კატალიზატორი  $H_2PtCl_6$ -ის 2 წვეთი ( $\sim 5 \div 8 \times 10^{-5}$  გ 1 გ პროდუქტზე) და რეაქციას ვატარებდით მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ( $60^\circ C$ ). სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურევდით მაგნიტური სარეველათი. ვაკვირდებოდით მიერთების რეაქციის დროს  $\equiv Si-H$  აქტიური ბმების შემცირებას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ მიღებული ოლიგომერი გადავლექეთ ტოლუოლსხნარიდან ნ-ჰექსანით, რის შემდეგაც ვახდენდით ვაკუუმირებას მუდმივ მასამდე  $50-60^\circ C$ -ის ინტერვალში. მიღებულია 3,3 გ (75%) ოლიგომერი XXI.

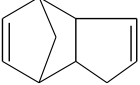
**3.5.2.  $\alpha$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანთან** (თანაფარდობა 1:30). სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 2.0389 გ (0,001039 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი და 2,6225 გ (0.0311) 3,4-დიჰიდრო-2H-პირანი გახსნილი 8 მლ აბსოლუტურ ტოლუოლში. სარეაქციო არეში შევიტანეთ კატალიზატორი Pt/C (5%) საერთო მასის 0.1%. რეაქციას ვატარებდით მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ( $60^\circ C$ ). სარეაქციო სისტემას ინტენსიურად ვურევდით მაგნიტური სარეველათი. ვაკვირდებოდით მიერთების რეაქციის დროს  $\equiv Si-H$  აქტიური ბმების შემცირებას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევიდან ვახდენდით დასინთეზებული ოლიგომერის გადალექვას ნ-ჰექსანიდან და შემდგომ გამხსნელის ვაკუუმირებას  $50-60^\circ C$ -ის ინტერვალში. მიღებულია  $\sim 3,7$  გ (80%) ოლიგომერი XXII.

**3.5.3.  $\alpha$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ(დიმეთილ)სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიციკლოდეკადიენტან.** სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 1.5029 გ (0.00077 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი და 3.0333 გ (0,02298 მოლი) დიციკლოპენტადიენი და 3 მლ აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლი. სარეაქციო არეში შევიტანეთ კატალიზატორი  $H_2PtCl_6$ -ის 2 წვეთი ( $\sim 5 \div 8 \times 10^{-5}$  გ 1 გ პროდუქტზე) და რეაქციას ვატარებდით მუდმივი მორევისა და მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ( $90^\circ C$ ). ვაკვირდებოდით მიერთების რეაქციის სიჩქარეს  $\equiv Si-H$  აქტიური ბმების ექსპერიმენტული განსაზღვრით. ამის შემდეგ სარეაქციო პროდუქტს ვფილტრავდით, ვაცილებდით ტოლუოლს მუდმივ მასამდე ვაკუუმირებით  $50-90^\circ C$ -ის ინტერვალში. მიღებულია 3,85 გ (85%) ოლიგომერი XXIII. მიერთების დანარჩენი რეაქციები ჩატარებულია ანალოგიურად. საწყისი ნივთიერებების რაოდენობები და ოლიგომერების გამოსავლიანობები მოცემულია მე-10 ცხრილში.

**3.5.4.  $\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან.** (თანაფარდობა 1:30). მიერთების რეაქციები ჩატარებულია წინა სინთეზების ანალოგიურად. საწყისი ნივთიერებების რაოდენობები და ოლიგომერების გამოსავლიანობები მოცემულია მე-11 ცხრილში.

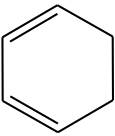
**ცხრილი 10**

$\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიციკლოდეკადიენტან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავლიანობა

ოლიგომერის №	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMeHO})_m(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_3$			 გ (მოლი)	ტემპერატურა, °C	გამოსავლიანობა, გ, (%)
	m	n	გ (მოლი)			
XXIII	30	0	1.5029 (0.00077)	3.0333 (0.02298)	90	3.85 (85)
XXIV <sup>1</sup>	53	0	1.1248 (0.0003365)	2.3542 (0.01783)	60	2.89 (83)
XXIV <sup>2</sup>	53	0	1.1248 (0.0003365)	2.3542 (0.01783)	70	2.61 (75)
XXIV <sup>3</sup>	53	0	1.1248 (0.0003365)	2.3542 (0.01783)	80	2.44 (70)
XXIV	53	0	1.1248 (0.0003365)	2.3542 (0.01783)	90	2.33 (67)
XXV	33	23	0.7688 (0.0002)	0.8712 (0.0066)	90	1.15 (70)

**ცხრილი 11**

$\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ციკლოჰექსა-1,3-დიენტან ჰიდროსილილირების დროს საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ოლიგომერების გამოსავლიანობა

ოლიგომერის №	$\text{Me}_3\text{SiO} \left( \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_{30} \text{SiMe}_3$	 გ (მოლი)	ტემპერატურა, °C	გამოსავლიანობა, გ, (%)
	გ (მოლი)			
XXVI <sup>1</sup>	1.4699 (0.7491)	1.7978 (0.022473)	60	3.07 (94)
XXVI <sup>2</sup>	1.4699 (0.7491)	1.7978 (0.022473)	70	3.10 (94)
XXVI	1.4699 (0.7491)	1.7978 (0.022473)	80	3.10 (95)

### 3.6. პოლიმერული კომპოზიციების მიღება

**3.6.1. 1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია მეთილდიქლორსილანთან.** კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, ორი საწვეთი ძაბრი და უკუმაცივარი ქლორკალციუმიანი მილით, მოვათავსეთ 11,4 გ (0.12 მოლი) მეთილდიქლორსილანი გახსნილი 250 მლ აბს.მშრალ ტოლუოლში და ორი საწვეთი ძაბრიდან ვუმატებდით 50 გ (0.12 მოლი) 1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანს გახსნილს 600 მლ აბს. ტოლუოლში, აგრეთვე 38.2 გ (0.23 მოლი) პირიდინს გახსნილს 40 მლ ტოლუოლში. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 7-8 საათის განმავლობაში, რის შემდეგაც ვაცხელებდით 2-3 საათის განმავლობაში ტოლუოლის დუღილის ტემპერატურამდე. მიღებული ხსნარი გავფილტრეთ, გამსხნელი მოვაცილეთ და მივიღეთ 56.3 გ ბლანტი რეაქციის პროდუქტი, რომლის ვაკუუმზე გამოხდით მივიღეთ 20 გ (36%) 1-ჰიდრო-1-მეთილ-3,3,5,5-ტეტრაფენილციკლოტრისილოქსანი (XXVII) დუღილის ტემპერატურით  $T_{დუღ} = 190-195^{\circ}\text{C}$  ( $P=1 \times 10^{-2}$  მმHg) გამოთვლილი  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Si}_3\text{O}_3$ ; C – 65,79; H – 5.26; Si – 18,42; M=456; ნაპოვნი: C – 65,10; H – 4.99; Si – 18,30; და 23,6 გ (42%) 1,7-დიჰიდრო-1,7-დიმეთილოქტაფენილციკლოჰექსასილოქსანი XXVIII,  $T_{დუღ} = 190-195^{\circ}\text{C}$  ( $P=1 \times 10^{-2}$  მმHg), გამოთვლილი  $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{Si}_6\text{O}_6$ ; C – 65,79; H – 5.26; Si – 18,42; M=912; ნაპოვნი: C – 66,08; H – 5.38; Si – 18,11; [164].

**3.6.2. 1-ჰიდრო-1-მეთილ-3,3,5,5-ტეტრაფენილციკლოტრისილოქსანის (XXVII) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ვინილტრიეთოქსისილანთან.** სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, ინერტული გაზის შემყვანი ტუბუსი და კატალიზატორის შესატანი ტუბუსი მოვათავსეთ 9.12 გ (0.02 მოლი) 1-ჰიდრო-1-მეთილ-3,3,5,5-ტეტრაფენილციკლოტრისილოქსანი და 4.75 გ (0.025 მოლი) ვინილტრიეთოქსისილანი გახსნილი 30 მლ აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში, რამდენიმე წვეთი პლატინაქლორწყალბადმუავას 0.1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში ( $\sim 5 \div 8 \times 10^{-5}$  გ, 1გ პროდუქტზე). რეაქცია ჩავატარეთ  $80^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, Si-H ბმის სრულ ამოწურვამდე. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევეში ჩავყარეთ გააქტივებული ნახშირი 1 გ რაოდენობით, გავფილტრეთ, მოვაცილეთ გამსხნელი და ზედმეტი ვინილტრიეთოქსისილანი. მიღებულია 12.7 გ (98%) ტრიეთოქსი ჯგუფების შემცველი გამამყარებელი (XXIX).

**3.6.3. სილოქსანური პოლიმერების ბაზაზე ელექტროგამტარი კომპოზიტების მიღება.** კომპოზიციური მასალების მიღებას ვაწარმოებდით ლაბორატორიულ ვალცებზე, ოთახის ტემპერატურაზე. საწყისი ნაზავის ვალცირებას ვახდენდით 2.6 თავში მოტანილი თანაფარდობით, ერთგვაროვანი სისტემის მიღებამდე. რის შემდეგაც ვახდენდით ფურცლოვანი პროდუქტის თერმოდამუშავებას  $120^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ვულკანიზირებული პროდუქტის მიღების მიზნით.

მიღებული ვულკანიზატებისათვის ჩატარებულია შემდეგი გამოკვლევები: კუთრი მოცულობითი ელექტრული წინაღობა, გამტარებლობის პერკოლაციის ზღვარი, მასალის ერთგვაროვნება, სიმტკიცის ზღვარი გაჭიმვაზე, ფარდობითი წაგრძელება, ნარჩენი დეფორმაცია სათანადო სტანდარტების მიხედვით.

## დასკვნები

1. შესწავლილია 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის როგორც ნაწილობრივი, ასევე სრული ჰიდროლიზის რეაქციები სხვადასხვა პირობებში და დასინთეზებულია ჰიდროქსილისა და ქლორის ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სილაციკლოპენტენ-3-ის შემცველი ახალი ხაზოვანი აღნაგობის ოლიგომერები.
2. 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციებით დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობით აქცეპტორ-პირიდინის თანაობისას მიღებულია ხაზოვანი და ციკლური აგებულების ორგანოსილოქსანები.
3. შესწავლილია მეთილნორბორნენდიქლორსილანის ნაწილობრივი და სრული ჰიდროლიზის რეაქციები, სხვადასხვა პირობებში და დასინთეზებულია ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სილანები და სილოქსანები; ხოლო ნორბორნენტიქლორსილანის ჰიდროლიზის რეაქციებით, როგორც მჟავა, ტუტე და ნეიტრალურ არეში, ჩვენს მიერ დასინთეზებულია, როგორც შესაბამისი ტრიოლი, ასევე მათი კონდენსაციის კიბისებრი პროდუქტები.
4. ყველა ინდივიდუალური ორგანოსილოქსანების აღნაგობა დამტკიცებულია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური რეფრაქციით, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, იწ და ბმრ სპექტრების მონაცემებით.
5. შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენტთან და 3,4-დიჰიდრო-2H-ჰიდროპირანთან როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0.1 M ხსნარის ტოლუოლში) თანაობისას, ასევე Pt/C თანაობისას. დადგენილია, რომ ცის-1,5-ციკლოქტადიენტთან  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის მაღალი კონვერსიის დროს ადგილი აქვს შეკერილი ოლიგომერების წარმოქმნას. ამიტომ რეაქციას ვწყვეტდით  $\equiv\text{Si-H}$  ბმის 80% კონვერსიის დროს; 3,4-დიჰიდრო-2H-ჰიდროპირანთან ჰიდროსილილირების დროს პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორის გამოყენებისას ადგილი ჰქონდა შეკერილი ოლიგომერების წარმოქმნას. ამიტომ ხსნადი ოლიგომერების მიღებისათვის ვიყენებდით Pt/C კატალიზატორს.
6. ჩვენს მიერ პირველად შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლიგომერების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ტრიციკლოდეკადიენტთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც 9,10 ასევე 1,2-მიერთებით. ამასთანავე ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას განტოტვილი აგებულების სისტემების მიღებით. დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო სისტემებს კარბოჯაჭვური ელასტომერების მოდიფიკაციისათვის, ვინაიდან ისინი განიცდიან გაკერვის რეაქციებს სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე დამატებითი გაცხელების დროს.
7. ჩატარებულია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ციკლოჰექსა-1,3-დიენტთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1M ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში თანაობისას და დასინთეზებულია განტოტვილი აღნაგობის ოლიგომერები. დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო სისტემებს, ვინაიდან შეიცავენ რა უჯერ ციკლოჰექსენილის ფრაგმენტებს და პლატინის კატალიზატორს, გაცხელებით განიცდიან სტრუქტურირების რეაქციებს, რაც ხდის მათ საინტერესოს პრაქტიკაში დასანერგად.
8. მეთილდიმეთოქსისილანის ტრიციკლოდეკადიენტთან და ციკლოჰექსა-1,3-დიენტთან მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებულია გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქ-

ციაში:  $[Me(MeO)_2SiH]$  მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილირებისას ტრიციკლოდეკადიენთან გათვლილია წარმოქმნის სიბოები ( $\Delta H_f$ ), სისტემის ენერჯის ცვლილება ( $\Delta H$ )  $\equiv C-Si \equiv$  ბმის მანძილის ცვლილებისას ( $R_{C-Si}$ ), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ( $q_i$ ) ატომებზე, დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ). ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით მიღებული შედეგები სრულ თანხვედნაშია ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანის მონაცემებთან, რაც საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ ეს მეთოდი რეაქციის უპირატესი მიმართულების განსაზღვრისათვის.

9. დასინთეზებული თერმოგრაქტიული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია  $^1H$ ,  $^{13}C$ , FTIR სპექტრული გამოკვლევები და ფართო კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული, თერმოგრაფიმეტრიული და გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები.
10. ნორბორნენის და ზოგიერთი სხვა ფუნქციური ჯგუფის შემცველი პოლიორგანოსილოქსანებისა და წვრილდისპერსიული ელექტროგამტარი (ტექნიკური ნახშირბადი, გრაფიტი) ფხვნილების საფუძველზე მიღებულია ელექტროგამტარი რეზინები ტექნიკური მახასიათებლების რიცხვითი მნიშვნელობების ფართო დიაპაზონით. ნაჩვენებია, რომ: ა) რეზინის ვულკანიზაციის პირობები არსებით გავლენას ახდენს ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული რეზინების თვისებებზე; ბ) რეზინების ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული არა მარტო კომპონენტების გვარობაზე და კონცენტრაციაზე, არამედ მათ შორის ურთიერთქმედების ხასიათზე; პოლიმერიზაციული შევსების მეთოდით მიღებული რეზინები გამოირჩევიან მაღალი ჰომოგენურობით, ელასტიურობით და ელექტროგამტარობით; გ) ელექტროგამტარი სილიციუმორგანული კომპოზიტების გამოყენება შეიძლება სტაბილურ რეზისტორებად, ტენზო- და თერმოელემენტებად, მოკლევალდოვანი გამოსხივებების მშთანთქმელებად და სხვა.



## გამოყენებული ლიტერატურა

1. "Silicon-Containing Polymers"; Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. // Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 2000, pp. 79-112.
2. Richard H., Mauzac M., Si gaud G., Achard M.-F., Hardouin F. "Side-Chain Liquid Crystalline Polymers". // Liq. Cryst. 1991, vol. 9, №6, pp. 679-688.
3. Hu J.-Sh., Zhang B.-Y., Liu Z.-J., Zang B.-L. "Synthesis and phase behavior of chiral side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesogenic groups". //J. Appl. Polym. Sci., 2002, vol. 86, №11, pp. 2670-2676.
4. 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, pp. 4076-4079.
5. 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, pp. 386-389.
6. 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.
7. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. "Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity". //J. Polymer Science, Part A: Polymer Chem., 2003, vol. 41, №19, pp. 2939-2948.
8. Hazziza-Laskar J., Helarry G., Sauvet G. "Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups". //J. Appl. Polym. Sci., 1995, vol. 58, № 1, pp. 77-84.
9. Bratcher M. S., DeClue M. S., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B. R., Moerner W. E., Siegel, J. S. "Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain: Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization". //J. Am. Chem. Soc. 1998, vol. 120, № 37, pp. 9680-9681.
10. Chang-Chien G.-P., Kuo J.-F. "Synthesis, characterization, and thermotropic properties of side-chain liquid crystalline polysiloxane polymers with an oligo (ethylene oxide) unit in the side chain". //J. Appl. Polym. Sci., 1995, vol. 57, № 10, pp. 1183-1204.
11. Manners I. "Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science". //Angew. Chem., Int. Ed. Engl 1996, vol. 35, №12, pp. 1602-1621.
12. Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A.A. "Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review". //Polym. Int, 2001, vol. 50, № 5, pp. 1279-1287.
13. 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, pp. 317-322.
14. Rindsdorf H., Schneller A. "Liquid Crystalline Side Chain Polymers with Low Glass Transition Temperatures". //Macromol. Chem., Rapid Commun. 1982, vol. 3, №3, pp. 557-562.
15. Kawatsuki N., Sakashita., 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, pp. 1919-1935.
16. 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, pp. 797-801.

17. Годовский Ю.К., Макарова И.И., Папков В.С., Кузьмин Н.Н. "Термотропная мезофаза в линейном полидипропилсилоксане". //Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 1985, vol. 27, № 3, pp. 164-165.
18. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Crystalline Phases and a Mesophase Poly(dipropylsiloxane)". //Macromol. Chem., Rapid Commun., 1985, vol. 6, pp. 443-450.
19. Rao A.V., Pajonk G.M., "Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels". //J. Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 285, №1-2, pp. 202-209.
20. Ackerman W.C., Vlachos M, Rouanet S., Fruendt J., "Use of surface treated aerogels derived from various silica precursors in translucent insulation panels". // J. Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 285, №1-2, pp. 264-271.
21. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Marciniak B., Pergamon Press, 1994, pp. 1-792.
22. "Encyclopedia of Catalysis", Marciniak B., Guli J., Maciejewski H., John Wiley & Sons Inc., 2002, p.1-28.
23. Pantode W., Wilcock D.F. "Methylpolysiloxanes". //J. Amer. Chem. Soc., 1946, v.68, pp. 358-363.
24. "Методы синтеза полиорганосилоксанов", Соколов Н.Н., М. ГЭН. 1959, 147 с.
25. Андрианов К.А. "Исследования в области алкил- и арилзамещенных эфиров кремниевой кислоты". //Журн. Общ. Химии, 1938, т.8, вып. 8, с. 1255-1263.
26. "Organosilicon compounds Scientific Publication", Eaborn G. London., 1960, p. 45.
27. Измаилов Б.А. "Синтез и свойства полиорганосилоксанов с высшими алкильными радикалами". Автореф. дис. канд. хим. наук, М. МНТХТ им. Ломоносова 1967, 25 с.
28. Андрианов К.А. Ногаидели А.Н., Цховребашвили В.С., Накаидзе Л.Н., Жинкин Д.Я. "Реакции гидролиза ди- и трихлорсиланов жирно-ароматического ряда". //Докл. АН СССР., 1975, т. 223, №3, с.603-605.
29. Чернышев К.А., Комаленкова Н.Т., Ключкова Т.А., Кузмина Т.М., Бочкарев В.И. "Кремнийорганические гетероциклические соединения". //Журн. Общ. Химии, 1975. т. 45, вып. 10, с 2229-2234.
30. Шостаковский М.Ф., Кондратьев Х.Н. "Исследования в области синтеза и превращений кислородосодержащих кремнийорганических соединений". //Изв. АН СССР ОХН., 1956, №8, с. 967-973.
31. Ткешелашвили Р.Ш., Андрианов К.А., Ногаидели А.Н. "О реакции диметил- и фенилметилдихлорсиланов с 1,4-диметил-1,4-дигидронафталином". //Изв.АН. СССР. Сер.Хим., 1965, №8, с. 1396-1402.
32. Андрианов К.А., Ногаидели А.Н., Ткешелашвили Р.Ш. "О реакции конденсации дифенилдихлорсилана с 1,4-диметил-1,4-дигидронафталином". // Изв. АН. СССР. Сер. Хим., 1966, № 12, с. 2229-2230.
33. Ногаидели Г.А. "Синтез и превращения некоторых кремнийорганических соединений на основе дициклопентадиена". Автореф. дис.канд. хим. наук-Тбилиси, ТГУ, 1977, 22 с.
34. Hamman W.C., Hobbs C.P., Bauer D.J. "Methy(2-thienyl and methyl(2-furyl)cyclosiloxanes". //J. Amer.Chem. Soc. 1967, v. 69, pp. 2841-2845.
35. Маркарашвили Е.Г. "Тиенилсодержащие органосиланы, силоксаны и полимеры на их основе". Автореф. дис.канд. хим. Наук- Тбилиси, ТГУ, 1988.
36. Пат. США 3340287 кл. 260-448. г."Способ получения смещанных циклотрисилоксанов". Sprok. Ch. R-Заявл. 20.06.66., опубл. 5.09.67. РЖХ 1968, 9С., 408 П.
37. Пат. США 3328346 кл. 260-46.5. //"Метилфенилсилоксаны". Sprok. Ch. R-Заявл. 18.12.61., Опубл. 27.06.64. РЖХ 1969, 2С, 373 П.

38. Жданов А.А., Андрианов К.А., Малыхин А.П., Емельянов В.Н. “О синтезе три- и тетраилоксанов с функциональными группами у атома кремния”. //Изв.АН. СССР. Сер. хим., 1973, № 10, с. 2229-2303.
39. Пат. США 3328346 кл. 260-46.5// Циклополисилоксаны. Wu T.C. Заяв. 28.12.64. опубл. 23. 07.68. РЖХ или 1969, 20 С, 251 П.
40. Жданов А.А., Андрианов К.А., Астапова Т.В., Виноградова Т.Ф. “Синтез смещанных диорганосилоксанов с реакционными группами у атома кремния”. //Изв. АН. СССР. сер. хим. 1973, № 11, с. 2628-2629.
41. Чоговадзе Т.В. “Синтез и исследование свойств дициклопентадиенилсиланов и силоксанов”. Дис. канд. хим. Наук.-Тбилиси., ТГУ, 1979.
42. Андрианов К.А., Лаврухин Б.Д., Комов В.М., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В. “Анализ стереоизомеров метилвинилфенилциклотрисилоксанов и циклотетрасилоксанов по спектрам ЯМР”. //Изв.АН.СССР. сер. хим. 1978, №4, с. 843-850.
43. Цыганов Ю.П. “Закономерности реакции гетерофункциональной конденсации силанов с хлорсиланами”. Автореф. Канд. канд. хим. наук, Ленинград, ВНИИСК 1983, 23 с.
44. Андрианов К.А., Зачернюк А.Б. “Синтез органохлорциклотрисилоксанов”. //ЖВХО им Д.И. Менделеева, 1974, т.19, №1, с. 107-110.
45. Андрианов К.А., Зачернюк А.Б. “Реакция замещения в органоциклоксанах, соержащих функциональные группы у атома кремния”. //Химия Гетероц. Соед., 1972, №8, с.1183-1185.
46. Зачернюк А.Б., Бурлова Е.А., Жданов А.А. “О синтезе органоциклоксанов с функциональными группами у атома кремния”. //Журн. Общ. Химии, 1985, т.55, вып. 6, с. 1368-1376.
47. Андрианов К.А., Ермакова М.Н., Дмитриев Н.А., Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.П. “О реакциях полициклизации винилхлорсилана с дифенилсиландиолом и 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном”. //Докл.АН.СССР, 1975, т. 220, №6, с. 1321-1324.
48. Жданов А.А., Дмитриев Н.А., Ермакова М.Н., Лаврухин Б.Д., Стрелков Т.В. “ Гетерофункциональная конденсация винилтрихлорсилана с кремнийорганическими диолами”. //Журн. Общ. Химии, 1984, т 54, вып 2, с. 343-345.
49. Макарова Н.Н., Петрова Н.М., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А. “Синтез стереорегулярных циклолинейных метилсилоксановых сополимеров с различным размером цикла в макромолекулярной цепи”. //Докл. АН. СССР, 1982, т. 269, №6, с. 1368-1374.
50. Меладзе С.М., Мукбаниани О.В., Хананашвили Л.М. “Гетерофункциональная конденсация 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана с органохлорсиланами и четырехлористым кремнием”. //Журн. Общ. Химии, 1980, т.51, вып.7, с. 1624-1628.
51. Андрианов К.А., Зачернюк А.Б., Даниелов С.А. “ Гетерофункциональная конденсация хлорсиланов с тетра- и гексафенилсилоксандиолами”. //Химия Гетероц. Соед., 1972, №7, с. 893-896.
52. Коява Н.А., Мукбаниани О.В. “Синтез органоциклоксанов с функциональными группами у атома кремния”. // Тез.докл. Всесоюз.конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси, 1980, т. 1, С-20.
53. Макарова Н.Н., Лаврухин Б.Д., Тимофеева Т.В, Зеленчева В.Н. “Синтез и некоторые свойства дифункциональных декаорганосилоксанов”. //Изв. АН.СССР, сер. хим., 1985, №5, с. 1114-1121.
54. Игнатьева Г.М., Карпова Н.В., Одинец В.А. “Дифункциональные (арилэтил)метилдиметилциклоксаны”. // I Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Рига 1986, с. 237-238.

55. Ачелашвили В.А., Мукбаниани О.В., Хананашвили Л.М., Николадзе В.С., Цицишвили В.Г. “Синтез линейных органосилоксанов с функциональными группами и некоторые их превращения”. //Журн. Общ. Химии, 1986, т.56, вып. 7., с. 1530-1535.
56. Жданов А.А., Астапова Т.В., Лаврухин Б.Д. “Синтез и спектры ЯМР органицикло-силоксанов с этиленовыми мостиками”. //Изв. АН.СССР, сер. хим.,1988, №3, с. 657-662.
57. Карчхадзе М.Г., Ткешелашвили Р.Ш., Хананашвили Л.М., Лабарткава М.О. “Синтез и строение органоцикло-силоксанов с  $\alpha$ -нафтильными радикалами у атома кремния”. // Журн. Общ. Химии, 1990, т.60, вып.7, с. 1567-1572.
58. Лукевиц Э.Я., Воронков М.Г. “Гидросилилирование, гидрогермилирование, гидростанилирование”. Изд. АН Латвийский ССР, Рига, 1964, с. 7-17.
59. Benkeser R.A., Cunico R.F. “Skeletal rearrangements in the reaction of trichlorosilane with t-butylcyclohexanes”. //J.Organomet. Chem., 1966, 6, pp. 441-443.
60. Рейхсфельд В.О., Астраханов М.И., Каган Е.Г. “Гомогеннокаталитическое гидросилилирование в присутствии платиностирольных комплексов”. // Журн. Общ. Химии, 1970, т. 40, с. 699-704.
61. Лукевиц Э.Я. “Новейшие исследования реакции гидросилилирования”. //Успехи химии, 1977, 46, с. 507-521.
62. Chalk A.J., J.F.Herrod. “Homogenous Catalysis”. II. “The Mechanism of the Hydrosilylation Of Olefins Catalized by Group VIII Metal Complexes”. // J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, p. 16-20.
63. Рейхсфельд В.О., Королева Г.Н. “Исследование в области моноорганосиланов”. X. “Кинетика взаимодействия с гексеном-1 и метилстиролом ”. // Журн. Общ. Химии, 1966, т. 36, с. 1474-1477.
64. Королева Г.Н., Рейхсфельд В.О. “Исследование в области моноорганосиланов”. XII. “Присоединение моноорганосиланов к ненасыщенным соединениям”. //Журн. Общ. Химии, 1967, т. 37, с. 2559-2564.
65. Королева Г.Н., Рейхсфельд В.О. “Исследование в области моноорганосиланов”. XIV. “О закономерностях в реакциях присоединения моноорганосиланов к непредельным соединениям ”. // Журн. Общ. Химии, 1967, т. 37, с. 2768-2774.
66. Рейхсфельд В.О., Королева Г.Н. “Исследование в области моноорганосиланов”. XV. “Влияние растворителей на реакционную способность моноорганосиланов в реакциях присоединения непредельных соединений ”. //Журн. Общ. Химии, 1967, т. 37, с. 2774-2777.
67. Померанцова М.Г., Белякова З.В., С.А., Шварц Н.С. “Получение карбофункциональных органосиланов по реакции присоединения ”. РИИТЕХИМ, М, 1971, с. 85-95.
68. Barry A.J., L.Depree, Hook D.E. “The Reaction of Olefins and Chlorohydrosilanes”. //J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, pp. 2916-2920.
69. Barry A.J., Depree L., Hook D.E. “Cycloaliphatic silanes”. С.А., 1951, 45, 3409 i.
70. Hatcher D.B., Bunnell R.H. “Cycloaliphatic silanes”. С.А., 1951, 45, 7590 i.
71. Hatcher D.B., Bunnell R.H. “Organosilicon resins ”. С.А., 1955, 47, 3613 i.
72. Hatcher D.B., “Cyclic organosilicon compounds ”. С.А., 1955, 49, 1105 g.
73. Lipscomb R.D. “Organosilanes ”. С.А., 1951, 46, 6141b.
74. Goldblatt L.O., Oldroyd D.M. “Organochlorosilanes”. С.А., 1951, 45, 2262 d.
75. Воронков М.Г., Романова Н.Г. “Термическое присоединение трихлорсилана к диофиленовым углеводородам”. //Журн. Общ. Химии, 1958, т. 28, с. 2122-2128.
76. Миронов В.Ф., Непомнина В.В. “Синтез алкенилсиланов высокотемпературной конденсацией непредельных соединений с кремнийгидридами”. //Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, с. 1886-1888.

77. Миронов В.Ф., Максимова Н.Г., Непомнина В.В. “Синтез кремнийорганических соединений, содержащих циклопентильный, циклопентенильный и циклопентадиенильный радикалы”. //Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 329-334.
78. 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. Химии, 1961, т. 31, с. 1199-1208.
79. Schmerling L., Luvisi J.P., Welch R.W. “Some Reactions of 2,5-Norbornadiene (Bicyclo(2,2,1)-2,5-heptadiene)”. //J.Am.Chem. Soc., 1956, v. 78, pp. 2819-2822.
80. Roberts J.D., Trumbull. E.R. “The reaction of Norbornylene with N-Bromosuccinimide. Nortricyclene and its Derivative”. //J.Am.Chem. Soc., 1950, v. 72, pp. 3116-3119.
81. Чоговадзе Т.В., Ногаидели А.И., Хананашвили Л.М., Накаидзе Л.И., Цховребашвили В.С., Гусев А.И., Нестеров Д.Ю. «О реакции гидросилилирования дициклопентадиена». //Доклады Академии Наук СССР. 1979, т. 246, №4, с. 891-895.
82. “Теоретические проблемы органической химии”. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Изд. Москва, Бином, Лаборатория Знаний, 2005, ч. 4, с. 215-216.
83. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Хананашвили Л.М. “О реакциях присоединения метилвинилдихлорсилана и ненасыщенных органических соединений к пентаметилдисилоксану и 3-н-гептаметилтрисилоксану”. //Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 321-329.
84. Ryan J.W., Speier J.L. “The addition of Silicon Hydrides to Olefinic double bonds. VIII. The Addition of Trichlorosilanes”. //J.Am.Chem. Soc., 1964, v.86, pp. 895-899.
85. Sommer L.H., Lyons J.E., Fujimoto H., Michael K.W. “Stereo specific exchange reactions of optically active  $R_3SiH(D)$  catalyzed by group VII metals”. //J.Am.Chem. Soc., 1967, v. 89, pp. 5483-5485.
86. Каган Е.Г. “К вопросу о механизме гомогенно-каталитического гидросилилирования в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ”. //Журн. Общ. Химии, 1967, т. 37, с. 1692-1693.
87. 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.
88. Bruson H.A., Reiner F. “The Chemistry of Dicyclopentadiene Hydration and Rearrangement”. // J.Am.Chem. Soc., 1945, v.67, pp. 723-728.
89. Bruson H.A. “Trihalotetrahydronorpolycyclopentadienes”. С.А., 1946, 40, 364. “Hydroxydihydronorpolycyclopentadienes”. С.А., 1946, 40, 1885.
90. Ногаидели Г.А. “Синтез и превращение некоторых кремнийорганических соединений на основе дициклопентадиена”. Канд. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1977.
91. Чоговадзе Т.В. “Синтез и исследование свойств дициклопентадиенилсиланов и – силоксанов”. Кан. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1979.
92. Ногаидели А.И., Чоговадзе Т.В., Соколов В.В. “Реакций гидрирования кремнийорганических соединений с дициклопентельными группами у атома кремния”. //Тезисы I Все-союзного симпозиума по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений”. Иркутск, 1977, с. 270.
93. Магомедов Г.К.И., Школьник О.В., Хананашвили Л.М., Накаидзе Л.И., Кацитадзе М.Г. “Катализ карбонилами кобальта реакции гидросилилирования дициклопентадиена хлорсиланами”. //Металоорг.хим., 1988, вып, 1, с. 232-234.
94. Cornish A. J., Lappert M. F., Nile T. A. “Selective addition of hydrosilanes to 1,3-dienes catalyzed by polyamide-supported metal complex catalysts”. // J. Organometal. Chem., 1977, vol. 136, № 1, pp. 73-85.
95. Cornish A, J., Lappert M. F., Nile T. A. “A The Insertion of Diene Hydrocarbons in a Transition Metal–Ligand Bond”. //J. Organometal. Chem., 1977, vol. 132, №1, pp. 138-148.

96. Kiso Y., Kumada M., Tamao K., Umeno M. "Nickel-catalyzed regio- and stereoselective homo 1,4-dialkenylation of conjugated dienes". //J. Organometal. Chem., 1973, vol 50, №1, pp. 297-310.
97. Yamamoto K., Hayashi T., Uramoto Y. et al. "Catalytic asymmetric hydrosilylation of olefins. II. Chiral phosphine-Nickel(II) and -rhodium(I) complex-catalyzed reaction". //J. Organometal. Chem., 1976, vol.118, № 3, p. 331-349.
98. Kiso Y., Jamamoto K., Tamao K., Kumada M. "Asymmetric homogeneous hydrosilylation with chiral Phosphine-palladium complexes". //J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 12, pp. 4373-4374.
99. Юрьев В.П., Салимгариева И., Каверин В.В., Толстикова Г.А. «Гидросилилирование циклоолефинов». // Журн. Общ. Химии, 1977, 47, с. 355-359.
100. Юрьев В.П., Салимгариева И.М., Жебаров О.Ж., Каверин В.В., Рафиков С.Р. «О гидросилилировании ненасыщенных соединений трихлорсиланами». //Докл. АН ССР, 1976, т. 229, №4, с. 892-895.
101. Yamamoto K., Kumada M. "Hydrosilation of cyclooctadienes and bicyclo[3.3.0]octene-2". // J.Organomet. Chem., 1968, №13, pp. 131-137.
102. Kumada M., Kiso Y., Umeno M. "Nickel(II) complexes as catalysts in the hydrosilylation of olefins". //Chem.Commun., 1970, №3, pp. 611-617.
103. Максимова Л.Н., Кошутин В.И. "Гидросилилирование аллилциклопентадиена". //Ж. Общ. Хим., 1974, т. 44, №10, с. 2180-2182.
104. Петров А.Д., Пономоренко В.А., Соколов Б.А., Одабашян Г.В. «Изучение реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям в присутствии платинированного угля». //Изв. АН СССР. ОХН, 1957, №10, с. 1206-1217.
105. 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". //J.Am.Che. Soc., 1957, vol. 3, pp. 974-979.
106. Пат. 2823218 (США), 1958. "Кремнийорганические соединения". С.А.,1959, vol. 53, 16965
107. US Patent, 6245925, 2001; Endo Mikio, Tonomura, Yoichi, Kubota, Tohru, "Hydrosilylation of 4-vinyl-1-cyclohexene".
108. Manners I. "Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science". // Angew. Chem., Int. Ed. Engl 1996, vol. 35, №12, pp. 1602-1621.
109. Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab AA. "Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review". // Polym. Int, 2001, vol. 50, № 5, pp. 1279-1287.
110. «Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes», Mukbaniani O.V., Tatrishvili T.N., and Zaikov G.E. The book, Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007, pp. 1-228.
111. Mukbaniani O.V., Gurgenidze G.N., Meladze S.M., and Khananashvili L.M. «Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol». //Russian Polymer News, 2001, v. 6, №4, pp. 18-24.
112. გურგენიძე გრიგოლი. საკანდიდატო დისერტაცია, "სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა". თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
113. Mukbaniani O.V., Scherf U., Gurgenidze G.N., Karchkhadze M.G., Meladze S.M., Khananashvili L.M. «Comb-type Organosilicon Compounds with Epoxy Groups in the Side Chain». //Intern. Journ. of Polymeric Materials, 2001, v. 48, № 3, pp. 267-293 .
114. ჭაჭუა ეთერი. საკანდიდატო დისერტაცია, "გოგირდ- და სილიციუმშემცველი ზოგიერთი ეთერის სინთეზი და მაღალმოლეკულური ნაერთები მათ ბაზაზე". თბილისი 1998 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.

115. 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, pp. 82-85.
116. ფიცხელიანი ნანა. საკანდიდატო დისერტაცია, “ $\alpha$ , $\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან”. თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
117. 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, pp. 3243–3252.
118. ფიცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. « $\alpha$ , $\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერთან». საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია 2004, ტ. 30, №3-4, გვ. 261-265.
119. ფიცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. « $\alpha$ , $\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერთან». საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმი. სერია 2004, №3-4, გვ. 62-67.
120. Movsum-Zade E.M. «Hydride addition of cyclolinear polymethylhydridesiloxane to acrylonitrile ». //Azerb. Khim.Zhurn., 1981, №1, pp. 90-94.
121. 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, pp. 1-15.
122. Wermter H., Finkelmann H. « Liquid crystalline elastomers as artificial muscles ». //e-Polymers, 2001, №13, p. 1-13.
123. Finkelmann H., Rehage G. «Investigation on liquid crystalline polysiloxanes, I Synthesis and characterization of linear polymers ». // Macromol. Chem., Rapid Commun., 1980, v.1, №1, pp. 31-34.
124. 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, v.46, №2, pp. 363-368.
125. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani N., Brostow W., Pietkiewicz D. «Formation of Polymethylsiloxanes with Alkyl Side Groups». //Journ. Applied Polymer Science, 2007, v. 104, Issue 2, pp. 1176-1183.
126. Hieronim Maciejewski, Agata Wawrzyńczak, Michał Dutkiewicz and Ryszard Fiedorow. “Silicone waxes—synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems”. //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, v. 257, Issues 1-2, pp. 141-148.
127. Antic V.V., Antic M.P., Govedaricam N., Dvornic P.R.. Kinetics and Mechanism of the Formation of Poly[(1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl)ethylene] and Poly(methyldecylsiloxane) by Hydrosilylation. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2007, v. 45, pp. 2246–2258.
128. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani N. «Hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane to styrene and  $\alpha$ -methylstyrene». //Journal of Applied Polymer Science, 2006, v. 101, Issue 1 , pp. 388–394.

129. 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, pp. 2511-2515.
130. Karatas Y., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Wiemhofer H-D. “Synthesis of cross-linked comb polysiloxane for polymer electrolyte membranes”. // Macromol. Chem. Phys., 2006, v. 207, pp. 419–425.
131. Jian Ming Yu, Dominique Teyssie, and Sylvie Boileau. “Hydrosilylation of allyl carbonates by polymethylhydrosiloxane and related side-reactions”. //Polymer Bulletin 1992, v.28, pp. 435-440.
132. Siska D. P. and Shriver D. F. “Li<sup>+</sup> Conductivity of Polysiloxane-Trifluoromethylsulfonamide Polyelectrolytes”. //Chem. Mater. 2001, 13, pp. 4698-4700.
133. Zhang H.B., Ling Y., Fu R.N., Wen Y.X., Gu J.L. “A New Gas Chromatographic Stationary Phase: Polysiloxane with  $\beta$ -Cyclodextrin Side Chain for the Separation of Chiral and Positional Isomers”. //Chromatographia, 1997, v. 46, No. 1/2, pp. 155-170.
134. 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, 3, pp. 259–266.
135. 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-g-allyl cyanide). //Journal of Applied Polymer Science, 2008, v. 107, pp. 1609–1615.
136. 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.
137. Ачелашвили В.А., Коберидзе Х.Е., Комаленкова Н.Г. «Органоциклосилоксаны с силациклопентен-3 фрагментами в цепи и их полимеризация». //VII Всесоюзная конференция по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, Тбилиси, 1990, ч. 1, с. 223.
138. Ткешелашвили Р.Ш., Коберидзе Х.Е., Комаленкова Н.Г., Хананашвили Л.М. «Синтез кремнийорганических соединений с силациклопентен-3 обрамляющими группами у атомов кремния». //Анриановские Чтения, посвященные 90-летию со дня рождения Академика К.А. Андрианова, Тезисы докладов, Москва, 17-19 Января, 1995, 161, с. 43.
139. კობერიძე ხ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ო. “სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი სილიციუმორგანული ნაერთის სინთეზი და გარდაქმნები”. //საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009, ტ. 35, №3, გვ. 297-301.
140. «Спектрометрическая идентификация органических соединений». СильверSTEIN P., Басслер Г., Морил Т., Издат. «Мир», Москва 1977, с. 590.
141. «Инфракрасные спектры сложных молекул». Беллами Л., Изд., ИЛ. М., 1963, с. 480-485.
142. «Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB группы». Чумаевский Н.А., Москва, Изд., Наука, 1971.
143. Кононов Н.Ф., Лапшина Я.Ш., Новиков С.С. //Известия АН Укр. ССР, 1953, №1, с. 112-115.
144. Петров А.Д., Плате А.Ф., Чернышев У.А., Долгая М.А., Беликова Н.А., Краснова Т.Л., Лейтис Л.А., Прянишникова М.А., Таитс Г.С., Козыркин Б.И. «Получение кремнийорганических производных бицикло(2,2,1)гептана». //Журн. Общ. Химии, 1961, 31, с. 1199-1203.



145. Mukbaniani O., Karchkhadze M., Koberidze Kh., Meladze S., Tkeshelashvili R., Aneli J. «Cyclic and Linear Organosiloxanes with Norbornene-2-yl Groups at Silicon Atom». //Proceedings of the Georgian Academy of Sciences, 2001, v.27, №1-2, pp. 53-57.
146. Юрьев В.П., Салимгариева И.М., Жебаров О.Ж., Каверин В.В., Рафиков С.Р. «О гидросилилировании ненасыщенных соединений трихлорсиланами». //Докл. АН ССР, 1976, т. 229, №4, с. 892-895.
147. Yamamoto K, Kumada M. “Hydrosilation of cyclooctadienes and bicyclo[3.3.0]octene-2”. // J. Organomet. Chem., 1968, №13, pp. 131-137.
148. თათრიშვილი თ., კობერიძე ხ., ქოიავა ნ., მუკბანიანი ო. “მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენთან”. //საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009, ტ. 35, №3, გვ. 302-306.
149. Mukbaniani O.V., Scherf U., Karchkhadze M.G., Koberidze Kh.E., Labartkava M.O. «Hydride Addition of Methylhydridesiloxanes to Dicyclopentadiene». //Intern. J. of Polymeric Materials, 2000, v.48, №2, pp. 177-191.
150. Mukbaniani O., Zaikov G., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh. «Modification Reactions of Methylhydrosiloxanes with Tricyclodecadiene». //Macromolecular Symposia, 2007, v. 247, pp. 411-419.
151. Mukbaniani O.V., Zaikov G.E., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh.. “Modification of Methylhydrosiloxanes with tricyclodecadiene”, Chapt. 10, p. 149-162. in the book Mukbaniani O.V., Tatrishvili T.N., and Zaikov G.E. «Modification Reactions of oligomethylhydridesiloxanes». Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007.
152. Dewar, M.I.S.; Zeobish, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.S. J. “Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model”. //Am. Chem. Soc., 1985, 107, pp. 3902-3909.
153. 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 .
154. თათრიშვილი თ., კობერიძე ხ., მუკბანიანი ო., ფახულია ზ. “მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი უჯვრი ბმებით გვერდით ჯაჭვში”. //V რესპუბლიკური კონფერენცია ქიმიაში. მოხსენებათა თეზისები. თბილისი, 2004 წ., გვ. 56.
155. 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, pp. 1-228.
156. 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, pp. 1-15.
157. O. Mukbaniani, T. Tatrishvili, Kh. Koberidze. “Hydrosilylation reaction of methylhydrosiloxane with cyclohexa-1,3-diene”. Abstracts of communications of Frontiers in polymer science. International Symposium Celebrating the 50 th Anniversary of the Journal Polymer 7-9 June, 2009, Congress Centrum Mainz, Germany, P2-20.
158. Анели Дж.Г., Мукбаниани О.В., Коберидзе Х.Е., Хананашвили Л.М. «Влияние способа вулканизации на электропроводность наполненных кремнийорганических резин». //Каучук и Резина, 1997, №4, с. 29-31.
159. Aneli J.N., Koberidze Kh.E., Mukbaniani O.V., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M. «Influence of the Method of Vulcanization on Electro conductivity of Filled Siliconorganic Rubbers». // Russian Polymer News, 1998, v.3, №4, pp. 7-9.

160. ანელი ჯ., მუკბანიანი ო., ქარხსაძე მ., ტყეშელაშვილი რ., კობერიძე ს. “დენ-გამტარი სილიციუმორგანული კომპოზიცია”. საიდენტ. № 9326/01, 2009. 05. 11.
161. “Усиление эластомеров”. Краус Дж., Пер. с англ. //Под ред. К.А. Печковской. М.: Химия, 1968, 484 с.
162. “Вулканизация и вулканизирующие агенты”. Гофман В. Пер.с Нем./ Под. ред. И.Я. Поддубного. М.: Химия, 1968. - 464 с.
163. Schatz M., Novak V. „ Elektroleitfähiger Silikongummi“ //Plaste und Kautschuk. 1977. Bd. 24. N8. pp. 567-570.
164. Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Koberidze Kh.E. «Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-Like Structure». //European Polymeric Journal, 1998, v.34, №3/4, pp. 581-584.
165. Галашина Н.М. “Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов”. //Высокомол. соед. 1994. т. 36. № 4. с. 640-650.
166. «Физическая химия наполненных полимеров». Липатов Ю.С. М.: Химия, 1977, 304 с.
167. «Радиационная химия эластомеров». Махлис Ф.А. М.: Химия, 1976, 154 с.
168. Анели Дж.Н., Пагава Д.Г., Какулия Ц.В., Цомая Н.И. “Влияние растяжения на свойства электропроводящих кремнийорганических резин”. //Каучук и резина. 1991, № 4, с.13-15.
169. «Электропроводящие полимерные композиции». Гуль В.Е. Шенфиль Л.З. М.: Химия, 1984. 240 с.
170. «Циклопентадиен и его превращения». Гасанов А.Г., Садыхов Ф.М., Мусаев М.Р. Баку, Издательство «Горгуд», 1998, с. 11-13.
171. «Диеновый синтез», Онищенко А.С., М. Изд-во АН СССР, 1963, 650 с.