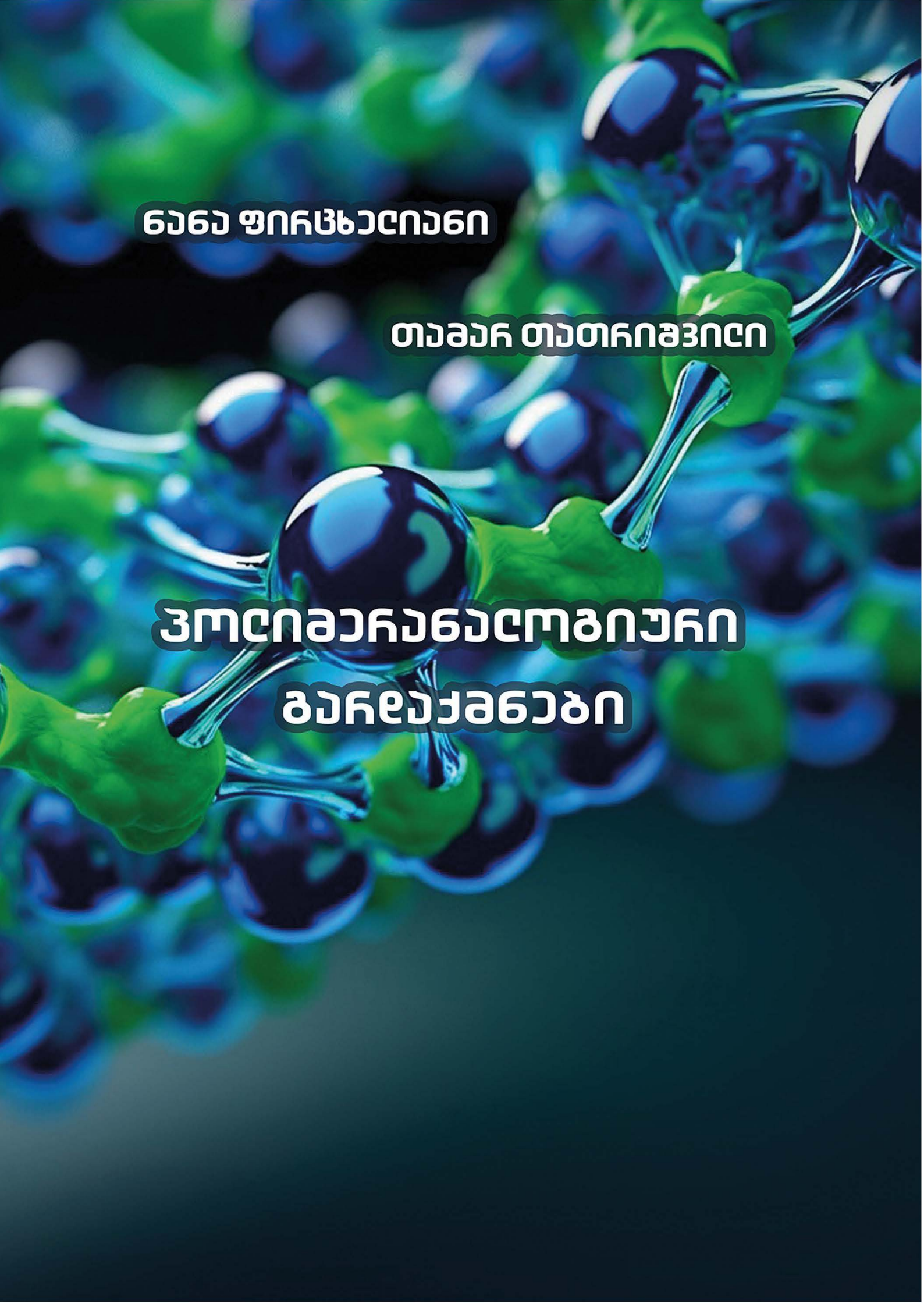




ნაწილი ფირმისა

თავის თავისთვის

**პროდუქტების
გაყიდვა**

ნანა ფირცხელიანი, თამარ თათრიშვილი

პოლიმერანალოგიური
გარდაქმნები

თბილისი
2025



უნივერსიტეტის
გამომცემლობა

უკანასკნელი ორმოცდაათი წლის განმავლობაში ჰიდროსილილირება იყო ერთ-ერთი ყველაზე ფუნდამენტური და გავრცელებული მეთოდი სილიციუმორგანული და სილიციუმის შემცველი ნაერთების ლაბორატორიული და სამრეწველო სინთეზისათვის. წინამდებარე ნაშრომი წარმოადგენს მონოგრაფიას, რომელსაც საფუძვლად დაედო როგორც ავტორების, ასევე თსუ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრის თანამშრომელთა და დოქტორანტების სამეცნიერო კვლევის შედეგები, აგრეთვე ჩვენი ქვეყნის შესაბამისი დარგის სპეციალისტთა და უცხოელ მეცნიერთა მიღწევები აღნიშნულ დარგში. ამ წიგნის მიზანია ჰიდროსილილირებისა და დეჰიდროკონდენსაციის სფეროში სადღეისოდ არსებული მდგომარეობის ყოვლმხრივი შესწავლა.

გამოქვეყნებული ლიტერატურის დეტალური მიმოხილვა ავტორებს საშუალებას აძლევს განიხილონ აღნიშნული პროცესების უახლესი ასპექტები და გამოიკვლიონ რეაქციების მექანიზმები კატალიზატორთა თანაობისას. წარმოდგენილია ახალი კატალიზური მიმართულებები რეაქციათა წარმართვისათვის ისეთ ოპტიმალურ პირობებში, რომლებიც აუცილებელია სილიციუმორგანული ნაერთების ეფექტური სინთეზისთვის. მონოგრაფიაში ნაჩვენებია ჰიდროსილილირების გამოყენების ფართო განვითარება ორგანულ და ასიმეტრიულ სინთეზში, ასევე პოლიმერებისა და მასალების მეცნიერებაში. ნაშრომში წარმოჩენილია უჯერი ბმების შემცველი მონომერული და პოლიმერული ნაერთების გამოყენების ფართო შესაძლებლობა ყოფაცხოვრებასა და სამრეწველო მასალებში.

ავტორები განსაკუთრებით აღნიშნავენ თსუ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის კათედრის ყოფილი გამგის, პროფესორ ომარ მუკბანიანის დიდ წვლილს საქართველოში პოლიმერების ქიმიის აღნიშნული მიმართულების განვითარების საქმეში. ო. მუკბანიანის ნაშრომთა მნიშვნელოვანი ნაწილი გაანალიზებულია წინამდებარე ნაშრომში.

წიგნი საინტერესო იქნება როგორც დამხმარე სახელმძღვანელო აღნიშნულ დარგში მომუშავე დოქტორანტების, მეცნიერ-თანამშრომლებისა და ქიმიკოს-ტექნოლოგებისათვის.

რედაქტორი: მარინა ქარჩხაძე, ქიმიის დოქტორი, ასისტენტ პროფესორი;

რეცენზენტები: მარინა გურგენიშვილი, ქიმიის დოქტორი;

ანტონინა მსხილაძე, ქიმიის დოქტორი, ასოცირებული პროფესორი

ავტორთა სტილი დაცულია.

© ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2025

ISBN 978-9941-36-311-5 (pdf)

სარჩევი

შესავალი	5
1. $\equiv\text{Si-H}$ ზმისათვის დამახასიათებელი ჰიდროსილილირების რეაქციები	7
2. ჰიდროსილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი	10
3. პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორების გარდაქმნები ხსნარში	20
4. $\text{C}=\text{C}$ ზმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი	22
5. $\text{C}\equiv\text{C}$ ზმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი	38
6. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი	50
7. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის მიერთების რეაქციები უჯერ ზმიან ფუნქციური ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან	102
8. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქცია დიენური რიგის ნახშირწყალბადებთან	208
9. ჰიდროსილილირების რეაქციები ციკლურ ნაერთებთან	221
10. გამოყენებული ლიტერატურა	249

შესავალი

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

ხაზოვანი ოლიგომეტილჰიდრიდსილოქსანი წარმოადგენს საინტერესო საწყის ნივთიერებას სავარცხლისებური პოლიმერების სინთეზისათვის, მათ ბაზაზე მიღებულ პოლიმერებს შეიძლება გააჩნდეთ ისეთი თვისებები როგორიცაა პრო- ან ანტიადჰეზიურობა, ამფიფილურობა, ან ჰიდროფობურობა, თხევად-კრისტალური ბუნება და ზედაპირული აქტიურობა; ისინი წარმოადგენდნენ გამკერავ აგენტებს, გამტარებს და არახაზოვან ოპტიკურ მასალებს, ელექტროლუმინისცენციურ და ბაქტერიციდული თვისებების მქონე პოლიმერებს. აღნიშნული პოლიმერების მიღების საუკეთესო გზას წარმოადგენს ჰიდროსილილირების რეაქციები, მიმდინარე $\equiv\text{Si-H}$ აქტიურ ჯგუფსა და უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებს შორის ¹⁻¹¹.

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება მიიპყრო სავარცხლისებური აგებულების თანაპოლიმერებმა, სადაც ჰიდროფობური თვისებების მქონე მეთილსილოქსანურ მატრიცასთან დაკავშირებულია სხვადასხვა ტიპის, სიგრძის და ბუნების ორგანული ჩამნაცვლებელი ჯგუფები, რომელთა ვარიანტით შეიძლება აღნიშნული პოლიმერების თვისებების ცვლილება და მათი ფართო გამოყენება სხვადასხვა სფეროში. სავარცხლისებური აგებულების თანაპოლიმერებიდან აღსანიშნავია მეთილსილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა კლასიკური მეზოგენური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, რაც თანაპოლიმერებს თხევად-კრისტალურ ბუნებას ანიჭებს ¹²⁻¹⁴.

თუმცა აღსანიშნავია, რომ პოლიდიალკილსილოქსანებში ძირითადი ჯაჭვისაგან დამოუკიდებლად მეზომორფული მდგომარეობის წარმოქმნა შეიძლება უმთავრესად არაკლასიკური მეზოგენური ჯგუფების შემცველი ალკილური (ეთილი, პროპილი) ჩამნაცვლებლების გარკვეული სიგრძეების დროს ($R=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n\geq 2$)¹⁵⁻¹⁶. აღსანიშნავია, რომ მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალი თავის მხრივ დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელი ჯგუფების სიგრძეზე. ეს დასკვნა შეიძლება გავაკეთოთ პოლიდიპროპილსილოქსანიდან პოლიდიეთილსილოქსანზე გადასვლისას მეზოფაზის ტემპერატურული ინტერვალის მკვეთრი ზრდით ^{1,12,13}.

ამდენად, სხვადასხვა ორგანული ჩამნაცვლებელი და ფუნქციური ჯგუფების შემცველი ახალი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერებისა და პოლიმერების სინთეზი და კვლევა აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

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

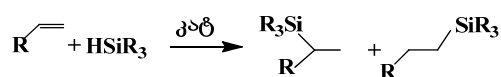
ჰიდროსილილირება კვლავ ფართო შესწავლის საგნად რჩება და მნიშვნელოვანია აღნიშნულ კვლევებში გარდამავალი მეტალების როლი. კვლევის შედეგები დამოკიდებულია უჯერი ნაერთებისა და სილანების სტრუქტურაზე, ასევე კატალიზატორის ბუნებაზე და რეაქციის ჩატარების პირობებზე¹⁷.

აგრეთვე მრავალი ინფორმაცია არსებობს მეთილ- და ეთილჰიდრიდსილოქსანების ქიმიური მოდიფიკაციის რეაქციებით თხევად-კრისტალური ბუნების პოლიმერების მიღების მართულებით,^{18,19} რომელიც განხილულია მონოგრაფიაში.

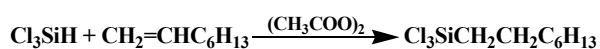
1. $\equiv\text{Si-H}$ ზმისათვის დამახასიათებელი ჰიდროსილილირების რეაქციები

ჰიდროსილილირების რეაქციები გამოირჩევიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობით. ისინი წარმოადგენენ ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელ მეთოდს შესაბამისი სილიციუმორგანული ნაერთების მისაღებად. მათ ფართოდ იყენებენ, როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების მისაღებად და მათი მოდიფიკაციისათვის. მოცემული ტიპის რეაქციებისადმი დიდი ინტერესი გამოწვეულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით, თანამდე პროდუქტების არარსებობით და შესაძლო სინთეზების ფართო სპექტრით, რომლებიც გამოიყენება სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის¹⁸.

სილიციუმორგანულ ნაერთთა მრეწველობაში ფართოდ გამოიყენება ჰიდროსილილირების რეაქციები, ერთ-ერთ ყველაზე ფართოდ გავრცელებულ მეთოდს Si-C ზმის ფორმირებისათვის წარმოადგენს შემდეგი ტიპის რეაქცია ¹⁹:



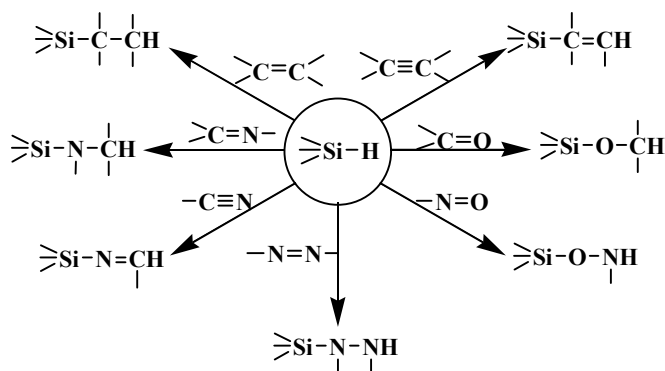
ამ ტიპის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება ორგანული ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერების მისაღებად. პირველი შრომები კატალიზური ჰიდროსილილირების შესახებ მოცემულ იქნა 1947 წელს სომერის მიერ ტრიქლორსილანსა და ოქტენ-1-ს შორის აცეტილის ზეჟანგის თანაობისას:



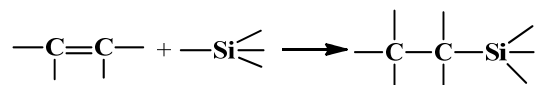
კვლევებით დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების კატალიზატორებს წარმოადგენენ გარდამავალ მეტალთა კომპლექსები. ჯ.ლ. სპაიერის მიერ 1957 წელს ჰიდროსილილირების ეფექტური კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმჟავას აღმოჩენამ დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა მიანიჭა ჰიდროსილილირების რეაქციებს, როგორც ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელ მეთოდს შესაბამისი სილიციუმორგანული ნაერთების მისაღებად.

ჰიდროსილილირების რეაქციები ფართოდ გამოიყენება როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების მიღებისას და მათი მოდიფიკაციისას. ჰიდროსილილირების რეაქციები ფართოდ გამოიყენება სილიციუმორგანული ნაერთების მრეწველობაში. აღნიშნული რეაქციები წარმოადგენს ეგზოთერმულ პროცესებს.

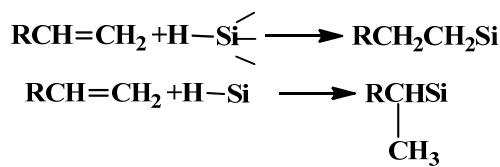
ლიტერატურაში ²¹ აღწერილია $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ ტიპის ორგანული ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციები. მოცემული რეაქციები შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი ზოგადი სქემით:



C=C ბმასთან ჰიდრიდსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:



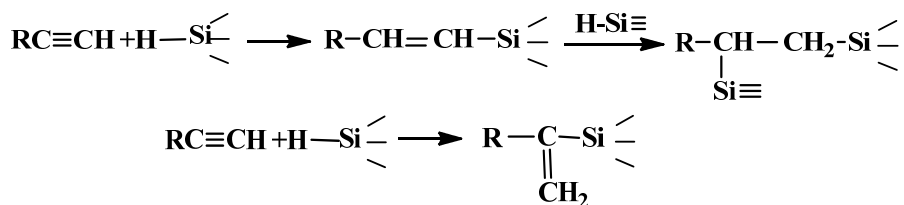
ამ შემთხვევაში მიერთება მოსალოდნელია წარიმართოს ორი მიმართულებით: მარკოვნიკოვის წესის თანახმად, ან მის საწინააღმდეგოდ



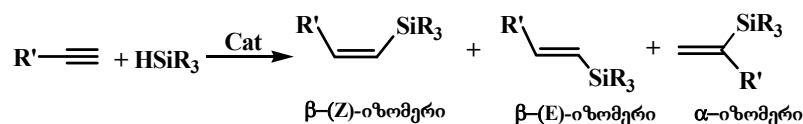
ჰიდროსილილირება შეიძლება ასევე გამოყენებულ იქნას მონომერების სინთეზისთვისაც. მაგალითად, ტრიალკოქსისილანის მიერთებისას უჯერი ბმის შემცველ ნაერთთან მიიღება ეთოქსილის ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები:



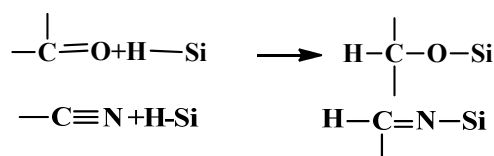
შედარებით უფრო რთულია სამმაგი C≡C ბმის ჰიდროსილილირება, რადგანაც სამმაგ ბმასთან შეიძლება მოხდეს, როგორც ერთი, ისე ორი მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება. აქაც ანალოგიურად რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის ან ფარმერის წესის თანახმად:



C≡C ბმასთან ერთი მოლეკულა ჰიდრიდსილანის მიერთებისას შესაძლებელია სამი ტიპის პროდუქტის წარმოქმნა ¹⁹:



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



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

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

მას შემდეგ, რაც ჯ.ლ. სპაიერის მიერ აღმოჩენილ იქნა ჰიდროსილილირებისათვის ძლიერ ეფექტური კატალიზატორი - პლატინაქლორწყალბადმჟავა, დასაბამი მიეცა სხვადასხვა გარდამავალი მეტალებისა და ჩამნაცვლებელი ჯგუფების გავლენის შესწავლას ჰიდროსილილირების პროცესში. სავარაუდოდ ჰიდროსილილირების პროცესის აქტიურობა მცირდება ჩამნაცვლებელი ჰალოგენიდის რიცხვის გაზრდით.

იბორნისა და ბოტის მიერ შესწავლილ იქნა, რომ მიერთების ხარისხი HSiCl₂Me-ის ეთილენთან მიერთებისას მცირდება შემდეგი ჩამნაცვლებელი ჯგუფების მიხედვით: H₂C=CH₂ > H₂C=CF₂ > F₂C=CFCl > F₂C=CF₂, ხოლო ლუისმა აღნიშნა ²² რომ HSiEt₃-ის მიერთება Me₃SiCH=CH₂-თან მიმდინარეობს უფრო სწრაფად, ვიდრე HSiEt₃ - ისა Cl₃SiCH=CH₂-თან. ლუისის მიერ ასევე შესწავლილ იქნა (EtO)₃SiH-ის მიერთება პარაჩანაცვლებულ სტირენთან p-XC₆H₄CH=CH₂ (X=H, Me, OMe, Cl) და აღმოაჩინა, რომ მიერთების შეფარდებითი ხარისხი იცვლება რიგში: Me > H > OMe > Cl.

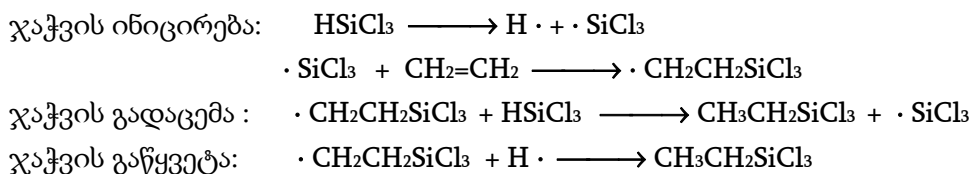
გამოყენებული კატალიზატორის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილილირების რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს სხვადასხვა მექანიზმით. კერძოდ, ისეთი კატალიზატორების გამოყენებისას, როგორებიც არიან: მესამეული ამინები, ლუისის მჟავები, მატარებელზე დაფენილი მეტალები, ციგლერის კატალიზატორები და VIII ჯგუფის მეტალთა კომპლექსები, ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ჰეტეროლიტური მიერთებით, ხოლო თავისუფალ-დიკალური ინიციატორების თანაობისას, ან თერმული ინიცირებისას ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს თავისუფალ-რადიკალური მექანიზმით -ჰომოლიტური მიერთება.

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

2. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი

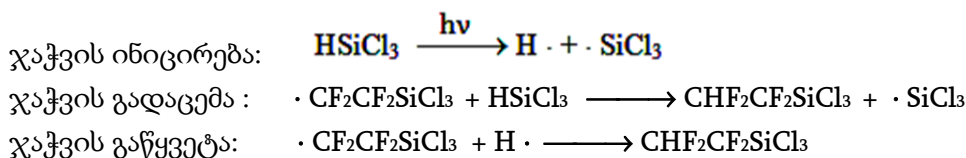
სილიციუმორგანული ნაერთების მიღების ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ და მიღებულ მეთოდს წარმოადგენს ჰიდროსილილირება. ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს როგორც კატალიზატორის მონაწილეობით, ასევე თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებითაც. უჯერ ნაერთებთან ჰიდროსილირების მიერთების რეაქციები უკატალიზატოროდ მიმდინარეობს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

უჯერი ნაერთების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მაღალ ტემპერატურებზე კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის ხარჯზე. მაგალითად, HSiCl_3 -ის თერმული დისოციაცია მიმდინარეობს თავისუფალ – რადიკალური მექანიზმით. რეაქციის სიჩქარე ხასიათდება S-ის მაგვარი კინეტიკური მრუდით, რაც მიუთითებს მის ჯაჭვურ მექანიზმზე. პროცესს ჩვეულებრივ წინ უძღვის ინდუქციის პერიოდი, რის შემდეგ სწრაფად იზრდება რეაქციის სიჩქარე, ხოლო შემდეგ პრაქტიკულად მუდმივი ხდება. ჯაჭვის ინიცირება ხდება $\equiv\text{Si-H}$ - ბმის თერმული გახლეჩვის შედეგად, რის დროსაც მიღებული სილილის რადიკალი ზოგადად უკავშირდება უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომს. პროცესის მექანიზმი შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



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

ჰიდროსილირების მიერთების რეაქცია, რომლიც ინიცირდება ულტრაიისფერი სინათლით და γ -გამოსხივებით, მიმდინარეობს რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმით:

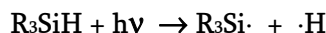


თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებით მიმდინარე ჰიდრიდულ მიერთების რეაქციებთან შედარებით უპირატესობა ენიჭება კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირებას, ვინაიდან ამ შემთხვევაში მიღებული პროდუქტის გამოსავალი უფრო მეტია. მაგალითად, ტრიქლორსილანის ეთილენთან თერმული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს 280°C-ზე წნევის ქვეშ და რეაქციის დაწყებიდან 35 სთ-ის შემდეგ ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60%-ს



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

ულტრაიისფერი და γ -გამოსხივებით მიმდინარე ჰიდროსილილირება უჯერბმიან ნაერთებთან მიმდინარეობს რადიკალურ - ჯაჭვური მექანიზმით ^{23, 24}



მოცემული რეაქციის გამოსავალი არის ბევრად მცირე, გარდამავალი მეტალების და მათი კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციის გამოსავალთან შედარებით.

კოლოიდური რკინა, რკინის კარბონილი და Pt/SiO_2 აკატალიზებენ მეთილდიქლორსილანის ეთილენთან მიერთებას $100\text{-}150^\circ\text{C}$ -ზე, მაშინ როცა $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე და მეთილეთილდიქლორსილანი წარმოიქმნება 93%-იანი გამოსავლით.

ვერცხლი, თუთიის მტვერი და თუთიის ქლორიდი აკატალიზებენ ჰიდროსილანების მიერთებას ალდეჰიდების და კეტონების კარბონილის ჯგუფთან თუთიის ქლორიდი აგრეთვე წარმოადგენს ტრიალკილსილანების ნიტრილების $\text{C}\equiv\text{N}$ სამმაგ ბმასთან მიერთების რეაქციის კატალიზატორს.

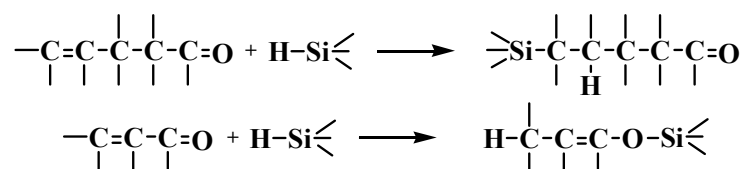
უჯერი ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგი კატალიზატორებია პერიოდული სისტემის VIII ჯგუფის ლითონები. მათი აქტიურობა დამოკიდებულია როგორც ლითონის, ასევე მატარებლის ბუნებაზე. მეთილდიქლორსილანის პენტენ-1-თან მიერთებისას VIII ჯგუფის ლითონთა აქტიურობა იზრდება შემდეგ რიგში: $\text{PdCl}_2 < \text{IrCl}_2 < \text{RuCl}_3 < \text{H}_2\text{PtCl}_4$.

მეთილდიქლორსილანის მეთილმეთაკრილატთან მიერთება კატალიზდება ნახშირბადზე დაფენილი პლატინით, თუმცა ეს რეაქცია არ მიმდინარეობს Rh/C - თანაობისას.

მატარებლის გავლენა კარგად მჟღავნდება ტრიქლორსილანის აცეტილენთან მიერთების დროს. პლატინა $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ზე არის უფრო აქტიური ვიდრე Pt/C -ზე, ხოლო Pt - დაფენილი კალციუმის კარბონატზე არ აკატალიზებს მიერთების რეაქციას.

ყველაზე ხშირად კატალიზატორებად გამოიყენება $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1% Pt/C , 5% Pt/C . კარგი შედეგების მისაღწევად რეაქციას ხშირ შემთხვევაში ატარებენ $150\text{-}170^\circ\text{C}$ -ზე.

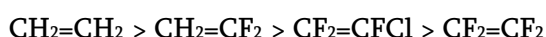
თუ უჯერი ნაერთი შეიცავს ორმაგ ბმას და კარბონილის ჯგუფს, მაშინ გამოყენებული კატალიზატორიდან გამომდინარე მიერთების რეაქცია შეიძლება წავიდეს როგორც $\text{C}=\text{C}$, ასევე $\text{C}=\text{O}$ -ბმის მიმართულებით. თუთიის ქლორიდი აკატალიზებს მხოლოდ კარბონილის ჯგუფთან მიერთებას. H_2PtCl_6 და Pt -ით დაფენილი კატალიზატორები აკატალიზებს მიერთებას $\text{C}=\text{C}$ ბმასთან არაშეუღლებულ კარბონილშემცველ ნაერთებში და იწვევს 1,4-მიერთებას და Si-O ბმის წარმოქმნას შეუღლებული სისტემის დროს:



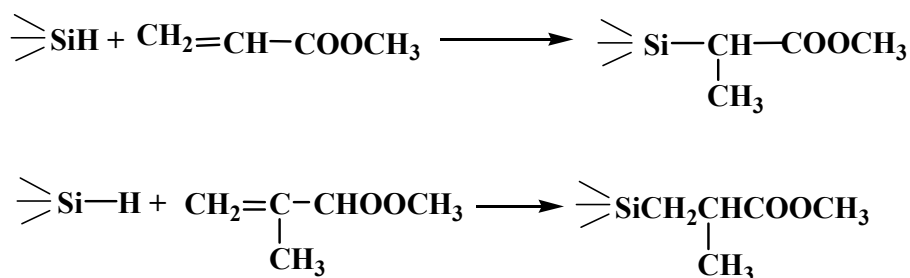
სილილირების რეაქციებში ჰიდრიდსილანების რეაქციისუნარიანობაზე სხვადასხვა ფაქტორებთან (კატალიზატორის ბუნება და რაოდენობა, ტემპერატურა, გამხსნელის ბუნება და სხვა) ერთად, დიდ გავლენას ახდენენ იმ ჩამნაცვლებლების ინდუქციური და სტერიული ეფექტები, რომლებიც დგანან $\equiv Si-H$ ბმის წარმოქმნელ სილიციუმის ატომთან, აგრეთვე ჰეტეროგენული კატალიზატორების გამოყენებისას ნაერთის ადსორბციული უნარი.

ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარე და მიმართულება დამოკიდებულია უჯერი ნაერთის აღნაგობაზე. ერთნაირ პირობებში, უჯერი ნაერთის აქტიურობა კი დამოკიდებულია, როგორც ნახშირბადული ჯაჭვის განტოტვის ხარისხზე, ასევე და ჩამნაცვლებლების ბუნებასა და მდებარეობაზე.

ჩანაცვლებულ ოლეფინებთან მიერთების რეაქციის დროს, რომელიც კატალიზდება $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ით, შეიმჩნევა რეაქციის სიჩქარის შემცირება წყალბადის ატომის ელექტოუარყოფითი ჯგუფებით ჩანაცვლებისას:



ვინილაცეტატის ჰიდროსილილირების რეაქციით ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის Pt/C თანაობისას წარმოიქმნება β -იზომერი, ხოლო მეთილაკრილატის შემთხვევაში - α -იზომერი. ამ ნაერთში მიერთების ასეთ თანმიმდევრობას შეესაბამება ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება. აკრილის მჟავას მეთილის ეთერის შემთხვევაში წარმოიქმნება α -იზომერი, რადგანაც ტრიქლორსილილის ელექტროფილური ჯგუფი უტევს ნახშირბადის ატომს, რომელსაც გააჩნია უფრო მეტი ელექტრონული სიმკვრივე. α -მდგომარეობაში მეთილაკრილატის ელექტროდონორული მეთილის ჯგუფი ზრდის β -ნახშირბადის $C=C$ ბმის ნუკლეოფილურობას. ამიტომ მეთილმეტაკრილატის მიერთებისას ტრიქლორსილანთან წარმოიქმნება β -იზომერი.

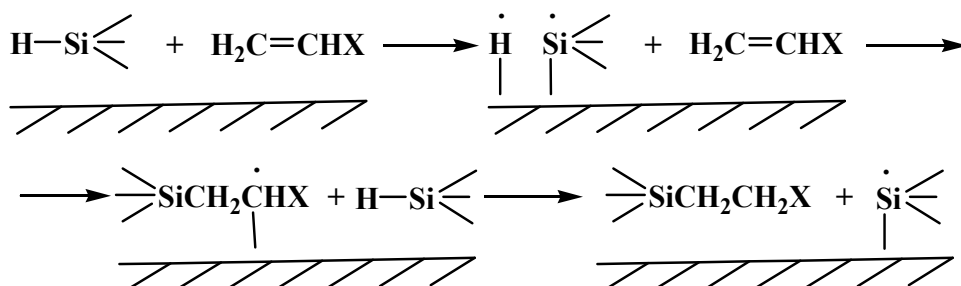


უფრო ეფექტურ β -მარიენტირებელ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ტრიეთილამინი, ტრიფენილფოსფინი, დიმეთილფორმამიდი და დიეთილამინოტრიეთილსილანი α -იზომერის წარმოქმნას ხელს უწყობს პირიდინის კომპლექსები ნიკელის ქლორიდთან.

ჰიდროსილილირების რეაქციის მექანიზმი, როდესაც რეაქცია კატალიზდება პერიოდული სისტემის VIII ჯგუფის ლითონებით და მათი წარმოებულებით, მთლიანად დადგენილი არ არის. რიგი ფაქტორები მეტყველებს იონური პროცესის სასარგებლოდ. ასე მაგალითად, რეაქცია

არ განიცდის დაბრკოლებას მასში რადიკალური პოლიმერიზაციის რეაქციის ინჰიბიტორების შეყვანისას. ჰიდროსილანები ასევე იოლად უერთებიან ნაერთებს, რომლებიც პოლიმერიზდებიან რადიკალური პროცესების ინიციატორების თანაობისას. ჰიდროსილილირებისას თითქოს შეინიშნება სილილის კათიონის ელექტროფილური შეტევა, გაზრდილი ელექტრონული სიმკვრივის მქონე ნახშირბადის ატომზე.

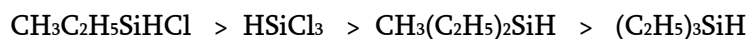
თუმცა, შედეგები რომლებიც მიღებულია ჰიდროსილანების ფტორეთილალის ეთერებთან კონკურირებადი მიერთების შედეგად, უკეთ აიხსნება რადიკალური მექანიზმის ფარგლებში, განსაკუთრებით თუ მიერთების რეაქციას წარმოვიდგენთ როგორც პროცესს, რომელიც მიმდინარეობს კატალიზატორის ზედაპირზე.



მოცემული სქემა ასახავს კატალიზატორის ზედაპირით ჰიდროსილანის ქემოსორბციას, ქემოსორბირებული მოლეკულა ურთიერთქმედებს ოლეფინთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება სილიციუმორგანული რადიკალი. ეს უკანასკნელი ურთიერთქმედებს ჰიდრიდსილანის ახალ მოლეკულასთან, რის გამოც ხდება წარმოქმნილი პროდუქტის დესორბცია და ახალი ქემოსორბირებული სილილის რადიკალის წარმოქმნა.

საწყისი რეაგენტების და წარმოქმნილი პროდუქტების ადსორბციული თვისებები და მათი რეაქციები პლატინის კატალიზატორებზე მცირედ არის შესწავლილი და მექანიზმის ცალკეული სტადიების თანმიმდევრობა არ არის დამტკიცებული.

ჰიდრიდსილანების უჯრ ნაერთებთან მიერთების რეაქციის დროს ადსორბციის როლი, პლატინის კატალიზატორების თანაობისას იყო გამოვლენილი ჰიდროსილანების 1% Pt/C-ზე ადსორბციის შესწავლისას. ადსორბციული თვისებების გაზრდის მიხედვით ისინი ლაგდებიან რიგში:

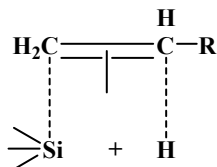


H₂PtCl₆·6H₂O-ის კატალიზური მოქმედების მექანიზმი კიდევ უფრო რთულია, ვიდრე პლატინა მატარებლებზე. იყო მოწოდებული რეაქციის მექანიზმის როგორც იონური, ასევე რადიკალური სქემები, რაც მატარებლებზე დაფენილი პლატინის შემთხვევის ანალოგიურია. თუმცა გასათვალისწინებელია, რომ ჰიდროსილანის აღნაგობიდან გამომდინარე, H₂PtCl₆-ის აღდგენის ხარისხი შეიძლება იყოს სხვადასხვა. ამის გარდა, შესაძლებელია კომპლექსების წარმოქმნა, რომლებიც შეიცავენ უჯერ ნაერთს, ჰიდროსილანს და კატალიზატორს.

ამის გამო მოცემულ შემთხვევაში ძნელია საუბარი ტიპიურ იონურ, ან რადიკალურ პროცესზე. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ოლეფინებთან HSiCl₃ და (C₂H₅)₃SiH-ის ჰიდროსილი-

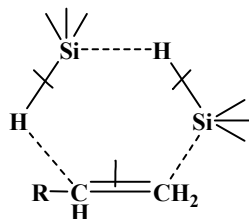
ლირების რეაქციების შესწავლისას, Pt/C-ს და H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, თავისუფალი რადიკალების დაფიქსირება ეპრ სპექტროსკოპიის მეთოდით ვერ მოხერხდა.

1-ალკენების და სხვა უჯერი ნაერთების შემთხვევაში, რომლებიც შეიცავენ ორმაგ ბმას ჯაჭვის ბოლოში, ჰიდროსილილირების რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს ოთხწევრიანი, ციკლური გარდამავალი აქტიური კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც მიღებულია ალკენის და ჰიდროსილანის მოლეკულებით:



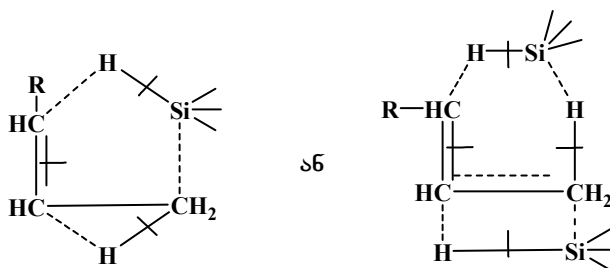
ამ დროს კომპლექსში შემავალი მოლეკულებიდან ერთ-ერთი მაინცაა ქემოსორბირებული კატალიზატორით.

არანაკლებ სავარაუდოა, რომ ალკენის მოლეკულა ურთიერთქმედებს ჰიდროსილანის ორ მოლეკულასთან. ამ შემთხვევაში გარდამავალ პროდუქტს შეიძლება წარმოადგენდეს ექვსწევრიანი ციკლური აქტიური კომპლექსი:



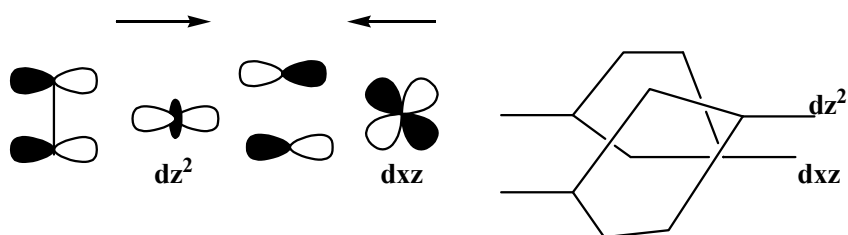
ამ შემთხვევაშიც კომპლექსში შემავალი მოლეკულებიდან ერთ-ერთი უნდა იყოს ქემოსორბირებული კატალიზატორის ზედაპირზე.

იმ ოლეფინების ჰიდროსილილირებისას, რომლებიც ორმაგ ბმას შეიცავენ ჯაჭვის შუაში, შეიძლება გართულებული იყოს ზედაპირული ციკლური აქტიური კომპლექსების წარმოქმნა, ზემოთ აღნიშნულთა მსგავსად. ამ შემთხვევაში, როგორც ჩანს გარდამავალ პროდუქტს წარმოადგენს ბიციკლური აქტიური კომპლექსები:

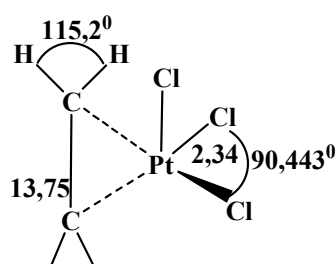


აღნიშნული გარდამავალი კომპლექსების დაშლით წარმოიქმნება $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ მიერთების პროდუქტი, რომელიც სილილის ჯგუფს შეიცავს 1 მდგომარეობაში.

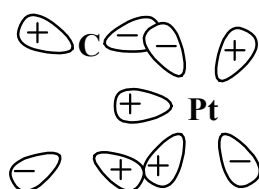
მეტალოკომპლექსური კატალიზის მრავალი პროცესი იწყება ოლეფინთან, ან დიენთან მეტალის იონის კოორდინირებით. ამ დროს წარმოქმნილ საკმაოდ უმდგრად π კომპლექსში ბმა წარმოადგენს დონორ-აქცეპტორული σ -კომპონენტისა და დატიური π -კომპონენტის შეხამებას.



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



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

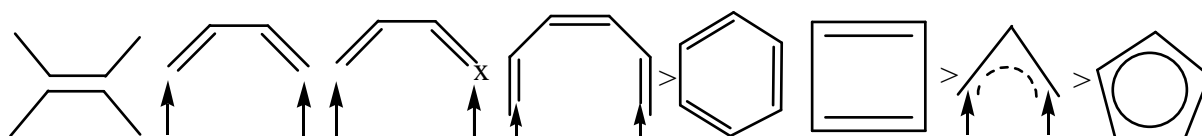


ოლეფინის ან დიენის პლატინის დადებით იონთან კოორდინირებისას მცირდება ოლეფინის ან დიენის მიდრეკილება ელექტროფილური მიერთების რეაქციების მიმართ, რაც აიხსნება π -დამაკავშირებელ ორბიტალიდან ელექტრონული სიმკვრივის მეტალის იონის თავისუფალ ორბიტალზე გადატანით. დატიური ბმის წარმოქმნა ელექტრონული სიმკვრივის ამ წანაცვლებას არ ანაზღაურებს. ყოველივე ამის გამო ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომი

შედარებით დადებით მუხტს იძენს და ადვილდება მისი მონაწილეობა ნუკლეოფილური მერთების რეაქციაში. უნდა აღინიშნოს, რომ კოორდინირებული ლიგანდის ნუკლეოფილური მიერთების მიდრეკილებას განაპირობებს მეტალის იონის დადებითი მუხტი. მორეაგირე სუბსტრატთან $\text{Me}\dots\text{H}$ ბმის წარმოქმნა კიდევ უფრო ზრდის კომპლექსწარმომქმნელი იონის დადებით მუხტს და ზრდის ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციისკენ უჯერი ფრაგმენტის სწრაფვას. დევისმა, გრინმა და მინგოსმა ფაქტიურ მასალაზე დაყრდნობით ჩამოაყალიბეს წესები, რომლებიც შესაძლებლობას იძლევიან განისაზღვროს ნუკლეოფილის შეტევის ორიენტაცია აქტივირებულ კომპლექსში.

1. ნუკლეოფილი უპირატესად უტევს კოორდინირებულ პოლიენურ ლიგანდებს, რომელიც ნახშირბადის ატომების ლუწ რიცხვს შეიცავს;
2. ნუკლეოფილი უპირატესად უტევს ღია ლიგანდს;
3. კენტი ღია პოლიენური ლიგანდის შემთხვევაში, რომელიც ძლიერ ელექტრონაქცეპტორული Me -თან არის კოორდინირებული და ლუწი ლიგანდების შემთხვევაში Me -ის აქცეპტორული ბუნებისგან დამოუკიდებლად ნუკლეოფილი უპირატესად უტევს ტერმინალურ ნახშირბადის ატომებს.

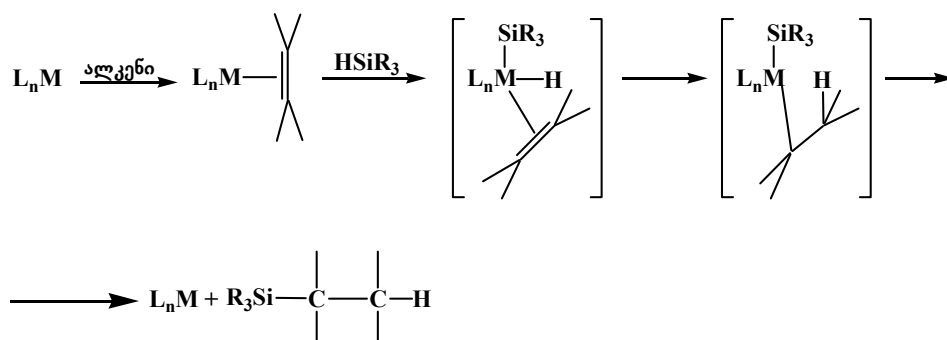
აღნიშნული წესებით შესაბამისად ლიგანდები შემდეგ ჯგუფში ერთიანდებიან:



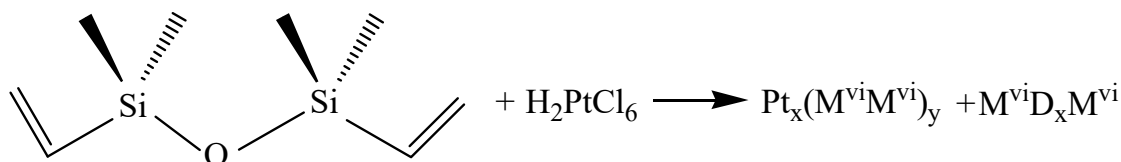
კოორდინირება თავის მხრივ გავლენას ახდენს კოორდინირებული მოლეკულის რეაქციის უნარიანობაზეც. ი. კუკუშკინმა ჩამოაყალიბა ლიგანდის რეაქციის უნარიანობის შეცვლის შემდეგი გამოვლინებანი: 1) კოორდინირებულ ლიგანდში ადგილი აქვს ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლებას და ხშირ შემთხვევაში რეაქციის ცენტრის შეცვლასაც; 2) იცვლება ლიგანდის კონფორმაცია, რის შედეგადაც ადვილდება მისი სარეაქციო ცენტრის შეტევა; 3) კოორდინირებისას ადგილი აქვს ლიგანდის „ფუნქციონალური ჯგუფების შენიღბვას“.

სილანის ალკენთან მიერთების რეაქციებში კატალიზატორის როლს გარდა პლატინისა, ასრულებს ასევე როდიუმის და კობალტის კომპლექსები.

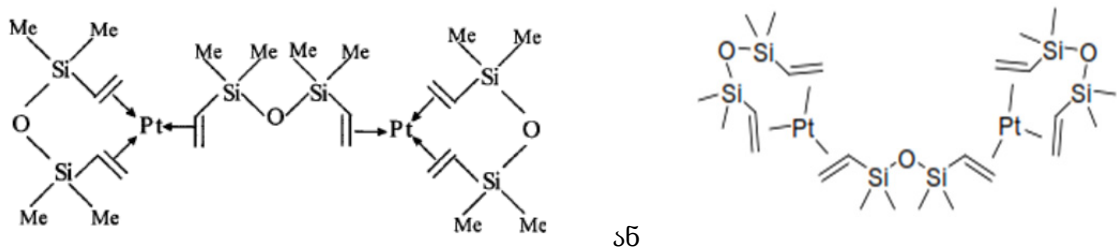
აღნიშნული კატალიზატორების მონაწილეობისას ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს რამდენიმე საფეხურის გავლით, ჯერ ხდება ალკენის ურთიერთქმედება კომპლექსთან, რის შედეგადაც მიიღება უჯერი კოორდინაციული ნაერთი, რომელზეც შემდეგ მოქმედებს R_3SiH , მიიღება ოთხცენტრიანი დაჯგუფება. შემდეგ საფეხურებზე ხდება მეტალიდან წყალბადის მოწყვეტა, რომელიც მიგრირდება ალკენისაკენ, ხდება ალდგენითი გახლეჩვა σ -ალკილური ჯგუფისა და ნარჩენი R_3Si -ისა, რასაც მივყავართ ალკილსილანის წარმოქმნამდე და კატალიზატორის რეგენერაციამდე, შემდეგი სქემის მიხედვით:



ჰიდროსილილირების პროცესში გამოიყენება პლატინის კატალიზატორის სხვადასხვა სახის კომპლექსები. ერთ-ერთი კლასია Pt(0)-ოვანი კომპლექსი, რომელიც შეიცავს ვინილსი-ლოქსანურ ლიგანდს²⁵. ასეთი კატალიზატორის ტიპს მიეკუთვნება კარსტედის კატალიზატორი, რომელიც მიიღება დივინილტეტრამეთილდისილოქსანის ურთიერთქმედებით პლატინაქლორ-წყალბადმჟავასთან ^{26, 27}:



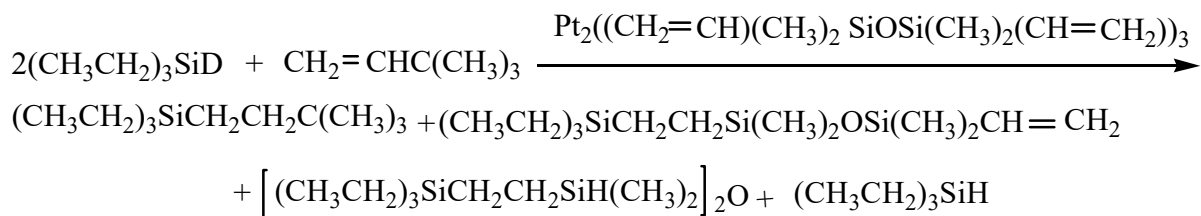
პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისათვის ყველაზე მიღებულია ე.წ ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმი, რომელიც შედგება ცალკეული ჟანგვითი მიერთებისა და აღდგენითი ელიმინირების ელემენტარული საფეხურებისაგან ^{17, 28, 29-31}, მაგრამ არის რამოდენიმე ფაქტორი, რომლის ახსნაც არ ხერხდება ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმით, როგორიცაა: ინდუქციური პერიოდის ცვლადი სიდიდე, შეფერილი ნაწილაკების წარმოქმნა რეაქციის დამთავრების პირობებში და ა.შ. ამ ფაქტორების ასახსნელად მოწოდებული იყო პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების სხვადასხვა მექანიზმი, ერთ-ერთი მექანიზმი მოწოდებულ იქნა ლევისისა და მისი თანამშრომლების მიერ, რომელიც ემყარება ჰიდროსილილირების დროს კოლოიდების წარმოქმნას ^{26,32}. სწორედ კოლოიდების წარმოქმნით იქნა ახსნილი სისტემაში ფერადი ნაწილაკების წარმოქმნა. რაც შეეხება ინდუქციის პერიოდს, მისი ხანგრძლივობა დამოკიდებულია, როგორც კატალიზატორის ბუნებაზე, ასევე ოლეფინისა და სილანის სტრუქტურაზეც, რეაგენტებისა და გამოყენებული კატალიზატორის კონცენტრაციაზე. ამ დროს მიმდინარე პროცესების ასახსნელად შესწავლილ იქნა ოლეფინის რეაქციისუნარიანობა როგორც ინდივიდუალურად, ასევე კონკურირებად რეაქციებში Pt(0)-ანი კომპლექსური კატალიზატორის გამოყენებისას. კატალიზატორად აღებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორი, სადაც $\text{M}^{\text{vinyl}}\text{M}^{\text{vinyl}}=(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})-(\text{CH}_3)_2\text{-SiOSi}-(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ²⁴. ლაპერტისა და მისი თანამშრომლების მიერ მოწოდებულ იქნა კარსტედის პლატინის კატალიზატორის $[\text{Pt}(\text{სიმ-ტეტრამეთილდინილდისილოქსანი})_3]$ ³⁴⁻³⁶ სტრუქტურული აღნაგობა ³⁷, რომელიც საინტერესო თვისებებით ხასიათდება



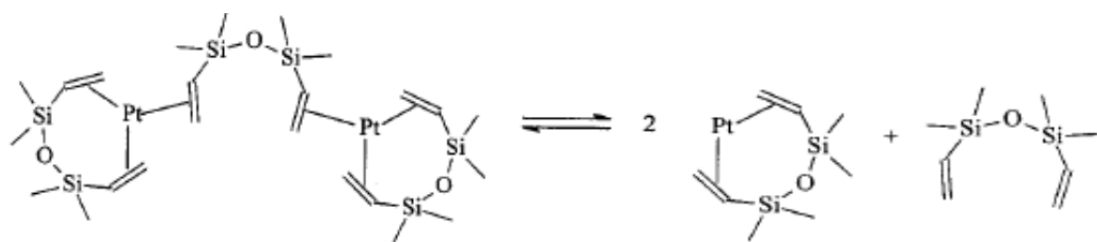
აღნიშნული კატალიზატორი ნაკლებ მგძნობიარეა გარემო ფაქტორების მიმართ სპაიერის კატალიზატორთან შედარებით და წარმოადგენს ერთ-ერთ ყველაზე აქტიურ კატალიზატორს ჰიდროსილილირების რეაქციებში.

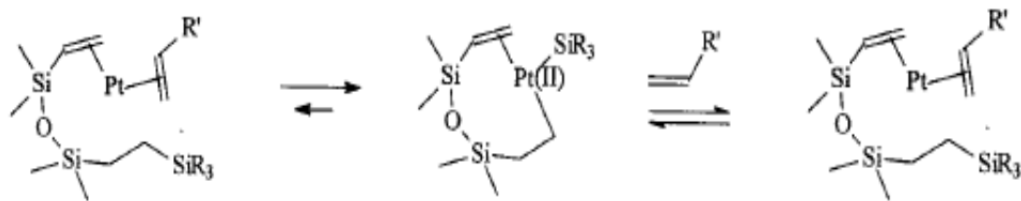
ინდივიდუალურ ექსპერიმენტში ექვიმოლური თანაფარდობით აიღეს მეტალბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი და ოლეფინი. რეაქციის მიმდინარეობით დადგენილ იქნა რომ რეაქციის უნარიანობა მცირდება რიგში ³⁸ ჰექსენილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი(MD^{hexenyl}M) > ვინილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი (MD^{vinyl}M) > ვინილპენტამეთილდისილოქსანი (M^{vinyl}M) > დივინილტეტრამეთილდისილოქსანი (M^{vinyl}M^{vinyl}), ხოლო როდესაც აიღეს ოლეფინის ორი მოლი ერთ მოლ ჰიდროსილანზე, მაშინ რეაქციის უნარიანობა შეიცვალა სრულიად საპირისპირო მიმართულებით: დივინილტეტრამეთილდისილოქსანი(M^{vinyl}M^{vinyl}) > (M^{vinyl}M^{vinyl}) > ვინილპენტამეთილდისილოქსანი(M^{vinyl}M) > (MD^{vinyl}M) > ვინილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი > ჰექსენილმეთილბის(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი (MD^{hexenyl}M) > ვინილ(ტრიმეთილსილოქსი)სილანი (M₃T^{vinyl}).

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



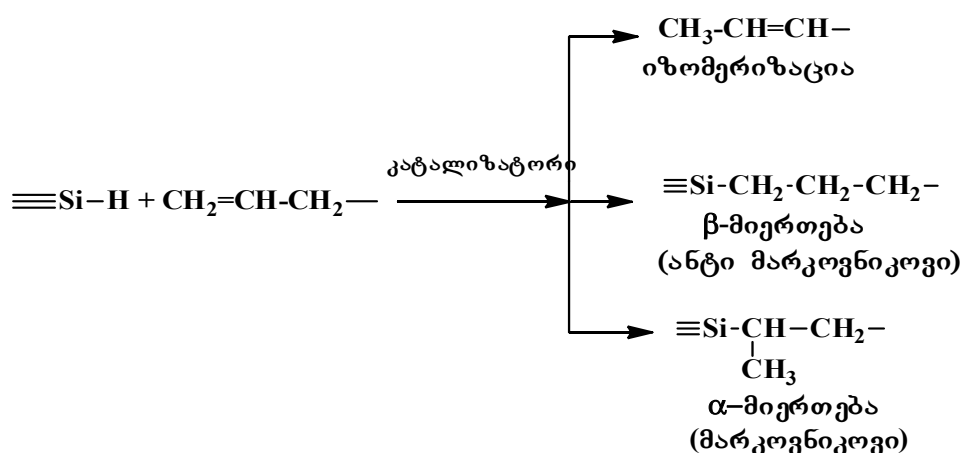
ჰიდროსილილირების რეაქციაში ინდუქციური პერიოდის დადგომისას კარსტდეტის კატალიზატორის სტრუქტურის ცვლილება შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემის მიხედვით:





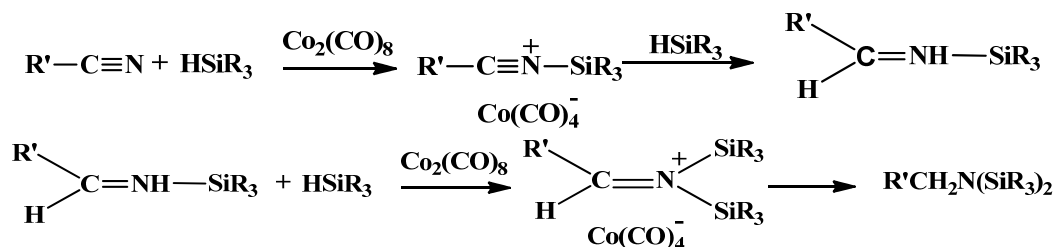
ავტორების მიერ³⁹ შესწავლილია სილანების R_3SiH ($R=Me, Et, PhCH_2, Ph, OEt, Cl$) ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პენტენ-1-თან, ჰექსენ-1-თან და 2-მეთილპროპენთან დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[Pt(SiR_3)(\mu-H)[(C_6H_{11})_3P]]_2$. როგორც ცნობილია, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებისათვის ყველაზე ფართოდ გამოყენებული კატალიზატორია, თუმცა ამასთან ერთად გააჩნია გარკვეული უარყოფითი მხარეებიც: არ იხსნება ნახშირწყალბადებში, ხშირად რეაქციის სრულად წარმართვა საჭიროებს გაცხელების აუცილებლობას და წარმოიქმნება ინდუქციური პერიოდი რეაქციის დაწყებამდე. უკანასკნელი ფაქტი მოწმობს კვადრატულ-პლანარული d^8 პლატინის კომპლექსის წარმოქმნას, რომელიც შეიცავს ლაბილურ ლიგანდებს და ვაკანტურ კოორდინაციულ ორბიტალებს. დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[Pt(SiR_3)(\mu-H)[(C_6H_{11})_3P]]_2$ მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისას გამოსავალი ზოგადად უფრო დიდია, ვიდრე ისეთი კატალიზატორების გამოყენებისას, როგორიცაა H_2PtCl_6 , Pt/C , $Pt/\gamma-Al_2O_3$, $[Fe(CO)_5]$ და ა.შ. ასევე აღნიშნული კატალიზატორების შემთხვევაში ინდუქციის პერიოდი ბევრად უფრო მცირეა. თუმცა აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორად $[Pt(SiR_3)(\mu-H)[(C_6H_{11})_3P]]_2$ დიპლატინის კომპლექსის გამოყენებისას ადგილი აქვს ბოლო ნახშირბადთან არსებული ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების იზომერიზაციას, რომლის სიღრმეც ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება. იზომერიზაცია შეიძლება წარიმართოს კომპლექსის დაშლით და თავისუფალი პლატინის წარმოქმნით.

$\equiv Si-H$ ბმის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილის ჯგუფის შემცველ ნერთებთან შეიძლება წარიმართოს სამი მიმართულებით: ალილის ჯგუფის იზომერიზაციით, α -მიერთებით მარკოვნიკოვის გზით და β -მიერთებით ანტიმარკოვნიკოვის გზით შემდეგი სქემის მიხედვით:

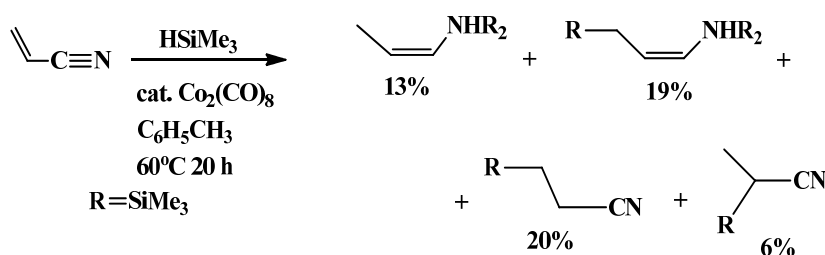


დადგენილია, რომ რეაქციის მიმდინარეობა დამოკიდებულია გამოყენებულ კატალიზატორებზე. ოქტაკარბონილდიკობალტის $Co_2(CO)_8$ კატალიზატორის თანაობისას შესწავლილია ტრიმეთილსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ციანიდური ჯგუფის შემცველ როგორც

ნაჯერ, ასევე უჯერბმიან ნაერთებთან 60°C ტემპერატურაზე. ნაჯერი ბმების შემცველ ციანი-
დებთან რეაქციისას მიიღება N,N-დისილილამინები მაღალი გამოსავლით ⁴⁰:



აკრილონიტრილთან აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს
შემდეგი სქემის მიხედვით ⁴⁰



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

ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენს პლატინის შავი ⁴¹ და
პლატინა დაფენილი მატარებლებზე, რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწევისა და
რეაქციის დროის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატორად 0.2% Pt/C გამოყენება
საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის ცხელების შედეგად მიღებულ იქნას ეთილტრიქლორსი-
ლანი 97%-იანი გამოსვლით. C₂H₅SiCl₃-ის რაოდენობითი გამოსავალი აღინიშნება H₂PtCl₆·6H₂O-
ის გამოყენების შემთხვევაშიც ⁴².

3. პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორების გარდაქმნები ხსნარში

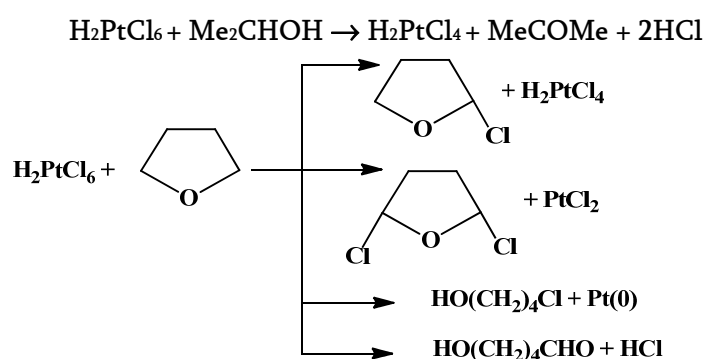
სპაიერის კატალიზატორმა, რომელიც ეფექტურად აკატალიზებს ჰიდროსილილირების
რეაქციას ფართო გამოყენება ჰპოვა. დადგენილია, რომ H₂PtCl₆ · 6H₂O-ს გახსნისას იზო-
პროპილის სპირტში მაშინვე ხდება H₂PtCl₄-ის წარმოიქმნა.

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

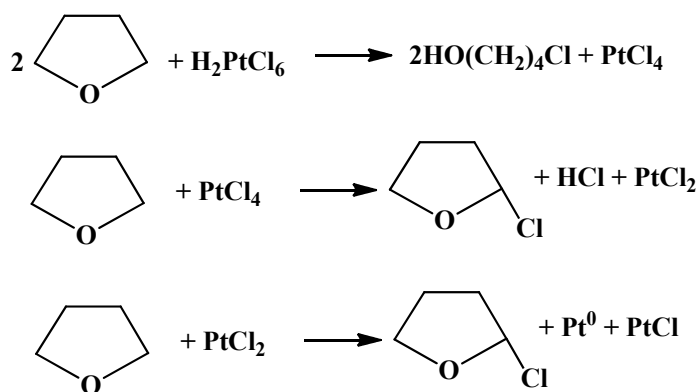
ძალზედ ეფექტურია უჯერი C=C ბმის შემცველი ნაერთების ჰიდროსილილირებისას პლატინის შემცველი კატალიზატორების გამოყენება, როგორცაა, მაგალითად, სპაიერის კატალიზატორი²⁸ ანუ H_2PtCl_6 გახსნილი პროპანოლ-2-ში (იზოპროპილის სპირტი) და კარსტდუტის კატალიზატორი²⁷, ან H_2PtCl_6 გახსნილი ტეტრამეთილდივინილდისილოქსანში $[(CH_2=CHSiMe_2)_2O]$, ასევე შეიძლება პლატინაქლორწყალბადმჟავა გახსნილი იყოს მესამეული ბუთილის სპირტში, დიოქსანეთანოლში, დიმეთილკარბინოლში, ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია მინიმალური კონცენტრაციისას, $5 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-6}$ მოლი გადაანგარიშებული ოლეფინის ერთ მოლზე.

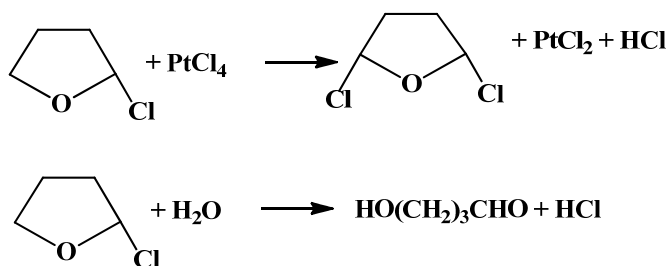
სპაიერის კატალიზატორი ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) გაცილებით სწრაფად სტაბილიზდება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე იზოპროპილის სპირტში. ამრიგად, პლატინაქლორწყალბადმჟავას ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში და იზოპროპილის სპირტში) შენახვისას განიცდის ცვლილებას. ამიტომ Pt(IV) აღდგება Pt(0)-მდე. კატალიზატორის ურთიერთქმედებით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

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ს გახსნისას იზოპროპილის სპირტში, ან ტეტრაჰიდროფურანში Pt(IV)-ის ნაწილობრივი აღდგენა Pt(II)-მდე მიმდინარეობს შემდეგი სქემების მიხედვით:



როგორც სქემიდან ჩანს $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ტეტრაჰიდროფურანში გახსნისას განიცდის ცვლილებას: გამოიყოფა HCl. გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის საშუალებით იდენტიფიცირებულია 2-ქლორ-2,5-დიქლორტეტრაჰიდრო ფურანი და 1-ქლორბუტანოლ-4. უფრო ღრმად იქნა შესწავლილი ტეტრაჰიდროფურანის ურთიერთქმედების რეაქციები დაშლილი პლატინის კატალიზატორის შუალედ პროდუქტებთან:





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

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

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

სპაიერის კატალიზატორის - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის ხსნარის შენახვისას (იზოპროპილის სპირტსა და ტეტრაჰიდროფურანში) მიმდინარე ცვლილებები შესწავლილია ელექტრონული სპექტრების საშუალებით – ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში.

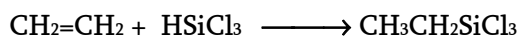
დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 -ის იზოპროპანოლის ახლად დამზადებულ ხსნარში ჯერ კიდევ არსებობს PtCl_6^{2-} იონი (სპექტრში შეიმჩნევა PtCl_6^{2-} იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 267, 360 და 465 უბანში). დამზადებიდან 10 დღის განმავლობაში ხსნარში PtCl_4^{2-} -ის შემცვლელი მატულობს (PtCl_4^{2-} -ის იონისათვის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

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

4. C=C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი

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

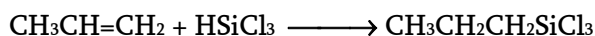
ტრიქლორსილანის ეთილენტან თერმული მიერთების რეაქცია იოლად მიმდინარეობს 280°C-ზე წნევის ქვეშ:



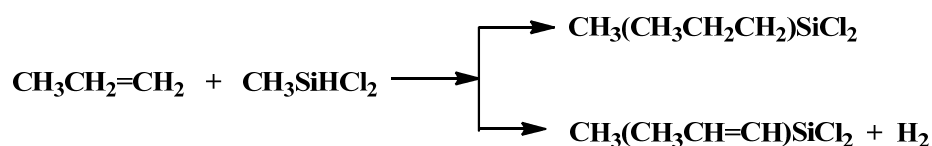
რეაქციის ჩატარებისას 35 საათის განმავლობაში ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60%-ს. ტრიქლორსილანის ეთილენტან ფოტოქიმიური მიერთება აირად ფაზაში მიმდინარეობს რაოდენობითი გამოსავლით. ბენზოილის ზეჟანგის თანაობისას იგივე

რეაქციას არ აქვს ადგილი, ხოლო აცეტილის ზეჟანგის თანაობისას ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს მხოლოდ 4%-ს ⁶⁹.

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



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

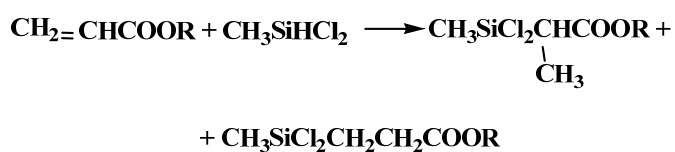


სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებისას მეთილდიქლორსილანი უერთდება პროპილენს ოთახის ტემპერატურაზე $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_2$ -ის 92% გამოსავლით.

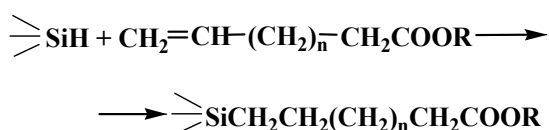
პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად - წარმოიქმნება პროპილსილანები პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობით:



ზეჟანგური კატალიზატორების გამოყენებით აკრილის მჟავას ეთერები განიცდიან პოლიმერიზაციას, ხოლო Pt/C და Pt/Al₂O₃ თანაობისას მეთილდიქლორსილანი აკრილის მჟავას ეთერთან მიერთების დროს წარმოქმნის ორ იზომერულ პროდუქტს ⁹:

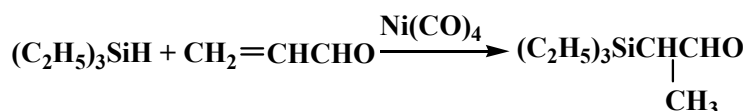


ჰიდროსილანების რეაქცია უჯერ მჟავათა ეთერებთან, სადაც ორმაგი ბმა არ არის შეუღლებული კარბონილის ჯგუფთან, შეიძლება განხორციელდეს არა მარტო პლატინის კატალიზატორების თანაობისას, არამედ ზეჟანგით და ულტრაიისფერი სხივის მოქმედებით:



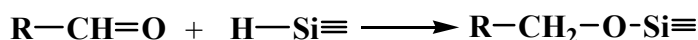
ზეჟანგების თანაობისას ჰიდროსილანების მიერთება ხდება მაღალი რიგის უჯერ მჟავებთან (უნდეცილის), ანჰიდრიდებთან და ქლორანჰიდრიდების რიგ ციკლოპექსან- და ბიციკლოპექტენკარბონის მჟავებთან.

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



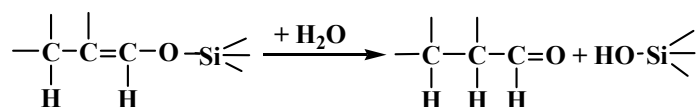
ხოლო პლატინის კატალიზატორების თანაობისას მიერთება მიმდინარეობს 1,4-მიმართულებით.

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

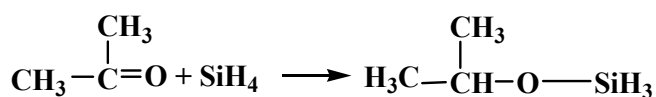


მეთილჰიდროპოლისილოქსანსა და ტრიეთილსილანის მიერთება ბენზალდეჰიდთან მიმდინარეობს ფხვნილისებრი ვერცხლისა და თუთიის თანაობისას. ხანგრძლივი გაცხელებით H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ტრიალკილსილანების მიერთება ხდება ფურფუროლთან, 5-მეთილფურფუროლთან და თიოფენალდეჰიდთან.

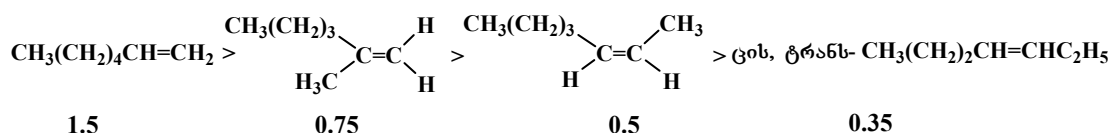
ტრიალკილსილანებსა და უჯერ ალდეჰიდებს შორის რეაქცია, რომელიც შეიცავს ორმაგ ბმიან შეუღლებულ სისტემას, მიმდინარეობს 1,4-მიერთების პროდუქტის მაღალი გამოსავლით და შეუძლია C=C ორმაგი ბმის, სელექციური აღდგენა, ისე, რომ ჰიდროლიზის შემდეგ წარმოქმნილი ვინილოქსილანებიდან მიიღებიან გაჯერებული ალდეჰიდები:



450°C-ზე სილანის მიერთება აცეტონთან მიმდინარეობს იზოპროპოქსისილანის წარმოქმნით:

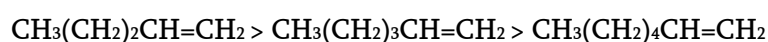


H₂PtCl₆-ის თანაობისას ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარე 2- და 3-ალკენებთან ბევრად ნაკლებია ვიდრე 1-ალკენებთან. C=C ბმის რეაქციისუნარიანობა ტრიქლორსილანთან, H₂PtCl₆-ის თანაობისას, შეიძლება წარმოვადგინოთ რაოდენობრივი მახასიათებლებით შემდეგი რიგის მიხედვით:

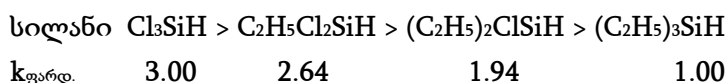


შესწავლილია პროპილეთოქსისილანების HSi(OEt)_nPr_{3-n} (n=0÷3) სტრუქტურის გავლენა ჰექსენ-1-თან ჰიდრიდული მიერთებისას H₂PtCl₆-ის თანაობისას. ექსპერიმენტულმა კვლევამ აჩვენა, რომ სილანების აქტიურობა აღნიშნულ რეაქციაში იზრდება HSiPr₃-დან HSi(OEt)₂Pr-ის მიმართულებით, შესაბამისად ≡Si-H ბმაზე ელექტრონული სიმკვრივის შემცირებით. აქვე აღსანიშნავია, რომ HSi(OEt)₃ პროპილდიეთოქსისილანთან შედარებით დაბალი აქტივობით ხასიათდება, როგორც ჩანს ამ შემთხვევაში სტრუქტურული ეფექტი უფრო დიდ გავლენას ახდენს.

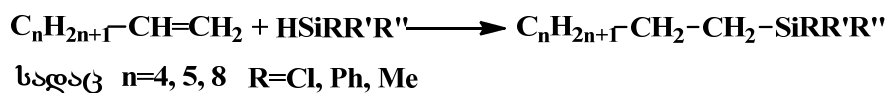
ასევე აღსანიშნავია, რომ 1-ალკენების შემთხვევაში ჯაჭვის ზრდასთან ერთად C=C ბმის რეაქციისუნარიანობა და რეაქციის სიჩქარე H₂PtCl₆-ის თანაობისას მცირდება შემდეგი რიგის მიხედვით:



ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულებას, კატალიზატორის და უჯერი ნაერთის ბუნებასთან ერთად, განსაზღვრავს სილიციუმის ატომის მუხტი და მასთან მდგომი ჯგუფების ბუნება. გარდამავალი მეტალების კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების დროს ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ინდუქციური, სტერიული და მეზომერული ეფექტები გავლენას ახდენს მეტალი-სილიციუმის ბმის წარმოქმნაზე, რომელსაც სავარაუდოდ ადგილი აქვს შუალედური კომპლექსის წარმოქმნისას. სილიციუმთან დაკავშირებული ელექტროდონორული ჯგუფები ასტაბილურებს სილიციუმ-მეტალის შუალედურ კომპლექსს, ეს კარგად ჩანს ჰექსენ-1-ის სხვადასხვა სილანებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების სიჩქარის მუდმივას ფარდობითი მნიშვნელობებიდან ⁴³:



შესწავლილია ჰექსენ-1-ის, ჰექტენ-1-ის და დეცენ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან, როგორც კატალიზატორ H₂PtCl₆-ის და Pt/C თანაობისას, ასევე თერმული ინიცირებით (280°C). რეაქციები აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად:



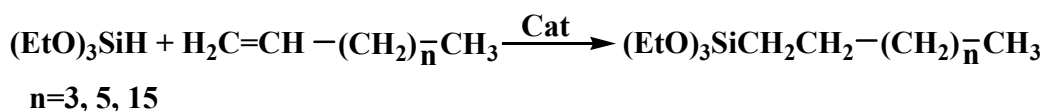
შესწავლილია ⁴⁴ ჰექსენ-1-ის და სტიროლის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები PhSiH_3 -თან ნიკელ (II)-ის ინდენილური კომპლექსების თანაობისას. რეაქციის გამოსავალი შეადგენს 50-80%-ს. მიღებული პროდუქტები წარმოადგენენ რეგიო- და სტერეოიზომერების ნარევს.

შესწავლილია ჰექსენ-1-ის ასიმეტრიული ჰიდროსილილირების რეაქციები დიეთილმეთილსილანთან და ტრიმეთილსილანთან ტრანსდიქლორ(ეთილენ)პირიდინ Pt/C(II) -ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჰექსენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 1,1-დიჰანაცვლებული ოლეფინებისაგან (მაგალითად α -მეთილსტიროლი) განსხვავებით მიმდინარეობს დაბალ ტემპერატურაზე დიდი გამოსავლით ⁴⁵.

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

ჰიდროსილილირების რეგიო- და სტერეოსელექტიურობის კონტროლი, რეაქციის ტემპერატურისა და დროის შემცირება, ასევე გამოსავლის გაზრდა შესაძლებელია სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებით ²⁰.

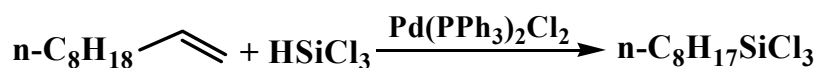
ავტორების მიერ შესწავლილია⁴⁶ ჰექსენ-1-ის, ოქტენ-1-ის და ოქტადეცენ-1-ის ტრიეთოქსილანთან ჰიდროსილილირების რეაქცია ამინოორგანოსილოქსანურ სილიკატებზე დაფენილი რუთენიუმის კატალიზატორის $[\text{RhCl}(\text{c-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ თანაობისას.



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

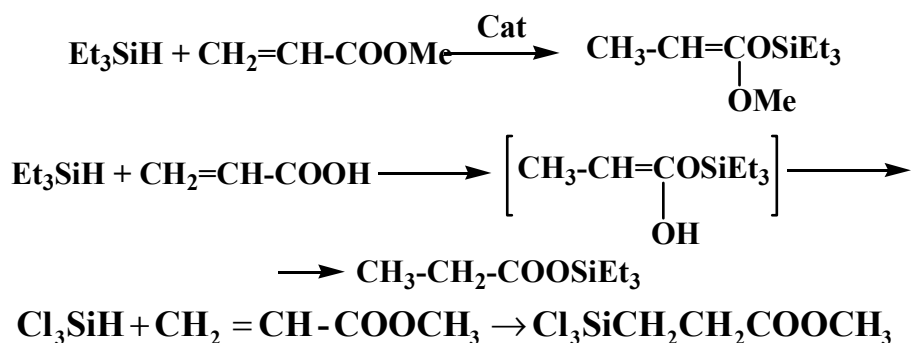
შესწავლილია ტრიქლორსილანის და მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ოქტენ-1-თან კატალიზატორების: პოლიმეთაკრილატურ და პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსების თანაობისას. ლიგანდად გამოიყენებოდა ეთილენდიამინი, რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე, რეაქცია ძირითადად (90%) მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით. პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინის კომპლექსები უფრო აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენს ჰიდროსილირების რეაქციებისათვის, ვიდრე პოლიმეთაკრილატურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსები. აღსანიშნავია, რომ აღნიშნული კატალიზატორები რეგენერირდებიან, თუმცა მატარებლის გელის ტიპის აღნაგობა ამცირებს რეაქციის გამოსავალს ⁴⁷.

შესწავლილია ნ-დეცენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -ის თანაობისას, რეაქცია ძირითადად (90 %) მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით ⁴⁸:

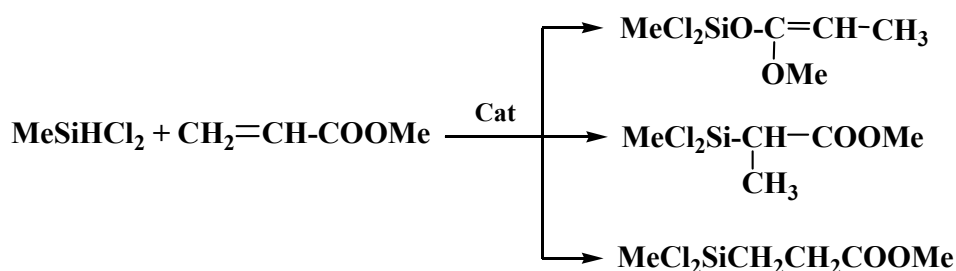


აღსანიშნავია, რომ ინტერნალური ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების ჰიდროსილირებისას ადგილი აქვს სრულ, ან ნაწილობრივ იზომერიზაციას – ორმაგი ბმის მიგრაციას განაპირა ნახშირბადთან ⁴³.

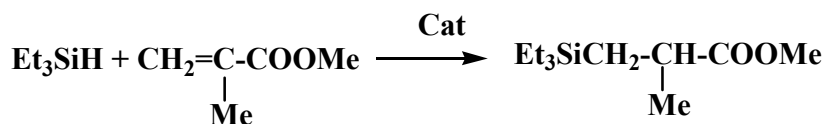
ჰიდროსილირების რეაქციები აკრილის მჟავასთან და მის ეთერებთან პლატინაქლორწყალბადმჟავის თანაობისას შეასწავლილია აგრეთვე პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ და ნაჩვენები იქნა, რომ Si-H ბმის მიერთება ორმაგ ბმასთან (1,2- ან 1,4-მიერთება) დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული ჯგუფების ხასიათზე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



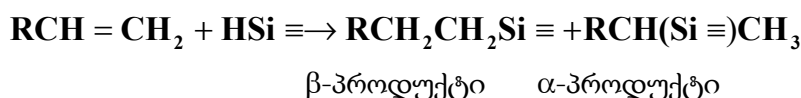
ასევე ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ მეთილდიქლორსილანის მიერთება აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს როგორც 1,4- ასევე 1,2-მიმართულებით:



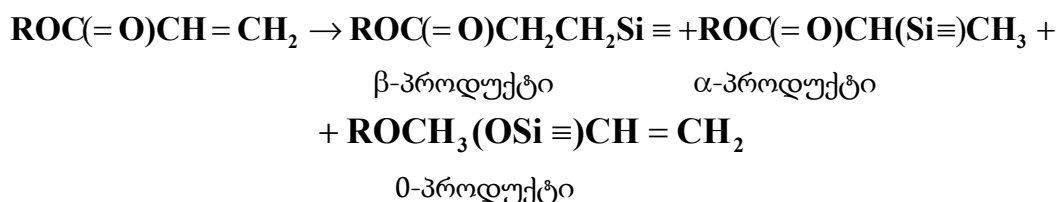
ბმრ სპექტრალური გამოკვლევებით დამტკიცებული იქნა, რომ ტრიეთილსილანის მიერთება მეთაკრილის მჟავის მეთილის ეთერთან Pt/C კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს 1,2-მიმართულებით, β-ტრიეთილიზოფერბოსმჟავის ეთერის წარმოქმნით:



ავტორების მიერ შესწავლილი იქნა ალკენების ჰიდროსილირების რეაქციები და დადგენილი იქნა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც α , ისე - β მიერთების პროდუქტების წარმოქმნით ⁴⁹:

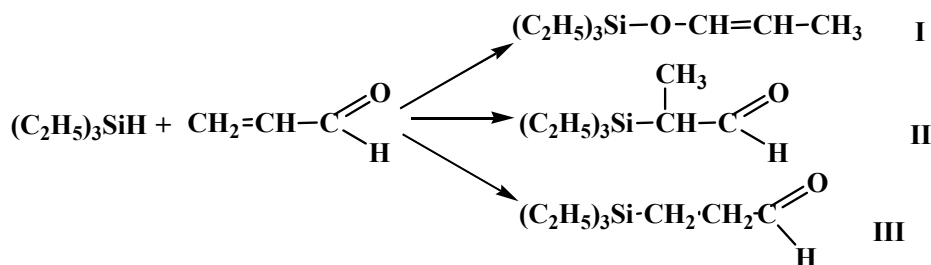


იგივე ავტორების მიერ დადგენილ იქნა, რომ აკრილატების ჰიდროსილირების რეაქციის დროს α და β პროდუქტების წარმოქმნასთან ერთად ადგილი აქვს 0-პროდუქტის წარმოქმნასაც ⁴⁹:

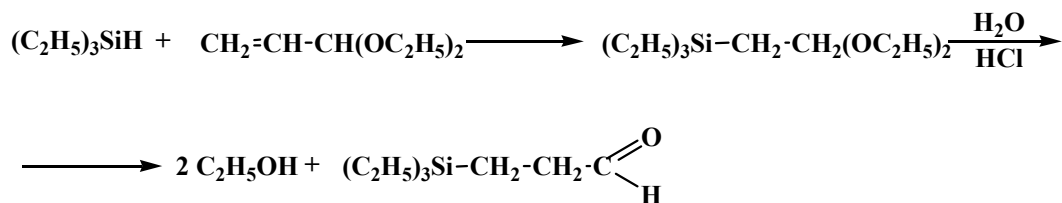


მეთილაკრილატებისათვის β - მიერთების პროდუქტი შეადგენს დაახლოებით 10,3%, α -მიერთებისა - 57,8%, ხოლო - მიერთების 0-პროდუქტი არის 1,9%. ჩამნაცვლებელი ჯგუფები გარკვეულ ზეგავლენას ახდენენ მიერთების პროდუქტების წარმოქმნაზე.

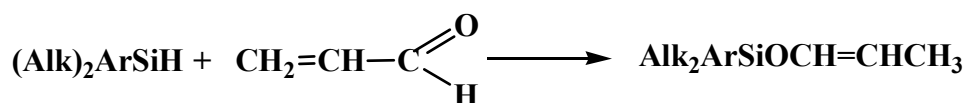
ლიტერატურიდან ცნობილია H_2PtCl_6 -ის კატალიზატორის თანაობისას ტრიეთილსილანის მიერთების რეაქციები α , β უჯერ აღდეჰიდებთან და კეტონებთან. ექსპერიმენტით მიღებული მონაცემები ადასტურებს, რომ სილიციუმშემცველი მარტივი ვინილის ეთერების გამოსავალი მერყეობს ფართო შუალედში (11-დან 33%-მდე) და რომ რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



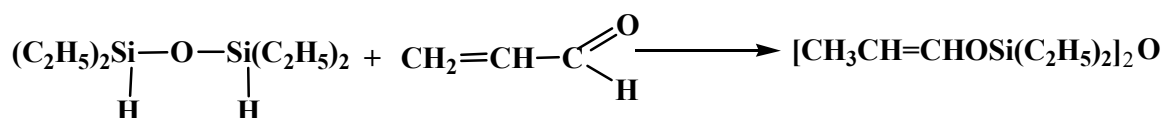
პროდუქტი (I) განზავებულ მჟავაში ჰიდროლიზდება პროპიონის აღდეჰიდისა (2,4-დინიტროფენილჰიდრაზონი $T_{\text{დ}} \approx 155^\circ\text{C}$) და ჰექსაეთილდისილოქსანის წარმოქმნით. ნაერთი (II)-ის მიღება შესაძლებელია ქვემოთ მოცემული რეაქციითაც:



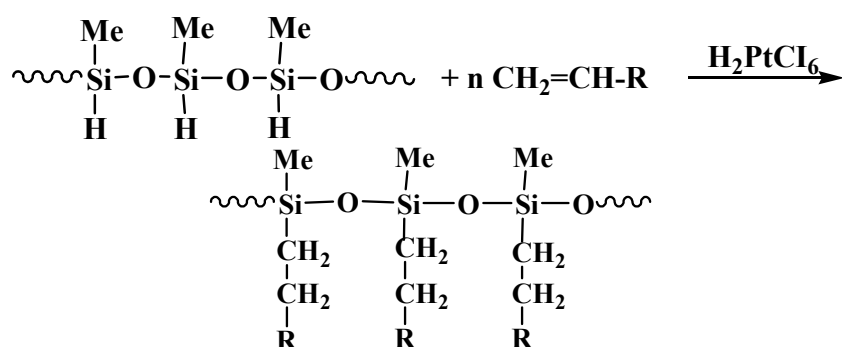
აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების ფიზიკური და ოპტიკური თვისებები განსხვავებულია. დამტკიცებულია, რომ ტრიალილსილანებში ერთი ალკილური რადიკალის შეცვლა არილით იწვევს ვინილის ეთერების გამოსავალის მკვეთრად შემცირებას.



უჯერი ალდეჰიდების (და კეტონების) მიერთებით ტეტრაალკილდისილოქსანებთან წარმოიქმნება ვინილის ეთერები:



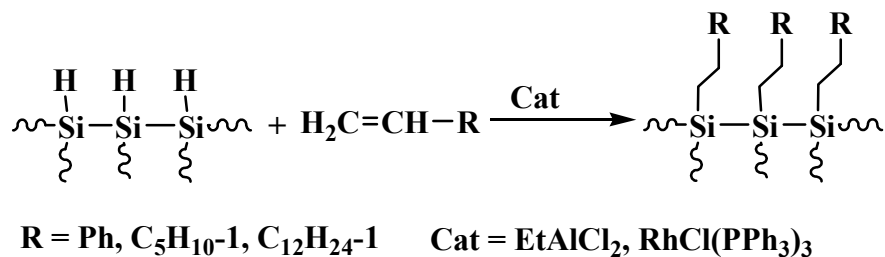
მეთილჰიდროსილოქსანები შედიან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციაში ორმაგი ბმების შემცველ ნაერთებთან (Pd, Pt) კატალიზატორების თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სადაც: $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOAlk}$, $-\text{CN}$.

ავტორების მიერ ^{50, 51} შესწავლილია დაუქანგავ ზედაპირზე წყალბადის ატომების შემცველი ფოროვანი სილიციუმის ზედაპირის მოდიფიცირების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ალკენებთან (პენტენ-1, 1-დოდეცენი და სტიროლი) ლუისის მჟავის (EtAlCl_2) და უილკინსონის კატალიზატორის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ მიღებული პრო-

დუქტები იძენენ მდგრადობას ატმოსფერული მოვლენებისა და ქიმიური რეაგენტების ზემოქმედების მიმართ. რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ.



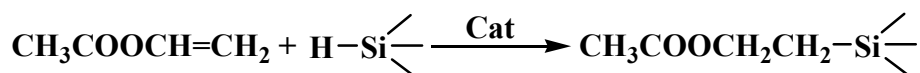
შესწავლილია ^{52, 53} ფოროვანი სილიციუმის ზედაპირის მოდიფიცირება თეთრი სინათლის დასხივებით ინიცირებული ჰიდროსილილირების რეაქციებით სხვადასხვა ალკენებთან (დეცენი, დოდეცენი, სტიროლი). მოდიფიცირების შედეგად ადგილი აქვს ფოროვანი სილიციუმის სტაბილიზირებას ფოტოემისიური თვისებების დაკარგვის გარეშე. დადგენილია ⁵⁴, რომ ჰაერზე დოდეცილ ჩანაცვლებული ფოროვანი სილიციუმი, ჩაუნაცვლებელთან შედარებით, უფრო სწრაფად კარგავს ფოტოლუმინისცენციურ თვისებებს, თუმცა ინერტულ არეში ორივე ერთნაირი ხანგრძლივობით ინარჩუნებს ამ თვისებებს.

ტრიქლორ- და მეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილაცეტატთან ზეჟანგების თანაობისას მიმდინარეობს დაბალი გამოსავლით.

მეთილდიქლორსილანის, ფენილდიქლორსილანის, ტრიქლორსილანის და ეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ვინილაცეტატთან 1% Pt/C-ს, ან პლატინაქლორწყალბადმჟავას ⁵⁵ თანაობისას მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლით (70-80%). შემდეგი ზოგადი ფორმულის მქონე $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2)\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ სინთეზირებული სილანების ჰიდროლიზით KOH-ის თანაობისას, მიღებულ იქნა ზოგადი შემდეგი ზოგადი ელემენტური რგოლის შემცველი პოლიმერები $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2)\text{R}_n\text{SiO}_{(3-n)/2}$. ვინილაცეტატთან ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილსილანის მიერთება 2% Pt/ γ - Al_2O_3 -ის თანაობისას მიმდინარეობს შედარებით რთულად, ხოლო ტრიქლორსილანთან საერთოდ არ ხდება.

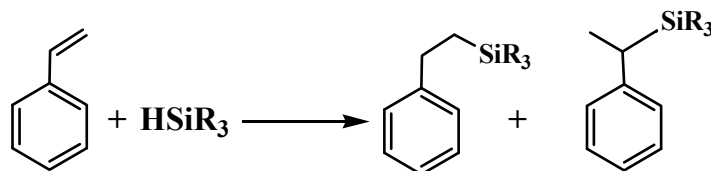
ვინილაცეტატის ჰიდროსილილირების რეაქციით ტრიქლორსილანთან კატალიზატორის Pt/C თანაობისას წარმოიქმნება β -იზომერი, ხოლო მეთილმეტაკრილატის შემთხვევაში - α -იზომერი. ამ ნაერთებში მიერთების ასეთ თანმიმდევრობას განაპირობებს ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება.

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



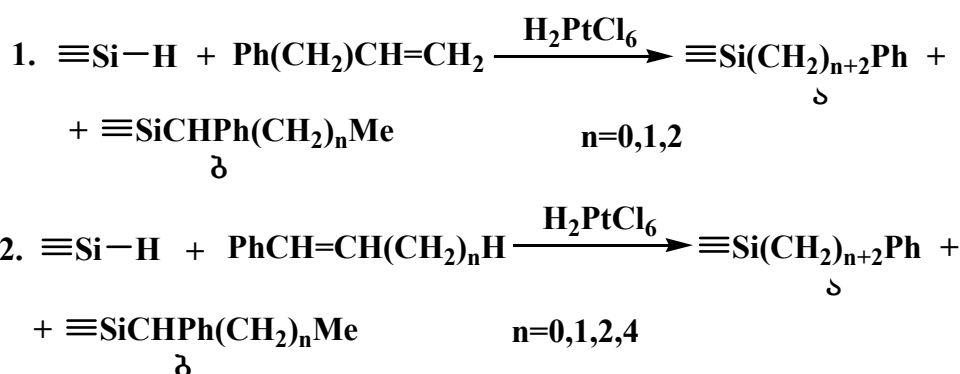
C=C ბმის ჰიდროსილილირების განხილვისას საინტერესოა აღვნიშნოთ გამხსნელის გავლენაც. მიუხედავად იმისა, რომ ეს უკანასკნელი ფართოდ არ არის შესწავლილი, ცნობილია, რომ გამხსნელის ბუნება გავლენას ახდენს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობაზე. მაგ. მეთილდიქლორსილანის სტიროლთან ჰიდრიდული მიერთების დროს, 2%-იანი Pt/ Al_2O_3 -ის თანაობისას, გამხსნელის გარეშე, წარმოქმნილ α - და β -იზომერებს შორის

აღსანიშნავია, რომ სტიროლი განსაკუთრებით აქტიურია ჰიდროსილილირების რეაქციებში, პროცესი ხშირად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე. კატალიზატორებად გამოიყენება Pt, Pd, Rh და Ni-ის ნაერთები. გამოყენებული სილანის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილანის მიერთება შეიძლება წარიმართოს ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც α -, ისევე β -ნახშირბადთან ⁵⁹:



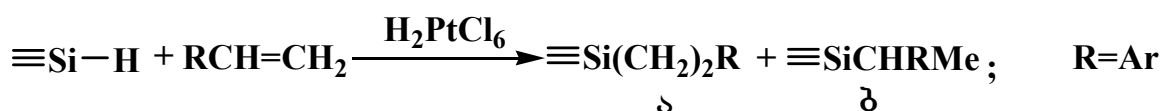
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას ტმქს განსაკუთრებულად ურთიერთქმედებს სტიროლის კიდურა ნახშირბადის ატომთან, მაშინ როდესაც მეთილ ან ეთილდიქლორსილანი უერთდება ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც ერთ, ისევე მეორე ნახშირბადის ატომს. ფენილდიქლორსილილური ჯგუფი უერთდება მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომს.

სპაიერის და თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა ფენილალკენების ურთიერთქმედება (ზოგადი ფორმულით: $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$, ან $\text{PhCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, სადაც $n=0\div 4$) სხვადასხვა ჰიდროსილანებთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას:



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

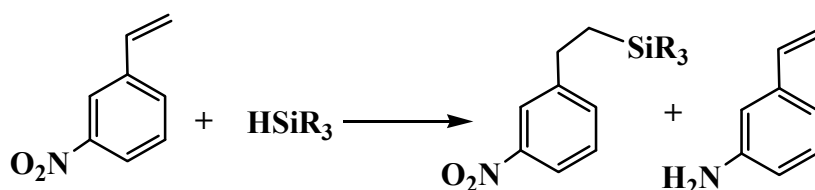
აგრეთვე, დაწვრილებით არის შესწავლილი ბენზოლის ბირთვების ჩამნაცვლებლების გავლენა ა და ბ ადუქტების გამოსავალზე:



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

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

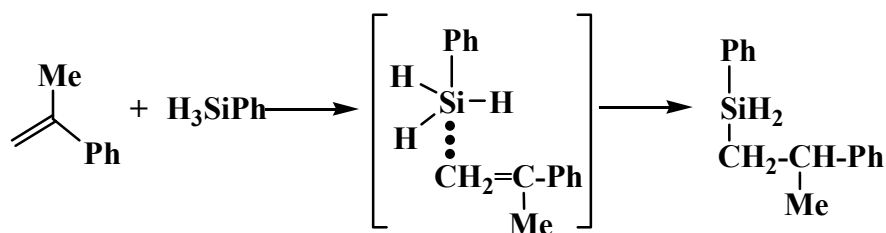
მ-ნიტროსტიროლის გამოყენების შემთხვევაში პროცესი შეიძლება წარიმართოს მისი აღდგენით ამინოსტიროლამდე. ალკილური ჩამნაცვლებლის არილურით შეცვლა განაპირობებს ჰიდროსილილირების პროცესის შენელებას და რეაქცია უპირატესად მიმდინარეობს აღდგენის მიმართულებით. ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედების შემთხვევაში რეაქცია მთლიანად გადახრილია აღდგენის მხარეს ⁶⁰:



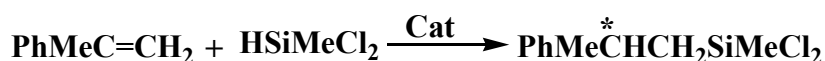
რეიხსფელდის და თანამშრომ. ⁶¹ მიერ გამოკვლეულია არილალკენების ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$) მიერთების კინეტიკური კანონზომიერებები მეთილდიქლორსილანსა და ტრიქლორსილანთან პლატინური კომპლექსების თანაობისას. დადგენილია, რომ ჩანაცვლებული არილალკენების ჰიდროსილილირება წარმოადგენს ორსტადიან პროცესს. პირველ სტადიაზე მიერთების სიჩქარე იზრდება უჯერი ნაერთის ორმაგი ბმის π -ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდით, მეორე სტადიაზე კი პლატინა-ოლეფინის ბმის სიმტკიცის შემცირებისას.

ავტორთა მიერ ⁶² ჩატარებულია α -მეთილსტიროლის და ჰექსენ-1-ის მიერთების რეაქცია ქლორფენილ-, ფენილ-, ციკლოჰექსილ-, ბუთილ- და იზოამილსილანებთან კატალიზატორის $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში). ყველა შემთხვევაში მიერთება მიმდინარეობს კიდურა ნახშირბადის ატომთან და თანაც რეაქციაში ჭარბობს მონომიერთების პროდუქტები. შესწავლილია α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციების კინეტიკა იზოამილთან და ფენილსილანებთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. ჯამურ კონვერსიას საზღვრავდნენ რეაქციაში შეუსვლელი ჰიდროსილილური ჯგუფების რაოდენობრივი განსაზღვრით. რეაქცია მიმდინარეობს მით უფრო სწრაფად, რაც მეტია სილიციუმის ატომზე დადებული მუხტი და ორმაგი ბმის ელექტრონული სიმკვრივე. აღნიშნული რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგიები, საიდანაც დადგენილ იქნა, რომ $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმა ხასიათდება უფრო დიდი რეაქციისუნარიანობით ფენილსილანში ვიდრე იზოამილსილანში. ასევე დადგენილ იქნა, რომ α -მეთილსტიროლი უფრო აქტიურია ჰიდროსილილირების რეაქციაში, ვიდრე ჰექსენ-1, რაც დადგენილ იქნა აქტივაციის ენერგიების და რეაქციის სიჩქარის მუდმივების შედარებით. კინეტიკური კვლევებიდან გამომდინარე დადგენილია, რომ სილიციუმის ატომთან ჩამნაცვლებლების რიცხვის გაზრდით $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმის რეაქციისუნარიანობა კლებულობს: $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$.

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



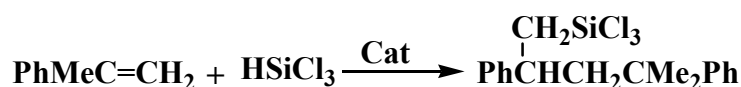
ავტორების მიერ შესწავლილია სტიროლისა და α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილირების რეაქციები ქირალური ფოსფინების შემცველი ზოგიერთი პლატინა (II)-ის კომპლექსის თანაობისას. სტიროლისა და α -მეთილსტიროლის მეთილდიქლორსილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციების შედეგად პლატინის კატალიზატორის $[\text{L}^*\text{PtCl}_2]_2$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



ზემოთ აღნიშნული კატალიზატორების თანაობისას α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილირების რეაქციების გარდა, შესწავლილ იქნა 2,3-დიმეთილბუტენ-1-ის და 2-მეთილბუტენ-1-ის ჰიდროსილირების რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან. ოპტიკურად აქტიური პროდუქტების გამოსავალი ყველაზე მეტია α -მეთილსტიროლის შემთხვევაში. აღსანიშნავია, რომ ნიკელის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას ოპტიკურად აქტიური პროდუქტების გამოსავალი იზრდება ⁶³. α -მეთილსტიროლის ჰიდროსილირების შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტები ხასიათდება მარჯვნივ მბრუნავი, ხოლო 2,3-დიმეთილბუტენ-1 და 2-მეთილბუტენ-1 მარცხნივ მბრუნავი ოპტიკური აქტიურობით.

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

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

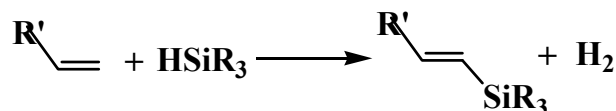


ასევე შესწავლილია ⁶³ ნიკელ (II)-ის და როდიუმ (I)-ის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ასიმეტრული ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიქლორსილანსა და α -მეთილსტიროლს შორის. ნაჩვენებია, რომ დიქლორბის[(R)-ბენზილმეთილფენილფისფინ]ნიკელი (II)-ის თანაობისას რეაქციის შედეგად მიიღება ორი პროდუქტი $\text{PhMeC}^*\text{HCH}_2\text{SiMeCl}_2$ და $\text{PhMeC}^*\text{HCH}_2\text{SiMeClH}$ თანაფარდობით 4:1.

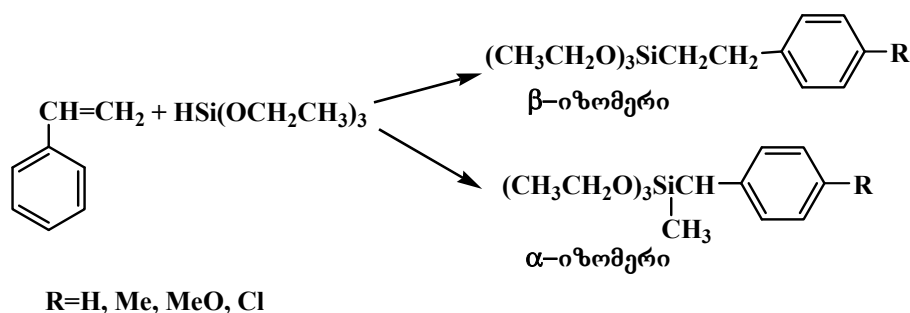


ავტორების მიერ შესწავლილია ^{64, 65} ოლეფინების ასიმეტრული ჰომოგენური ჰიდროსილილირების რეაქციები ქირალური ფოსფინების შემცველი პლატინა (II)-ის და პალადიუმ (II)-ის კომპლექსების თანაობისას, რეაქციების შედეგად მიიღება ოპტიკურად აქტიური იზომერები.

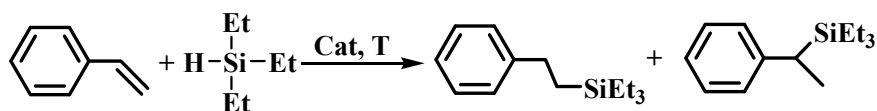
რუთენიუმის და ნიკელის კარბონილური კომპლექსების თანაობისას შესაძლებელია წარმართოს სტიროლის დეჰიდროგონდენსაციური სილილირება ⁶⁶:



ავტორების მიერ შესწავლილია სტიროლის და მონოჩანაცვლებული სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიეთოქსისილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით, α - და β -იზომერის წარმოქმნით, სტიროლის შემთხვევაში პროდუქტებს შორის თანაფარდობა შეადგენს $\alpha:\beta=39:61$, 4-მეთილსტიროლის შემთხვევაში ეს თანაფარდობა იგივეა, 4-მეთოქსისტიროლის შემთხვევაში 34:66, 4-ქლორსტიროლის შემთხვევაში თანაფარდობა შეადგენს 40:60 ⁶⁷:

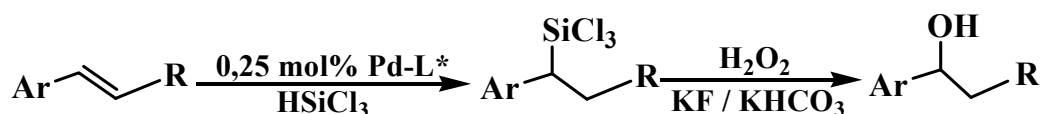


შესწავლილია ⁶⁸ სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიეთილსილანთან კატალიზატორის (N-ჰეტეროციკლური კარბენი)პლატინას (რომელიც სარეაქციო სისტემაში წარმოიქმნება) თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას, სხვა ყველა არსებული კატალიზატორისგან განსხვავებით, მიმდინარეობს სელექტიური ჰიდროსილილირება და ადგილი არა აქვს დეჰიდრირების გზით სილილირებას, გამოსავალი როგორც წესი აღწევს 100%-ს.

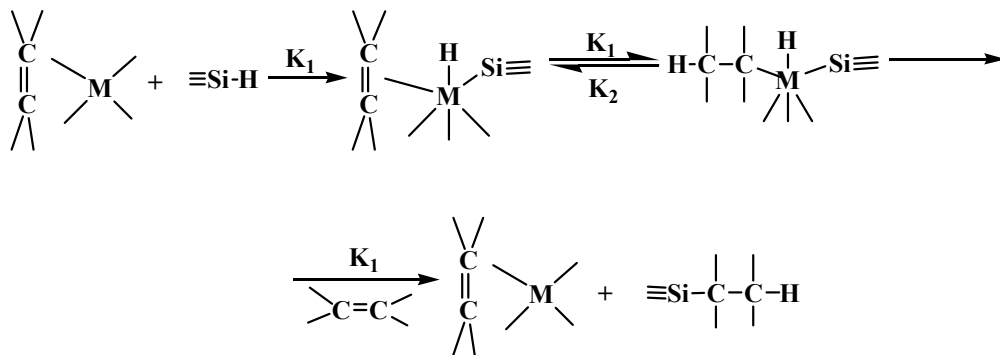


შესწავლილია ტრიეთილსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები სტიროლთან კატალიზატორის პლატინის (ბისვინილ)სილოქსან-2-მეთილ-1,4-ნაფტოქინონის კომპლექსის თანაბისას. რეაქცია ძირითადად (~95 %) მიმდინარეობს Z-β-სილილ რეგეოიზომერების წარმოქმნის მიმართულებით, α-იზომერები და E-β-სილილსტიროლი მიიღება მცირე რაოდენობით (~5 %) ⁶⁹.

ავტორების მიერ შესწავლილია სტიროლისა და სტიროლის ნაწარმების (მეთილ-სტიროლი, ქლორსტიროლი, ბრომ-სტიროლი, მეთოქსისტიროლი, ტრივტორმეთილ-სტიროლი) ჰიდროსილილირების რეაქციები ტრიქლორსილანთან პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას. რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე 0,25 მოლი% კატალიზატორის თანაობისას, რომელიც წარმოიქმნება სარეაქციო არეში $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ -ის და ქირალური სპირო ფოსფორამიდიტის ლიგანდის შერევით. რეაქციის შედეგად მიიღება 1-არილ-1-სილილალკანები მაღალი გამოსავლით 75-99%, რეაქცია მიმდინარეობს ერთერთი რეგეოიზომერის წარმოქმნით 95-99,1% α-(R)-პროდუქტები. ყველაზე მაღალი ენანტოსელექტიურობა ვლინდება 2-Cl-C₆H₄-CH=CH₂-ის ტრიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების დროს, სტიროლის შემთხვევაში მიიღება 97% α-(R)-პროდუქტი. ჰიდროსილილირების რეაქციების შედეგად მიღებული პროდუქტების წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვის შედეგად მიიღება ოპტიკურად აქტიური სპირტები ⁷⁰:



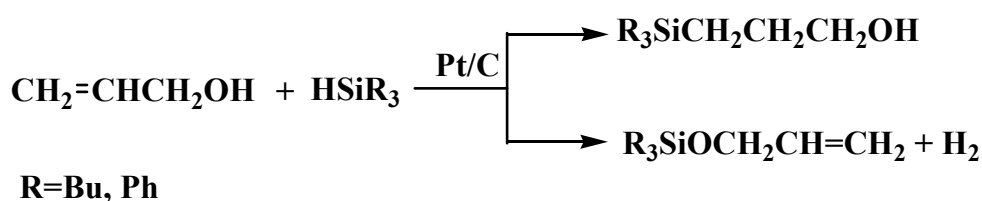
ჰიდროსილილირებისას მიმდინარე იზომერიზაცია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ორმაგ ბმასთან მიერთების რეაქციის დროს შეიძლება აიხსნას პირველ რიგში რეაქციის სიჩქარეებით, როდესაც სილიციუმის და წყალბადის ატომები უერთდება ოლეფინს. ამ შემთხვევაში არ ხდება იზომერიზაცია. მეორე შემთხვევაში სიჩქარე, რომლითაც სილიციუმის ატომი უტევს ოლეფინს არის ბევრად ნაკლები, ვიდრე ჰიდრიდული ფრაგმენტის შეტევის სიჩქარე და ჰიდრიდი-ოლეფინი კომპლექსის არსებობის დრო არის საკმაოდ ხანგრძლივი, იმისათვის რომ დამყარდეს შექცევადი (ალკილ-ოლეფინის) წონასწორობა, რის შედეგადაც ხდება ოლეფინის იზომერიზაცია. როდესაც $k_2 > k_1$ -ზე იზომერიზაციას ადგილი არ ექნება, ხოლო თუ $k_1 > k_2$ - იზომერიზაცია მოხდება ⁷¹.



ალილის სპირტი რეაგირებს მეთილდიეთილსილანთან და ტრიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, ტრიმეთილ და ტრიეთილსილანთან Pt/C-ზე თანაობისას და პენტამეთილდისოლაქსანთან 1%-Pt/ γ -Al₂O₃-იანი თანაობისას ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე და წარმოქმნის შესაბამის ალილოქსისილანებს; პარალელურად ამისა H₂PtCl₆-ის თანაობისას შესაძლებელია აგრეთვე ნაწილობრივი აღდგენა, რომელსაც მივყავართ პროპოქსისილანების წარმოქმნამდე:



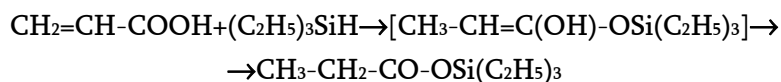
ალილის სპირტის ტრიბუთილ და ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედებისას Pt/C თანაობისას ერთდროულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და მიერთების რეაქციები:



შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის თანაობისას და დადგენილია, რომ ამ დროს მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილილირების, ასევე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები. ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრების საშუალებით ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით. თანაფარდობა ჰიდროსილილირების პროდუქტებისა არის 3:1 ⁷².

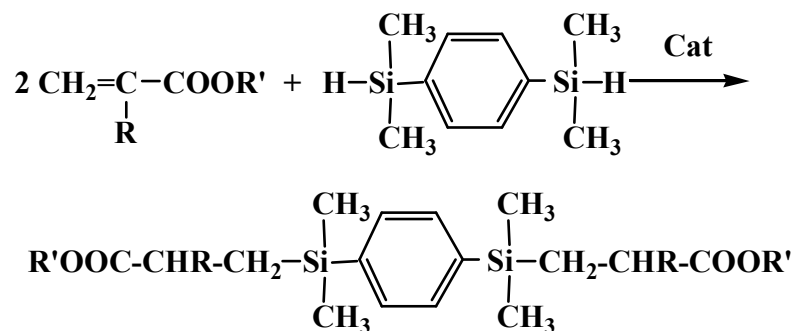
არსებობს მითითება, რომ ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილსილანი ალილის სპირტთან შედის მხოლოდ მიერთების რეაქციაში.

აკრილის მჟავასთან ტრიეთილსილანის მიერთების რეაქცია Pt/C კატალიზატორის თანაობისას როგორც ავტორები აღნიშნავენ უმთავრესად მიმდინარეობს 1,4-მიერთებით, შემდეგი სქემის მიხედვით:



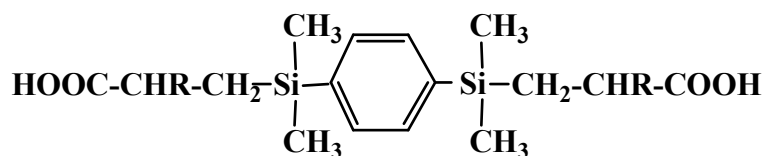
როგორც სქემიდან სჩანს რეაქცია მიმდინარეობს გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც შემდეგ განიცდის გადაჯგუფებას.

სილილირებული ორფუძიანი მჟავების მიღების მიზნით შესწავლილ იქნა აკრილისა და მეტაკრილისმჟავას ეთერების ჰიდროსილილირება 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლით ჰიდროქინონისა და სპაიერის, ან ნახშირბადზე დაფენილი კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ⁷³:



სადაც: R'=Et₃Si, Me. R=H, Me.

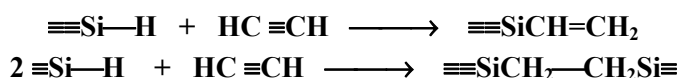
სინთეზირებული ეთერების ჰიდროლიზით მჟავე გარემოში, ოთახის ტემპერატურაზე, განზავებულ ხსნარებში ადგილი აქვს შესაპნის რეაქციებს და მიიღება შესაბამისი დიკარბონ-მჟავები შემდეგი სტრუქტურის:



ამდენად ფუნქციური ჯგუფების შემცველი უჯერბმიანი ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქციების შესახებ არსებობს ურთიერთსაწინააღმდეგო მონაცემები. ამასთანავე აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ დასკვნები ჰიდრიდული მიერთების მიმართულების შესახებ ბევრ შემთხვევაში გაკეთებულია მხოლოდ იწ სპექტრების მონაცემების საფუძველზე.

5. C≡C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერების და პოლიმერების სინთეზი

სამმაგ C≡C ბმას შესაძლებელია მიუერთდეს ჰიდროსილანის ერთი, ან ორი მოლეკულა:



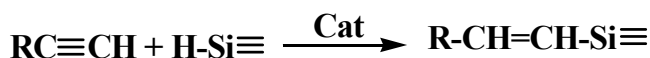
VIII ჯგუფის ლითონები წარმოადგენს საუკეთესო კატალიზატორებს აცეტილენის ჰიდროსილილირების დროს. მატარებლებზე დაფენილი პლატინის კატალიზური მოქმედების შესწავლამ აჩვენა, რომ კატალიზატორის აქტიურობა დამოკიდებულია მატარებლის ბუნებაზე.

Pt/γAl₂O₃ უფრო აქტიურია, ვიდრე Pt/C და გაცილებით აქტიურია, ვიდრე Pt/αAl₂O₃. ტრიქლორსილანისა და დიქლორსილანის აცეტილენთან მიერთების რეაქციის დროს Pt/C-ზე გამოყენების შემთხვევაში შეინიშნება მათი დისპროპორციონირება, რომელსაც ადგილი არა აქვს Pt/γAl₂O₃-ზე გამოყენებისას. კატალიზატორის რაოდენობა გავლენას ახდენს ერთდროულად წარმოქმნილი ვინილტრიქლორსილანის და 1,2-ბის(ტრიქლორსილილ)ეთანის თანაფარდობაზე.

სპაიერის კატალიზატორის გამოყენება აცეტილენის ჰიდროსილილირების დროს ოთახის ტემპერატურაზე განაპირობებს რეაქციის წარმართვას მაღალი გამოსავლით.

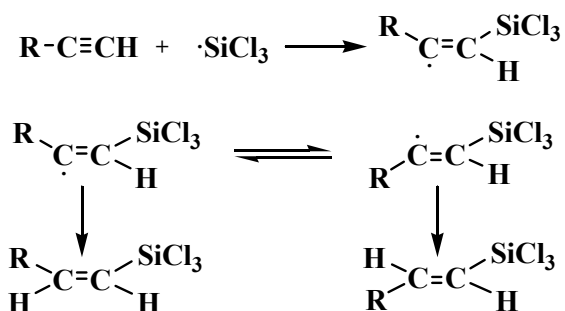
აცეტილენის მოქმედება ჰიდროსილანებთან და სილოქსანებთან, რომლებიც შეიცავენ რამდენიმე $\equiv\text{Si-H}$ ზმას, მიმდინარეობს პოლიმერების წარმოქმნამდე.

ალკილაცეტილენების ჰიდროსილირების დროს სილილის ჯგუფი დგება ნახშირბადის ბოლო ატომთან:



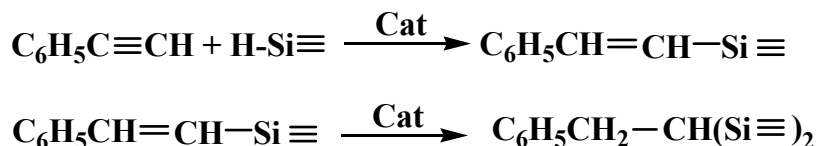
გამოყენებული კატალიზატორებიდან გამომდინარე მიღებული სილიციუმოლეფინის ცის- და ტრანს-იზომერების თანაფარდობა სხვადასხვაგვარია. პენტინ-1, ჰექსინ-1, ჰეპტინ-1 და 3-მეთილბუტინ-1-ის ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას ტრიქლორსილანთან მიერთებისას რეაქციის შედეგად მიღებული ცის- და ტრანს-იზომერების თანაფარდობაა 3:1, ხოლო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

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



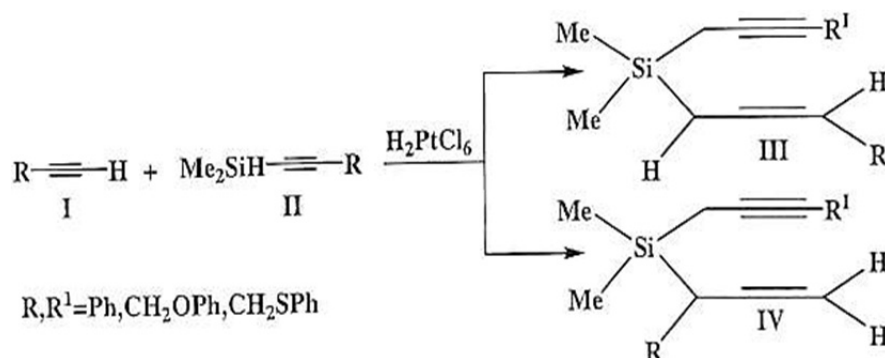
ზეჟანგების თანაობისას მიერთება არ არის სტერეოსპეციფიური და მიმდინარეობს როგორც ცის-, ასევე ტრანს- მდგომარეობაში.

იოლად მიმდინარეობს ტრიქლორსილანისა და მეთილდიქლორსილანის მიერთება ფენილაცეტილენთან კატალიზატორების Pt/C და $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას. ამ დროს მიღებულ სილილჩანაცვლებულ სტიროლს შეუძლია მეორე მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება⁷⁴⁻⁷⁵:



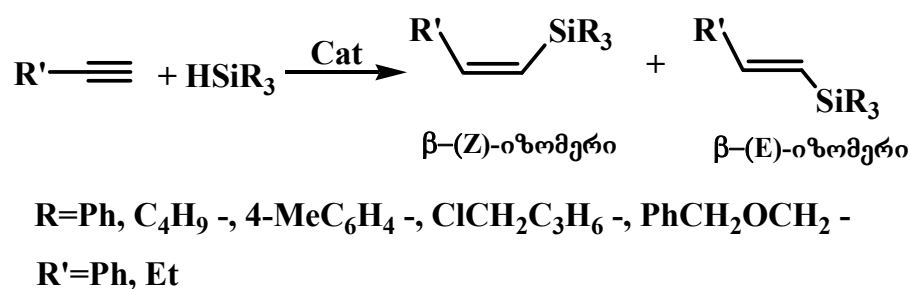
ნაშრომში⁷⁶ ნაჩვენებია, რომ 1-დიმეთილსილილ-3-ფენოქსი-1-პროპინი $\text{Me}_2\text{SiHC}\equiv\text{CCH}_2\text{OPh}$ H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ჩვეულებრივი ტემპერატურის პირობებში განიცდის ციკლოაუტოჰიდროსილირებას 1,1,4,4-ტეტრამეთილ-2,5-ბის(ფენოქსიმეთილ)-1,4-დისილაციკლოჰექსა-2,5-დიენის წარმოქმნით (80% გამოსავლით).

შესწავლილ იქნა რიგი არილაცეტილენთა $RC\equiv CH$ ($R=Ph, CH_2OPh$) (I) ჰიდროსილილირება α -ეთინილჰიდროსილანებთან $Me_2SiH-C\equiv C-R$ (II) H_2PtCl_6 -ის თანაობისას. მიერთება მიმდინარეობს არარეგioseლექტიურად, რის შედეგადაც წარმოიქმნება α -(IV) და β -ადუქტების (III) ნარევი. ფენილური რადიკალის შეცვლა ფენოქსიმეთილურით განაპირობებს სარეაქციო ნარევი α -ადუქტის წილის ზრდას, რომლის შემცველობაც 10-60%-ს შეადგენს:

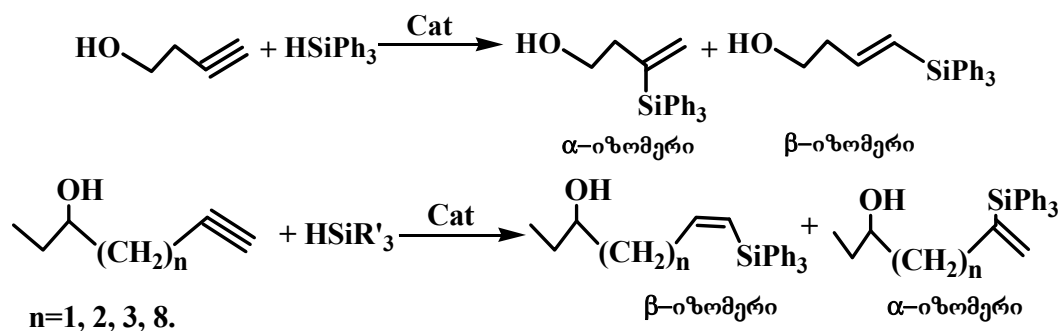


გამოყოფილი ვინილეთინილსილანის აღნაგობა დადასტურებულია იწ, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ბმრ-სპექტრული მეთოდებით.

ავტორთა მიერ შესწავლილია ზოგიერთი სილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები განაპირა ნახშირბადის ატომთან მდგომი სამმაგი ბმის შემცველ ალკენებთან კატალიზატორის $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ -ის თანაობისას. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აღნიშნულ შემთხვევებში ხასიათდება მაღალი რეგიო- და სტერეოსელექტიურობით. რეაქციის შედეგად კარგი გამოსავლით მიიღება β -(Z)-ვინილსილანები, ფენილაცეტილენის შემთხვევაში β -სტერეოიზომერების თანაფარდობა შემდეგნაირია (Z):(E)=96:4. აღსანიშნავია, რომ რეაქციები მიდის მაღალი გამოსავლით. რეაქციები ტარდებოდა ინერტულ ატმოსფეროში და α -პროდუქტების წარმოქმნას ადგილი არ ჰქონდა ⁷⁷:

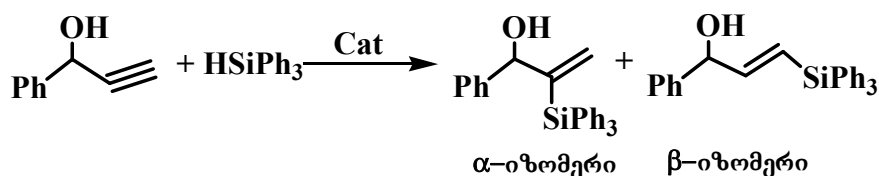


იგივე კვლევაში შესწავლილია ჰიდროქსილის ჯგუფის გავლენა ჰიდროსილილირების მიმართულებაზე. მაგ. 3-ბუტენ-1-ოლის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის დროს ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს α -იზომერი $\alpha:\beta=98:2$. რაც სავარაუდოდ კარბინოლური ჯგუფის ჯანგბადის რუთენიუმთან კოორდინაციით არის გამოწვეული. აღსანიშნავია, რომ გამოსავალი ჩაუნაცვლებელი ალკინ-1-ებთან შედარებით დაბალია, ვიდრე ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ ალკინ-1-ების შემთხვევაში.

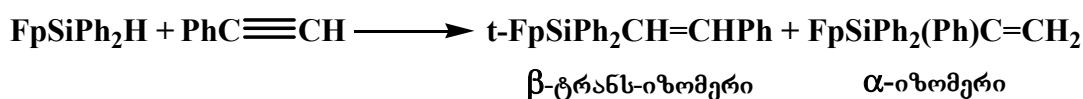


აღსანიშნავია, რომ უკანასკნელ რეაქციაში n -ის ზრდასთან ანუ ჰიდროქსილის ჯგუფის სამმაგი ბმიდან დაცილებასთან ერთად თანაფარდობა α - და β -პროდუქტებს შორის იცვლება შემდეგნაირად $n=1:2:3:8 = (2/98:92/8:96/4:98/2)$. ექსპერიმენტის შედეგებიდან გამომდინარე ჩანს, რომ ჰიდროქსილის ჯგუფის დაცილება სამმაგი ბმიდან იწვევს რეაქციის მკვეთრ გადახრას β -იზომერების წარმოქმნის მხარეს.

ჰიდროქსიფენილაცეტილენის ჰიდროსილილირებისას ტრიფენილსილანთან α - და β -იზომერების თანაფარდობა ტოლია $\alpha : \beta = 13:87$.



ავტორების მიერ შესწავლილია ფენილაცეტილენის, ჰეპტინ-1-ის და ოქტინ-1-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiPh}_2\text{H}$ -თან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, ასევე ზემოთ ხსენებული ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციები Ph_2MeSiH -თან და PhMe_2SiH -თან $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ კატალიზური სისტემის თანაობისას. ფენილაცეტილენსა და გარდამავალი მეტალით ჩანაცვლებულ სილანს შორის ჰიდროსილილირების რეაქცია H_2PtCl_6 -ის თანაობისას გადახრილია α -იზომერების წარმოქმნის მხარეს ⁷⁸:

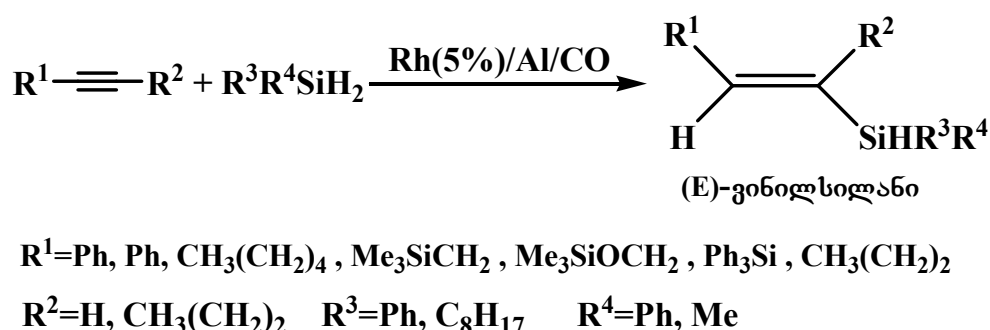


რეაქციის შედეგად მიღებულ α - და β -იზომერების თანაფარდობა ტოლია $\alpha:\beta = 80:20$. აქვე აღსანიშნავია, რომ β -მიერთება ძირითადად მიმდინარეობს ტრანს-იზომერების წარმოქმნით. ჰეპტინ-1-ის და ოქტინ-1-ის შემთხვევაში თანაფარდობა α - და β -პროდუქტებს შორის ტოლია შესაბამისად 60:40 და 43:57.

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

წარმოქმნით და თანაფარდობა $\alpha:\beta=66:34$. ანალოგიურად ჰეპტინ-1-ის PhMe_2SiH -თან ჰიდრო-სილილირების დროს თანაფარდობა α - და β -იზომერებს შორის H_2PtCl_6 -იდან და $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ კატალიზური სისტემაზე გადასვლისას იცვლება 12:88-დან 60:40-მდე ⁷⁸.

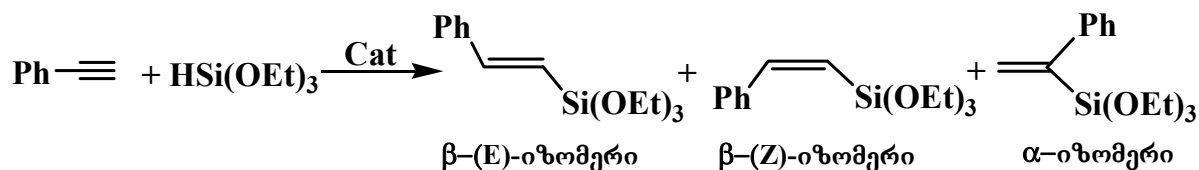
ავტორთა მიერ შესწავლილია სხვადასხვა ალკინების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სხვადასხვა სილანებთან კატალიზატორის, ალუმინზე დაფენილი როდიუმის (5%) თანაობისას, ნახშირბადის მონოქსიდის არეში. ფენილაცეტილენის და ჰეპტინ-1-ის ჰიდროსილილირებისას მეთილფენილსილანთან, დიფენილსილანთან და ნ-ოქტილმეთილსილანთან ადგილი აქვს ცის-მიერთებას და წარმოიქმნება (E)-ვინილსილანები მაღალი გამოსავლით >90%. ნახშირბადის მონოქსიდის ნაცვლად აზოტის გამოყენებისას აღნიშნულ პირობებში ჰიდროსილილირების რეაქცია არ მიდის, ხოლო ჟანგბადის გამოყენებისას გამოსავალი ძალიან დაბალია < 4%. აღსანიშნავია, რომ Rh/CO სისტემის თანაობისას რეაქცია E-სტერეოსელექტიურად მიდის, მაშინ როცა $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ კომპლექსის თანაობისას მიიღება იზომერული პროდუქტების ნარევი ⁷⁹.



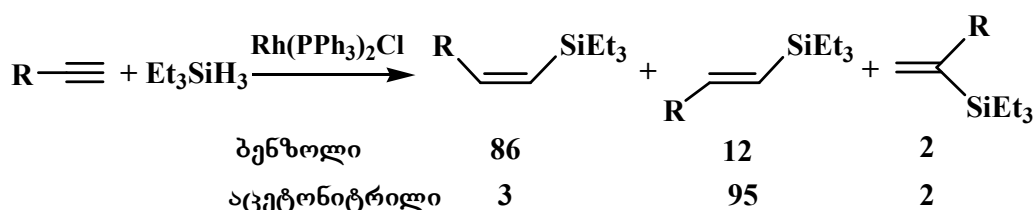
ტრიფენილსილილაცეტილენის, პროპარგილტრიმეთილსილანის და პროპარგილოქსი-ტრიმეთილსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები დიფენილსილანთან Rh/CO კატალიზური სისტემის თანაობისას მიმდინარეობს შედარებით დაბალი სელექტიურობით 82-86%. ოქტენ-4-ის ჰიდროსილილირება მეთილფენილსილანთან და დიფენილსილანთან Rh/CO კატალიზური სისტემის თანაობისას მიმდინარეობს შესაბამისად (E)-4-(მეთილფენილსილილ)-4-ოქტენის (94%) და (E)-4-(დიფენილსილილ)-4-ოქტენის წარმოქმნით (96%). აქვე აღსანიშნავია, რომ ზემოთ განხილული კატალიზური სისტემა ტრიორგანოსილანების შემთხვევაში ჰიდრო-სილილირების რეაქციას არ აკატალიზებს, მაგ. ფენილაცეტილენის და ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებისას მიიღება (Z)-3-(ტრიეთილსილილ)-2-ფენილპროპენალი (Z:E=98:2) ⁷⁹.

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

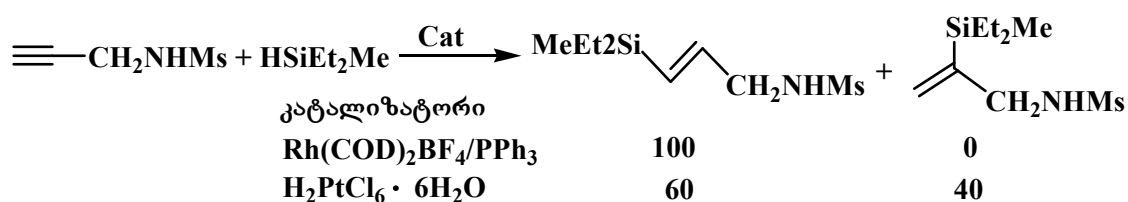
მიერთების მიმართულებით და მიიღება β -(E)-ვინილსილანი და α -იზომერი. პოლიმერული მატარებლის არსებობა ზრდის α -იზომერის გამოსავალს ⁸⁰.



ავტორების მიერ შესწავლილია 1-ალკინების (ფენილაცეტილენი, ოქტინ-1) ჰიდროსილილირების რეაქციების სტერეოსელექტიურობის კონტროლი როდიუმის კომპლექსების თანაობისას. 1-ალკინების ტრითილსილანთან ჰიდრიდული მიერთებისას, რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით, წარმოიქმნება ორივე - β -(E) და β -(Z)-ვინილსილანები მაღალი გამოსავლით (86-95%) და ასევე α -მიერთების პროდუქტი მცირე რაოდენობით. $[(\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl})_2]$ -ის თანაობისას გამხსნელის ეთანოლის გამოყენებისას იზრდება β -(Z)-პროდუქტების გამოსავალი, მაშინ როცა E-სელექტიურობა მიიღწევა $[(\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl})_2]/\text{PPh}_3$ -ის ან $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -ის თანაობისას გამხსნელ - აცეტონიტრილის გამოყენებისას. საინტერესოა გამხსნელის გავლენა სტერეოსელექტიურობაზე ასევე ერთიდაიგივე კატალიზატორის თანაობისას ⁸¹:



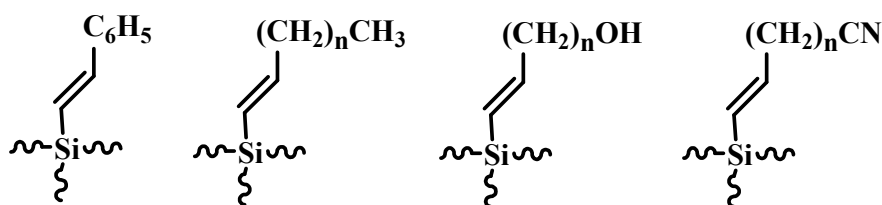
შესწავლილია პროპარგილამინის ნაწარმების ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას და როდიუმის კომპლექსების თანაობისას დადგენილია, რომ რეაქციები უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით, როდიუმის კომპლექსების გამოყენებისას მიიღწევა 100%-იანი რეგიოსელექტიურობა ⁸²:



ავტორების მიერ შესწავლილია ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციები ქლორსილანებთან, ალკილსილანებთან და ალკოქსისილანებთან კატალიზატორის ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (1%) თანაობისას. რეაქციების გამოსავალი მაღალია, ხოლო სტერეოსელექტიურობა დამოკიდებულია სილანზე. ალკინების ქლორსილანებთან ჰიდრიდული მიერთებისას მიიღება β -ტრანს-პროდუქტები, ხოლო ალკილსილანებსა და ალკოქსისილანებთან ორი, ან სამი იზომერული ნაერთი. ფენილაცეტილენის ალკილსილანებთან და ალკოქსისილანებთან ჰიდრიდული მიერთებისას ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის მოქმედება და სტერეოსელექტიურობა

ანალოგიურია კარსტედის კატალიზატორის მოქმედებისა. ელექტრონული მიკროსკოპიული კვლევით დადგენილია, რომ ხსნარში წარმოიქმნება კოლოიდური პლატინის ნაწილაკები ⁸³.

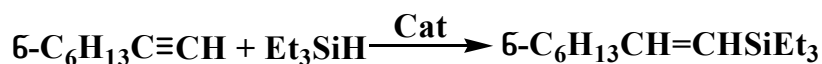
წყალბადის ატომების შემცველი ფოროვანი სილიციუმის დაუჟანგავი ზედაპირის მოდიფიცირების მიზნით ავტორების მიერ შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ალკინებთან (ფენილაცეტილენი, პენტინ-1, 1-დოდეცინი, 2-ჰექსინი, 3-ბუტინოლ-1 და 5-ჰექსინ-ნიტრილ-1 და ა.შ.) ლუისის მჟავის (EtAlCl_2), უილკინსონის კატალიზატორის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) და პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ მოდიფიცირებული პროდუქტები იძენენ მდგრადობას ატმოსფერული მოვლენებისა და ქიმიური რეაგენტების ზემოქმედების მიმართ. რეაქციები მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით და მიიღება ცის-მიერთების პროდუქტები. აღსანიშნავია, რომ უილკინსონის კატალიზატორის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) და პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას ადგილი აქვს ზედაპირის ნაწილობრივ დაჟანგვას, რაც EtAlCl_2 -ის თანაობისას არ შეიმჩნევა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ლუისის მჟავის თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციები ხასიათდება მაღალი გამოსავლით ^{50, 51}.



შესწავლილია ფენილაცეტილენის, ბუტინ-1-ის, ბუტინ-2-ის და დიფენილაცეტილენის ჰიდროსილილირების რეაქციები კატალიზატორის დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას [$\{\text{Pt}(\text{SiR}_3)(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]\}_2$] (სადაც $\text{SiR}_3 = \text{Si}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}_2$, SiCl_3 , SiEtMe_2 . ფენილაცეტილენის და ბუტინ-1-ის ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ძირითადად შესაბამისი ტრანს- $\text{PhCH}=\text{CHSiR}_2$ -ის და ტრანს- $\text{EtCH}=\text{CH}_2$ -ის წარმოქმნით (სადაც $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$, SiEt_3 , SiCl_3 , SiCl_2Me , SiClMe_2 და $\text{Si}(\text{OEt})_3$), რომლებიც შეესაბამებოდა ცის-Si-H მიერთებას. ალკინების შემთხვევაში, როდესაც სამმაგი ბმა არ მდებარეობს განაპირა ნახშირბადის ატომთან ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს დაბალი ხარისხით და მიიღება უმნიშვნელო რაოდენობის პროდუქტები, ან საერთოდ არ მიმდინარეობს, მაგ. ფენილაცეტილენის და ქლორსილანების შემთხვევაში ⁸⁴.

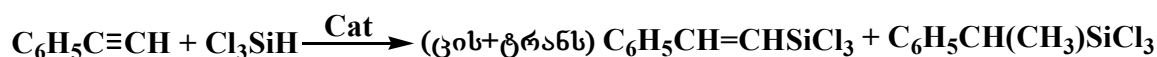
ავტორების მიერ შესწავლილია ფოროვანი სილიციუმის მოდიფიცირების ეფექტურობა ალკინების ჰიდროსილილირების რეაქციებით ლუისის მჟავის თანაობისას და თეთრი სინათლით ინიცირებისას. ჩატარებულია ბმრ და FTIR სპექტრული კვლევები, რეაქციის ეფექტურობა განისაზღვრებოდა $\equiv\text{Si-H}$ ბმის გარდაქმნის ხარისხით. სავარაუდოდ ლუისის მჟავის თანაობისას კატალიზატორის ეფექტურობა განისაზღვრება მისი ფოროვანი სილიციუმის სტრუქტურაში დიფუზიის ხარისხით. რეაქციის ეფექტურობა იცვლება შემდეგი რიგის მიხედვით: პენტინ-1 > დოდეცინ-1 > ფენილაცეტილენი, აქვე აღსანიშნავია, რომ ლუისის მჟავის თანაობისას ჰიდროსილილირების რეაქციის ეფექტურობა რამდენჯერმე მეტია, ვიდრე თეთრი სინათლით ინიცირებისას. ფოროვანი სილიციუმის მოდიფიცირებული ზედაპირი ინარჩუნებს სინათლის ემისიის თვისებას, ამასთან ერთად იძენს ფიზიკურ და ქიმიურ მდგრადობას ⁸⁵.

ავტორების მიერ შესწავლილია ოქტინ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთილ-სილანთან კატალიზატორის Rh (III)-ის შემცველი ჰიდრიდოდიუმკარბორანის [$\text{RR}'\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$] თანაობისას ⁸⁶.



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

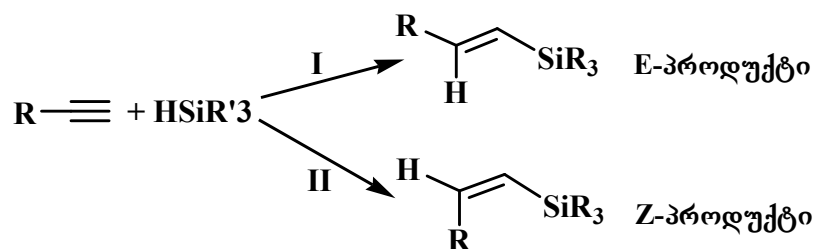
ტრიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტილენტან როდიუმის კომპლექსის $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ თანაობისას მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, თანაფარდობა α - და β -იზომერებს შორის შეადგენს 28:72. თავის მხრივ β -პროდუქტი წარმოადგენს β -ცის და β -ტრანს-პროდუქტების ნარევს, რომელთა თანაფარდობაც ტოლია ცის/ტრანს=21:79 ⁸⁷.



ზემოთ აღნიშნული კატალიზატორის გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილ იქნა როდიუმის სხვა ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას $[(\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3, \text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3, \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2, \text{RhCl}[\text{P}(\text{Ph}_2\text{CH}_3)_3]$. აღნიშნული კატალიზატორების გამოყენებით შესწავლილ იქნა ფენილაცეტილენტანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალკილქლორსილანებთან და ტრიეთილ-სილანებთან. დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების პროდუქტები კატალიზატორთან ერთად, ინერტულ არეში გაცხელების შედეგად განიცდიან იზომერიზაციას. მაგ. $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ -ის თანაობისას ეთილდიქლორსილანის ფენილაცეტილენტან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული პროდუქტების შედგენილობა შემდეგნაირია: ცის- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ - 10%, ტრანს- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ - 78% და $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{=CH}_2)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ - 12%. გაცხელების შედეგად მიიღება 98% ტრანს- β -ადუქტი, რომელიც თერმოდინამიკურად უფრო სტაბილურია და 2% α -იზომერი ⁸⁷.

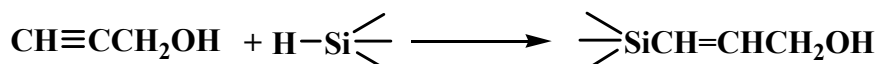
ფენილაცეტილენტანის ტრიქლორ-, ალკილქლორ- და ტრიალკილსილანებთან როდიუმის ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების სტერეოსპეციფიურობაზე გავლენას ახდენს სილანთან მდგომი ჩამნაცვლებელი ჯგუფები: დონორები - $\beta_{\text{ცის}} > \beta_{\text{ტრანს}}$, აქცეპტორები $\beta_{\text{ცის}} < \beta_{\text{ტრანს}}$. აქვე აღსანიშნავია, რომ H_2PtCl_6 -თან შედარებით როდიუმის კატალიზატორები არასტერეოსპეციფიურია და ჰიდროსილილირების რეაქციის შედეგად მიიღება ალკინ-1-ების ცის- და ტრანს-იზომერების ნარევი ⁸⁷.

შესწავლილია ტერმინალური ალკინების ($\text{R-C}\equiv\text{CH}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $6\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-}$, Cy) ჰიდროსილილირების რეაქციები ჰიდროსილანებთან (HSiMe_2Ar ; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-}$, $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-}$) რუთენიუმის კარბონილურ-ფოსფინური კომპლექსების თანაობისას. კატალიზატორის $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -ის (I) თანაობისას ჰიდრიდული მიერთების შედეგად მიიღება (E)- $\text{R-CH}=\text{CH-SiMe}_2\text{Ar}$ ~99% გამოსავლით, ხოლო კატალიზატორის $\text{Ru}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ -ის (II) თანაობისას მიმდინარეობს (Z)-სელექტიური მიერთების რეაქციები და მიიღება (Z)- $\text{R-CH}=\text{CH-SiMe}_2\text{Ar}$ 91-99% გამოსავლით ⁸⁸:



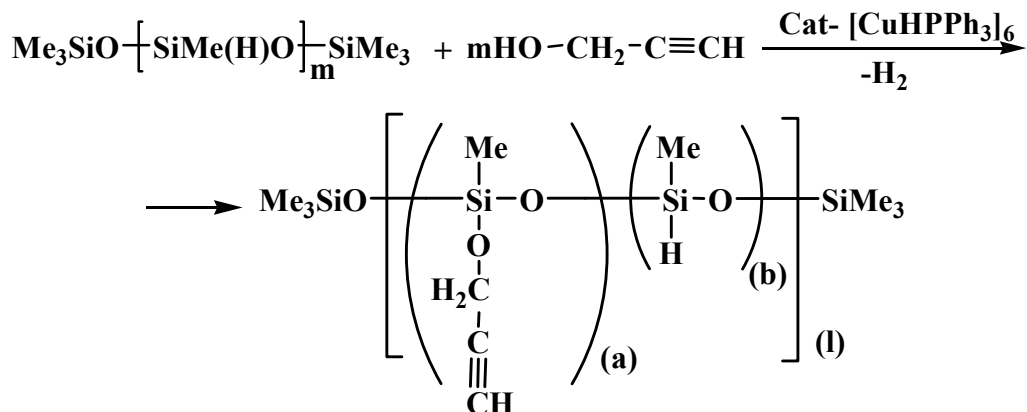
აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე საკმაოდ მაღალი გამოსავლით >90%.

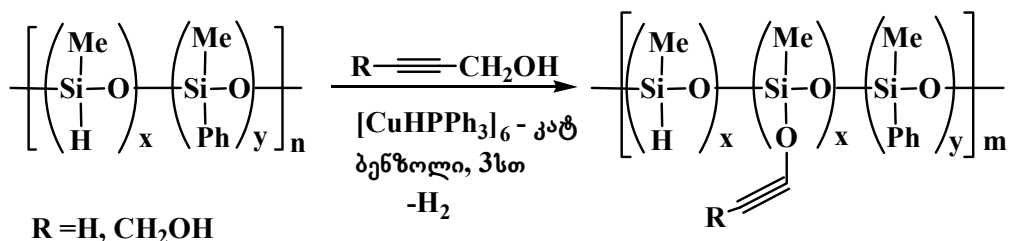
ლიტერატურაში ცნობილია ჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქციები პროპარგილის და ალილის სპირტებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას და Pt/γ-Al₂O₃-ის თანაობისას. დადგენილია, რომ პროპარგილის სპირტის ჰიდროსილილირების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს მიერთების გზით, ფარმერის წესის თანახმად და ამ შემთხვევაში ადგილი არა აქვს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების წარმართვას.



ავტორების მიერ შესწავლილია პროპარგილის სპირტის ჰიდროსილილირების რეაქციები დიეთილმეთილსილანთან H₂PtCl₆-ის თანაობისას, რეაქციის შედეგად მიღებულია γ-(დიეთილმეთილსილილ)ალილის სპირტი Et₂MeSiCH=CHCH₂OH 67% გამოსავლით ⁸⁹.

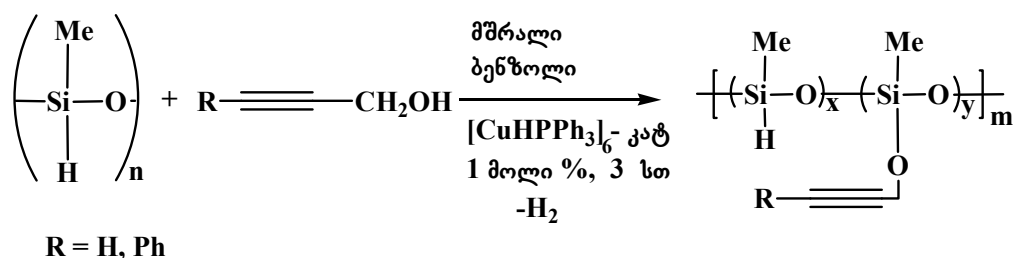
აქვე განვიხილოთ მეთილჰიდრიდსილოქსანის, ან მეთილჰიდრიდსილოქსანმეთილფენილსილოქსანური თანაპოლიმერის ურთიერთქმედებით პროპარგილის სპირტთან კატალიზური კომპლექსის [CuHPPH₃]₆ გამოყენებით, რომელიც აიღებოდა მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 1%, დადგენილია, რომ რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის მექანიზმით და სხვა გვერდითი რეაქციის პროდუქტების გამოყოფას ადგილი არ აქვს. მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ეს რეაქცია მიმდინარეობს დაახლოებით 3 საათის განმავლობაში. დადგენილია, რომ ყველა ≡Si-H ბმა არ მონაწილეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციაში და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები. ზოგადად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ⁹⁰:





მსგავსი რეაქციის პირობებისას 1,4-ბუტინდიოლი წარმოდგენილია მხოლოდ 4%-ით თანა-პოლიმერში და იძლევა ხსნად პოლიმერს, ხოლო შემდგომი ჩანაცვლებით შეიძლება მოხდეს პოლიმერის გელად გარდაქმნა.

მარტივი სინთეზი თერმორეაქტიული პოლისილოქსანებისა, რომლებიც შეიცავენ $\equiv\text{Si-H}$ და პროპარგილოქსი ფრაგმენტებს Si-ის ატომთან, მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციით პროპარგილის სპირტსა და პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანს შორის $[\text{CuHPPPh}_3]_6$ კომპლექსის კატალიზატორის თანაობისას. სპილენძის ჰიდრიდის კლასტერი ეფექტურია, მაგრამ სრულად ინერტულია გაუქტივებული ალკინების მიმართ. ამგვარად პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფი ადვილად შეიძლება იქნას სილილირებული ეთინილის ჯგუფით. ჰიდროსილილირების, ან ჰიდრირების რეაქციებს ამ შემთხვევაში, როგორც ავტორები აღნიშნავენ, ადგილი არ აქვს. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი ძირითადი სქემით ⁹¹:



შესწავლილია დიეთილპროპარგილამინის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთილ-სილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას, რეაქციის შედეგად მიიღება ძირითადი პროდუქტი - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ და ასევე მისი ორი იზომერი: α -მიერთების პროდუქტი - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ და იზომერიზაციის (აცეტილენურ-ალენური გადაჯგუფება) შედეგად მიღებული ნაერთი: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ⁹².

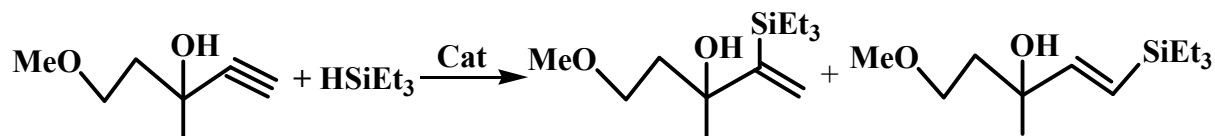
შესწავლილია ტრიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის ქლორიდთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ⁹³:



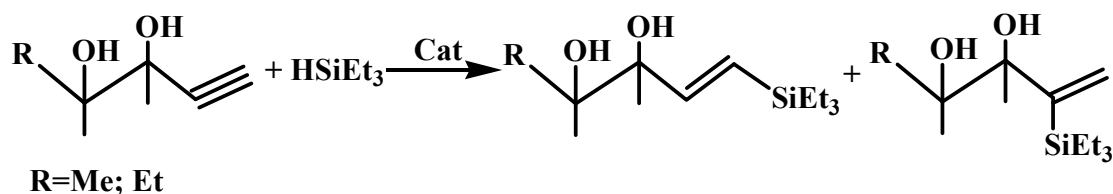
რეაქციის შედეგად მიიღება γ -ქლორპროპილტრიქლორსილანი.

შესწავლილია მესამეული აცეტილენური სპირტების ჰიდროსილილირების რეაქციები პლატინური კატალიზატორების თანაობისას (H_2PtCl_6 , Pt/C), რეაქციები მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლით. ტრიეთილსილანის 3-მეთილ-5-მეთოქსი-1-პენტინ-3-ოლთან ურთიერთქმედები-

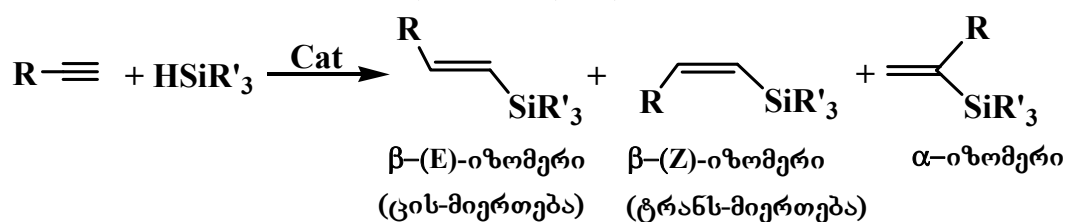
სას ძირითადად რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, ხოლო მცირე მინარევების სახით წარმოიქმნება ფარმერის წესით მიერთების პროდუქტი ⁹⁴:



ანალოგიური სქემით მიმდინარეობს α და γ -აცეტილენური გლიკოლების ჰიდროსილირება პლატინური კატალიზატორების თანაობისას (H_2PtCl_6 , Pt/C). მაგ. 3,4-დიმეთილ-1-პენტინ- და 3,4-დიმეთილ-1-ჰექსინ-3,4-დიოლები ტრიეთილსილანთან რეაგირებენ არასელექტიურად და რეაქციები მიმდინარეობს დაბალი გამოსავლით (შესაბამისად 26% და 45%) ⁹⁵:



ავტორების მიერ შესწავლილ იქნა ტერმინალური ალკინების ჰიდროსილირების რეაქციები კატალიზატორის $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას. აღნიშნული რეაქციები ძირითადად მიმდინარეობს ტრანს-მიერთების მიმართულებით, Z-იზომერების წარმოქმნით. ალკინებში, სადაც სამმაგ ბმასთან ახლოს მდებარეობს ჰიდროქსილის ჯგუფი, რეაქციის შედეგად მაღალი სელექტიურობით წარმოიქმნება α -იზომერები. ალკინების რეგეო- და სტერეოსელექტიურობაზე გავლენას ახდენს, როგორც საწყისი პროდუქტების აღნაგობა, ასევე გამხსნელის ბუნება და ტემპერატურა. ალკინების ჰიდროსილირების შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას ვინილსილანების ნარევი: α -იზომერი, E- და Z-ვინილსილანები:

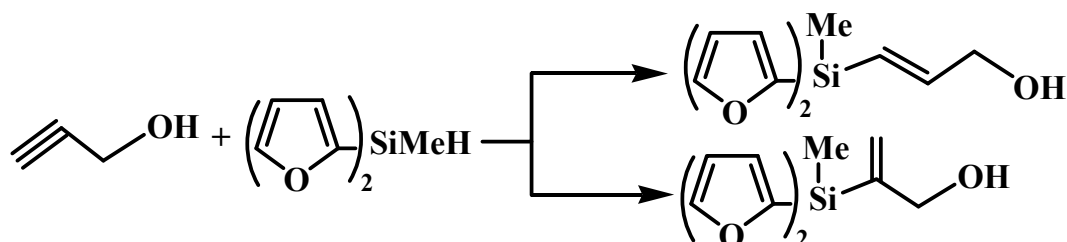


პროპარგილის სპირტის დიმეთილფენილსილანთან ჰიდრიდული მიერთების შედეგად $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობა შემდეგნაირია (Z)/(E)/(α)=0:1:3,5, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -ის შემთხვევაში – 1,2:0:1, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ -ის შემთხვევაში 1:2:10, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ -ის შემთხვევაში 3:1,5:1. ჰიდროქსილის ჯგუფის სამმაგი ბმიდან დაშორების შედეგად მცირდება α -იზომერების გამოსავალი ⁹⁶.

ფენილაცეტილენის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიფენილსილანთან და ტრიეთილსილანთან $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ -ის თანაობისას მიმდინარეობს მხოლოდ (Z)-ვინილსილანების წარმოქმნით, მეთილდიფენილსილანისა, დიმეთილფენილსილანის და ტრიეთოქსისილანის შემთხვევებში თანაფარდობა შესაბამისად ტოლია 20:0:1; 9:1:1 და 1,3:1:0. ნ-ჰექსინის

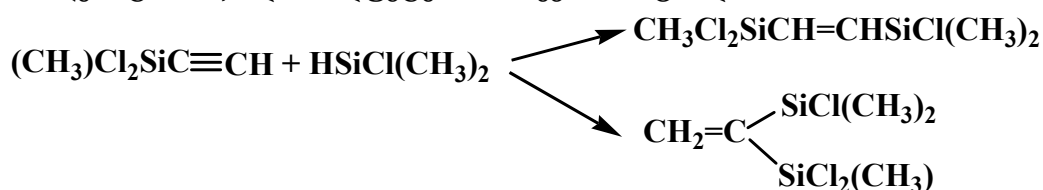
ჰიდროსილილირების რეაქცია მეთილდიფენილსილანსა და ტრიეთილსილანთან იგივე კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ვინილსილანების წარმოქმნით შემდეგი შესაბამისი (Z)/(E)/(α) თანაფარდობებით 14:1:4 და 9:0:1 %.

შესწავლილია მეთილ-(2-ფურილ)სილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პროპარგილის სპირტთან. რეაქცია იწყება საწყისი პროდუქტების შერევისთანავე და წარმოიქმნება ორი იზომერი თანაბარი რაოდენობით ⁹⁷:



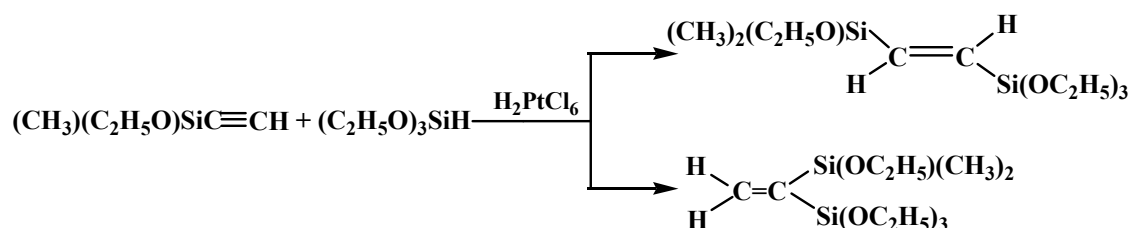
აღსანიშნავია, რომ პროპარგილის სპირტის ეთერების ჰიდროსილილირება განსხვავებით პროპარგილის სპირტისაგან, მიმდინარეობს კარგი გამოსავლით. ვინილალკილური ეთერები რეაგირებენ ალკილოქსისილანებთან ფარმერის წესის მიხედვით ⁹⁸.

შესწავლილია ტრიორგანოსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები მონოსილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას. ეთინილმეთილდიქლორსილანის ჰიდრიდული მიერთება დიმეთილქლორსილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მიმდინარეობს ძირითადად ტრანს-β-ადუქტის წარმოქმნით (94%), $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ -ის თანაობისას იგივე რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად α-ადუქტის წარმოქმნით (90%), ხოლო უილკინსონის ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) კატალიზატორის თანაობისას მიიღება ტრანს-β- და α-ადუქტების ნარევი თანაფარდობით 1:1 ⁹⁹:

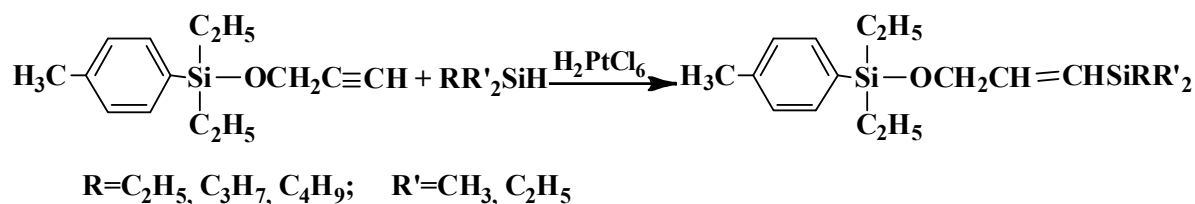


აღნიშნულ რეაქციებში ცის-ადუქტის წარმოქმნას ადგილი არა აქვს.

ეთინილდიმეთილეთოქსისილანის ჰიდრიდული მიერთება ტრიეთოქსისილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ტრანს-ადუქტთან ერთად 1,1-ბის(სილილ)ეთენიც წარმოიქმნება ¹⁰⁰:



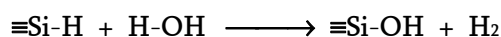
შესწავლილია პროპარგილის სპირტის სილილირებული ეთერების ჰიდროსილილირების რეაქციები ტრიორგანოსილანებთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას ¹⁰¹:



მოცემული რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ძირითადად β -ტრანს-იზომერები.

6. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით სილიციუმორგანული მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზი

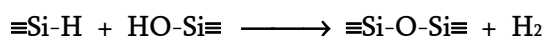
ცნობილია, რომ $\equiv\text{Si-H}$ ზმა, ტუტე კატალიზატორების თანაობისას ურთიერთქმედებებს წყალთან წყალბადის ელიმინირებით:



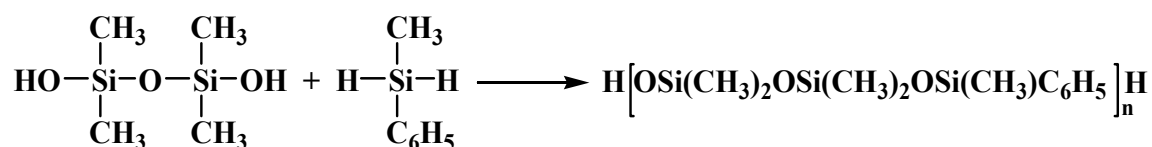
ანალოგიურად მიმდინარეობს, ჰიდროქსილშემცველი ორგანული ნაერთების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები $\equiv\text{Si-H}$ ზმასთან.

აღნიშნულ გარდაქმნებში $\equiv\text{Si-H}$ რეაქციისუნარიანობაზე სხვა ფაქტორებთან ერთად (კატალიზატორის ბუნება და რაოდენობა, ტემპერატურა, მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაცია, გამხსნელის ბუნება და ა.შ.) დიდ გავლენას ახდენს სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ინდუქციური და სტერიული ეფექტები. სხვადასხვა ჩამნაცვლებლებს შეუძლიათ გაზარდონ, ან შეამცირონ $\equiv\text{Si-H}$ ზმის აქტიურობა.

ნაშრომში ¹⁰² შესწავლილია ნუკლეოფილური კატალიზატორების გავლენა იმ ნაერთების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციაზე, რომლებიც შეიცავენ $\equiv\text{Si-H}$ და $\equiv\text{Si-OH}$ ჯგუფებს. ორგანოჰიდროქსილანების ორგანოჰიდრიდსილანებთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის, კოლოიდური ნიკელი, ან უწყლო თუთიის ქლორიდის თანაობისას მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



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



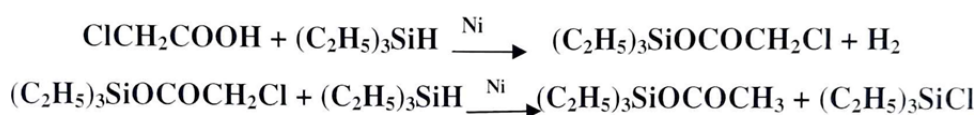
სადაც $n=1;2$.

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

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

შესწავლილია ტრიორგანოჰიდრიდსილანის ურთიერთქმედება ორგანულ მჟავებთან კოლოიდური ნიკელის თანაობისას. მიღებულია მონოკარბონმჟავების ტრიორგანოსილილირებული ეთერები (გამოსავალი 50-85%) და ტრიეთილფორმოქსისილანი, რომლის წარმოქმნა არ ხდება კატალიზატორად ალუმინის იოდიდის გამოყენების შემთხვევაში.

დადგენილია იქნა, რომ დეჰიდროკონდენსაციის უნარის გარდა კოლოიდურ ნიკელს გააჩნია ჰიდრირების უნარიც, რომელიც ნათლად ვლინდება ტრიორგანოსილანის ჰალოგენჩანაცვლებულ და უჯერ მჟავებთან ურთიერთქმედებაში:



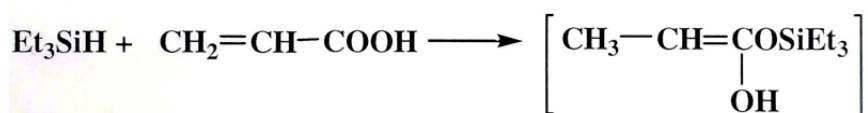
ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით მონოქლორმმარმჟავასთან, საწყისი პროდუქტების მოლური თანაფარდობისაგან დამოკიდებულებით მიიღება ქლორმმარმჟავას, ან მმარმჟავას ტრიეთილსილილირებული ეთერი.

ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით უჯერ მჟავებთან, კოლოიდური ნიკელის თანაობისას მიიღება როგორც დეჰიდროკონდენსაციის, ასევე ჰიდროსილილირების პროდუქტები. ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედებით კროტონისა და მალეინის მჟავებთან მიიღება ნ-ერბოს და ქარვის მჟავას ტრიეთილსილილირებული ეთერები, რომელთა გამოსავალი 94-64% ფარგლებშია ¹⁰².



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

პეტროვისა და სადიხ-ზადეს შრომებში ნაჩვენებია, რომ ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედება აკრილის მჟავასთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას მიმდინარეობს შუალედური ენოლური ფორმის წარმოქმნით:

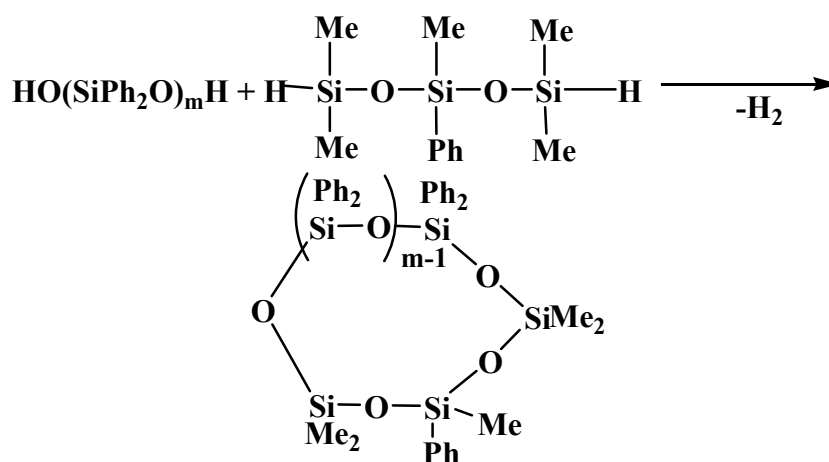


ვინაიდან დადგენილია, რომ ისევე როგორც ნიკელის კატალიზატორი, პლატინაქლორწყალბადმჟავაც ხელს უწყობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს.

შესწავლილია 1,5-დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების ურთიერთქმედება ტრიეთილჰიდროქსისილანთან ფხვნილისებური KOH-ის თანაობისას (საწყისი პროდუქტების მასის 0,2-0,8%-

ის რაოდენობით). აღსანიშნავია, რომ წყალბადის გამოყოფა შეინიშნება უკვე ოთახის ტემპერატურაზე, თუმცა საკმაოდ ნელა; ტემპერატურის აწევა 80-90°C-მდე ხელს უწყობს წყალბადის გამოყოფის შესამჩნევ გაზრდას და დეჰიდროკონდენსაციის პროცესი ძირითადად მთავრდება 2-3 საათში. კატალიზატორის KOH-ის ოპტიმალური რაოდენობა აღმოჩნდა საწყისი ნივთიერებების მასის 0,4-0,6%.

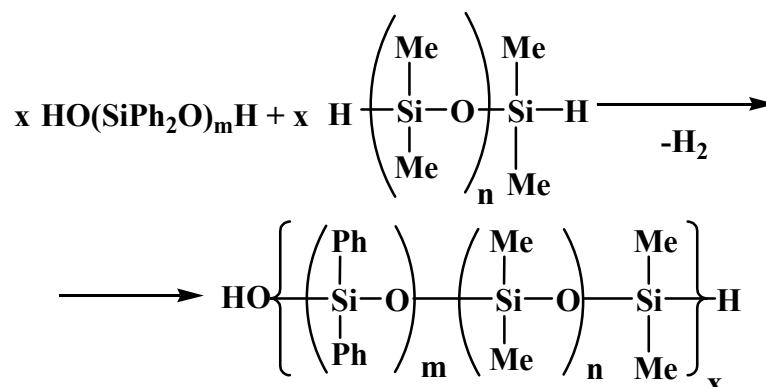
ავტორების მიერ ¹⁰³ შესწავლილი იქნა α,ω-დიჰიდროქსიდიფენილსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია 1,5-დიჰიდრო-1,1,3,5,5-პენტამეთილ-3-ფენილტრისილოქსანთან 70-80°C ტემპერატურაზე ნუკლეოფილური კატალიზატორის კალიუმის ტუტის თანაობისას და ნაჩვენები იქნა, რომ ამ დროს რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მოლეკულათშორისი კონდენსაციის, ასევე შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გზით, შემდეგი სქემით:



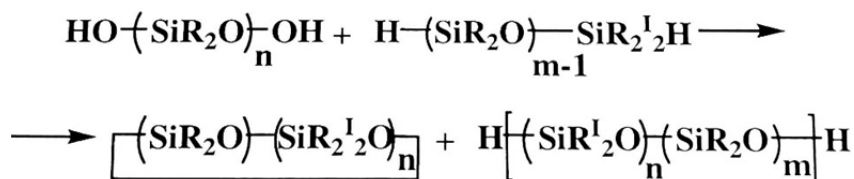
სადაც: m=2;3.

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

იგივე ავტორების მიერ ნაჩვენები იქნა, რომ მორეაგირე ნივთიერებაში სილოქსანური ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობდა სილოქსანური ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნით:



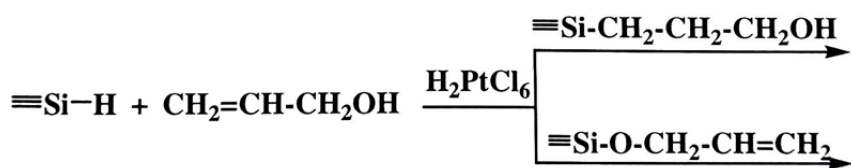
კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება სილიციუმორგანული ოლიგომერებისა და პოლიმერების მისაღებად. ავტორების მიერ α, ω -დიჰიდროქსიდიორგანოსილოქსანების α, ω -დიჰიდრიდიორგანოსილოქსანებთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციების შესწავლისას ფხვინური კალიუმის ტუტის თანაობისას (0,1%) ნაჩვენები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



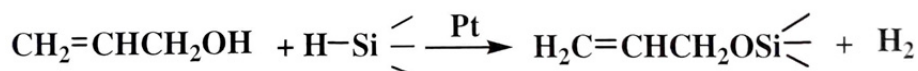
იგივე ავტორების მიერ კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები გამოყენებულ იქნა „მივისებრი“ აღნაგობის პოლიმერების მისაღებად ¹⁰⁴. კერძოდ, შესწავლილ იქნა დიჰიდროქსიორგანოციკლოსილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები დიჰიდრიდიორგანოციკლოსილოქსანებთან. კატალიზატორად გამოყენებული იქნა როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში, ასევე ფხვინური კალიუმის ტუტე (მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 0,1%).

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავა და Pt/C აკატალიზებენ, როგორც ჰიდროსილილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს.

ავტორების მიერ შესწავლილია ალილის სპირტის ჰიდრიდიორგანოსილანებთან ურთიერთქმედების რეაქციები და ნაჩვენებია პლატინაქლორწყალბადმჟავას ორმაგი ბუნება: მისი როგორც მიერთების და როგორც კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის პროცესის ხელშემწყობი როლი:



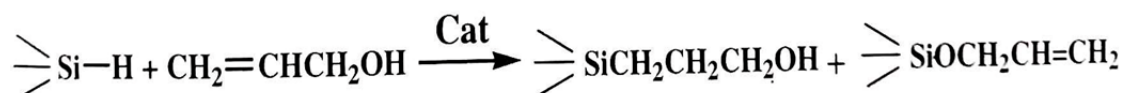
მიერთების რეაქციები ამ დროს მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით. ალილის სპირტი რეაგირებს მეთილდიეთილსილანთან და ტრიეთილსილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, ტრიმეთილ და ტრიეთილსილანთან Pt/C-ის თანაობისას და პენტამეთილდისილოქსანთან 1% Pt/ γ -Al₂O₃ თანაობისას ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე და წარმოქმნის შესაბამის ალილოქსისილანებს:



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

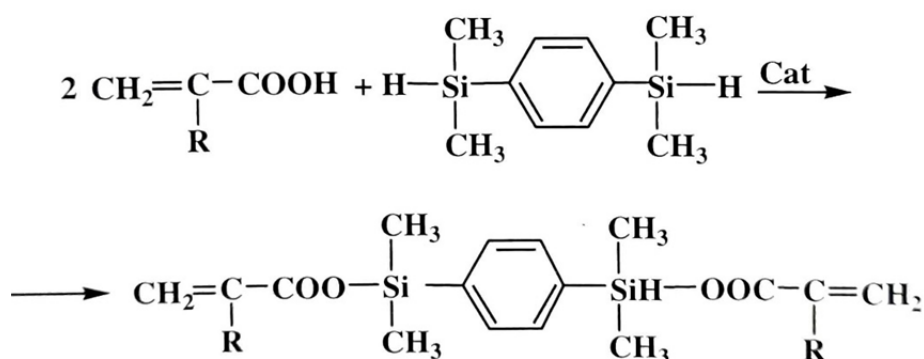


ალილის სპირტის ტრიბუთილ- და ტრიფენილსილანთან ურთიერთქმედებისას Pt/C თანაობისას ერთდროულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და მიერთების რეაქციები:



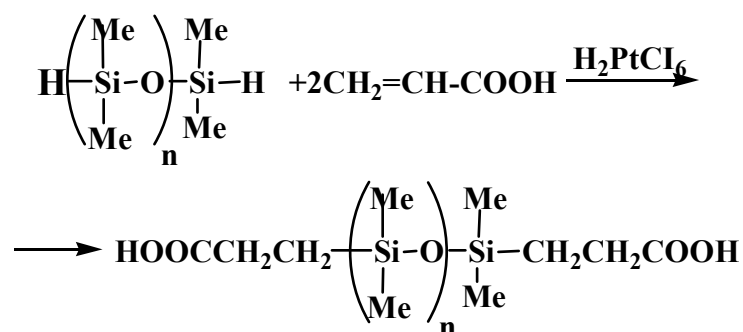
არსებობს მითითება, რომ ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილსილანი ალილის სპირტთან შედის მხოლოდ მიერთების რეაქციაში.

აკრილისა და მეტაკრილისმჟავას ჰიდროსილილირება 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლით ჰიდროქინონისა და სპაიერის, ან ნახშირბადაზე დაფენილი კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს უმთავრესად დეჰიდროკონდენსაციის გზით შესაბამისი აცილოქსისილანების წარმოქმნით ⁷³. აღნიშნულ რეაქციაში ჰიდროქინონი აღებული იყო პოლიმერიზაციის რეაქციების გამოსარიცხად:



სადაც: R=H (I), CH_3 (II).

ანდრიანოვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილი იქნა ტეტრამეთილდი-სილოქსანის და ასევე α,ω -დიჰიდრიდდიმეთილსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისა და მეტაკრილის მჟავასთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენები იქნა, რომ ამ დროს უმთავრესად მიიღებოდა დიკარბონმჟავები შემდეგი სქემის მიხედვით ^{74, 105}:



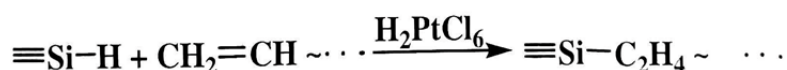
სადაც: R=H, Me.

უნდა აღინიშნოს რომ ამ რეაქციების დროს ავტორების მიერ სხვა გვერდითი რეაქციები შემჩნეული არ ყოფილა.

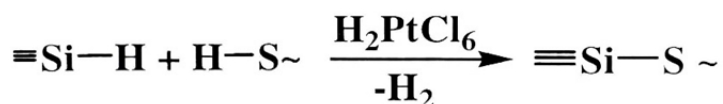
შესწავლილია ალილმერკაპტანის α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან ჰიდრიდული პოლიმერების რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას ¹⁰⁶.

როგორც ლიტერატურიდან არის ცნობილი ¹⁰⁷ ალილმერკაპტანის ურთიერთქმედების დროს პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას შეიძლება წარიმართოს შემდეგი კონკურენტული რეაქციები:

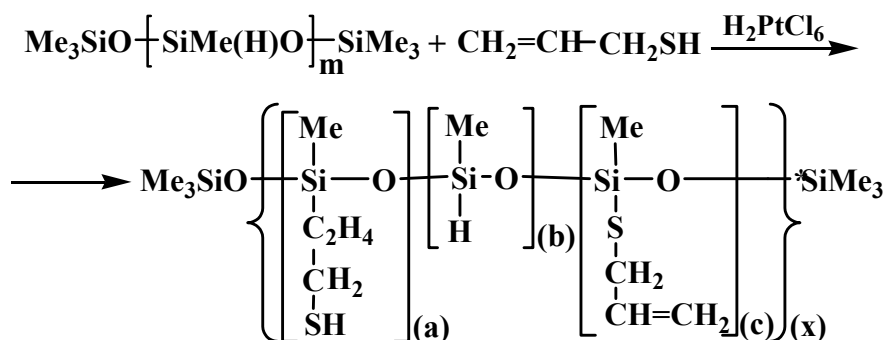
1. ჰიდრიდული მიერთება უჯერ ნაერთებთან:



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

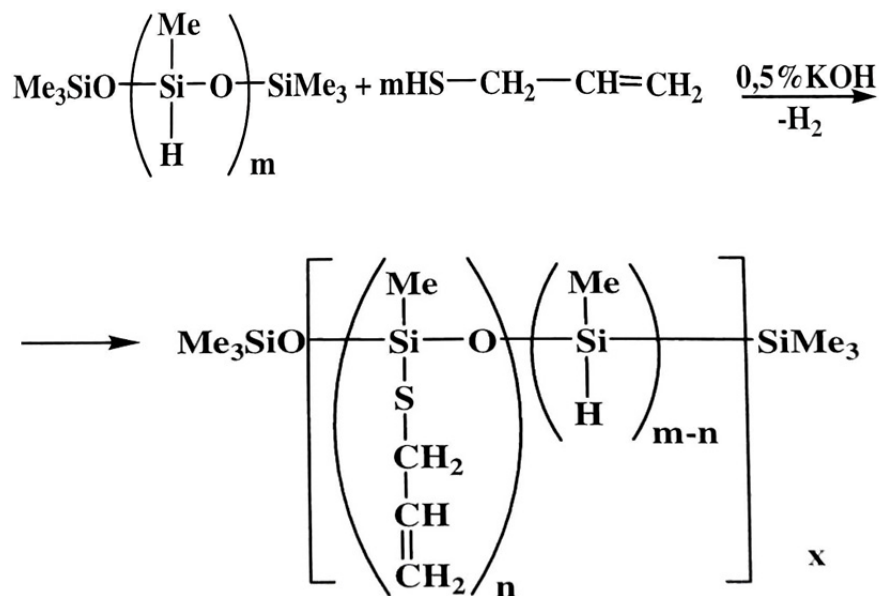


ავტორების მიერ შესწავლილია ალილმერკაპტანის α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ჰიდროსილილირების (44%) ასევე დე-ჰიდროკონდენსაციის გზით (7%) და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები, რომლებიც შეიცავენ გვერდით განშტოებებს, როგორც თიოეთერული, ასევე კარბოსილანური ბმებით ^{107, 108}:



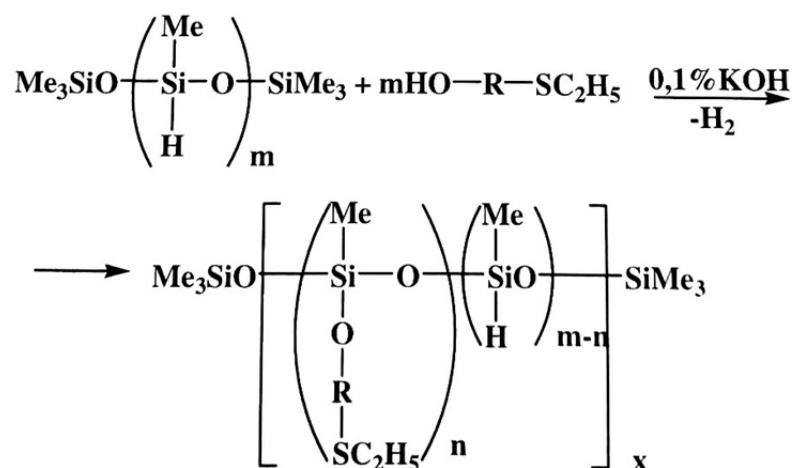
სადაც: [(a)+(b)+(c)](x)=n; n≈53.

ანალოგიური მეთოდით შესწავლილ იქნა α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ-სილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ალილმერკაპტანთან ფხვიერი კალიუმის ტუტის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით ^{107, 108}:



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

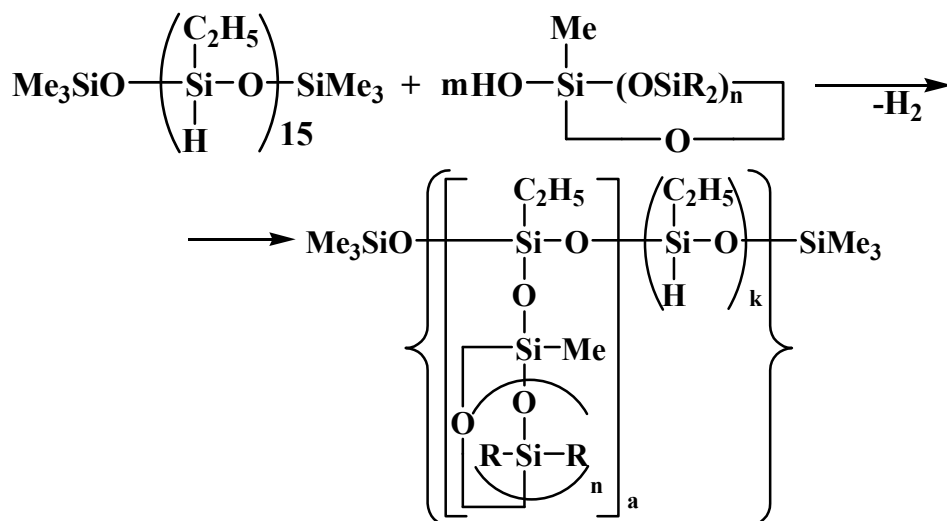
იგივე ავტორების მიერ შესწავლილია ჰიდროქსი(ალკილთიო)ეთანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანთან სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში 30÷50°C, კატალიზატორის ფხვიერი KOH-ის თანაობისას და სინთეზირებული იქნა ოქსი(ალკილთიო)ეთანის გვერდით ჯაჭვში შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერები ¹⁰⁸:



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

რომელთა აღნაგობა დამტკიცებული იქნა იწ და ბმრ სპექტრებით, სადაც ნაჩვენებია, რომ ყველა აქტიური ჰიდრიდული ჯგუფის ჩანაცვლება ოქსი(ალკილითი)ეთანების ფრაგმენტით არ ხდება, რაც შეიძლება აიხსნას სივრცითი დაბრკოლებებით. დადგენილია დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის რიგი, სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.

ავტორების მიერ შესწავლილია ტრიმეთილსილოქსიჯგუფებით ბლოკირებული ოლიგოჰიდრიდეთილსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ჰიდროქსიჰეპტამეთილციკლოტეტრასილოქსანებთან მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:15 და 1:7,5 სხვადასხვა პირობებში ^{109, 110} ფხვიერი უწყლო კალიუმის ტუტის და სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიდის შემდეგი სქემით:

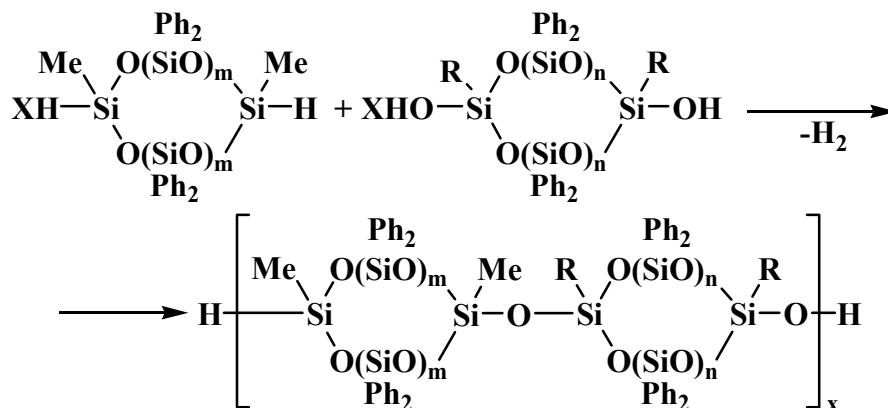


სადაც: $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $n = 2-4$.

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

მმოვისებური აგებულების მქონე ციკლოხაზოვანი სილიციუმორგანული პოლიმერების მიღების მიზნით ჩატარებულია 1,5-დიჰიდროქსი-1,5-დიმეთილტეტრაფენილ- და 1,5-დიჰიდროქსიჰეპტაფენილციკლოტეტრასილოქსანების კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცი-

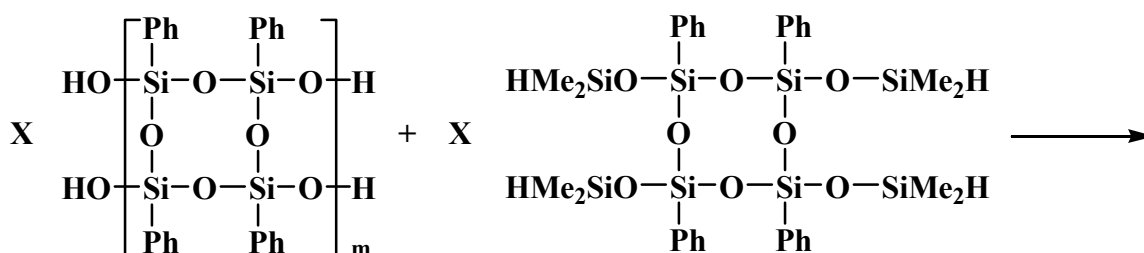
ები 1,5-დიჰიდრიდ-1,5-დიმეთილტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანთან $20 \pm 40^\circ\text{C}$ ტემპერატურის ინტერვალში ტოლუოლის არეში, როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას, აგრეთვე ფხვიერი KOH-ის თანაობისას. დეჰიდროკონდესაციის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით ¹¹¹⁻¹¹³:

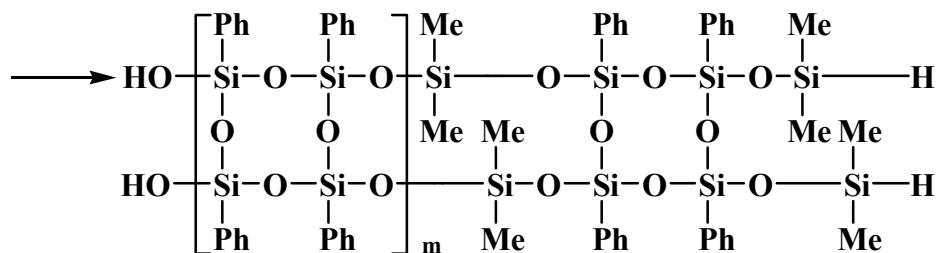


სადაც: $m=n=1,2,3$; $m \neq n$.

დადგენილია, რომ ფხვიერი KOH-ის გამოყენებისას დეჰიდროკონდესაციის სიჩქარე და სიღრმე იზრდება. KOH-ის თანაობისას დეჰიდროკონდესაციის სიჩქარეები 1,5-ჯერ აღემატება პლატინაქლორწყალბადმჟავას მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციების სიჩქარეებს. ამასთანავე ნაჩვენებია, რომ რეაქციის პროცესში არ ხდება სილოქსანური ბმების გაწყვეტა და კატალიზური დეჰიდროკონდესაციის რეაქციების აქტივაციის ენერგია ორივე კატალიზატორისათვის თითქმის ერთი და იგივეა და შეადგენს $\sim 28-29$ კჯ/მოლზე. განსაზღვრულია რეაქციის რიგი და სიჩქარის მუდმივები.

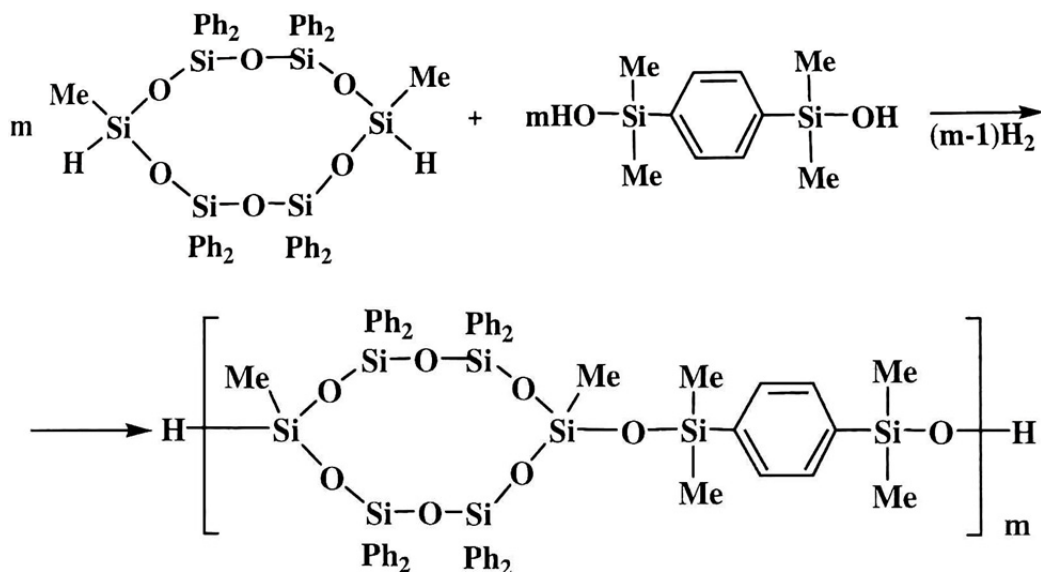
იგივე ავტორების მიერ შესწავლილია ცის-1,3,5,7-ტეტრაკის(ჰიდრიდდიმეთილსილოქსი)-1,3,5,7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები ცის-ტეტროლთან და ოლიგოტეტროლებთან $40 \pm 60^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე, საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობით 1:1, როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას, აგრეთვე ფხვიერი KOH-ის თანდასწრებით ¹¹¹⁻¹¹⁴. საწყისი ორგანოციკლოსილოქსანები წინასწარ გაცხელებულია დიოქსანის არეში. გამოყენებული კატალიზატორების გავლენით არ შეიმჩნევა ცვლილებები ორგანოციკლოსილოქსანების H^1 , ბმრ და იწ სპექტრებში. აღნიშნულ პირობებში არ მიმდინარეობს საწყისი ციკლების პოლიმერიზაცია და პოლიკონდესაცია. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:





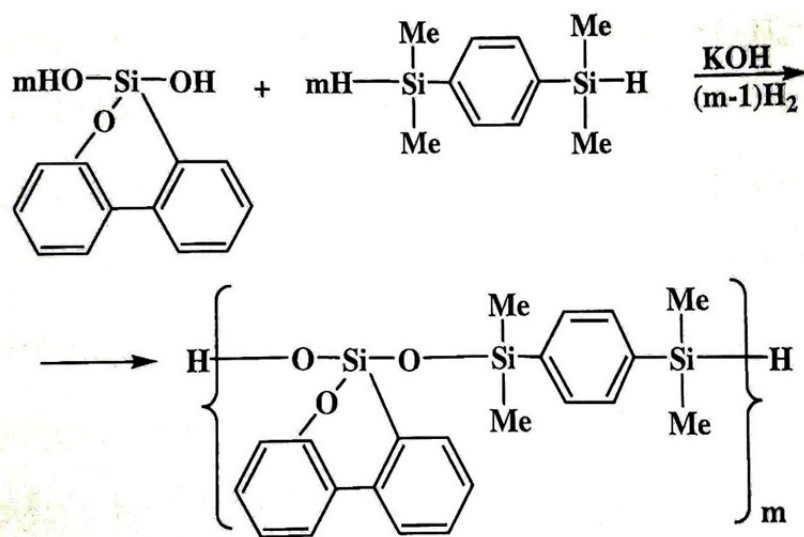
დადგენილია, დეჰიდროკონდენსაციის დროს მიიღება კიბისებრი აგებულების პოლიმერები დეფექტური სტრუქტურით. განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, აქტივაციის ენერგია და რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები.

სილარილენციკლოპექსასილოქსანური თანაპოლიმერების მიღების მიზნით შესწავლილია 1,7-დიჰიდრიდ-1,7-დიმეთილოქტაფენილციკლოპექსასილოქსანის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია 1,4-ბის(დიჰიდროქსიდიმეთილსილილ)ბენზოლთან დიოქსანის არეში KOH-ის თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე 30°-50°C-ზე. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით ^{115, 116}:



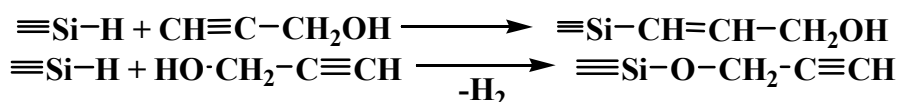
განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია $E \approx 32,55$ კჯ/მოლი. ჩატარებულია სინთეზირებული თანაპოლიმერების გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიმეტრიული გამოკვლევები.

შესწავლილია ^{117, 118} 1,1-დიჰიდროქსი-1-სილა-2-ოქსადიჰიდროფენანტრენის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლთან, ფხვიერი უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას 40°-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში, მშრალი დიმეთილფორმამიდის ხსნარში. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

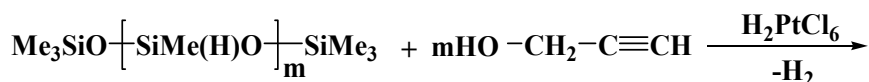


დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია არის მეორე რიგის. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, ტემპერატურული კოეფიციენტი და აქტივაციის ენერგია.

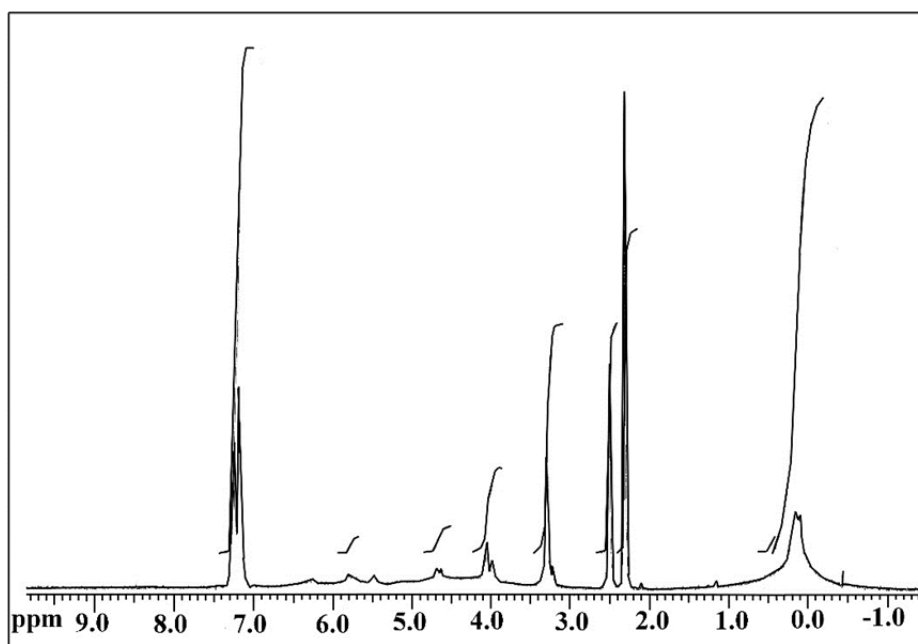
შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტთან აბს. ტოლუოლის არეში 0,1 მოლარობის პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას თანდასწრებით ტეტრაჰიდროფურანში $50^\circ\pm 60^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში ^{119, 120}. ნაჩვენები იქნა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით: მიდის როგორც ჰიდროსილილირების, ასევე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია. მიერთება მიდის როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესით შემდეგი სქემის მიხედვით:



გარდაქმნის მაღალ სტადიებზე მიიღებოდა შეკერილი სისტემები. დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირტთან ურთიერთქმედებისას ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 70%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ~10%. ამის შემდეგ კი ადგილი ჰქონდა გელის წარმოქმნის რეაქციებს. რეაქციის პროდუქტის ხსნადი ნაწილის გამოსავალი შეადგენდა ~50-60%. აღსანიშნავია, რომ ოთახის ტემპერატურაზე დაყოვნებისას, დროთა განმავლობაში ხსნადი ნაწილი ისევ განიცდიდა სტრუქტურირებას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე. ასე, რომ ზემოთაღნიშნული ჰიდროსილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების დროს ადგილი აქვს სხვადასხვა რგოლიანი თერმორეაქტიული ოლიგომერების წარმოქმნას შემდეგი სქემის მიხედვით ¹²⁰:

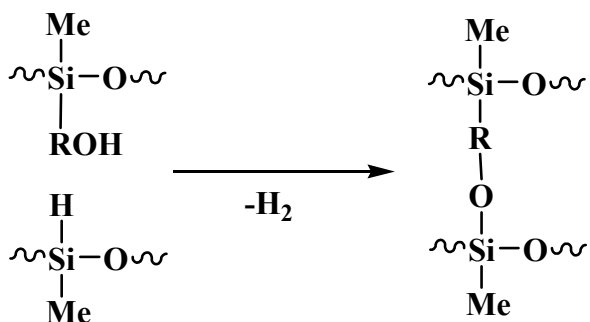
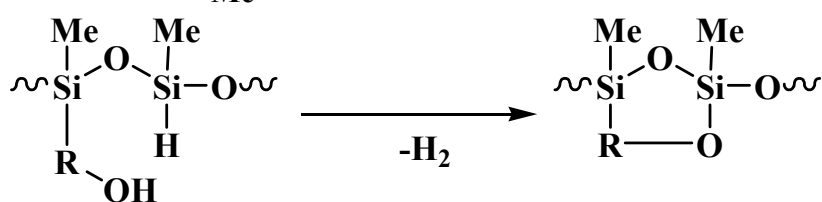


შეკერილი სისტემებიდან გამოტანილ იქნა ხსნადი ნაწილი და ჩატარებულ იქნა სპექტრული გამოკვლევები (ნახაზი 1). აღნიშნული ოლიგომერების ^1H ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსის სპექტრიდან გამომდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესით, ასევე მის საწინააღმდეგოდ, თანაფარდობით 1:1 შესაბამისად. მარკოვნიკოვის წესით მიერთებისას ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0,15$ ვმნ, $\equiv\text{CH}$ პროტონებისათვის რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx 1,2$ ვმნ და მეთილენური CH_2 პროტონებისათვის (CH_2OH – ჯგუფში ჰიდროსილილირების პროდუქტში) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 4,01$ ვმნ; CH_2 პროტონებისათვის (CH_2OH – ჯგუფში დეჰიდროკონდენსაციის პროდუქტში) შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 3,99$ ვმნ. ფარმერის წესით მიერთების დროს შეიმჩნევა სიგნალი $\text{CH}=\text{}$ პროტონებისათვის ($\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{}$ ჯგუფში) ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 5,5$ ვმნ, მეთინის პროტონებისათვის ($=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ჯგუფში) სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 5,9$ ვმნ. უნდა აღინიშნოს, რომ სპექტრში შეიმჩნევა მცირე ინტენსიობის სიგნალი დამახასიათებელი ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის $\delta \approx 4,7$ ვმნ, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ მიერთების შემდეგ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფი მონაწილეობს ღებულობს, როგორც მოლეკულათშორის, ასევე შიგამოლეკულურ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში 1 სქემის მიხედვით.



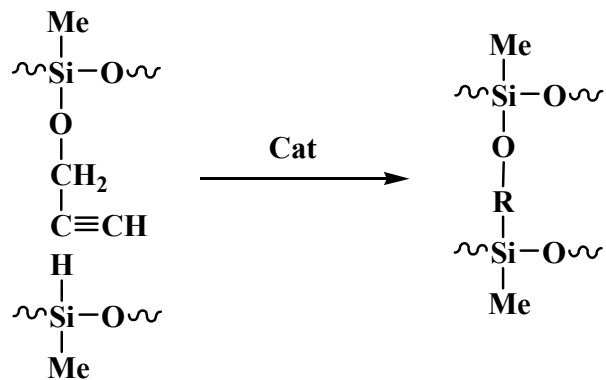
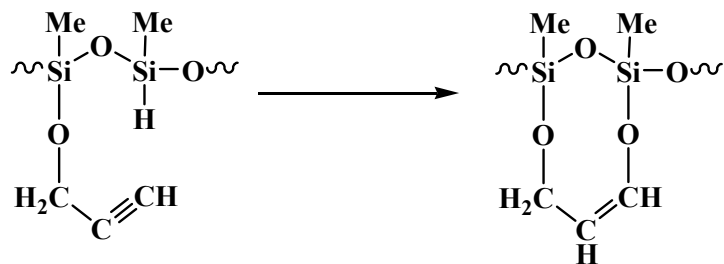
ნახაზი 1. I ოლიგომერის ^1H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი.

მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები


$$\begin{array}{c} \text{-CH} \\ | \\ \text{Me} \end{array}$$


აგრეთვე არ შეიძლება გამოირიცხოს შიგამოლეკულურ და მოლეკულათშორის ჰიდროსი-
ლილირების რეაქციებიც მე-2 სქემის მიხედვით

მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური ჰიდროსილილირების რეაქციები

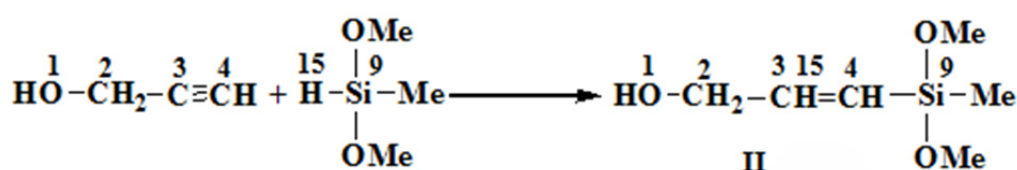


მაღვ: $R = -CH_2-CH=CH-, -\underset{\underset{CH_2}{||}}{C}-CH_2-$.

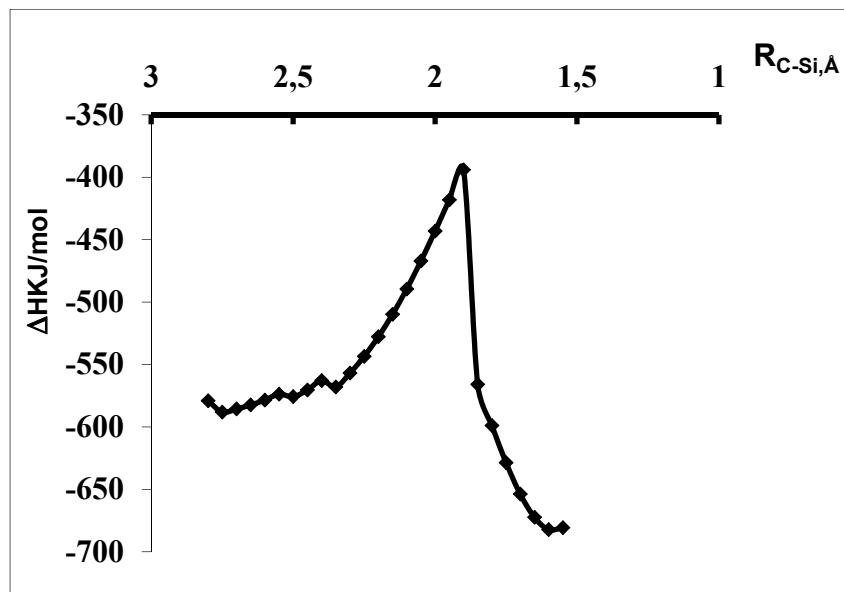
მეთილჰიდრიდსილოქსანის პროპარგილის სპირიტთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქციისათვის ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით ¹²¹. მოდელურ რეაქციაში: ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის (ΔH) ცვლილება $\equiv C-Si\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{C-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილებში 2, 3.

მეთილდიმეთოქსისილანსა $[Me(MeO)_2SiH]$ და პროპარგილის სპირტს შორის ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში განხილულ იქნა ორი მიმართულება – ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. ფარმერის წესის მიხედვით მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი მე-3 სქემის მიხედვით II ნაერთის წარმოქმნით.

სქემა 3
მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირიტთან
ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ფარმერის
წესის მიხედვით



პროპარგილის სპირტის სამმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_4) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებული იქნა $1,0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_4-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_4) ატომს შორის ხდებოდა $0,05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია მე-2 ნახაზზე.

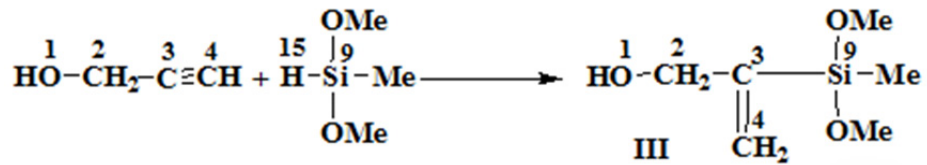


ნახაზი 2. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის (C_4) ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას პროპარგილის სპირტთან. (მოდელურ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

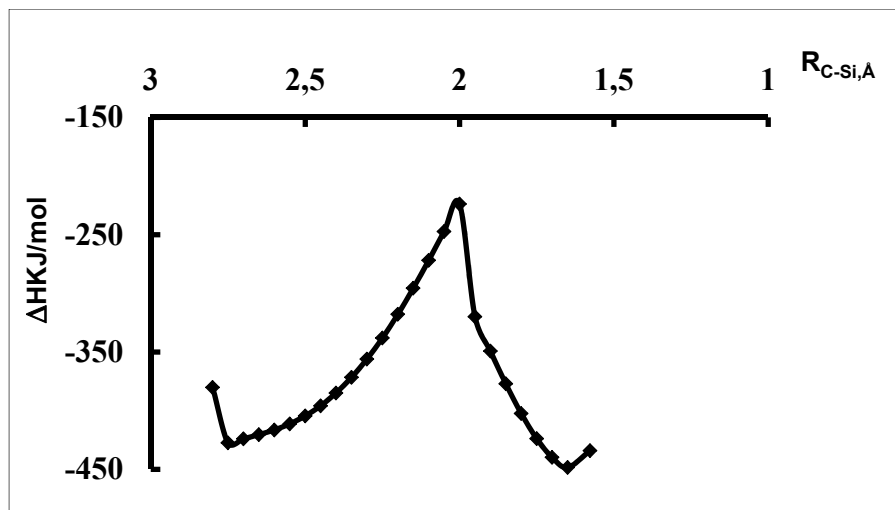
როგორც მე-2 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_4) ატომთან $R_{C-Si} = 1,90 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი C_3 და C_4 ატომებს შორის პროპარგილის სპირტის მოლეკულაში მცირდება 2.897-დან 2.469-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H} = 0.914-0.654$) და მოდე-
ლურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si} = 0.020-0.233$ და $P_{C_3-H} = 0.002-0.070$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_4) ატომს შორის $1,85 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, სამმაგი ბმა გადადის ორმაგ $C=C$ ბმაში ($P_{C_3-C_4} = 1.938$). ამგვარად წყალ-
ბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H} = 0,007$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_3 მდგომარეობაში ($P_{C_3-H} = 0,865$). სილიციუმისა და ნახშირბადის (C_4) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მონოტონურად მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება.

ასევე განხილულია მეთილდიმეთოქსისილანსა და პროპარგილის სპირტს შორის მიმ-
დინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი მე-4 სქემის მიხედვით, III ნაერთის წარმოქმნით.

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდროსილილირების მოდელური
რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით



მე-3 ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის მანძილზე. როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევაში, ასევე აქაც მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის აღებული იქნა $1,0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_3-si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_3) ატომს შორის ხდებოდა $0,05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით.



ნახაზი 3. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის (C_3) ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას პროპარგილის სპირტთან მოდელურ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით.

როგორც მე-3 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_3) ატომთან $R_{C-Si}=2,05 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი C_3 და C_4 ატომებს შორის პროპარგილის სპირტის მოლეკულაში მცირდება 2,879-დან 2,486-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}= 0,910-0,676$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}= 0.016-0.171$ და $P_{C_4-H}= 0.001-0.106$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_3) ატომს შორის 2,00 $\text{\AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, სამმაგი ბმა გადადის ორმაგ $C=C$ ბმაში ($P_{C_3-C_4}=1.963$). ამგვარად წყალბად-

დის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}} = 0,010$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_4 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_4\text{-H}} = 0,898$).

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

აქტივაციის ენერგიების შედარება, მიუთითებს ჰიდროსილილირების რეაქციის უპირატესად მარკოვნიკოვის წესით წარმართვაზე. თეორიული გათვლებიდან გამომდინარე მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელია სილიციუმისა და C_4 ნახშირბადის ატომების მიახლოება $1,90 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე, მაშინ როდესაც მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისათვის სილიციუმისა და C_3 ნახშირბადის ატომების მიახლოება აუცილებელია $2,05 \text{ \AA}$ -ის მანძილამდე. ყოველივე ეს კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ ენერგეტიკულად ხელსაყრელია ჰიდროსილილირების რეაქციის წარმართვა მარკოვნიკოვის წესით. თუმცა ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული მონაცემებით ეს უპირატესობა არ გამოიხატება.

ექსპერიმენტული მონაცემებით ნაჩვენებია, რომ რეაქცია მცირედ, მაგრამ მაინც, მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის მიმართულებით. აქედან გამომდინარე, ნახევრადემპირირული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით ¹²¹ ჩატარებულ იქნა მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელური (სქემა 5) რეაქციისათვის გათვლები. გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის (ΔH) ცვლილება $-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას ($R_{\text{O}_4\text{-Si}}$), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფის (O_4) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულია $1,0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება ($R_{\text{O}_4\text{-Si}}$) სილიციუმის ატომსა და პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის (O_4) ატომს შორის ხდებოდა $0,05 \text{ \AA}$ ბიჯის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება მანძილზე ($R_{\text{O}_4\text{-Si}}$) სილიციუმის ატომსა და პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის (O_4) ატომს შორის მოცემულია მე-4 ნახაზზე.

ცხრილი 2

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

R_{4-9}	R_{3-15}	ΔH	q_3	q_4	q_9	q_{15}	μ	P_{3-4}	P_{9-15}	P_{4-9}	P_{3-15}
2.80	2.65	-580.02	-0.164	-0.216	1.381	-0.217	1.435	2.897	0.914	0.020	0.0019
2.75	2.60	-588.11	-0.158	-0.217	1.381	-0.217	1.431	2.888	0.913	0.019	0.0019
2.70	2.55	-585.57	-0.153	-0.222	1.385	-0.218	1.428	2.885	0.913	0.022	0.0026
2.65	2.50	-582.41	-0.147	-0.228	1.388	-0.221	1.323	2.881	0.912	0.026	0.0025
2.60	2.45	-578.52	-0.140	-0.233	1.391	-0.225	1.262	2.877	0.910	0.030	0.0024
2.55	2.40	-573.79	-0.134	-0.239	1.395	-0.230	1.267	2.872	0.908	0.035	0.0023
2.50	2.35	-575.74	-0.125	-0.250	1.391	-0.265	1.696	2.866	0.883	0.040	0.0006
2.45	2.30	-570.42	-0.121	-0.251	1.391	-0.268	1.854	2.858	0.881	0.046	0.0004
2.40	2.25	-562.92	-0.114	-0.258	1.393	-0.271	1.980	2.850	0.879	0.053	0.0004
2.35	2.20	-567.97	-0.145	-0.268	1.403	-0.288	1.233	2.841	0.866	0.060	0.0003
2.30	2.15	-556.87	-0.133	-0.279	1.407	-0.293	1.324	2.831	0.862	0.068	0.0004
2.25	2.10	-543.50	-0.120	-0.292	1.413	-0.299	1.429	2.818	0.857	0.077	0.0006
2.20	2.05	-527.81	-0.104	-0.307	1.419	-0.306	1.564	2.803	0.851	0.087	0.0009
2.15	2.00	-509.78	-0.086	-0.324	1.428	-0.314	1.722	2.785	0.843	0.099	0.0014
2.10	1.95	-489.51	-0.066	-0.343	1.440	-0.325	1.913	2.761	0.832	0.113	0.0025
2.05	1.90	-467.18	-0.042	-0.365	1.455	-0.338	2.134	2.730	0.816	0.129	0.0059
2.00	1.85	-443.10	-0.014	-0.391	1.476	-0.354	2.392	2.686	0.793	0.149	0.0093
1.95	1.80	-418.12	0.019	-0.425	1.509	-0.373	2.710	2.617	0.751	0.178	0.0220
1.90	1.75	-394.05	0.064	-0.474	1.572	-0.397	3.081	2.469	0.654	0.233	0.0696
1.85	1.70	-566.02	-0.176	-0.549	1.499	0.170	0.982	1.938	0.007	0.825	0.8650
1.80	1.65	-598.89	-0.164	-0.573	1.519	0.173	0.793	1.930	0.005	0.826	0.8730
1.75	1.60	-628.63	-0.152	-0.599	1.538	0.177	0.642	1.922	0.004	0.826	0.8800
1.70	1.55	-653.77	-0.138	-0.625	1.559	0.179	0.529	1.914	0.003	0.826	0.8870
1.65	1.50	-672.40	-0.123	-0.652	1.580	0.180	0.564	1.905	0.002	0.825	0.8940
1.60	1.45	-682.27	-0.107	-0.680	1.601	0.180	0.746	1.895	0.002	0.825	0.9000
1.55	1.40	-680.68	-0.090	-0.709	1.622	0.180	1.020	1.885	0.001	0.825	0.9060

ცხრილი 3

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

R_{3-9}	R_{4-15}	ΔH	q_3	q_4	q_9	q_{15}	μ	P_{3-4}	P_{9-15}	P_{3-9}	P_{4-15}
2.80	2.45	-564.5	-0.201	-0.169	1.384	-0.227	3.197	2.879	0.910	0.016	0.0007
2.75	2.40	-567.0	-0.208	-0.158	1.383	-0.230	3.292	2.870	0.908	0.019	0.0007
2.70	2.35	-563.23	-0.221	-0.139	1.382	-0.234	3.451	2.863	0.905	0.023	0.0006
2.65	2.30	-558.19	-0.227	-0.129	1.382	-0.237	3.628	2.857	0.903	0.027	0.0006
2.60	2.25	-553.60	-0.233	-0.120	1.375	-0.245	4.451	2.850	0.894	0.032	0.0008
2.55	2.20	-546.33	-0.238	-0.113	1.377	-0.248	4.512	2.844	0.892	0.036	0.0010
2.50	2.15	-537.26	-0.244	-0.106	1.380	-0.251	4.592	2.837	0.889	0.041	0.0014
2.45	2.10	-526.22	-0.251	-0.098	1.385	-0.254	4.680	2.828	0.886	0.047	0.0020
2.40	2.05	-513.12	-0.258	-0.090	1.391	-0.258	4.803	2.816	0.881	0.055	0.0030
2.35	2.00	-497.93	-0.268	-0.081	1.399	-0.262	4.941	2.802	0.874	0.063	0.0048
2.30	1.95	-480.61	-0.280	-0.070	1.407	-0.267	5.077	2.784	0.866	0.072	0.0074
2.25	1.90	-461.18	-0.295	-0.057	1.417	-0.273	5.229	2.760	0.854	0.082	0.0115
2.20	1.85	-439.81	-0.313	-0.041	1.431	-0.281	5.382	2.729	0.838	0.095	0.0180
2.15	1.80	-416.90	-0.338	-0.021	1.450	-0.290	5.565	2.686	0.812	0.111	0.0293
2.10	1.75	-414.40	-0.411	-0.001	1.481	-0.299	4.108	2.641	0.782	0.128	0.0438
2.05	1.70	-392.47	-0.467	0.037	1.543	-0.317	4.203	2.486	0.676	0.171	0.1060
2.00	1.65	-538.80	-0.504	-0.204	1.479	0.119	1.230	1.963	0.010	0.751	0.8980
1.95	1.60	-574.93	-0.519	-0.194	1.492	0.124	1.332	1.957	0.008	0.755	0.9060
1.90	1.55	-610.05	-0.536	-0.181	1.505	0.125	1.410	1.952	0.007	0.760	0.9140
1.85	1.50	-649.60	-0.525	-0.171	1.511	0.121	1.442	1.949	0.005	0.797	0.9244
1.80	1.45	-681.96	-0.545	-0.161	1.529	0.123	1.574	1.944	0.004	0.798	0.9291
1.75	1.40	-709.45	-0.566	-0.151	1.547	0.127	1.609	1.939	0.003	0.798	0.9327
1.70	1.35	-730.50	-0.589	-0.140	1.565	0.130	1.675	1.933	0.002	0.798	0.9359
1.65	1.30	-742.85	-0.612	-0.128	1.585	0.132	1.771	1.927	0.002	0.798	0.9389
1.60	1.25	-743.79	-0.637	-0.116	1.605	0.134	1.912	1.921	0.002	0.798	0.9418
1.55	1.20	-730.01	-0.663	-0.102	1.625	0.135	2.069	1.914	0.001	0.798	0.9446

ცხრილი 4

ენერგიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელურ რეაქციაში

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

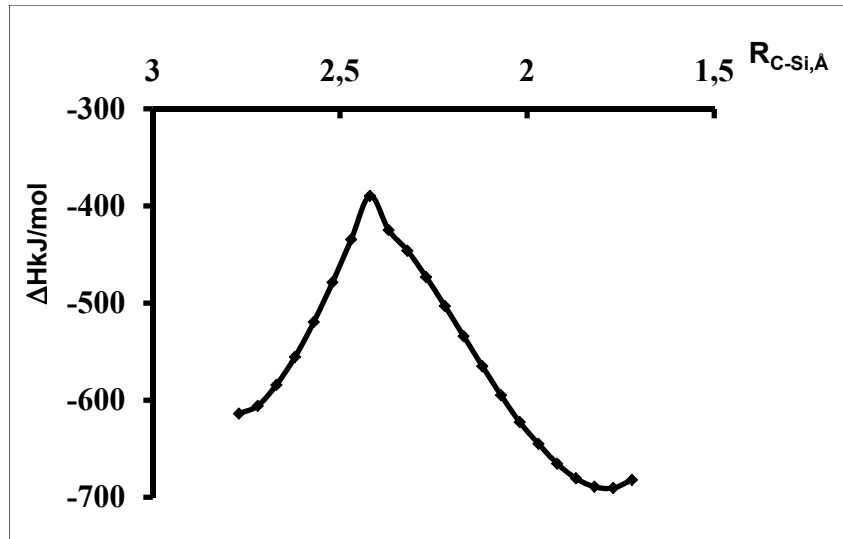
სქემა 5

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირიტთან
დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია



როგორც მე-4 ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ჟანგბადის (O_4) ატომთან $R_{O_4-Si} = 2,42 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ამავდროულად ბმის რიგი O_4 და H_{24} ატომებს შორის პროპარგილის სპირტის მოლეკულაში მცირდება 0.934-დან 0.837-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H} = 0.900-0.824$) და მოდელოზ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{O-Si} = 0.022-0.099$ და $P_{H-H} = 0.003-0.037$). სილიციუმის ატომსა და ჟანგბადის (O_4) ატომს შორის $2,37 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, $\equiv Si-H$ ბმაში წყალბადის ატომი წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H} = 0.900-0.188$), ასევე პროპარგილის მოლეკულაში წყალბადის ატომი წყდება ჟანგბადის ატომს ($P_{O-H} = 0.934-0.228$) და შეიმჩნევა $Si-O$ ბმის ფორმირება ($P_{Si-O} = 0.099-0.387$), სილიციუმის და ჟანგბადის ატომების შემდგომი დაახლოებისას ბმის რიგი აღწევს $P_{Si-O} = 0.762$. ასევე შეიმჩნევა წყალბადის მოლეკულის წარმოქმნა ($P_{H-H} = 0.003-0.625$). ამგვარად წყალბადის ატომი (H_{23}) სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H} = 0,013$), ასევე პროპარგილის სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომიც სრულად წყდება ჟანგბადის ატომს ($P_{O-H} = 0,005$) და მოწყვეტილ წყალბადის ატომებს შორის წარმოიქმნება ბმა ($P_{H-H} = 0.975$).

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის მოდელოზ რეაქციისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერგია $\Delta\Delta H^*$ და რეაქციის სითბური ეფექტები ΔH . აქტივაციის ენერგია ტოლია $\Delta\Delta H^* = 224,0 \text{ კჯ/მოლი}$, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი $\Delta H = -76,0 \text{ კჯ/მოლი}$. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგიის და სითბური ეფექტის შედარება ჰიდროსილილირების აქტივაციის ენერგიებთან და წარმოქმნის სითბოებთან, მიუთითებს რეაქციის უპირატესად ჰიდროსილილირებით წარმართვაზე, რაც თანხმობაშია ექსპერიმენტულ და სპექტრულ შედეგებთან.

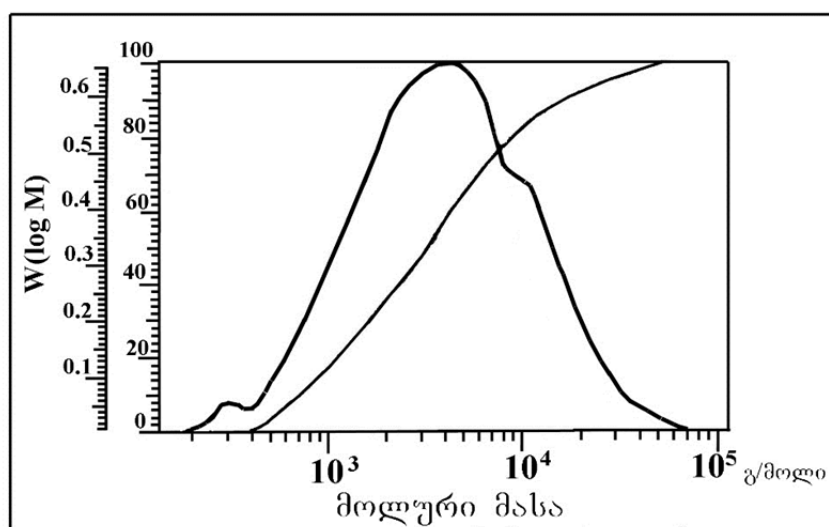


ნახაზი 4. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ჟანგბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{O_4-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტთან მოდელოზ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის დროს.

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

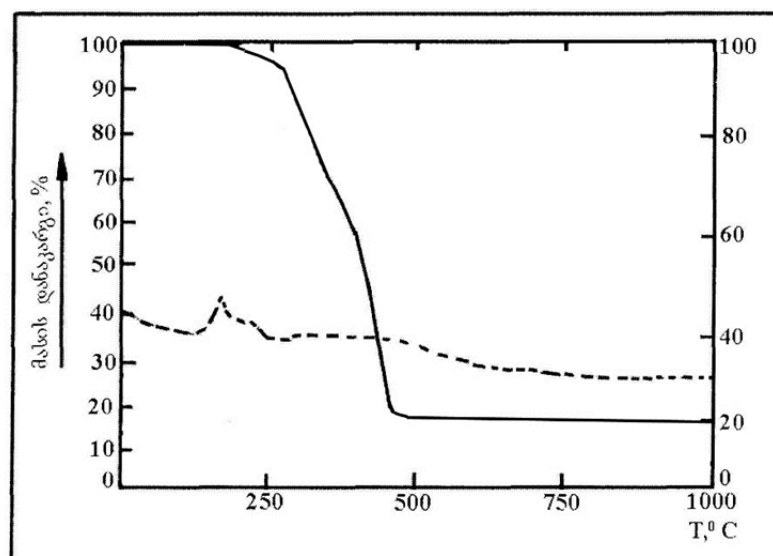
- თეორიული გათვლებით დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის გზით რეაქციის წარმართვა ენერგეტიკულად ნაკლებად ხელსაყრელია, თუმცა ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია მაინც მიმდინარეობს დაბალი ხარისხით.

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



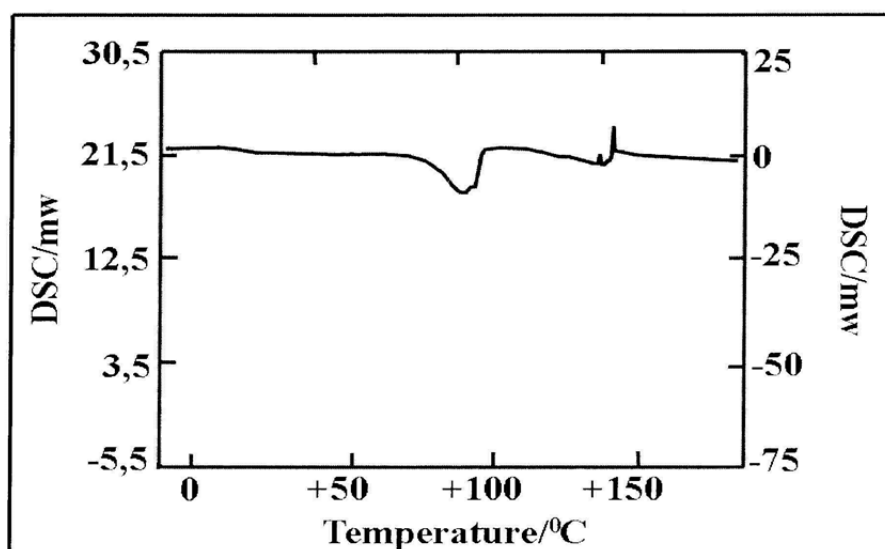
ნახაზი 5. I ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

სინთეზირებული I ოლიგომერისათვის ჩატარებულია თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევა (ნახაზი 6). ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერისათვის 10%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა 270°C უბანში. დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს 300-480°C უბანში, რის შემდეგაც მასის დანაკარგს ადგილი არ აქვს.



ნახაზი 6. I ოლიგომერის თერმოგრაფიკული მრუდი.

ჩატარებულია I ოლიგომერის დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევა (ნახაზი 7). ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერს გააჩნიათ მაღალი გამინების ტემპერატურა $T_{გამ} \approx +90^{\circ}\text{C}$ დიმეთილსილოქსანურ პოლიმერებთან შედარებით, რაც მიუთითებს პოლიმერში ჯაჭვთაშორისი გაკერვების არსებობას ხისტი სისტემების წარმოქმნით.

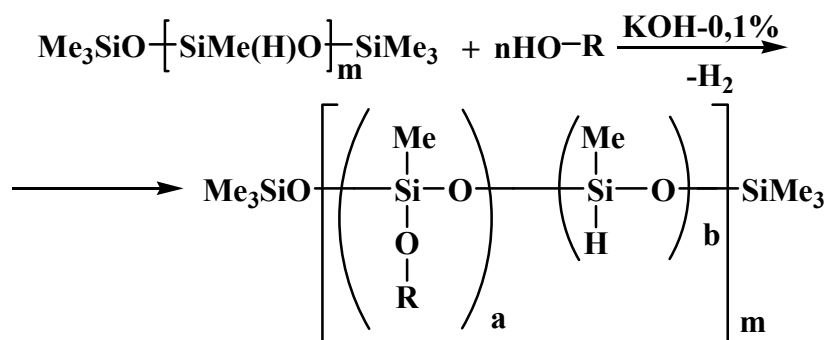


ნახაზი 7. I პოლიმერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი.

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

თერმოტროპული მეზოფაზის შემცველი სავარცხლისმაგვარი აგებულების ორგანოსილოქსანური პოლიმერების მიღების მიზნით შესწავლილ იქნა ^{242}U , ^{243}U , α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან სხვადასხვა სიგრძის ნორმალური აღნაგობის ნაჯერი სპირტების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები, უწყლო ფხვნილისებრი კალიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას, ოპტიმალურ ვარიანტად შერჩეულ იქნა კატალიზატორის 0,1% კონცენტრაცია,

სხვადასხვა ტემპერატურაზე 30⁰÷50⁰C-ზე მორეაგირე კომპონენტების 1:30 თანაფარდობით. სინთეზირებულია ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ოქსიალკილური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც: [(a)+(b)](x)=30; R=ნ-C₄H₉(I); ნ-C₆H₁₃(II); ნ-C₈H₁₇(III); ნ-C₁₀H₂₁(IV); ნ-C₁₂H₂₅(V); ნ-C₁₄H₂₉(VI); ნ-C₁₆H₃₃(VII); -(OC₂H₄)₂₀C₁₆H₃₃(VIII); -(OC₂H₄)₂₃C₁₂H₂₅(IX).

ცხრილი 5

სავარცხლისებური აღწაგობის ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური თვისება

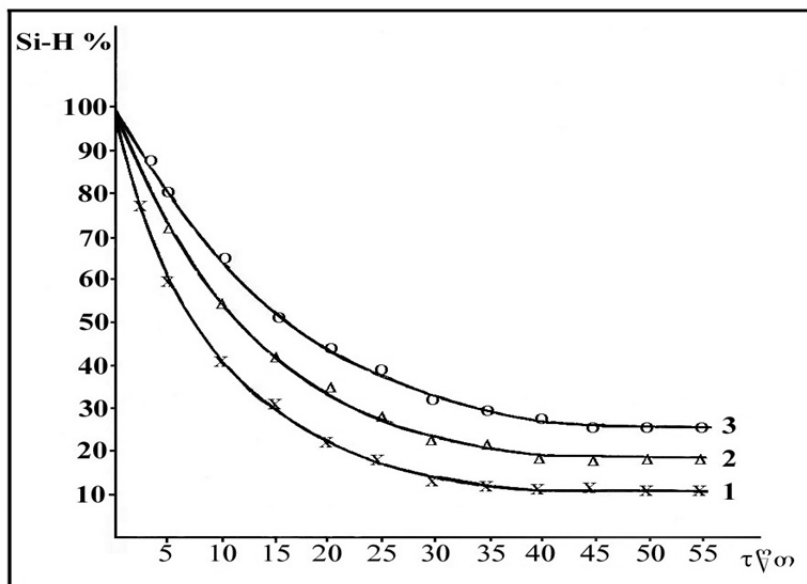
№	გამოსავალი, %	η _{ვგ} *	M _w **	ელემენტური შემადგენლობა, %		
				C	H	Si
I	96	0,04	3907	44,20	9,12	22,47
			3850	44,10	8,98	22,21
II	95	0,04	4564	50,46	9,92	19,66
			4500	50,21	9,65	19,32
III	94	0,05	4988	54,82	9,57	17,99
			5000	54,43	9,23	17,65
IV	96	0,07	5553	57,46	10,84	16,16
			5400	57,20	10,73	15,91
V	94	0,07	6014	59,84	11,15	14,93
			5800	59,41	10,86	14,59
VI	95	0,08	6630	62,24	11,45	13,54
			6500	61,93	11,11	13,30
VII	95	0,08	7247	64,23	11,70	12,39
			7100	64,05	11,63	11,75
VIII	94	0,09	25498	57,05	9,84	3,52
			-	56,68	9,43	3,17
IX	94	0,09	25897	55,43	9,56	3,47
			-	55,12	9,17	3,09

*1 %-იან ტოლუოლის ხსნარში (VIII და IX წყალში) 25⁰C-ზე.

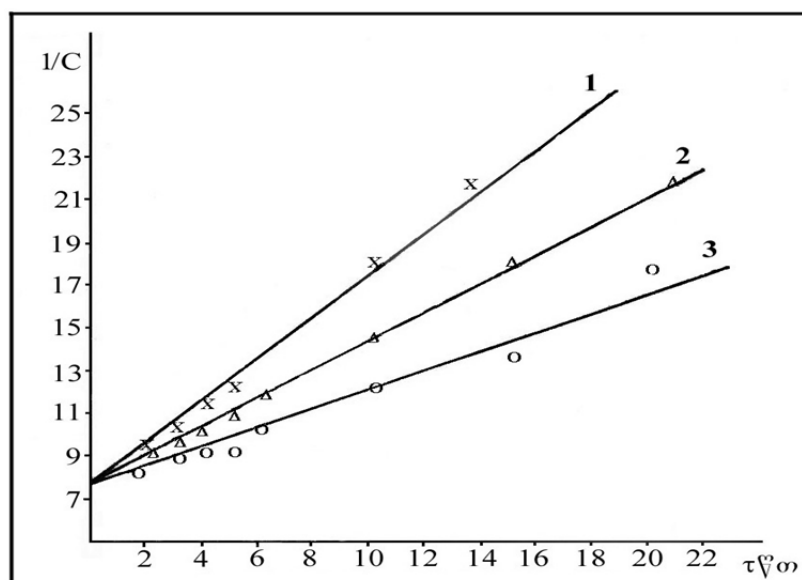
**ზაზს ზემოთ გათვლილი მნიშვნელობებია, ზაზს ქვემოთ ექსპერიმენტალური.

***საშუალო მოლეკულური მასები გათვლილ იქნა გელ-შელწელწევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

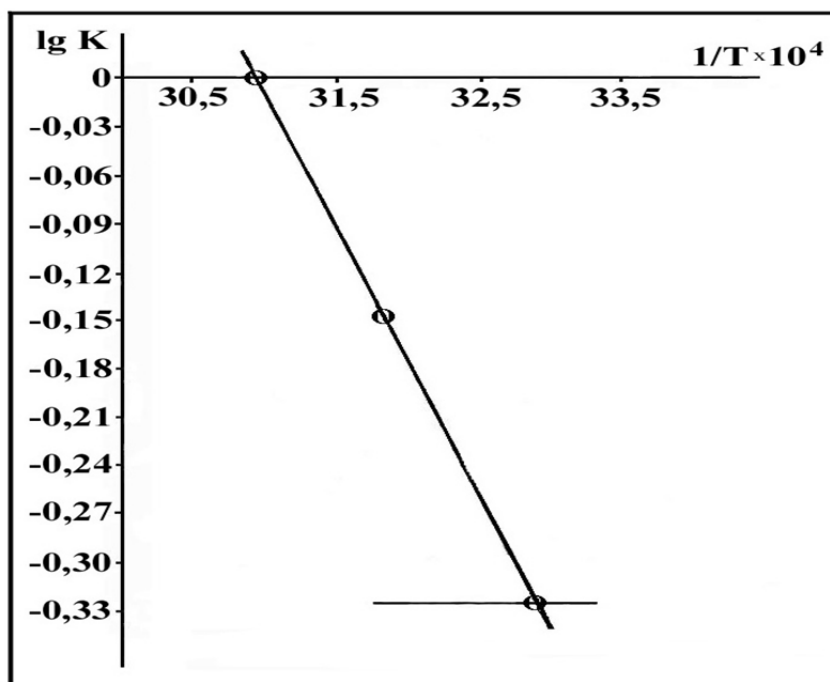
დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის; გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^1H , ^{13}C და “COZY” ბმრ სპექტრალური გამოკვლევებით. დადგენილია, რომ ^1H ბმრ სპექტრში C_4 -დან C_{16} -ზე გადასვლისას დამატებითი სიგნალების წარმოქმნას ადგილი არა აქვს.



ნახაზი 8. მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ნ-ჰექსილის სპირტის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს წყალბადის კონვერსიის დამოკიდებულება დროზე. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 50°C ტემპერატურას, მრუდი 2 - 40°C და მრუდი 3 - 30°C ტემპერატურას.

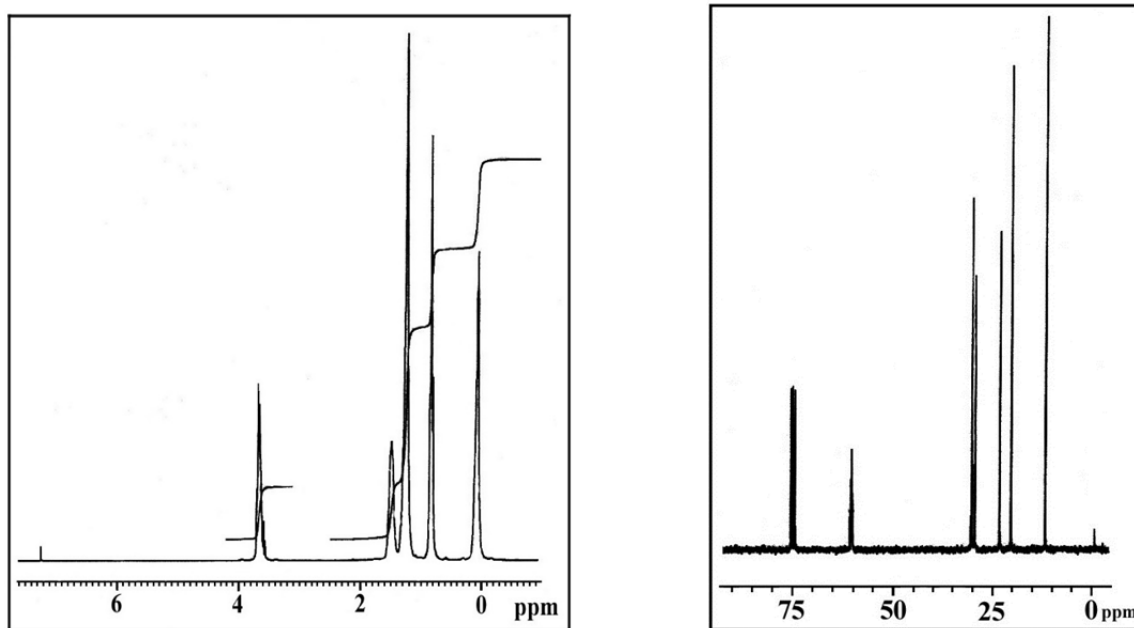


ნახაზი 9. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ნ-ჰექსილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 30°C, მრუდი 2 შეესაბამება 40°C და მრუდი 3 შეესაბამება 50°C ტემპერატურას.

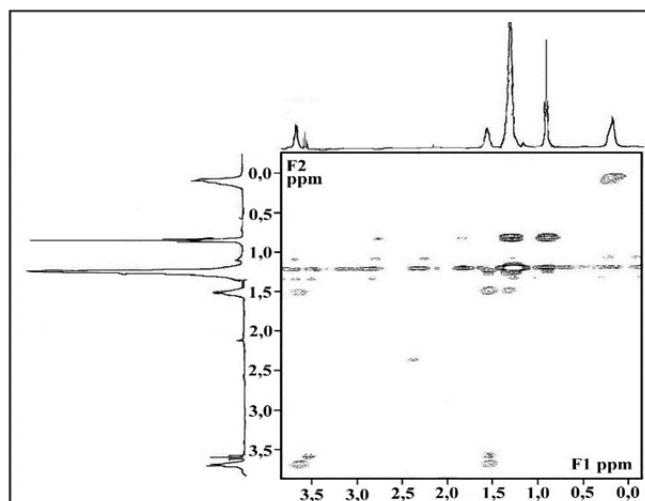


ნახაზი 10. მეთილჰიდრიდსილოქსანთან ნ-ჰექსილის სპირტის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს, რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან.

მე-10 ნახაზზე მოცემულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, საიდანაც გათვლილ იქნა კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგია რომელიც შეადგენს $E_{\text{აქტ}} \approx 31,60$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერგიის ეს მნიშვნელობა ნ-ჰექსილის სპირტის შემთხვევაში, ახლოა მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან ალილის სპირტის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციების აქტივაციის ენერგიასთან, რომელიც შეადგენს $E_{\text{აქტ}} \approx 29,2$ კჯ/მოლი ¹²².

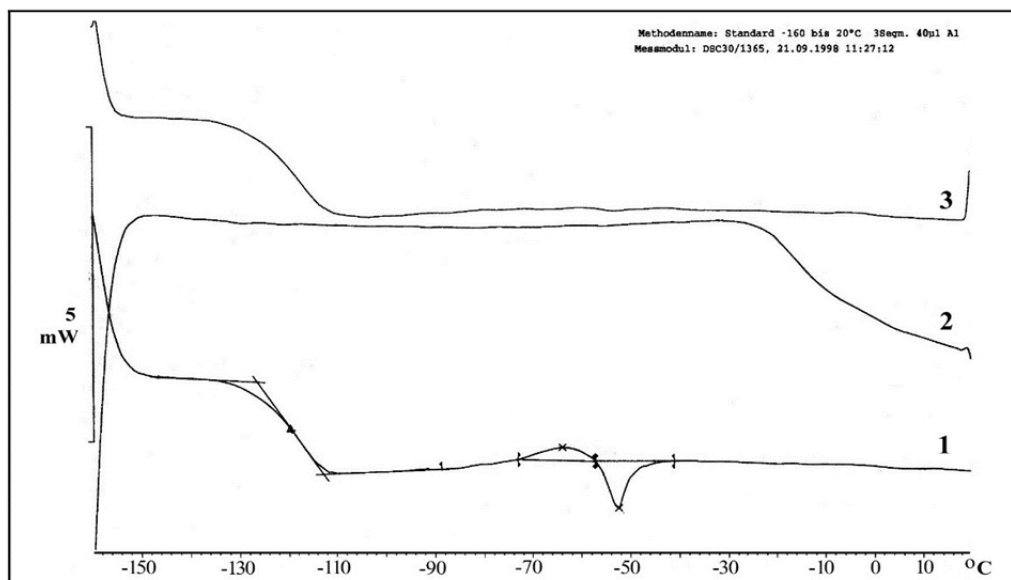


ნახაზი 11. II ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრები.



ნახაზი 12. V ოლიგომერის “COZY” ბმრ სპექტრი.

ზოგიერთი სინთეზირებული ოლიგომერისათვის ჩატარებულია დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევები. საიდანაც ჩანს, რომ ოლიგომერებისათვის შეიმჩნევა რამოდენიმე ტემპერატურული გადასვლა, რაც ოლიგომერების მეზომორფულ ბუნებაზე მიუთითებს.

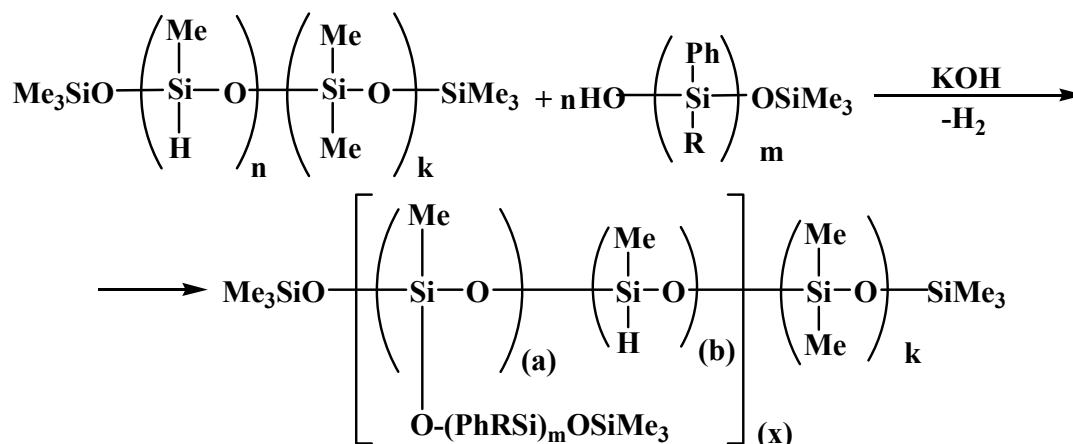


ნახაზი 13. II ოლიგომერის დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. სადაც 1 და 3 შეესაბამება პირველად და მეორად გაცხელებით სკანირებას, შესაბამისად, მრუდი 2 შეესაბამება გაცივებით სკანირებას.

შესწავლილია ¹²³, ¹²⁴ α -ჰიდროქსი- ω -ტრიმეთილსილოქსიფენილორგანოსილილენის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდ-რიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანთან მორეაგირე კომპონენტების 35:1 მოლური თანაფარდობისას, ნუკლეოფილური კატალიზატორის უწყლო ფხვნილისებრი კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა რეაქციაში მონაწილე კომპონენტების საერთო მასის 0,1%. კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციისათვის დადგენილია ოპტიმალური პირობები. სარეაქციო

ნარევის წინასწარი გაცხელებით 50-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, ნაჩვენებია, რომ სილოქსანური $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ან სილილენური $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ბმის გახლეჩას აღნიშნულ პირობებში ადგილი არ აქვს. სინთეზირებულია სავარცხლისმაგვარი ოლიგომერები და თანაპოლიმერები დიორგანოსილილენური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში.

კატალიზური დეჰიდროკონდენსაცია უმთავრესად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ¹²³:



სადაც: (თანაფარდობა 1:35): [(a)+(b)](x)=n≈35, k=0; R=α-C₁₀H₇, m≈5,18, R=Ph, m≈26,36; R=Me, m≈7,42. (თანაფარდობა, 1:33 და 1:16,5): [(a)+(b)](x)=n≈33, k≈25; R=α-C₁₀H₇, m≈5, 18; R=Ph, m≈26,36; (თანაფარდობა 1:33 და 1:16,5); (თანაფარდობა, 1:33): R=Me, m≈7,42.

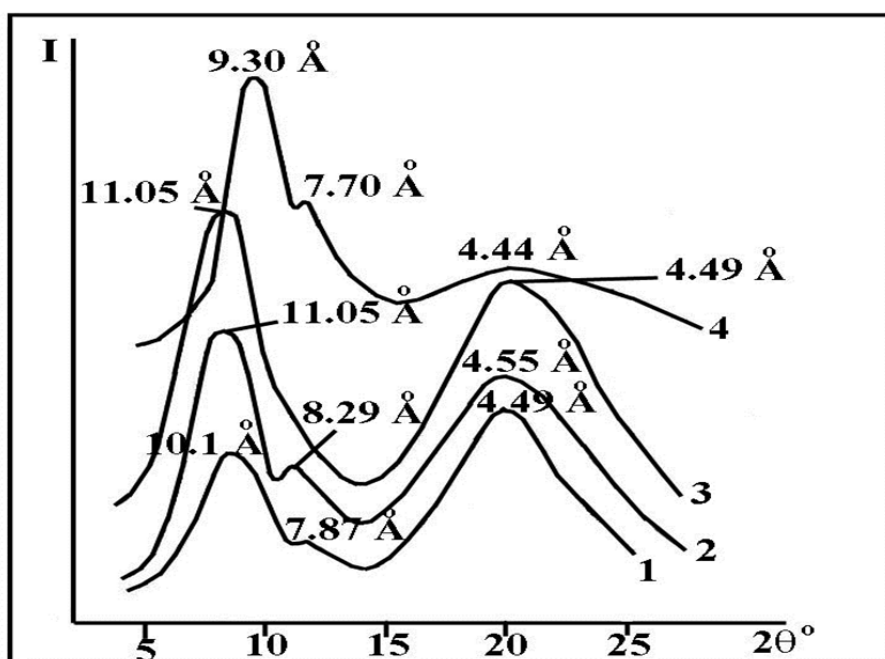
ტოლუოლხსნარიდან ჰექსანით გადალექვის შემდეგ მიღებული ოლიგომერები წარმოადგენენ მყარ, მოყავისფრო, მოთეთრო ნივთიერებებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. მათი სიბლანტე $\eta_{\text{sp}}=0,03\div0,19$.

რეაქციისადმი კონტროლი ხორციელდებოდა გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის გაზომვით. დადგენილია, რომ ჰიდროქსიფენილ-α-ნაფტილსილილენური ფრაგმენტის ერთი და იგივე მნიშვნელობის დროს ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 50°C-დან 70°C-მდე იზრდებოდა დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის სიღრმე 85%-დან 95%-მდე. ჰიდროქსიფენილ-α-ნაფტილსილილენური ფრაგმენტის სიდიდის გაზრდასთან ერთად დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის სიღრმე მცირდება. დეჰიდროკონდენსაცია ენერგიულად მიმდინარეობს პირველი 15 წუთის განმავლობაში, რის შემდეგაც დეჰიდროკონდენსაციის სიღრმე უმნიშვნელოდ იცვლება.

დადგენილია, რომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია საწყის სტადიებზე მეორე რიგისაა. გათვლილია დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, რომელიც შესაბამისად ტოლია: $k_{50^\circ\text{C}}\approx 22,26$; $k_{60^\circ\text{C}}\approx 36,32$ და $k_{70^\circ\text{C}}\approx 53,61$. დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულებიდან გათვლილია რეაქციის აქტივაციის ენერგია, $E_{\text{აქტ}}\approx 39,1$ კჯ/მოლი. თითქმის იგივე მნიშვნელობით ხასიათდება ალილმერკაპტანის მეთილჰიდრიდსილოქსანებთან მიმდინარე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ¹⁰⁷.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართოუბოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები. სავარცხლისმაგვარი ოლიგომერები, რომლებიც მიღებულნი არიან მეთილჰიდრიდსილოქსანებიდან, მათი მოდიფიცირების გზით, წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს და ხასიათდებიან ჯაჭვთაშორისი მანძილის მხოლოდ ერთი მნიშვნე-

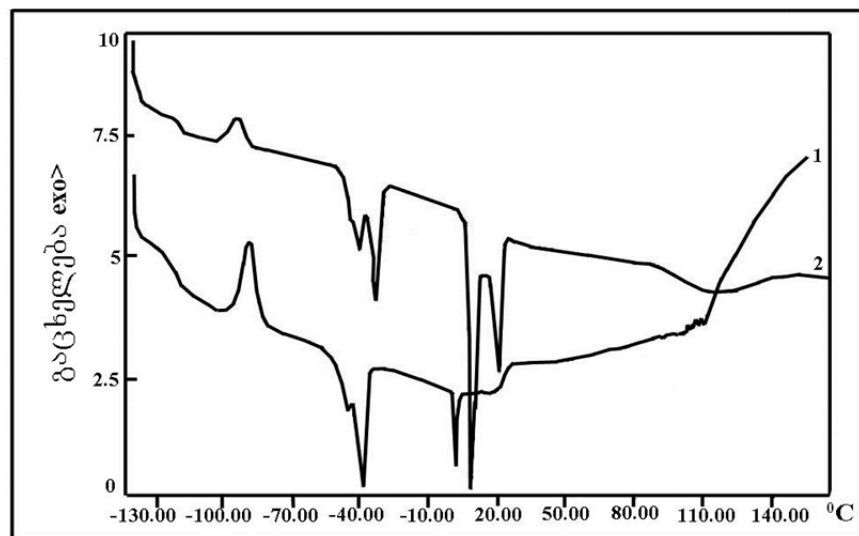
ლობით $d_1 \approx 11,05 \pm 9,07 \text{ \AA}$. ჯაჭვთაშორისი მანძილის აღნიშნული მნიშვნელობა უნდა განსაზღვრავდეს სიბრტყეთაშორის მანძილს გვერდით განშტოებებში, ვინაიდან დიფენილსილილენურ და ფენილ- α -ნაფტილსილილენურ ოლიგომერებში ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა შეადგენს $d_1 \approx 10,10 \pm 11,05 \text{ \AA}$, შესაბამისად, ხოლო ძირითად ხაზოვან მეთილჰიდრიდსილოქსანებში ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 მნიშვნელობა არ აღემატება $7,40 \text{ \AA}$. უნდა აღინიშნოს, რომ გვერდით ჯაჭვში სილილენური ფრაგმენტის სიგრძის ზრდასთან ერთად ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 მნიშვნელობა, R -ის ერთი და იგივე მნიშვნელობის დროს, უმნიშვნელოდ იზრდება. გვერდით სილილენურ ჯაჭვში დიფენილსილილენური ფრაგმენტების შეცვლით მეთილ-ფენილსილილენური ფრაგმენტებით (თანაპოლიმერი $n=42$, $k=0$) ჯაჭვთაშორისი მნიშვნელობა მცირდება $9,07 \text{ \AA}$ -მდე, ხოლო ფენილ- α -ნაფტილსილილენური ფრაგმენტების შემცველ თანაპოლიმერებში ჯაჭვთაშორისი მანძილი შეადგენს $11,05 \text{ \AA}$ (ნახაზი 14).



ნახაზი 14. სავარცხლისებური აღნაგობის სილოქსანსილილენური თანაპოლიმერების რენტგენოგრაფიული მრუდები. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება ბლოკ-თანაპოლიმერს $k \approx 25$, $m \approx 36$, $R = \text{Ph}$. მრუდი 2 - $k \approx 25$, $m \approx 5$, $R = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$; მრუდი 3 - $m \approx 5$, $k = 0$, $R = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$; მრუდი 4 - $k \approx 25$, $m \approx 42$, $R = \text{Me}$. (თანაფარდობა 1:33).

სავარცხლისებური აგებულების სილოქსან-სილილენური თანაპოლიმერების დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევებით (ნახაზი 15) ნაჩვენებია, რომ თანაპოლიმერებში ($k=0$), შეიმჩნევა ერთი ტემპერატურული გასვლა, რომელიც შეესაბამება ხისტი ფრაგმენტის გარბილების ტემპერატურას $+72 \div +116^\circ\text{C}$. უნდა აღინიშნოს, რომ თანაპოლიმერში ($k=0$), არ შეიმჩნევა ბლოკური ბუნება და თანაპოლიმერები წარმოადგენენ ერთფაზიან სისტემებს. რაც შეეხება თანაპოლიმერებს ($k \approx 25$), აქ ნათლად ჩანს ორფაზიანი ბლოკური სისტემებისათვის დამახასიათებელი ფაზური გადასვლები. პირველი ტემპერატურული გასვლა დამახასიათებელი ხაზოვანი დიმეთილსილოქსანური ბლოკის გამინების ტემპერატურისათვის

შეიმჩნევა $T_{გამ} = -123^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე, კრისტალიზაცია ერთი გამოხატული მაქსიმუმით დიმეთილსილოქსანური ბლოკებისათვის შეიმჩნევა (ნახაზი 15, მრუდი 1), $T_{კრისტ} = -91^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე. ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება დიმეთილსილოქსანური ბლოკების ლღობის ტემპერატურას, შეინიშნება $T_{ლღ} = -48 \pm -35^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე და ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება ბლოკ-თანაპოლიმერში ხისტი ბლოკების გარბილების ტემპერატურას შეინიშნება $T_{გარბ} = 0 \pm +11^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ უბანში. ასევე შეინიშნება მეოთხე ტემპერატურული გადასვლა $T_{ლღ} = +31 \pm +101^{\circ}\text{C}$ ინტერვალში, რომელიც დამახასიათებელია ხისტი ბლოკების ლღობისათვის.

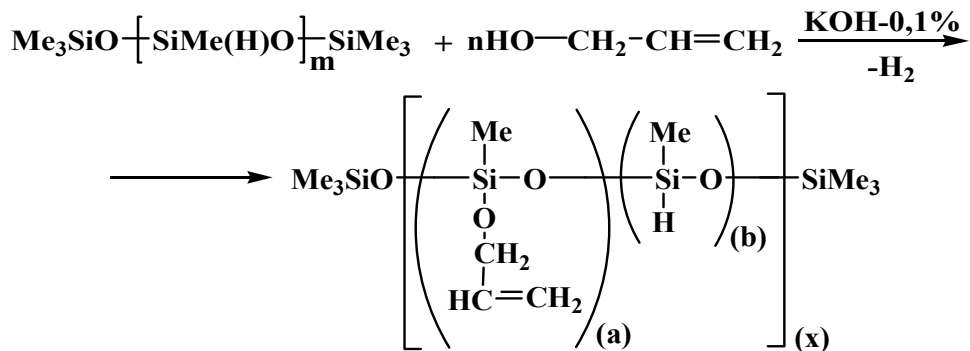


ნახაზი 15. სავარცხლისებური აღნაგობის სილოქსან-სილილენური თანაპოლიმერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება ბლოკ-თანაპოლიმერს $k \approx 25$, $m \approx 36$, $R = \text{Ph}$ (თანაფარდობა 1:16,5); მრუდი 2 - $k \approx 25$, $m \approx 42$, $R = \text{Me}$; მრუდი 3 - $k \approx 25$, $m \approx 36$, $R = \text{Ph}$ (თანაფარდობა 1:33); მრუდი 4 - $k \approx 25$, $m \approx 18$, $R = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (თანაფარდობა 1:33) და მრუდი 5 - $k \approx 25$, $m \approx 5$, $R = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (თანაფარდობა 1:33).

ამდენად, დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევა ადასტურებს რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით გაკეთებულ დასკვნებს სილოქსან-სილილენურ სავარცხლისმაგვარ დაბალმოლეკულურ თანაპოლიმერებში გვერდითი ხისტი სილილენური ფრაგმენტების ძირითად სილოქსანურ ბლოკებთან ფაზათა შეუთავსებლობის შესახებ, რასაც ბლოკ-თანაპოლიმერულ, ანუ ორფაზიანი სისტემებისათვის დამახასიათებელ თვისებათა გამოხატვამდე მივყავართ.

შესწვლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები (მოლური თანაფარდობით 1:53 და 1:26,5) უწყლო, ფხვნილისებრი კალიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას, $20^{\circ} \pm 40^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში და სინთეზირებულია სავარცხლისებური აგებულების თერმორეაქტიული თვისებების მქონე სილიციუმორგანული ოლიგოეთერები.

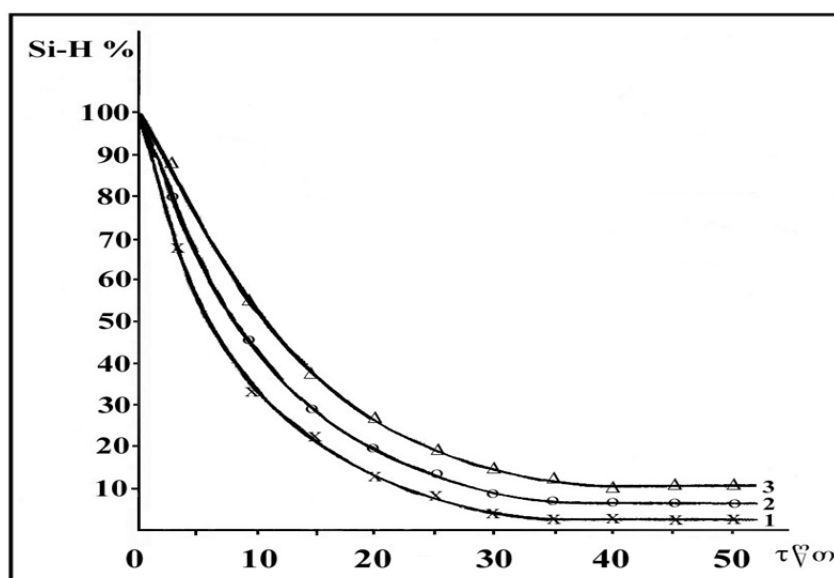
რეაქცია ძირითადად მიმდინარებს შემდეგი სქემის მიხედვით:



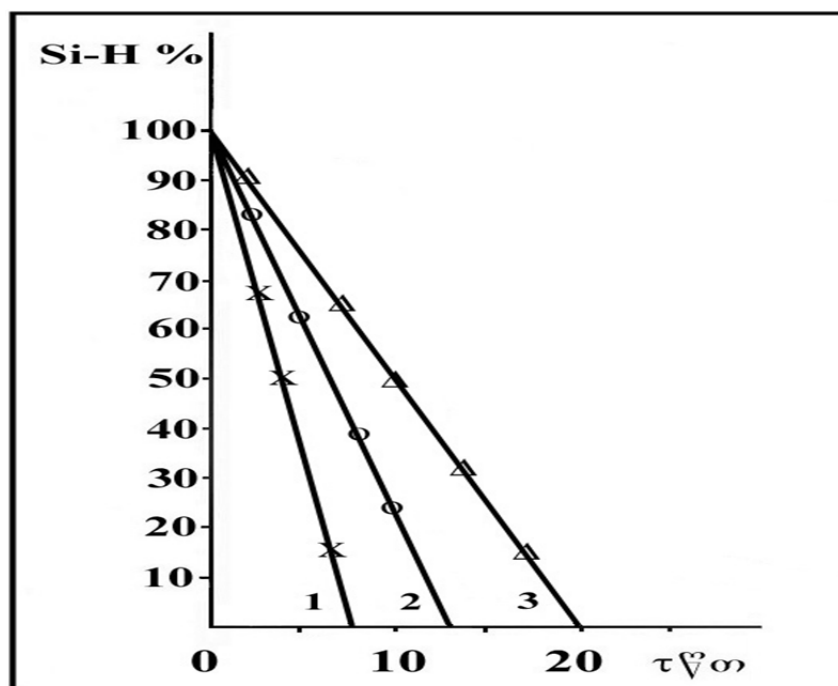
სადაც: $m \approx 53$; $[(a)+(b)](x)=m$; $n=53$: I¹(20°C), I²(30°C), I(40°C); $n=26,5$: II¹(20°C), II²(30°C), II(40°C).

როგორც 1:53, ასევე 1:26,5 მოლური თანაფარდობის დროს მიიღება გამჭვირვალე, ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,09 \div 0,13$.

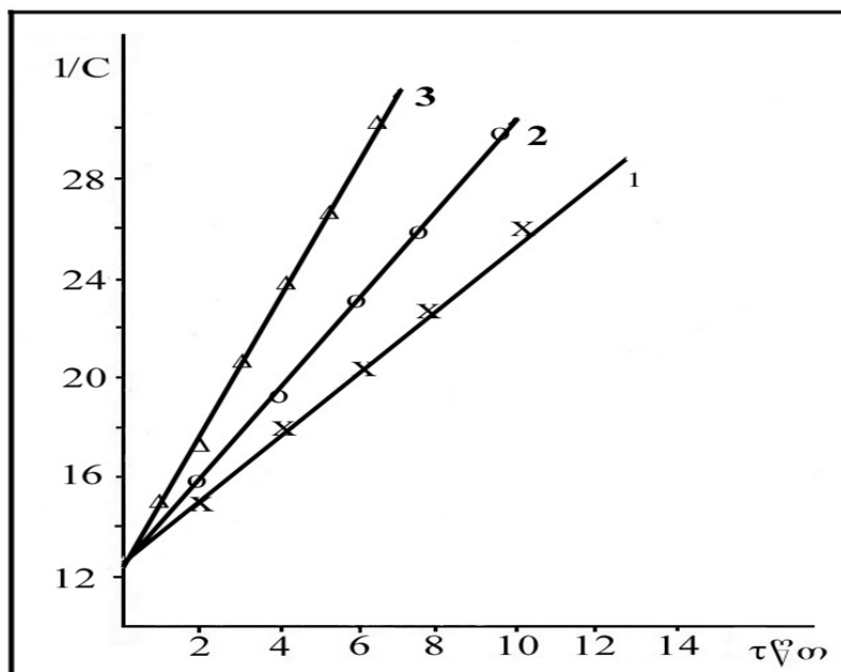
ტემპერატურის ზრდასთან ერთად 20°C-დან 40°C-მდე 1:53 თანაფარდობის დროს წყალბადის კონვერსია იზრდება 90%-დან 97%-მდე, ხოლო მორეაგირე კომპონენტების 1:26,5 მოლური თანაფარდობისას წყალბადის კონვერსია მიმდინარეობს 100%-ით. დადგენილია, რომ საწყის სტადიებზე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია მეორე რიგისაა. განსაზღვრულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. აღმოჩნდა რომ, მორეაგირე კომპონენტების 1:53 მოლური თანაფარდობის დროს $k_{40^\circ\text{C}} \approx 2,4751$; $k_{30^\circ\text{C}} \approx 1,7322$; $k_{20^\circ\text{C}} \approx 1,1917$ და რეაქციების ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma \approx 1,45$, ხოლო 1:26,5 მოლური თანაფარდობის დროს $k_{40^\circ\text{C}} \approx 1,4825$ $k_{30^\circ\text{C}} \approx 1,0355$; $k_{20^\circ\text{C}} \approx 0,7265$ და რეაქციების ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma \approx 1,42$. განსაზღვრულია აქტივაციის ენერგია, რომელიც მორეაგირე კომპონენტების 1:53 მოლური თანაფარდობის დროს $E_{აქტ} \approx 29,2$ კჯ/მოლი ტოლი აღმოჩნდა, ხოლო მორეაგირე კომპონენტების 1:26,5 მოლური თანაფარდობისას აქტივაციის ენერგია ტოლია $E_{აქტ} \approx 28,47$ კჯ/მოლი.



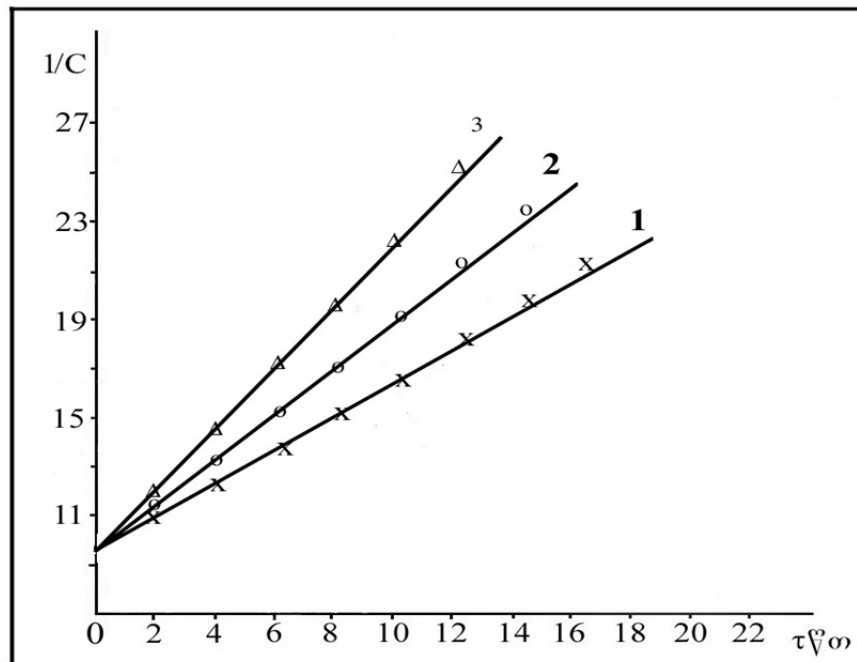
ნახაზი 16. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს წყალბადის კონვერსიის დამოკიდებულება დროზე. სადაც 1 მრუდი შესაბამეა 40°C ტემპერატურას, მრუდი 2 - 30°C და მრუდი 3 - 20°C ტემპერატურას. (თანაფარდობა 1:53).



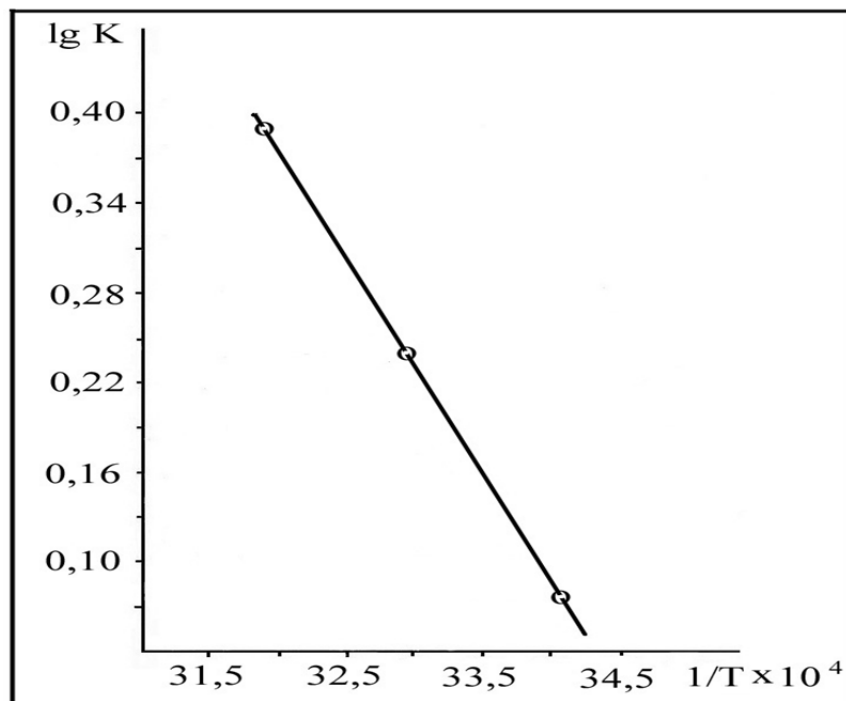
ნახაზი 17. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს წყალბადის კონცენტრაციის დამოკიდებულება დროზე. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 40°C ტემპერატურას, მრუდი 2 - 30°C და მრუდი 3 - 20°C ტემპერატურას. (თანაფარდობა 1:26,5).



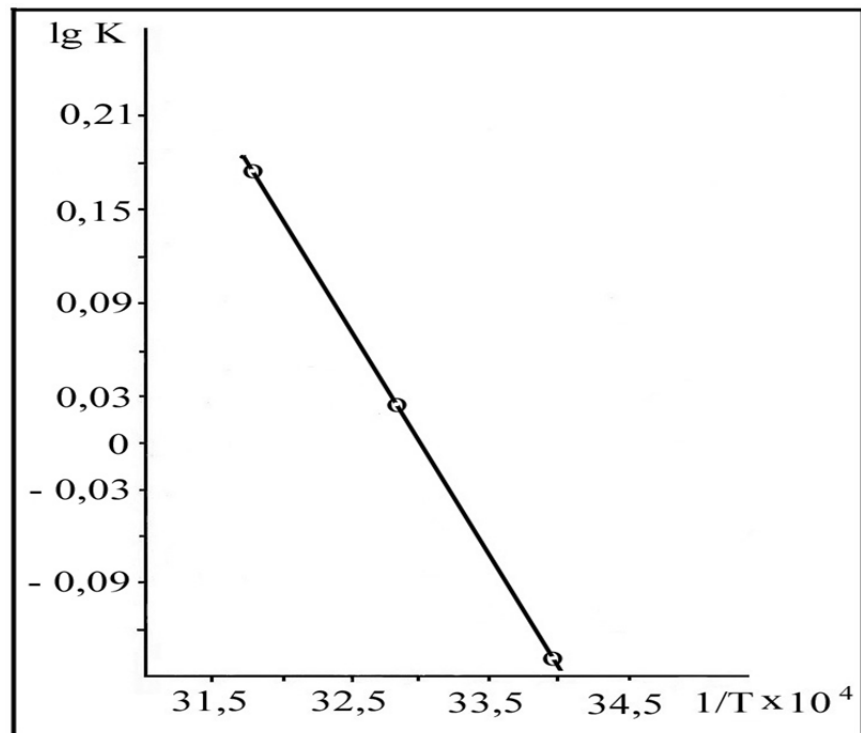
ნახაზი 18. კონცენტრაციის შეზღუდვით სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 20°C, მრუდი 2 შეესაბამება 30°C და მრუდი 3 შეესაბამება 40°C ტემპერატურას. (თანაფარდობა 1:53)



ნახაზი 19. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 20°C, მრუდი 2 შეესაბამება 30°C და მრუდი 3 შეესაბამება 40°C ტემპერატურას. (თანაფარდობა 1:26,5).

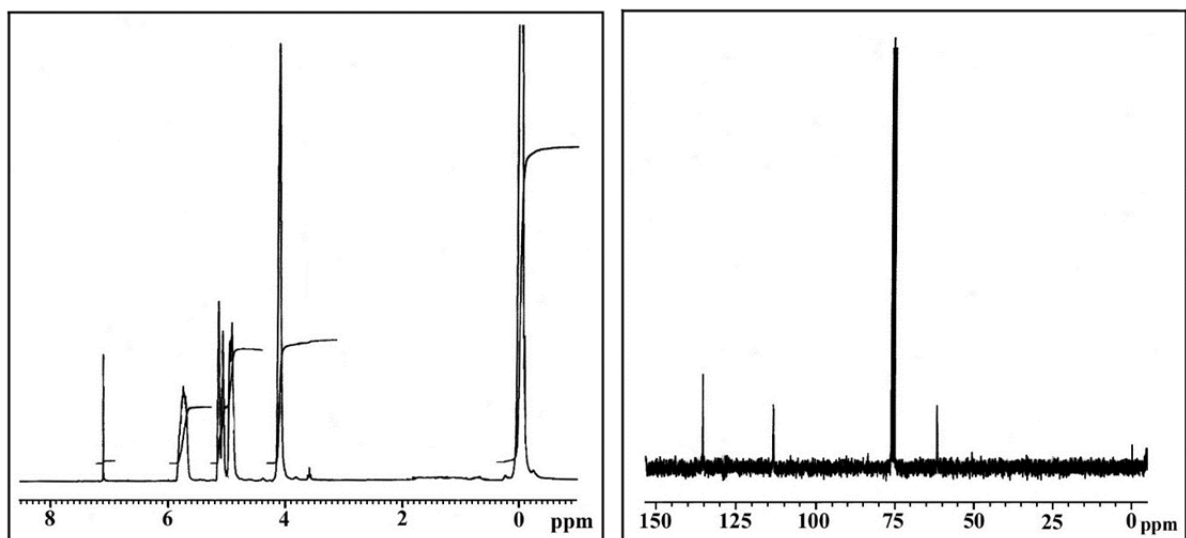


ნახაზი 20. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს, რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან. (თანაფარდობა 1:53).



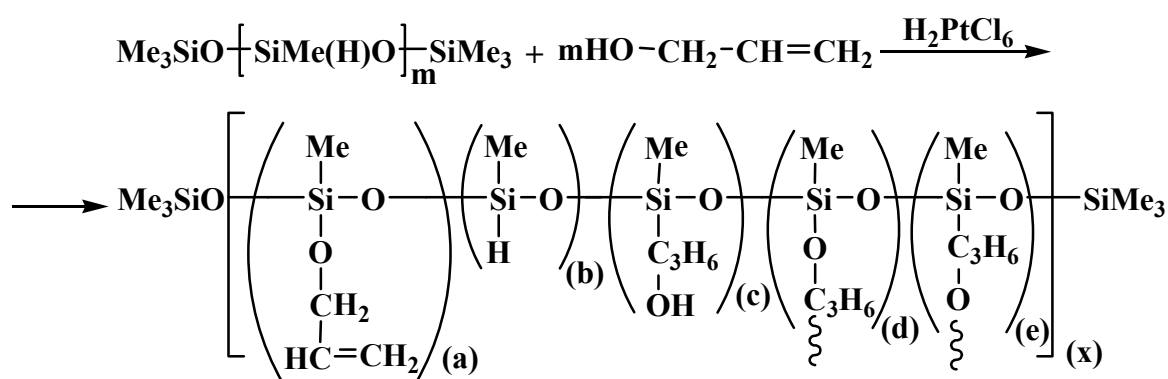
ნახაზი 21. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ალილის სპირტთან კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის დროს, რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან. (თანაფარდობა 1:26,5).

სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულ იქნა ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, მოლეკულური მასის განსაზღვრით, იწ, ^1H და ^{13}C ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრალური მონაცემებით.



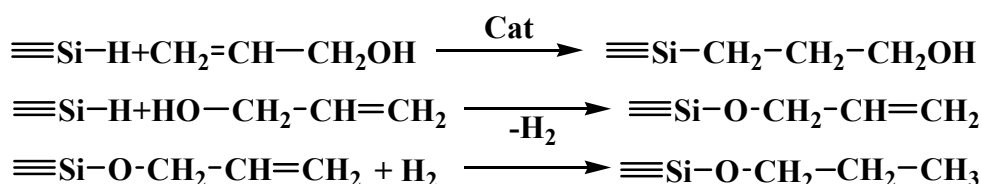
ნახაზი 22. X ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრები.

შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტთან, კატალიზატორის, პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, $30\pm 40^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, როგორც გამხსნელში, ასევე მის გარეშე; დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირებასთან ერთად კონკურენტულად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია, რასაც თან ახლავს ნაწილობრივ შეკერილი პოლიმერების წარმოქმნა. აღნიშნული რეაქციის დროს ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 20%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაცია 50%, ამის შემდეგ იწყებოდა გელის წარმოქმნა. ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრული კვლევების საშუალებით ნაჩვენებია, რომ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების პროცესი ალილის სპირტთან მიმდინარეობს როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესით, თანაფარდობით 3:1 და ამასთანავე დადგენილია, რომ ადგილი აქვს მოლეკულათშორის და შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს. რეაქცია მიდის სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერების წარმოქმნით შემდეგი სქემის მიხედვით ^{122, 125}:

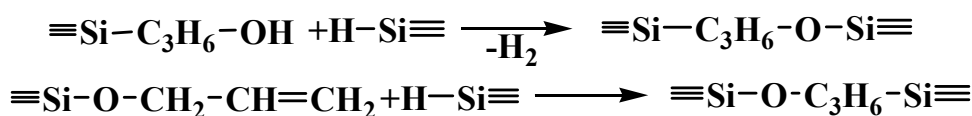


სადაც: $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x) = 53$ I-V.

ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები შესწავლილია, როგორც ნალღობში, ასევე ხსნარში. ნალღობში ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარებისას, რეაქცია მიმდინარეობდა ძალიან აქტიურად და რამოდენიმე წუთში ადგილი ჰქონდა გელის წარმოქმნას. ამდენად ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობისას შესაძლებელია შემდეგი კონკურენტული რეაქციების წარმართვა.

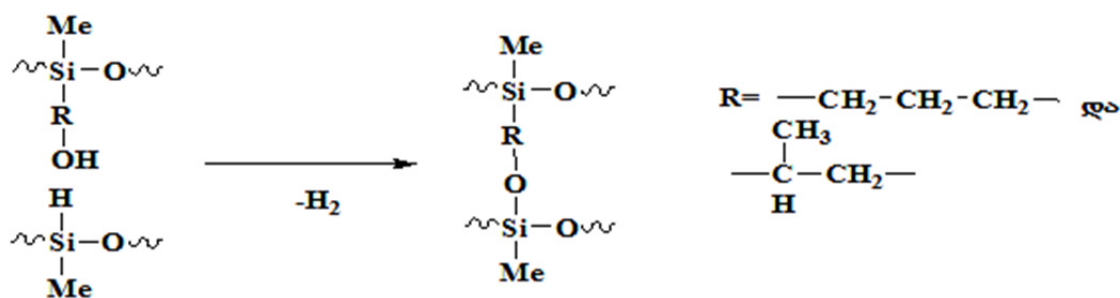


უნდა აღინიშნოს, რომ სივრცითი აღნაგობის პოლიმერის წარმოქმნა შეიძლება ასევე მიმდინარეობდეს ჯაჭვთაშორისი, შემდეგი კონკურენტული რეაქციებით:

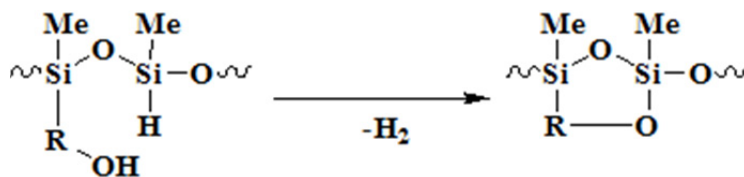


სინთეზირებული ხსნადი ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ და ბმრ სპექტრული მონაცემებით. შეკერილი სისტემებიდან გამოტანილია ხსნადი ნაწილი I და ჩატარებულია ბმრ სპექტრალური გამოკვლევები. აღნიშნული ოლიგომერის (I-V) ^1H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრიდან გამომდინარე მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც ფარმერის, ასევე მარკოვნიკოვის წესით თანაფარდობით 3:1. მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს, ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta=0,8$ ვ.მ.ნ, CH პროტონებისათვის მულტიპლეტური სიგნალი $\delta=1,8$ ვ.მ.ნ. და $-\text{CH}_2-$ პროტონებისათვის (CH_2O -ჯგუფში) $\delta=3,65$ ვ.მ.ნ. ფარმერის წესით მიერთების დროს შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალი პროტონებისათვის ($\equiv\text{SiCH}_2$ -ჯგუფში) ქიმიური გადაადგილებით $\delta=1,15$ ვ.მ.ნ., $-\text{CH}_2-$ პროტონებისათვის სინგლეტური სიგნალი $\delta=1,55$ ვ.მ.ნ. და $-\text{CH}_2-$ პროტონებისათვის ($-\text{CH}_2\text{O}$ -ჯგუფში) $\delta=3,65$ ვ.მ.ნ. უნდა აღინიშნოს რომ, სპექტრში არ შეიმჩნევა ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი, რაც შეიძლება აიხსნას იმით რომ, მიერთების შემდეგ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფი მონაწილეობას ღებულობს, როგორც მოლეკულათშორის ასევე შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში, შემდეგი სქემით:

მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენსაცია



შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაცია

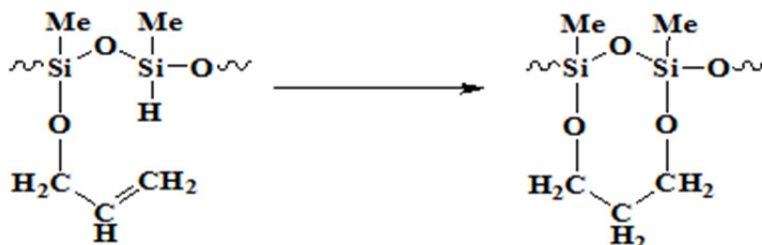


რაც შეეხება ჰიდრირების რეაქციების მიმდინარეობას ის ნაკლებ სააღბათოა, ვინაიდან გამოყოფილი წყალბადი იდევნებოდა სარეაქციო არედან.

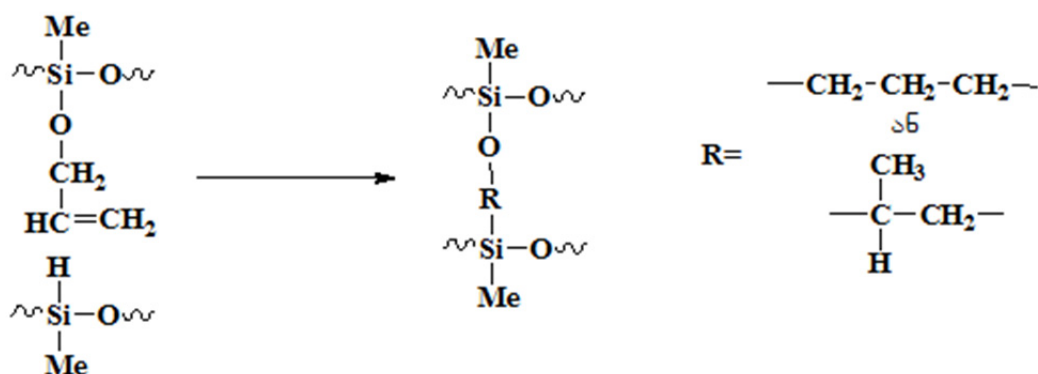
მეორეს მხრივ, თუ რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის მიმართულებით, მაშინ სინთეზირებულ ოლიგომერს უნდა გააჩნდეს უჯერი ალილური ბმებისათვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური გადაადგილებით $4,0-6,0$ ვ.მ.ნ. როგორც ^1H სპექტრალურმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა ასეთი სიგნალები სპექტრში არ შეიმჩნევა, რაც მიაწინებს იმაზე რომ, დასაშვებია აგრეთვე $\equiv\text{Si-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ფრაგმენტის მონაწილეობა რო-

გორც შიგამოლეკულური, ასევე მოლეკულათშორისი ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებში, რაც განაპირობებს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას შემდეგი სქემის მიხედვით:

შიგამოლეკულური ჰიდრიდული მიერთება



მოლეკულათშორისი ჰიდრიდული მიერთება



უნდა აღინიშნოს, რომ I ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში შეიმჩნევა უჯერი ვინილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი სუსტი სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 126,54$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი $-\text{CH}_2=$ ჯგუფისათვის და აგრეთვე სუსტი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 139,11$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი $-\text{CH}=$ ჯგუფისათვის. ასევე სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალი $\delta \approx 69,055$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი $-\text{CH}_2\text{O}-$ ჯგუფისათვის.

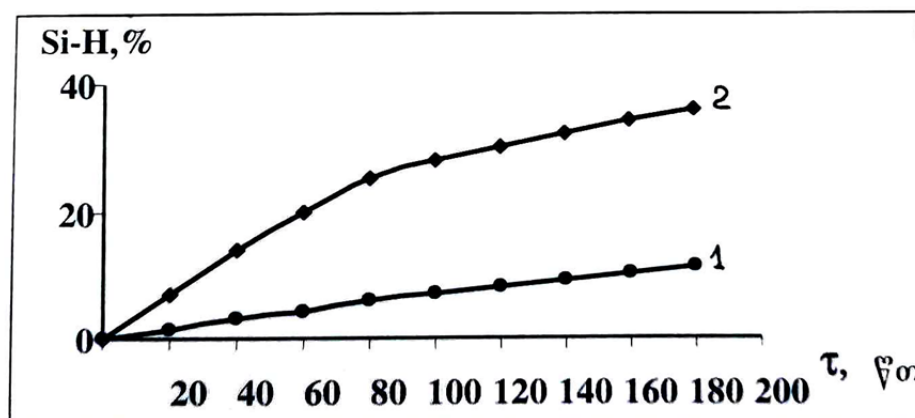
I ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა გელშელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა და განსაზღვრულია საშუალო წონითი მოლეკულური მასები, რომლებიც იცვლება ინტერვალში $M_w \approx 4,8 \div 6,5 \times 10^3$, $M_n \approx 12,0 \div 30,55 \times 10^3$, ხოლო პოლიდისპერსულობა იცვლება ინტერვალში $D \approx 2,5 \div 4,7$, რაც მიუთითებს რეაქციის მოლეკულათშორისი მიმდინარეობის ხასიათზე. ასევე ჩატარებულია ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა და დადგენილია, რომ I ოლიგომერი წარმოადგენს ამორფულ სისტემას რომლისთვისაც ჯაჭვთაშორისი მანძილის d_1 მნიშვნელობა შეადგენს $d_1 \approx 9,30 \text{ \AA}$.

გვერდით ჯაჭვში კარბოქსილის ჯგუფების შემცველი სავარცხლისებური აგებულების სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, შესწავლილია¹²⁶ α, ω -ბის(ტრიმეთილ-სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის მჟავასთან, პლატინაქლორწყალბადმჟავას $0,1 \text{ M}$ ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში), ან ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორების თანაობისას. რეაქცია ტარდებოდა მორეაგირე კომპონენტების $1:35$ და $1:17,5$ თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტური მშრალი ტოლუოლის $50-60\%$ ხსნარში.

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

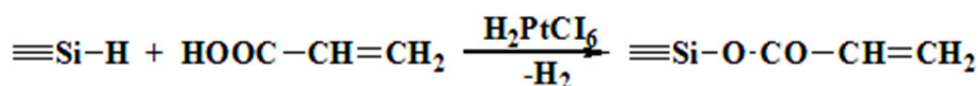
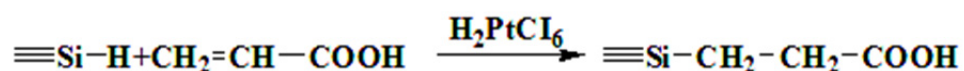
ავტორებისაგან ^{75, 127, 128} განსხვავებით, ლიტერატურიდან ცნობილი არის, რომ პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორი გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციებისა აკატალიზებს აგრეთვე დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებს ^{110, 112, 129} ამიტომ რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, რეაქციის მიმდინარეობისას ხდებოდა გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობის გაზომვა. რეაქციის ჩატარებისას გამხსნელის გარეშე 70°C აღმოჩნდა, რომ წყალბადის კონვერსიის დაბალ სტადიაზე (10-20%), ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას. ამ დროს ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა $\sim 54\%$. გელის წარმოქმნის პროცესების თავიდან აცილებისა და შემცირების მიზნით, შემდეგში რეაქციები შესწავლილი იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში. გამხსნელში რეაქციების შესწავლისას დადგენილ იქნა, რომ აქაც წყალბადის $\sim 35\%$ კონვერსიის პირობებში (ნახაზი 23), ადგილი აქვს გელის წარმოქმნას. შეკერილი პოლიმერიდან გამოტანილ ხსნად ნაწილში აქტიური წყალბადის განსაზღვრით დადგენილი იქნა, რომ ამ დროს ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა $\sim 50\%$. რაც მიუთითებს იმაზე, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას აბსოლუტური ტოლუოლის განზავებულ ხსნარებში ჰიდროსილილირების რეაქციის გარდა, მიმდინარეობს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები $\sim 30\%$ (ნახაზი 23, მრუდი 1).

ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით აღნიშნული რეაქციები შესწავლილ იქნა იგივე პირობებში აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის არეში, ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (5%) კატალიზატორის თანაობისას. მაგრამ აქაც აღმოჩნდა, რომ მართალია დეჰიდროკონდენსაცია მიმდინარეობს უფრო ნაკლები ხარისხით, მაგრამ წყალბადის $\sim 9\text{-}10\%$ კონვერსიის დროს ნახაზი 23 (მრუდი 2) ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე ამ დროს შეადგენს

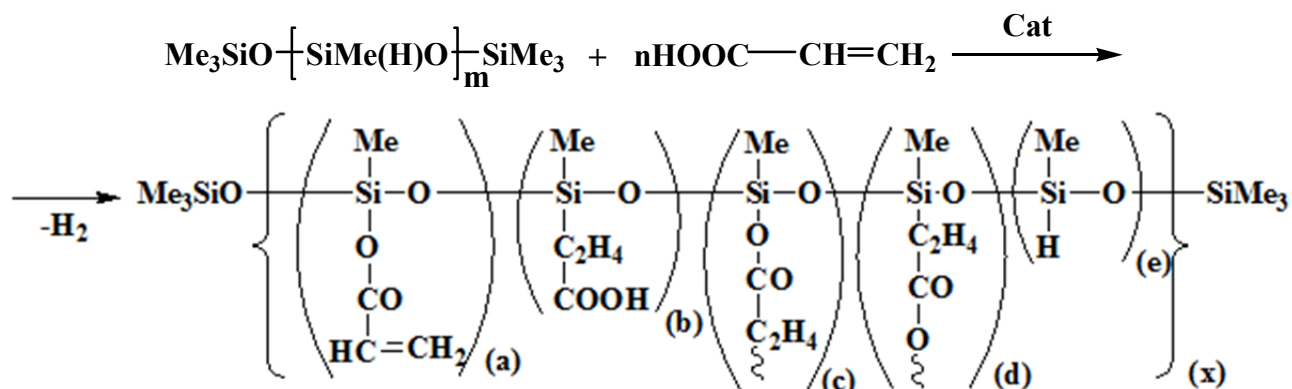


ნახაზი 23. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილ-სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის დროს აკრილის-მჟავასთან 60°C ტემპერატურაზე. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება Pt/C , 2 მრუდი შეესაბამება $\text{-H}_2\text{PtCl}_6$.

$\sim 54\%$. ამდენად რეაქცია ორივე კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ორი კონკურირებადი რეაქციის ჰიდროსილილირების და დეჰიდროკონდენსაციის გზით:



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



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

შეკერილი პოლიმერებიდან გამოყოფილი იქნა ხსნადი ნაწილი ~50-66% გამოსავლით, რომელიც წარმოადგენს უფრო გამჭვირვალე ბლანტ ნაერთებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი თვისებები და გამოსავალი მოცემულია მე-6 ცხრილში.

ცხრილი 6

განტოტვილი სილიციუმორგანული ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

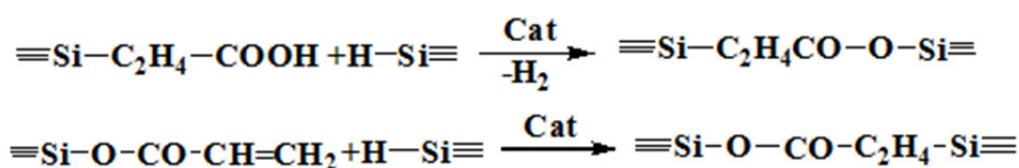
ოლიგომერი, №	გამოსავალი, %	თანაფარდობა	η _{sp} . 1%-ნი ხსნარი ტოლუოლში, 25°C	H ₂ კონვ., %	ჰიდროსილილირების სიღრმე, %	d ₁ , Å	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	T _{გამ.} , °C
I	57	1:35	0,08	30	50	8,85	7,2	-67
II	49	1:17,5	0,06	23	49	-	-	-
I ¹	66	1:35	0,08	10	54	8,23	-	-70
III	13	-	0,07	-	-	8,92	60,8	-23

აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ დროთა განმავლობაში, დაყოვნებისას ოლიგომერები თვითნებურად განიცდიან სტრუქტურირებას. I ოლიგომერიდან გამოტანილია ხსნადი ნაწილი (III), რომლის გამოსავალი შეადგენს ~13%. აღნიშნული ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა ^1H და ^{13}C ბმრ გამოკვლევა. ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 24) შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1,25$ ვ.მ.ნ., ($J=6,0$ ჰერცი) დამახასიათებელი წყალბადის პროტონებისათვის $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ ჯგუფში. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=2,5$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ჯგუფში, და აგრეთვე სინგლეტური სიგნალები $\delta=0,1$ და $\delta=0,3$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის $-\text{SiMe}_3$ და $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ ჯგუფში შესაბამისად. სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე ვინილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი რთული მულტიპლეთი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=5,8\div 6,1$ ვ.მ.ნ., რაც თავის მხრივ მიუთითებს რეაქციის წარმართვას დეჰიდროკონდენსაციის გზით.

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

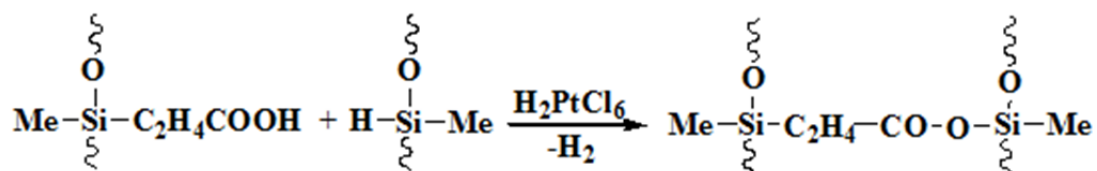
III ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 25) კარგად ჩანს ნარჩენი მჟავას კარბოქსილში არსებული ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=179,3$ ვ.მ.ნ., $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ - სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=7,5$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3$ სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=6,9$ ვ.მ.ნ.,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

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

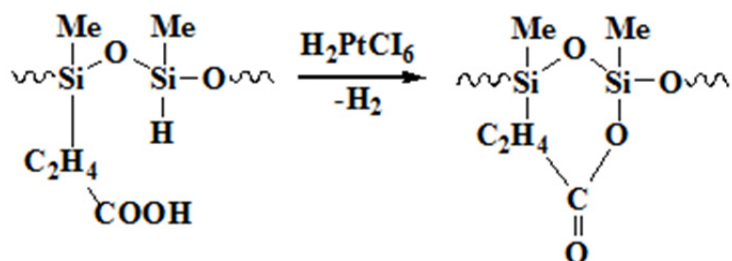


სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ და $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1020 და 1080 სმ^{-1} უბანში. აგრეთვე შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{Me}$, რეაქციებში შეუსვლელი $\equiv\text{SiH}$, ეთერული- და უჯერი ორმაგი ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები შესაბამისად 1275 , $2160-2170$, 1720 და 1640 სმ^{-1} უბანში¹³⁰.

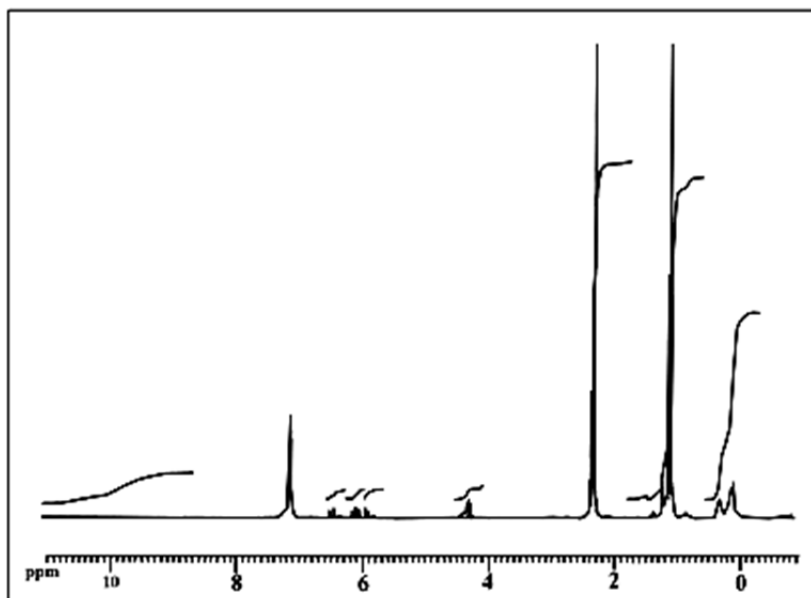
უნდა აღინიშნოს, რომ იწ სპექტრში არ შეიმჩნევა ასოცირებული და არასოცირებული ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, რაც აიხსნება იმით, რომ მიერთების შემდეგ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფები მონაწილეობას ღებულობენ შემდგომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში, რომელიც მიმდინარეობს როგორც მოლეკულათშორისი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



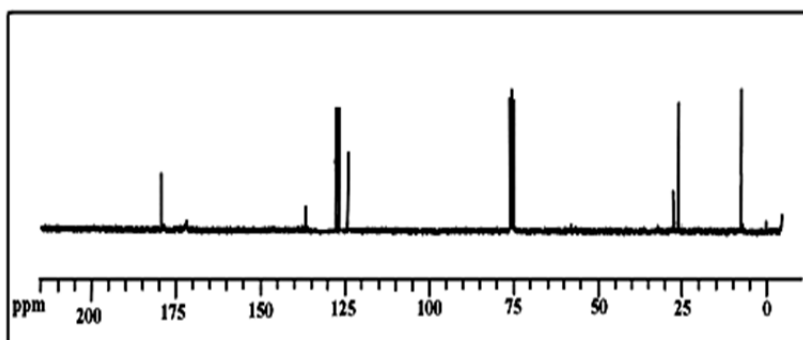
ასევე შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციის გზით, შემდეგი სქემით:



სადაც $-\text{C}_2\text{H}_4- = -(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}-$
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad \text{CH}_3$



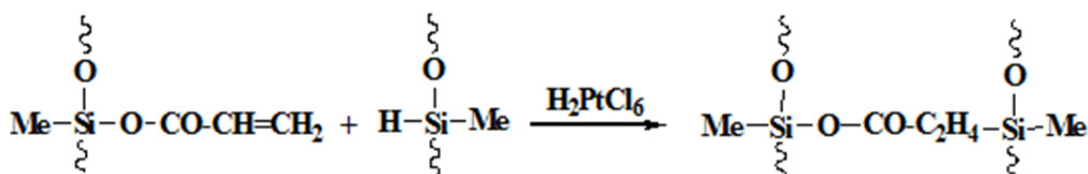
ნახაზი 24. III ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.



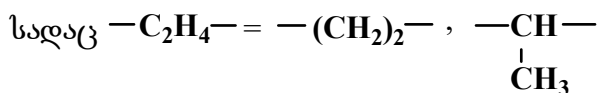
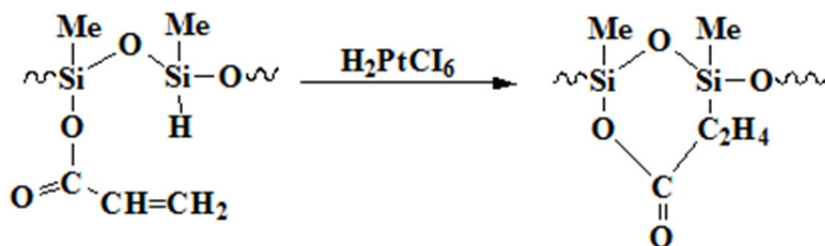
ნახაზი 25. III ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.

ყველა ზემოთ აღნიშნული რეაქცია მიდის არარეგულარულად განტოტვილი, ან შეკერილი სხვადასხვა რგოლიანი სისტემების წარმოქმნამდე.

მეორეს მხრივ, რეაქციის დეჰიდროკონდენსაციის გზით წარმართვის დროს, სინთეზირებულ ოლიგომერების ^1H ბმრ სპექტრში ნახაზი 24, უნდა იყოს უჯერი ვინილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი საკმაოდ ინტენსიური მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 5,5 \div 6,2$ ვ.მ.ნ., როგორც III ოლიგომერების ^1H ბმრ სპექტრიდან ირკვევა სპექტრში შეიმჩნევა ძალიან სუსტი მულტიპლეტური სიგნალი ველის ამ უბანში, რაც მიანიშნებს იმაზე, რომ დასაშვებია $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ფრაგმენტის მონაწილეობა ჰიდროსილილირების რეაქციებში, როგორც მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების გზით, შემდეგი სქემით:



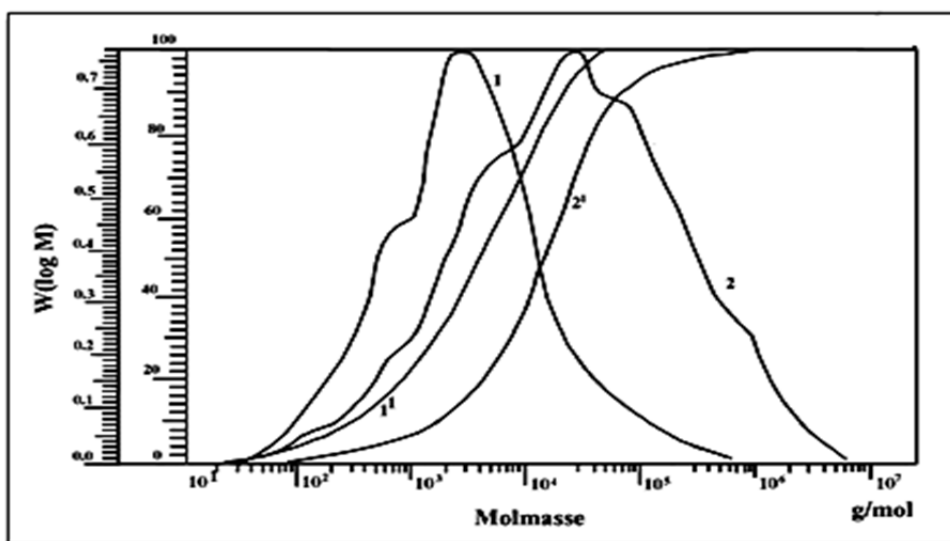
ასევე ჰიდროსილილირება შიგამოლეკულურ ციკლიზაციის გზით, შემდეგი სქემით:



ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოუბოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. კვლევამ აჩვენა, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს, სადაც ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა იცვლება $d_1 \approx 8,23-8,85 \text{ \AA}$ ინტერვალში. რაც შეეხება III ოლიგომერში ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობას, ის მცირედ განსხვავდება საწყისი ოლიგომერების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობისაგან და შეადგენს $d_1 \approx 8,92 \text{ \AA}$.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. მე-19 ნახაზზე მოცემულია I და III ოლიგომერების (ხსნადი ნაწილის) გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები, რომლებიც ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავდებიან. I ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი ბიმოდალური ხასიათისაა (ნახაზი 26, მრუდი 1), ხოლო III ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი პოლიმოდალური ხასიათისაა (ნახაზი 26, მრუდი 2). ყოველივე ეს ერთხელ კიდევ მიუთითებს იმაზე, რომ აკრილისმჟავას ჰიდროსილილირებისას მეთილჰიდრიდსილოქსანებით, ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებთან ერთად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებიც; ორივე რეაქცია შეიძლება წარიმართოს როგორც მაკრომოლეკულათშორისი, ასევე შიგამოლეკულური გზით, რაც წინააღმდეგობაშია ადრე გამოთქმულ მოსაზრებასთან ^{74, 108}. I ოლიგომერის საშუალო წონითი მოლეკულური მასა შეადგენს $\bar{M}_w \approx 7,2 \times 10^3$ და პოლიდისპერსულობა $p \approx 9,4$.

არარეგულარულად განტოტვილი III ოლიგომერისათვის საშუალო წონითი მოლეკულური მასის მნიშვნელობა შეადგენს $\bar{M}_w \approx 60,8 \times 10^3$ ხოლო პოლიდისპერსულობა კი $p \approx 35,3$.

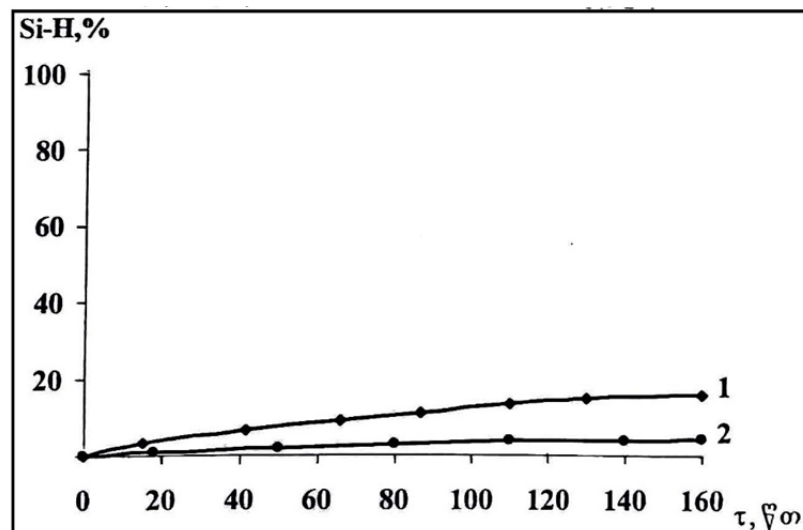
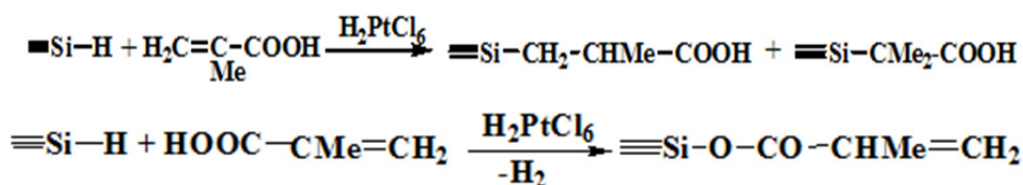


ნახაზი 26. ოლიგომერების გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება I ოლიგომერს და მრუდი 2 შეესაბამება III ოლიგომერს.

ანალოგიურად შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავასთან - კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1 M ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის 50-60% ხსნარში.

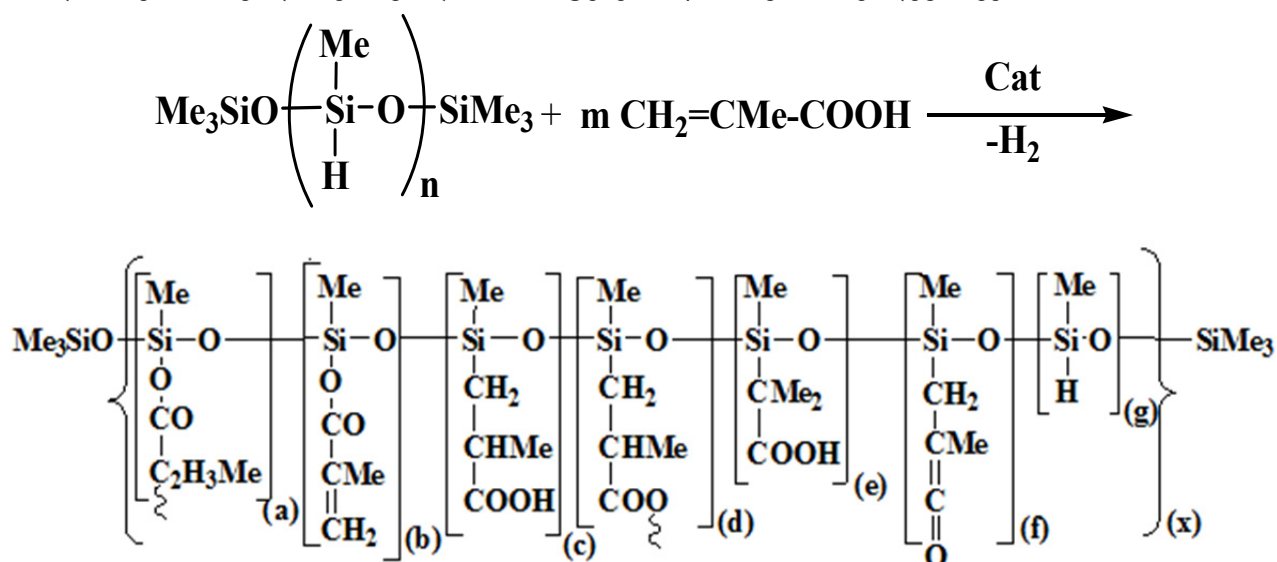
საწყისი მორეაგირე კომპონენტების ცალცალკე წინასწარი გაცხელებით 40-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში კატალიზატორთან ერთად, დადგენილია, რომ პოლიმერიზაციას, ან სილოქსანური ბმების გახლეჩვას ადგილი არ ჰქონდა. რეაქციის მიმდინარეობისას დაკვირვება ხდებოდა დეჰიდროკონდენსაციის დროს გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობაზე.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

დადგენილ იქნა, რომ 40°C ტემპერატურაზე წყალბადის ~2% კონვერსიის პირობებში ადგილი ჰქონდა გელის წარმოქმნას. შეკვრლი სისტემიდან გამოტანილ ხსნად ნაწილში, აქტიური წყალბადის განსაზღვრით აღმოჩენილ იქნა, რომ ამ დროს ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე შეადგენდა ~84 %. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 50 და 60°C იზრდება დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციის წილი ~3,8%-დან ~15,0% (ნახაზი 27), ხოლო ჰიდროსილილირების წილი შეადგენს ~82% (60°C). რაც მიუთითებს იმაზე, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას აბსოლუტური ტოლუოლის განზავებულ ხსნარებშიც კი, ზემოთ აღნიშნულის მსგავსად, აქაც, გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციისა (ორივე მიმართულებად - ფარმერი, მარკოვნიკოვი), ასევე მიმდინარეობს კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია:



ნახაზი 27. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის დროს მეთაკრილის მჟავასთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 50°C ტემპერატურას, 2 მრუდი შეესაბამება 60°C ტემპერატურას.

განზავებისას აქაც მცირდება დეჰიდროკონდენსაციის და ჰიდროსილირების რეაქციის სიღრმე და იზრდება ხსნადი ნაწილის გამოსავალი. რეაქცია მეთაკრილის მჟავას შემთხვევაშიც მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი სისტემების წარმოქმნით შემდეგი სქემით:



სადაც: $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x)=n$; 40°C-IV^1 ; 50°C-IV^2 და 60°C-IV^3 .

შეკერილი პოლიმერებიდან მიღებული განტოტვილი აღნაგობის ოლიგომერები ბლანტი სისტემებია, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში, $\eta_{sp}=0,04\pm 0,06$. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოტანილია მე-7 ცხრილში.

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

ცხრილი 7

IV¹-IV³ ოლიგომერის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

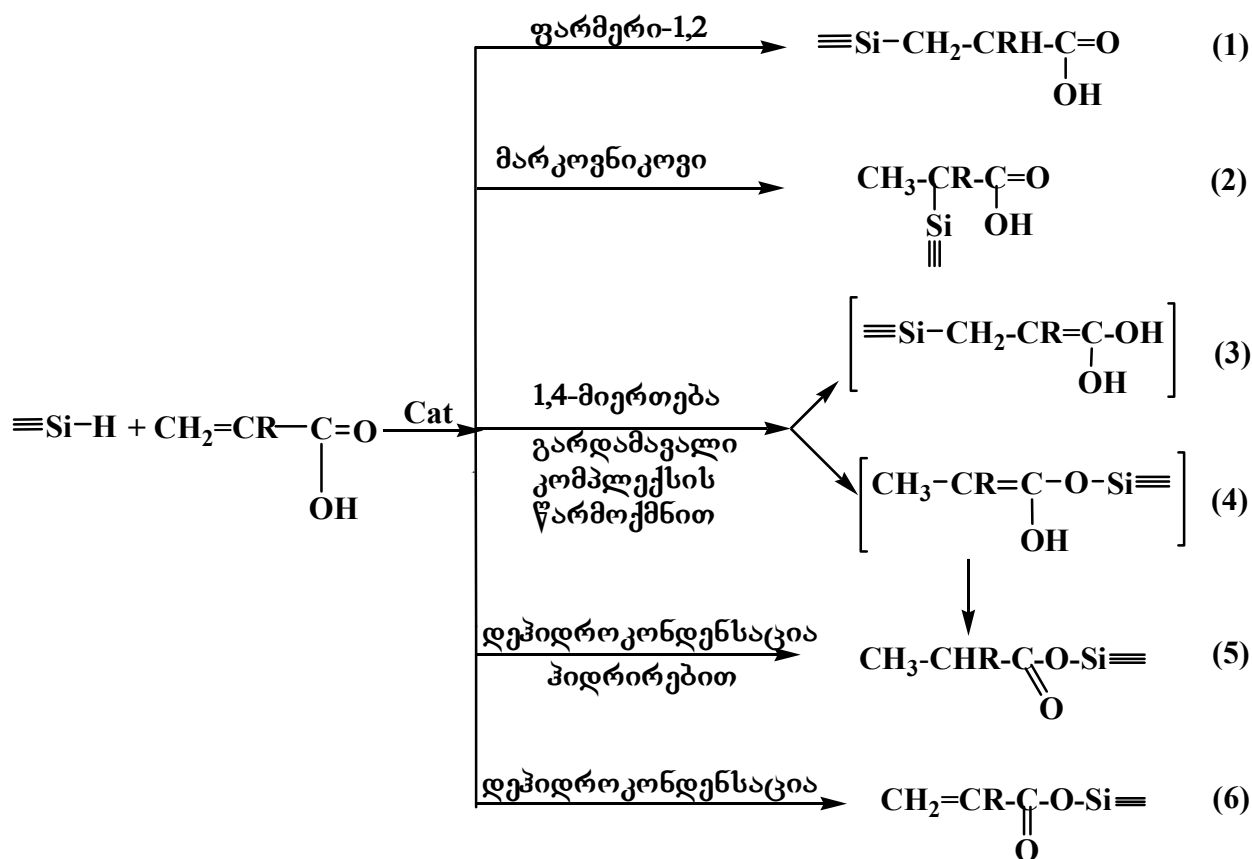
№	გამოსავალი, %	თანაფარდობა	$\eta^*_{\text{ხვ}}$	T _{გაქ} , °C	H ₂ , %	ჰიდსილილირება, %	d ₁ , Å
IV ¹	68	1:35	0,04	40	2,0	84	-
IV ²	66	1:35	0,05	50	3,8	88	-
IV ³	64	1:35	0,06	60	15	82	9,07

*1%-იანი ხსნარი, ტოლუოლში, 25°C –ზე.

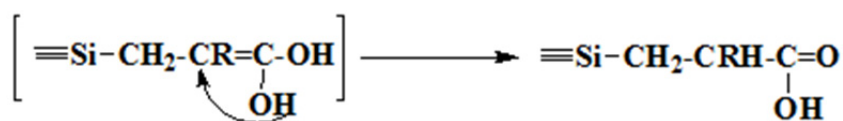
მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთაკრილის მჟავასთან ჰიდროსილილირება-დეჰიდროკონდენსაციის დროს მიღებული ხსნადი ოლიგომერების აღწავლა დადგენილია ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრების მონაცემებით.

ზოგადად აკრილისა- და მეთაკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია შეიძლება წარიმართოს რამდენიმე კონკურირებადი მიმართულებით:

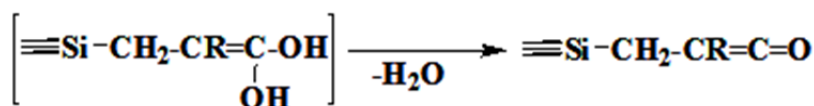
სქემა 6:



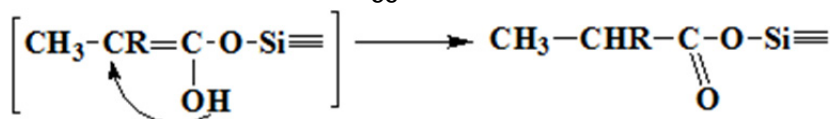
სქემა 6.3.ა



სქემა 6.3.ბ



სქემა 6.4.ა



IV³ ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი შეიცავს სინგლეთურ სიგნალს ქიმიური წანაცვლებით δ=1,22 ვ.მ.ნ., და ასევე გაფართოებული სინგლეთურ სიგნალს δ=1,0-1,1 ვ.მ.ნ., რომელიც განეკუთვნება α (მარკოვნიკოვით) მიერთების პროდუქტს (სქემა 6.2). სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,8 ვ.მ.ნ., განეკუთვნება β მიერთების პროდუქტს, რომლის წარმოქმნა შეიძლება განხილული იქნას (სქემა 6), როგორც 1,4-მიერთების ინტერმედიის-საშუალოდ პროდუქტის, ე.წ. ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებით მიღებული სტრუქტურა (სქემა 6.3.ა); აღნიშნული სქემით წარმოქმნილი პროდუქტის აღნაგობა ფარმერის გზით (1,2-მიერთება) პროდუქტის ანალოგიურია. რაც შეეხება დანარჩენ პროტონებს მათი ქიმიური წანაცვლება და მულტიპლეტობა შემდეგნაირია: მეთინური ჯგუფისათვის (≡CH) სექსტეტი (R=Me - შემთხვევაში) ქიმიური წანაცვლებით δ=2,6 ვ.მ.ნ., (J=6,83 ჰერცი), მეთილის ჯგუფისათვის სინგლეთი ქიმიური წანაცვლებით δ=1,21 ვ.მ.ნ., (J=7,07 ჰერცი), და კარბოქსილური პროტონის ფართო სიგნალი δ=10÷11 ვ.მ.ნ., რაც შეეხება რეაქციის მიმდინარეობის კიდეც ერთ გზას (სქემა 6.3), რომლის დროსაც ადგილი აქვს ინტერმედიისა და წყლის მოლეკულის მოხლეჩას 6.3.ბ სქემის მიხედვით, კეტენური დაჯგუფების წარმოქმნით, მისი შესაბამისი სიგნალები ასეთია: ≡Si-CH₂-ისათვის სინგლეთი ქიმიური წანაცვლებით δ=0,78 ვ.მ.ნ., მეთილის პროტონებისათვის - CMe=C=O ფრაგმენტში სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=1,96 ვ.მ.ნ. უნდა აღინიშნოს, რომ სქემა 6.4-ის მიხედვით, გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით, რეაქციის მიმართულება მოწოდებული იყო ა.დ. პეტროვისა და ს.ი. სადიხზადეს მიერ ტრიეთილსილანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების დროს ¹²¹. მიღებული გარდამავალი კომპლექსი შემდგომ განიცდის გადაჯგუფებას 6.4ა სქემის მსგავსად და მიიღება ერთდროული დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების პროდუქტი, სქემა 6.5-ის მსგავსად. თუმცა, აღსანიშნავია, რომ ზემოთ აღნიშნული სქემის მიხედვით რეაქციის მიმართულება დაფიქსირებულ იქნა მეთაკრილის მჟავას შემთხვევაში და არა აკრილის მჟავას შემთხვევაში.

მეთაკრილის მჟავასთან მიერთების სამი სხვადასხვა ადუქტის წარმოქმნა დასტურდება ¹³C ბმრ სპექტრალური ანალიზითაც. თითოეული ადუქტი ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით: მარკოვნიკოვის გზით მიერთების პროდუქტისათვის (სქემა 6.2) Me-ჯგუფისათვის რეზონანსუ-

ლი სიგნალი $\delta=18,11$ ვ.მ.ნ., მეოთხეული ნახშირბადისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=34,01$ ვ.მ.ნ., და კარბოქსილის ჯგუფში არსებული ნახშირბადისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=172,74$ ვ.მ.ნ. ფარმერის 1,2-მიერთების პროდუქტში (სქემა 6.1) $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ -ფრაგმენტში ნახშირბადისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=18,98$ ვ.მ.ნ.; $=\text{CH}$ -თვის სიგნალი $\delta=29,58$ ვ.მ.ნ.; მეთილის ჯგუფისათვის $\text{Me}-\text{CH}$ -ფრაგმენტში სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=22,92$ ვ.მ.ნ.

სიგნალების ანალოგიური მნიშვნელობა შეიმჩნევა კეტენური დაჯგუფების მქონე ნაერთებისათვის: $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ -ფრაგმენტში სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=18,98$ ვ.მ.ნ.; $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}$ ჯგუფში სიგნალი წანაცვლებით $\delta=30,2$ ვ.მ.ნ.; $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}$ ჯგუფში სიგნალი - $\delta=135,6$ ვ.მ.ნ., და $=\text{C}=\text{O}$ ჯგუფში - $\delta=183,43$ ვ.მ.ნ.

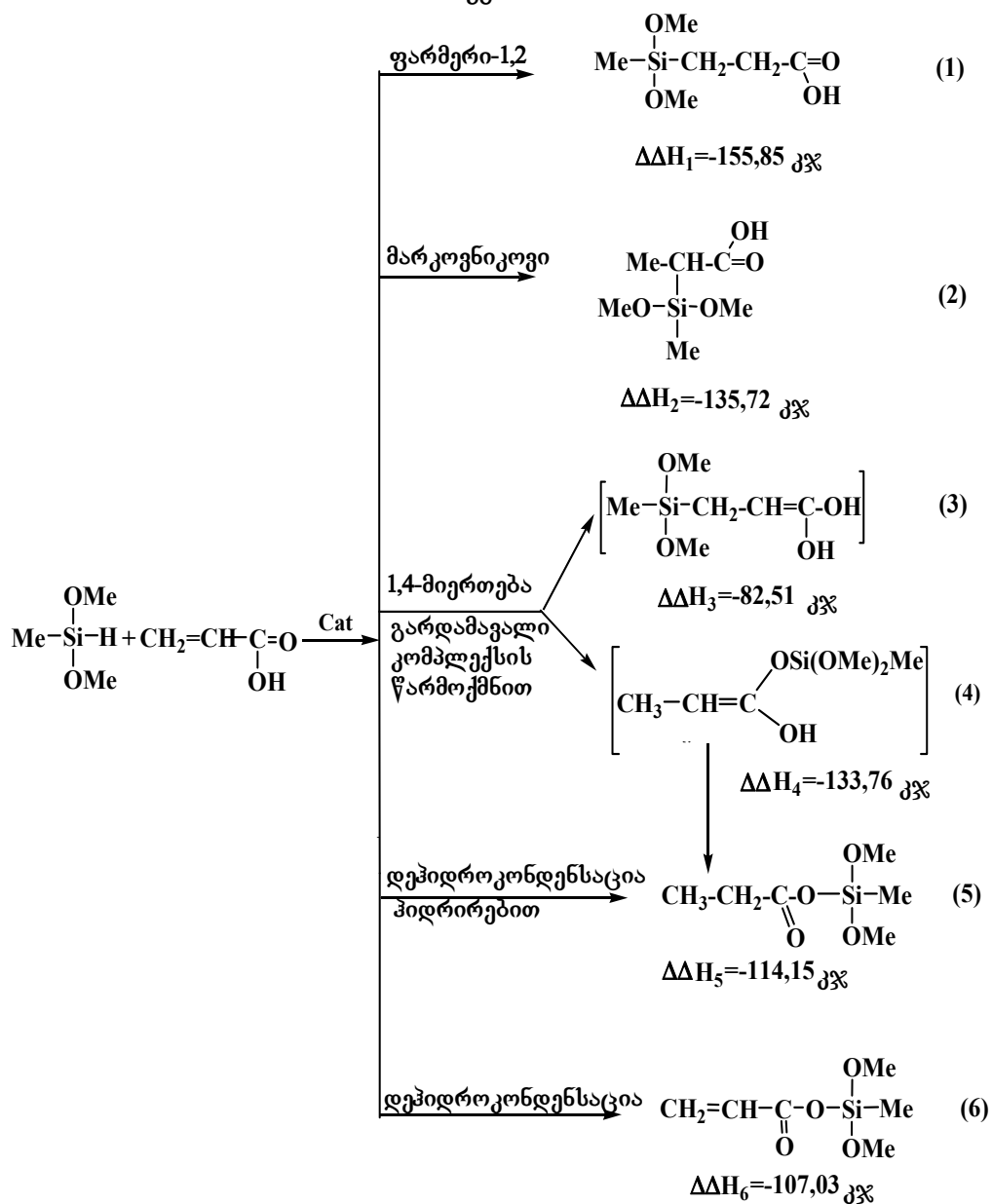
აკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედებით მიღებული III ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემები მიღებულია სპექტრომეტრ Bruker-250, გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3 , NS-16, რელაქსაციის დრო 1,0 წმ. როგორც აღვნიშნეთ მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედება პლატინაქლორ-წყალბადმჟავას თანაობისას უმთავრესად მიმდინარეობს დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდროსილილირების (ფარმერი 1,2) გზით (ნახაზი 24,25).

აკრილის მჟავისაგან განსხვავებით მეთაკრილის მჟავასთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემებით (სპექტრომეტრ Mercury-400 BB, "m400", გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3 , NS-24+250, რელაქსაციის დრო 0,3-2,0 წმ). მიმდინარეობს მე-6 სქემაზე მოცემული თითქმის ყველა შესაძლო მიმართულებით.

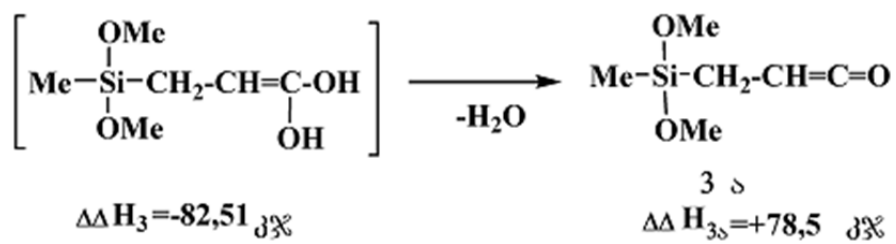
როგორც ზემოთ მოყვანილი ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემების მსჯელობიდან ჩანს α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის მიმდინარეობა განსხვავდება ლიტერატურაში არსებული ორგანოჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავასთან მიერთების რეაქციებისაგან ^{121,122, 123}.

α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით ^{121, 131} გამოთვლილია მოდელური ნაერთის მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტების წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f) და სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების სითბური ეფექტები ($\Delta\Delta H$). მე-7 სქემაზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილის მჟავასთან კონკურენტულად მიმდინარე ყველა შესაძლო რეაქციის ეფექტები.

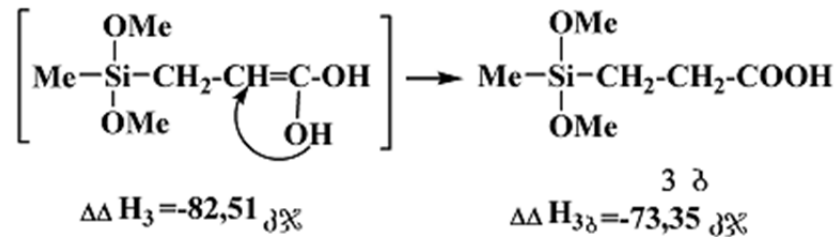
სქემა 7:



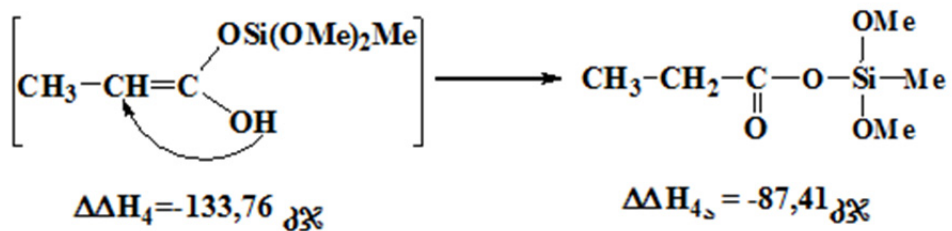
სქემა 7.3.ა



სქემა 7.3.ბ

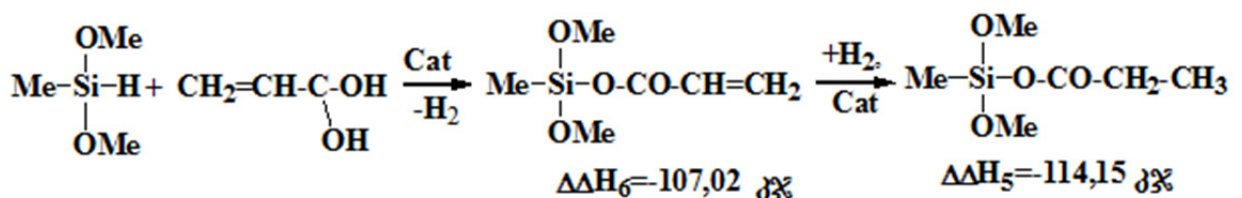


სქემა 7.4.ა



როგორც მე-7 სქემიდან ჩანს, მეთილდიმეთოქსისილანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების ყველა შესაძლო რეაქციის სითბური ეფექტიდან გამომდინარე, თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესაბამისად. თუმცა აღსანიშნავია ისიც, რომ 1,4-მიერთების შედეგად მიღებული შუალედური პროდუქტის (სქემა 7.3) შემდგომი ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებით წარმოქმნილი პროდუქტი (სქემა 7.3ბ) ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის იდენტურია, იდენტურია ასევე მათი სითბური ეფექტებიც [$\Delta\Delta H_1 = \Delta\Delta H_3 + \Delta\Delta H_{3\beta} = -82,51 \text{ კჯ} + (-73,35 \text{ კჯ}) = -135,85 \text{ კჯ}$]. ამ სქემის მიხედვით შუალედური პროდუქტიდან კეტენის წარმოქმნის ალბათობა ყველაზე ნაკლებია. მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილის მჟავასთან ურთიერთქმედების პროდუქტებში კეტენის წარმოქმნა არ იქნა დაფიქსირებული, რასაც ადასტურებს III ოლიგომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები. რაც შეეხება დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების რეაქციით (სქემა 7.5) მიღებულ ნივთიერების სტრუქტურას, მისი სტრუქტურა შუალედური პროდუქტის (სქემა 7.4) ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას (სქემა 7.4ა) მიღებული პროდუქტის სტრუქტურას შეესაბამება.

სავარაუდო რეაქციის სქემა 7.5 გაშლილად შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



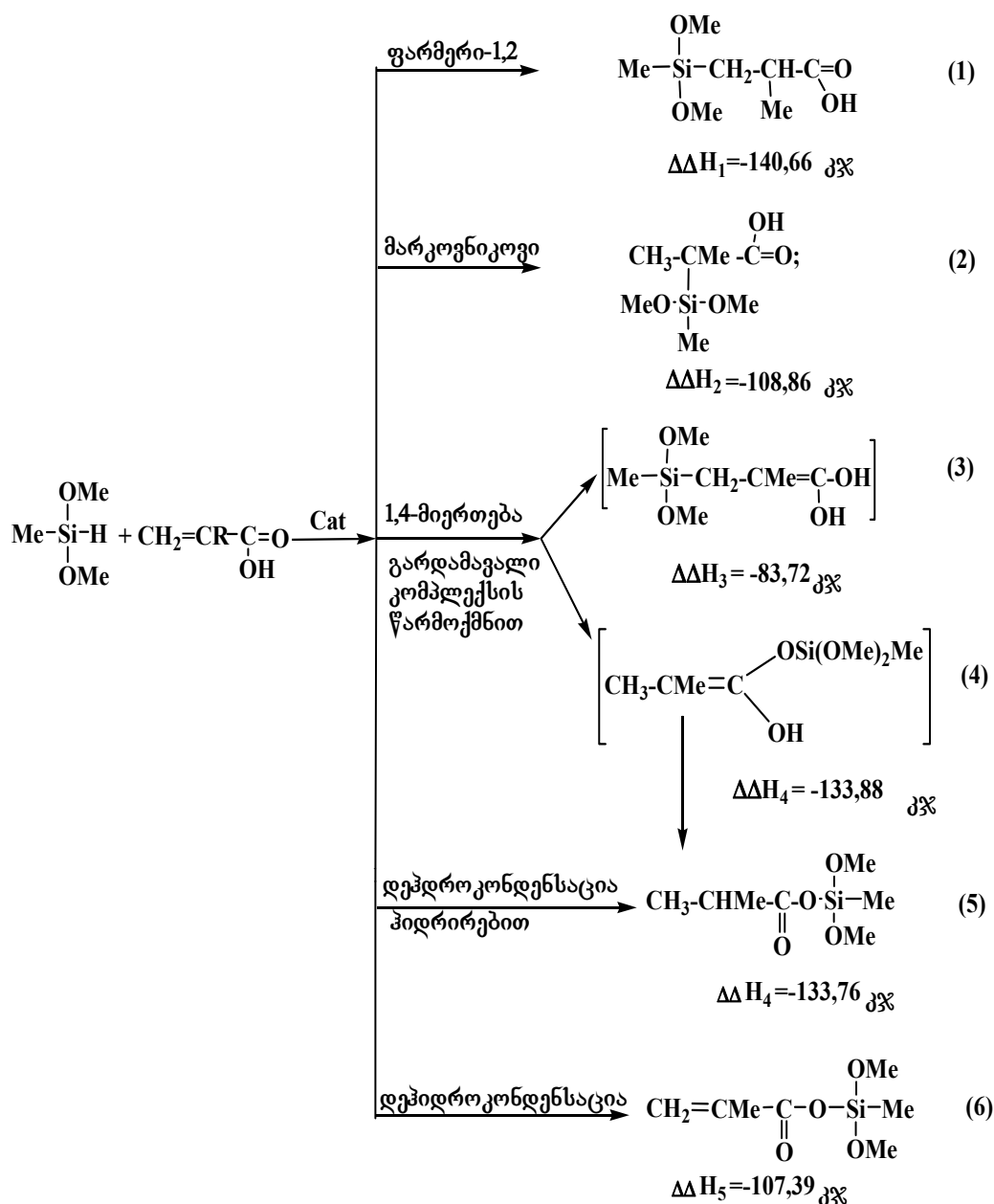
ამ გზით მიღებული პროდუქტის აღნაგობა ემთხვევა 7.4ა სქემით გარდამავალი შუალედური პროდუქტის გარდაქმნით მიღებული ნივთიერების სტრუქტურას. ერთმანეთს ემთხვევა ასევე მათი რეაქციის სითბური ეფექტებიც ($\Delta\Delta H = \Delta\Delta H_4 + \Delta\Delta H_{4s} = \Delta\Delta H_6 + \Delta\Delta H_5 = -221,17 \text{ კჯ}$). 7.4ა და 7.5

სქემებით რეაქციის მიმდინარეობა, სხვა მიმართულებებთან შედარებით ენერგეტიკულად ყველაზე ხელსაყრელია. მაგრამ რეაქციის წარმართვა დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების გზით სქემა 7.5 სავარაუდოდ გამორიცხულია, ვინაიდან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედების რეაქცია ისეთ პირობებში წარმართებოდა, რომ ამ დროს გამოყოფილი წყალბადი იდევნებოდა სარეაქციო არედან, რაც რეაქციების დროს იქნა დაფიქსირებული, თუმცა ამის სრულად უარყოფა არ შეიძლება.

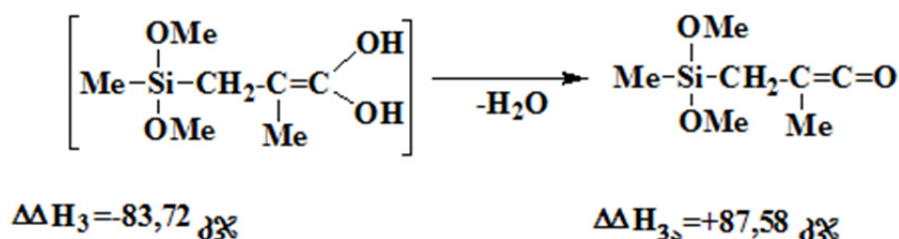
გარდა ამისა, შესაძლებელია ხელსაწყოს მგრძნობიარობა და სპექტრის მიღების რეჟიმი საკმარისი არ აღმოჩნდა დაბალი კონცენტრაციით წარმოქმნილი სხვა შესაძლებელი პროდუქტების იდენტიფიცირებისათვის.

მე-8 სქემაზე მოცემულია მეთილდიმეთოქსისილანის მეთაკრილის მჟავასთან კონკურენტულად მიმდინარე ყველა შესაძლო რეაქციის ეფექტები.

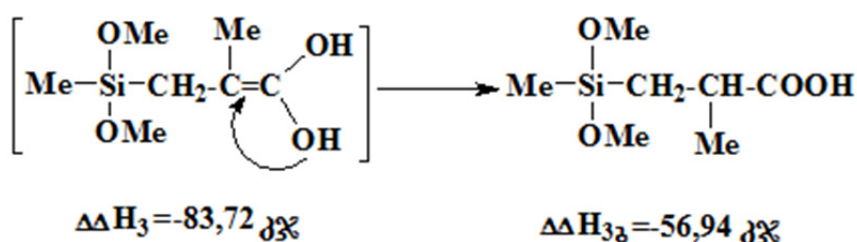
სქემა 8:



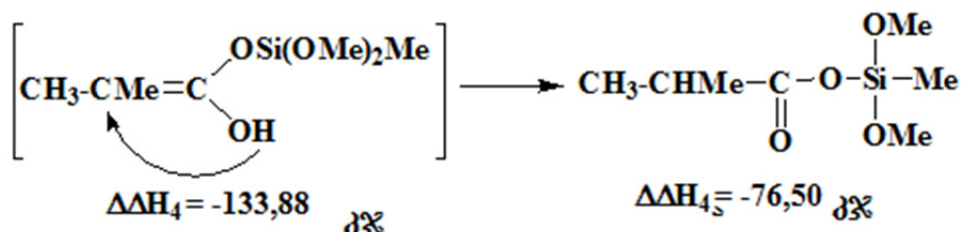
სქემა 8.3.ა:



სქემა 8.3.ბ:

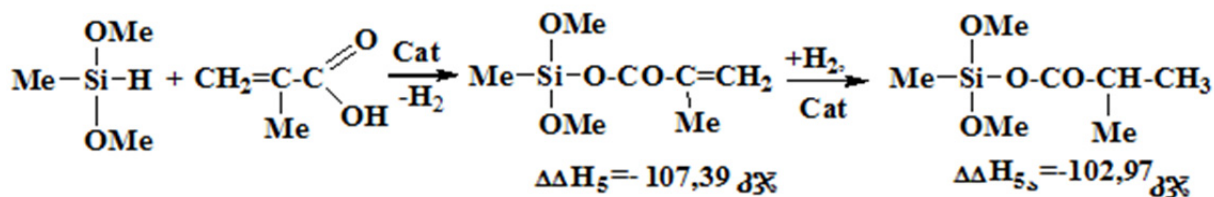


სქემა 8.4.ა:



სქემა 8 რეაქციების სითბური ეფექტიდან გამომდინარე, აქაც თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესაბამისად, რომელიც, ზემოთ აღნიშნული მე-7 სქემის მსგავსად, შეიძლება განვიხილოთ როგორც 1,4-მიერთების შედეგად მიღებული შუალედური პროდუქტის (სქემა 8.3) შემდგომი ელტეკოვის წესის მიხედვით წარმოქმნილი პროდუქტი (სქემა 8.3.ბ), ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის იდენტურია, იდენტურია მათი სითბური ეფექტებიც $\{\Delta\Delta H_1 = \Delta\Delta H_3 + \Delta\Delta H_{3\beta} = [-83,72 \text{ კჯ} + (-56,94 \text{ კჯ})] = -140,66 \text{ კჯ}\}$. ამ სქემის მიხედვით შუალედური პროდუქტიდან კეტენის წარმოქმნა (სქემა 8.3.ა) ყველაზე ნაკლებ სააღბათოა, ვინაიდან მისი წარმოქმნის სითბური ეფექტი $\Delta\Delta H_{3\gamma} = +87,58 \text{ კჯ}$ ტოლია. მიუხედავად ამისა ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით მისი წარმოქმნა დადასტურებულია, აკრილის მჟავისაგან განსხვავებით.

ხოლო რაც შეეხება მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთაკრილის მჟავასთან დეჰიდროკონდენსაცია-ჰიდრირების რეაქციას სქემა 8.5, რომელიც სრული სახით ასე შეიძლება წარმოვიდგოინოთ:



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

სინთეზირებული IV³ ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები. ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს და ხასიათდებიან ჯაჭვთაშორისი მანძილის მხოლოდ ერთი მნიშვნელობით $d_1=9,07$ Å. სავარცხლისებური აღნაგობის ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია მე-7 ცხრილში.

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

7. $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ზმის მიერთების რეაქციები უჯერ ზმთან ფუნქციური ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან

პოლისილოქსანებისადმი დიდი ინტერესი გამოწვეულია მთავარი არაორგანული ჯაჭვის აღნაგობის მთელი რიგი უპირატესობებით ნახშირბადოვან ჯაჭვთან შედარებით¹³². აღნიშნული პოლიმერები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა სფეროში მათი ისეთი თვისებების გამო, როგორიცაა მაღალი თბომედეგობა, აფსკის წარმოქმნის უნარი, ბიოშეთავსებადობა, კარგი ატმოსფერომედეგობა, დაბალი გამინებისა და ლღობის ტემპერატურა, ასევე შესანიშნავი რეოლოგიური თვისებები¹³³.

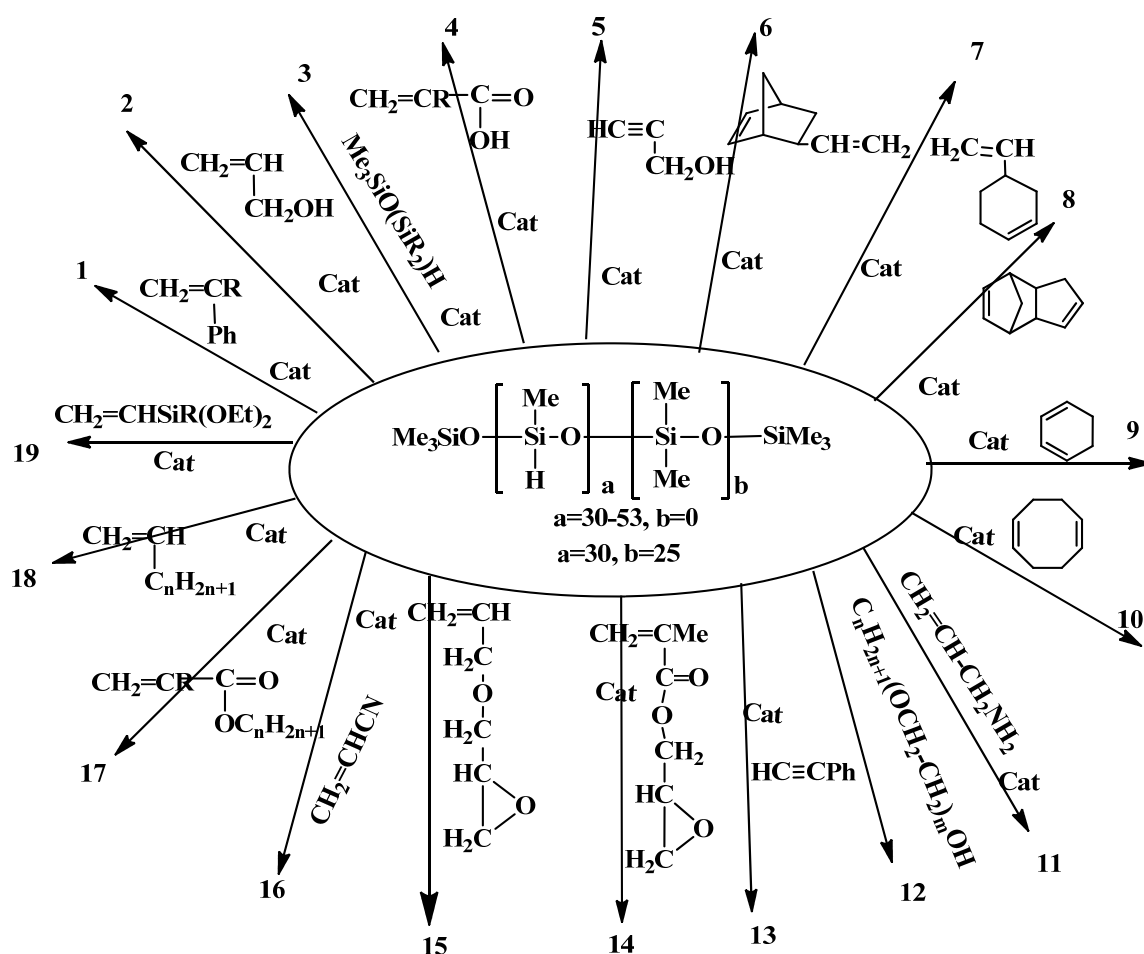
ორგანული პოლიმერები ხასიათდებიან დაბალი სიმკვრივით, მოქნილობით, წარმოების სიადვილითა და ფასის ხელსაყრელობით. თუმცა, ხშირ შემთხვევაში მათი ზედაპირის მექანიკური თვისებები არ პასუხობს მათ მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს. ასევე აღსანიშნავია, რომ სტრუქტურული მასალების გამოყენება ლიმიტირებულია მაღალ ტემპერატურაზე დაჟანგვისა და ეროზიის გამო. ასეთი მასალების დაფარვა ორგანული საფარველებით არახელსაყრელია, ვინაიდან ისინი 100°C-ზე მაღალ ტემპერატურაზე იოლად ბერდებიან და კარგავენ მოქნილობას, ადჰეზიურობას და დამცავ თვისებებს. აღნიშნული პრობლემების გადაჭრა შესაძლებელია მათი ზედაპირის დაფარვით სილიციუმორგანული პოლიმერებით^{134, 135}.

უკანასკნელ ხანებში დიდი სამეცნიერო და საწარმოო ინტერესი ენიჭება სილიკააეროგელების მიღებას. სილიკააეროგელები ხასიათდებიან მაღალი ფოროვნებით, აქვთ დაბალი სიმკვრივე და თბოგამტარობა, დიდი ზედაპირის ფართობი და გამჭვირვალობა. სილიკააეროგელები გამოიყენებიან ჩერენკოვის რადიაციულ დეტექტორებში მაღალი ენერგიების ფიზიკაში,

თერმულ და აკუსტიკურ სუპერიზოლატორებად სხვადასხვა სფეროში, ასევე თერმობირთვულ სინთეზში და ჰეტეროგენული კატალიზატორების მატარებლად. სილიკააეროგელები, როგორც წესი, შედგებიან SiO_2 -გან, თუმცა დღესდღეობით დიდ ინტერესს იწვევს ორგანული რადიკალების შემცველი სილიკააეროგელების სინთეზი ჰიდროფობურობის გაზრდის მიზნით. ამდენად, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ახალი საწყისი მასალების მიღებას სილიკააეროგელების სინთეზისათვის^{136, 137}.

ლიტერატურაში ცნობილი არის სავარცხლისმაგვარი აგებულების მეთილსილოქსანური თანაპოლიმერები სხვადასხვა ორგანული განშტოებებით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ ჯგუფებს¹²⁻¹⁴. ასეთი თანაპოლიმერები ხასიათდებიან თხევად-კრისტალური თვისებებით. მეორეს მხრივ ცნობილი არის ისეთი დიორგანოსილოქსანური პოლიმერები, რომლებიც არ შეიცავენ მეზოგენურ ჯგუფებს, მაგრამ ხასიათდებიან თხევადკრისტალური ბუნებით. ამგვარ პოლიმერებს მიეკუთვნებიან მეთილპროპილ-, დიეთილ- და დიპროპილსილოქსანური ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები^{15, 16, 138}, ასევე მძივისებრი აგებულების მეთილ(ეთილ)ციკლოტეტრა(პენტა,ჰექსა)სილოქსანები¹³⁹⁻¹⁴².

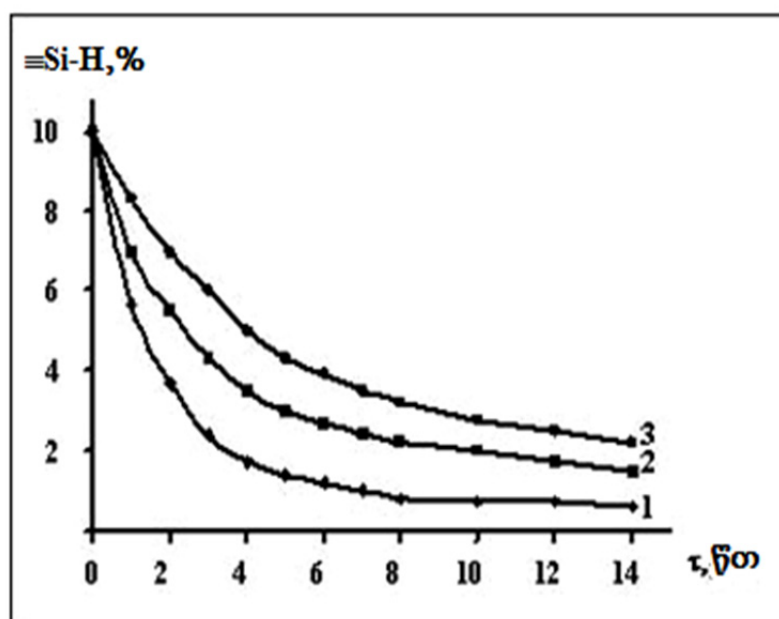
საფუძვლიანად იქნა შესწავლილი ხაზოვანი PMHS ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ვინილურ და უჯერი ბმების შემცველ ნაერთებთან და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციებს თან ახლავს სხვადასხვა რგოლიანი სავარცხლისებური პოლიმერების სინთეზი შემდეგი ზოგადი სქემით¹⁴³⁻¹⁴⁷.



სავარცხლისებური აგებულების სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, რომელიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავდა რთულ ეთერულ ალკილურ ჯგუფებს შესწავლილ იქნა ¹²⁶ α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილის და მეთაკრილის მჟავას რთულ ეთერებთან, კატალიზატორ პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1 M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 და 1:30 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, როგორც გამხსნელის გარეშე, ასევე აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში.

რეაქციის მიმდინარეობისას საზღვრავდნენ აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. აღმოჩნდა, რომ გამხსნელის გარეშე ჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს ძალიან სწრაფად. ამიტომ, ჰიდროსილილირების რეაქციების უფრო ღრმად შესწავლის მიზნით, შემდგომში რეაქციები შესწავლილი იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის არეში ($C \approx 5,3 \times 10^{-2}$ - მოლი/ლ), დაბალ ტემპერატურებზე $30 \div 60^\circ\text{C}$.

დადგენილია, რომ ყველა აქტიური წყალბადი არ მონაწილეობს ჰიდროსილილირების რეაქციაში, 28-ე ნახაზზე მოცემულია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების მრუდები დროში, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან. საიდანაც ჩანს, რომ 30°C -ზე ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის 82%-იანი კონვერსიით, ხოლო 50°C -ზე ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის 95%-იანი კონვერსიით.

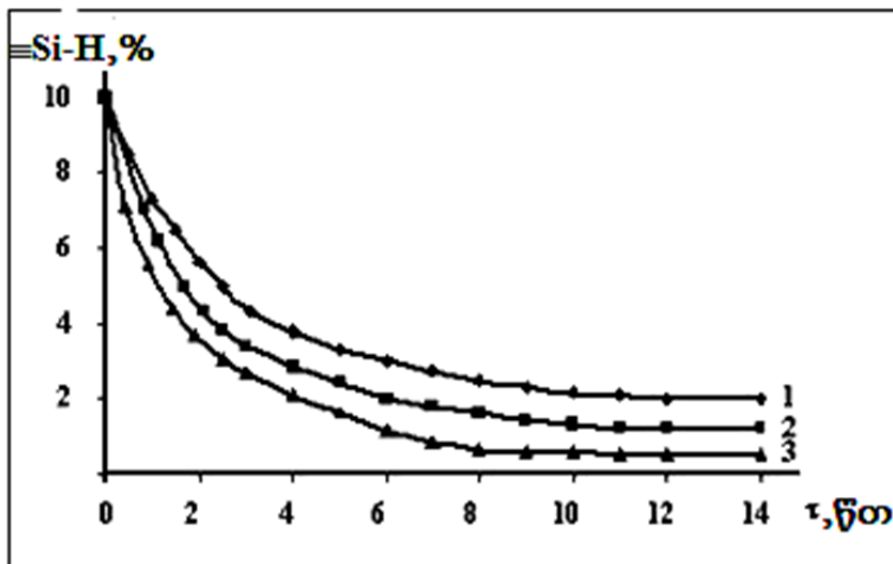


ნახაზი 28. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში.

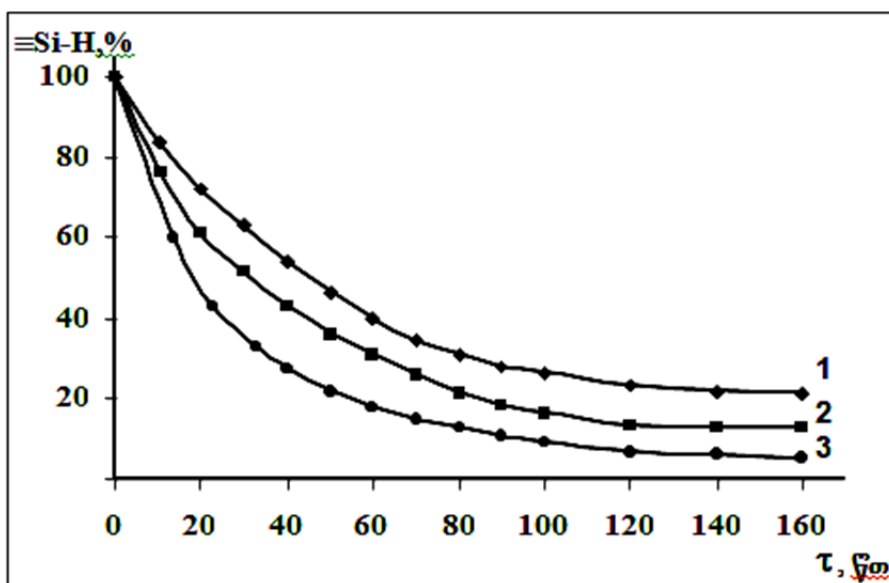
α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 30°C , 2- 40°C და 3- 50°C ტემპერატურას.

მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 30 და 40°C ტემპერატურაზე (ხსნარში) მიმდინარეობს ძალიან დაბალი სიჩქარით, რაც

შეიძლება აიხსნას სტერიული ეფექტით; ამიტომ რეაქცია ჩატარებულ იქნა 50-60°C ტემპერატურაზე. ხოლი რაც შეეხება მეთაკრილის მჟავას ბუთილის ეთერს, აქ ჰიდროსილილირების რეაქციები უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. როგორც 29-ე და 30-ე ნახაზიდან ჩანს მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად, ხოლო ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება.

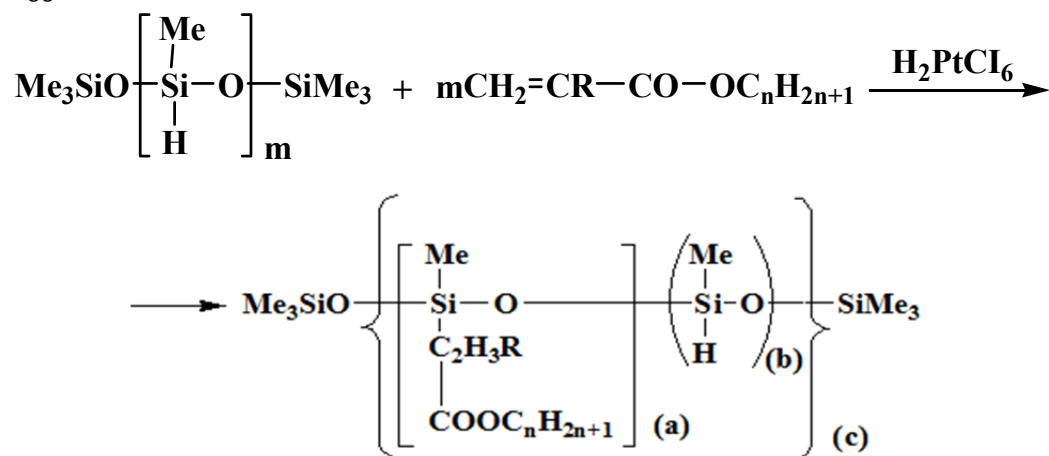


ნახაზი 29. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში. α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 50°C, 2-55°C და 3-60°C ტემპერატურას.



ნახაზი 30. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში. α,ω - α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას მეთაკრილის მჟავას ბუთილის ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C ტემპერატურას, 2-70°C და 3-80°C ტემპერატურას.

ამდენად, მეთილჰიდრიდსილოქსანების მიერთების რეაქციები აკრილის- და მეთაკრილის- მჟავას რთულ ეთერებთან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების წარმოქმნით შემდეგი სქემით ^{148, 149}:



სადაც: [(a)+(b)](c)=m≈30, 35; R=H; n=1 [CH₃ - 30°C-I¹, 40°C-I², 50°C-I]; n=2 (C₂H₅ - II); n=4 (n-C₄H₉ - III); n=6 (n-C₆H₁₃ - IV); n=16 (n-C₁₆H₃₃ - V).

m≈35; R=Me, n=1 [Me - 50°C (VI¹), 55°C (VI²), 60°C (VI)]; n=4 [C₄H₉ - 60°C (VII¹), 70°C (VII²), 80°C (VII)].

ჰიდროსილირების რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად უმთავრესად პირველი ერთი საათის განმავლობაში, შემდეგ კი რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალი სიჩქარით. რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები, $\eta_{sp} \approx 0,03-0,05$. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებული იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, იწ, ¹H და ¹³C ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრების საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია მე-8 და მე-9 ცხრილში.

ცხრილი 8.

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება პროპიონოქსიეთერული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

№	გამოსავალი, %	R	η_{sp}	d_4 , Å	$T_{გამ}$, °C	ელემენტური** ანალიზი, %		
						C	H	Si
I ¹	95	CH ₃	0,05	8,63	-	<u>40,08</u>	<u>6,98</u>	<u>21,15</u>
						39,79	6,37	20,87
I ²	89	CH ₃	0,04	-	-	<u>39,34</u>	<u>6,62</u>	<u>22,44</u>
						39,00	6,20	22,08
I	82	CH ₃	0,03	-	-120	<u>38,51</u>	<u>6,98</u>	<u>23,26</u>
						38,23	6,60	23,00
II	95	C ₂ H ₅	0,08	10,10	-93	<u>44,50</u>	<u>7,61</u>	<u>18,63</u>
						44,12	7,40	18,28

III	95	C ₄ H ₉	0,05	-	-	<u>50,11</u> 49,79	<u>8,54</u> 8,29	<u>16,25</u> 15,68
IV	93	C ₆ H ₁₃	0,03	15,37	-87	<u>54,17</u> 53,76	<u>9,23</u> 8,95	<u>14,57</u> 14,21
V	89	C ₁₆ H ₃₃	0,05	27,1	-82	<u>66,02</u> 65,79	<u>11,13</u> 10,86	<u>9,14</u> 8,85

*1%-ანი ხსნარი ტოლუოლში, 25°C.

**ზაზს ზევით გამოთვლილი მნიშვნელობებია, ზაზს ქვევით ნაპოვნი.

ცხრილი 9.

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება იზოერბოს მჟავას ეთერული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

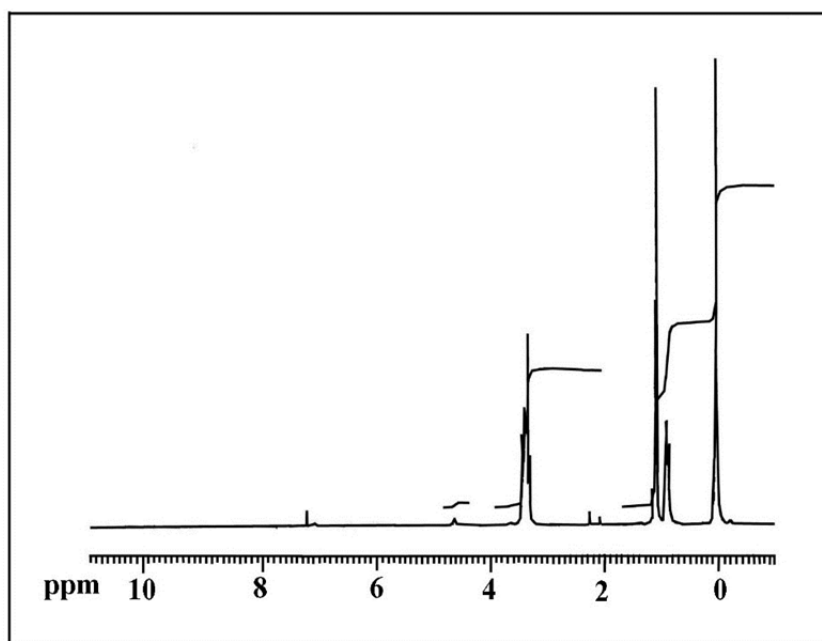
№	გამოსა- ვალ, %	R	$\eta_{\text{ზ}}$	$d_4, \text{\AA}$	$T_{\text{გაბ}},$ °C	ელემენტური** ანალიზი, %		
						C	H	Si
1	2	3	4	5	6	7	8	9
VI ¹	76	CH ₃	0,04	8,23	-	<u>43,25</u> 42,87	<u>7,56</u> 7,21	<u>20,05</u> 19,87
VI ²	72	CH ₃	0,04	-	-	<u>43,82</u> 43,24	<u>7,57</u> 7,31	<u>19,38</u> 19,07
VI	80	CH ₃	0,06	7,23	-110	<u>44,51</u> 44,11	<u>7,59</u> 7,30	<u>18,55</u> 18,70
VII ¹	73	C ₄ H ₉	0,06	-	-	<u>51,38</u> 51,52	<u>8,84</u> 8,60	<u>16,21</u> 15,89
VII ²	75	C ₄ H ₉	0,06	-	-	<u>51,83</u> 51,74	<u>8,87</u> 8,54	<u>15,75</u> 15,79
VII	70	C ₄ H ₉	0,06	11,41	-88	<u>52,48</u> 52,32	<u>8,91</u> 8,87	<u>15,10</u> 14,78

*1%-ანი ხსნარი ტოლუოლში, 25°C.

**ზაზს ზევით გამოთვლილი მნიშვნელობებია, ზაზს ქვევით ნაპოვნი.

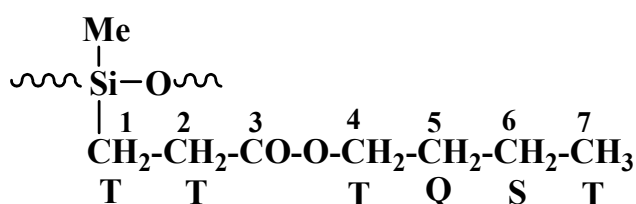
სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ და C-O-C ბმების $\gamma_{\text{ას}}$ რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1020 და 1150 სმ^{-1} უბანში, $\equiv\text{Si-C}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1240 სმ^{-1} უბანში, C-H ბმების ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 2950-3100 სმ^{-1} უბანში. აღსანიშნავია, რომ ჩამნაცვლებელი ორგანული რადიკალის სიდიდის ზრდასთან ერთად შთანთქმის ინტენსივობები ამ უბანში იზრდება. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რთული ეთერული ჯგუფისათვის -CO-O-C- ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1150 სმ^{-1} უბანში და რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2165 სმ^{-1} უბანში ¹³⁰.

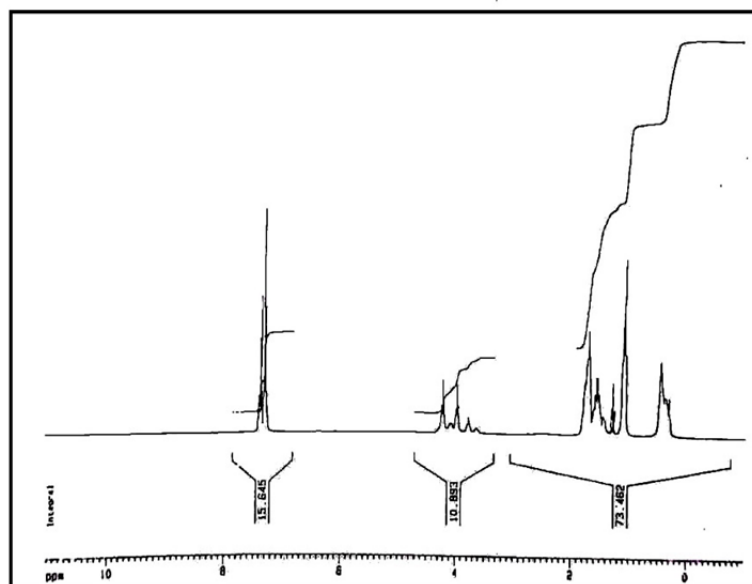
II ნაერთის ^1H სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0,05$ ვ.მ.ნ., მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტში, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0,85$ ვ.მ.ნ. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 1,05$ ვ.მ.ნ. დამახასიათებელი მეთილის ჯგუფისათვის $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ფრაგმენტში. ასევე სპექტრში შეიმჩნევა კვარტეტული სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 3,3$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილენური ჯგუფისათვის $-\text{O-CO-CH}_2-$ ფრაგმენტში, რომელიც განიცდის $-\text{CH}_2-\text{CO-O-}$ ფრაგმენტში მეთილენის პროტონების სიგნალების ზედდებას. მისი წანაცვლება სუსტ ველში განპირობებულია კარბონილის ჯგუფის ანიზოტროპიული კონუსის ზემოქმედებით. სპექტრში ჩანს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო ინტენსივობის სიგნალი, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 4,2$ ვ.მ.ნ. (ნახაზი 31).



ნახაზი 31. II ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.

III ნაერთის ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $-\text{SiMe}_3$ და $\equiv\text{Si-Me}$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 0,1$ და $\delta \approx 0,2$ ვ.მ.ნ. შესაბამისად. სპექტრში შეიმჩნევა მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{C}^1\text{H}_2-$, $-\text{C}^2\text{H}_2-$ და C^4H_2 დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0,8$; $\delta \approx 3,6$ და $\delta \approx 3,95$ ვ.მ.ნ., შესაბამისად (ნახაზი 32):

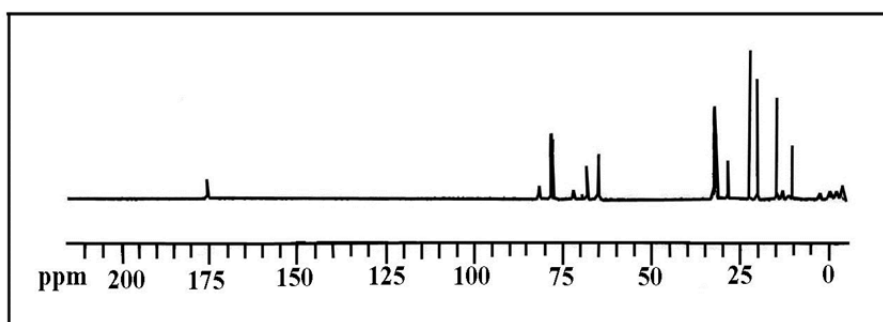




ნახაზი 32. III ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.

¹H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე მეთილენური პროტონებისათვის -C⁵H₂- დამახასიათებელი კვინტეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=1,55 ვ.მ.ნ., -C⁶H₂- დამახასიათებელი სექსტეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ= 1,20 ვ.მ.ნ. უნდა აღინიშნოს, რომ ორი მეთილენური ჯგუფის -C⁵H₂ და -C⁶H₂-, სექსტეტური და კვინტეტური სიგნალი ერთმანეთს ფარავენ და რეზონირებენ დიაპაზონში 1,55-1,20 ვ.მ.ნ.-ში. როგორც სპექტრიდან ჩანს, ალბათ არსებობს კონფორმაციული იზომერები, რომელებიც ჩნდება გრძელი ჩამნაცვლებლების მიზეზით. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=1,0 ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის - C⁷H₃. ¹H ბმრ სპექტრებიდან გამომდინარე მიერთების რეაქციები უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

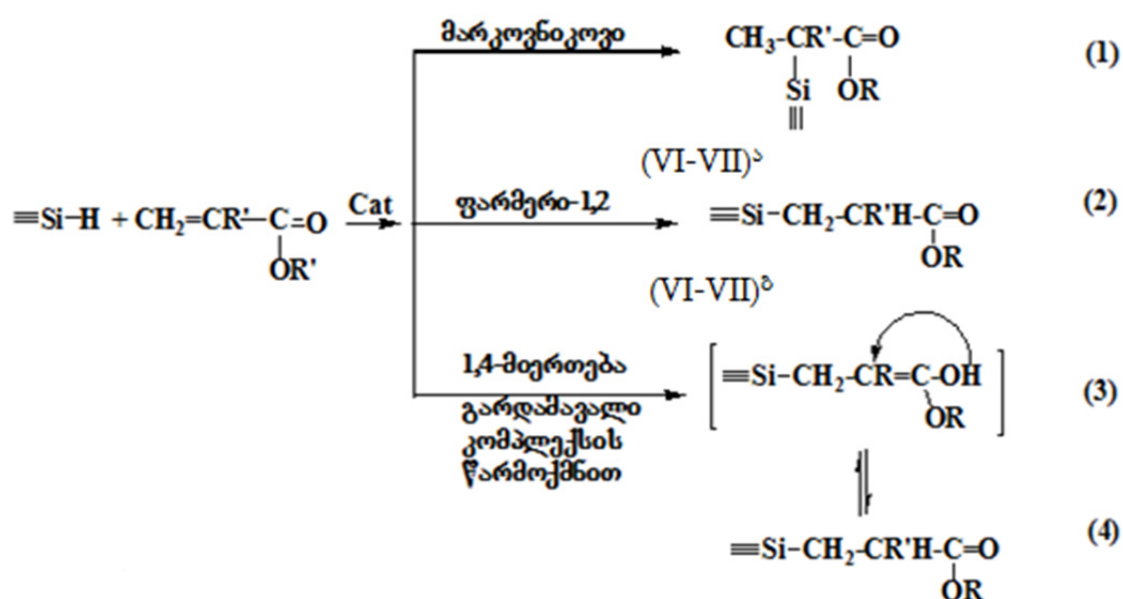
იზომერების ორი ჯგუფის არსებობა, ანუ კონფორმერების არსებობა დასტურდება ¹³C სპექტროსკოპიით (ნახაზი 33), სადაც სიგნალები წყვილ-წყვილად ჩანს. მაგალითად ≡Si-Me-ში სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ=10,17 და δ=10,56 ვ.მ.ნ., -C¹H₂-სათვის სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ=14,73 და δ=14,89 ვ.მ.ნ., -C⁷H₃-სათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=22,41 ვ.მ.ნ., -C⁵H₂-სათვის სიგნალი δ=28,60 ვ.მ.ნ., -C⁴H₂-სათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=65,11 და δ=68,29 ვ.მ.ნ. უნდა აღვნიშნოთ, რომ კონფორმაციები ყველაზე მკაფიოდ ამ ფრაგმენტზე ჩანს.



ნახაზი 33. III ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრი.

34-ე ნახაზზე მოცემულია VI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი. სპექტრალური მონაცემებიდან ჩანს, რომ მეთაკრილისმჟავას ეთერებთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს როგორც 1,2-, ასევე 1,4-მიერთების მიმართულებით (თანაფარდობით 1:1,3 შესაბამისად).

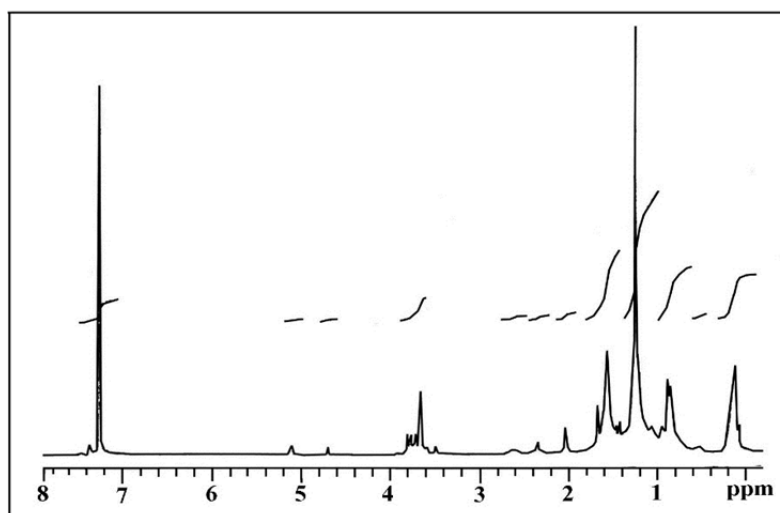
მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილისმჟავას მეთილის ეთერთან მიმდინარეობს, როგორც ფარმერის წესით რეაქციები 2 და 3, ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. ზოგადად მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილისმჟავას ეთერებთან ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობს შემდეგი სავარაუდო მე-9 სქემის მიხედვით:



$\text{R}=\text{R}'=\text{Me}(\text{VI})$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{n-But}(\text{VII})$.

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

VI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მეთილის (Me-C) (მარკოვნიკოვის გზით მიერთება, სქემა 9.1 – VI^a) ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტი, ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 1,25$ ვ.მ.ნ., ტრიმეთილსილოქსი ჯგუფებისათვის ($\text{Me}_3\text{SiO-}$) დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 0,113$ ვ.მ.ნ., და მეთოქსი (COOMe) ჯგუფის მკვეთრ სინგლეტს ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 3,66$ ვ.მ.ნ.

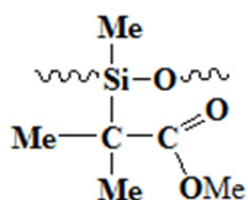


ნახაზი 34. VI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.

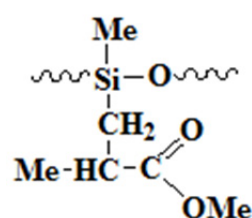
^{13}C ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი დამხასიათებელი ეთერული კარბონილის ჯგუფისათვის ველის სუსტ ნაწილში წანაცვლებით $\delta=166,2$ ვ.მ.ნ., მეთოქსი ჯგუფის (COOMe) შესაბამისი სიგნალი $\delta=41,4$ ვ.მ.ნ., და მეოთხეული ნახშირბადისათვის დამხასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=33,8$ ვ.მ.ნ., ხოლო მეტილის სიგნალების ქიმიური წანაცვლება $\delta=19,7$ ვ.მ.ნ. (იხილეთ ცხრილი 11)

ცხრილი 10

VI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრული მონაცემები



VI^a



VI^b

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

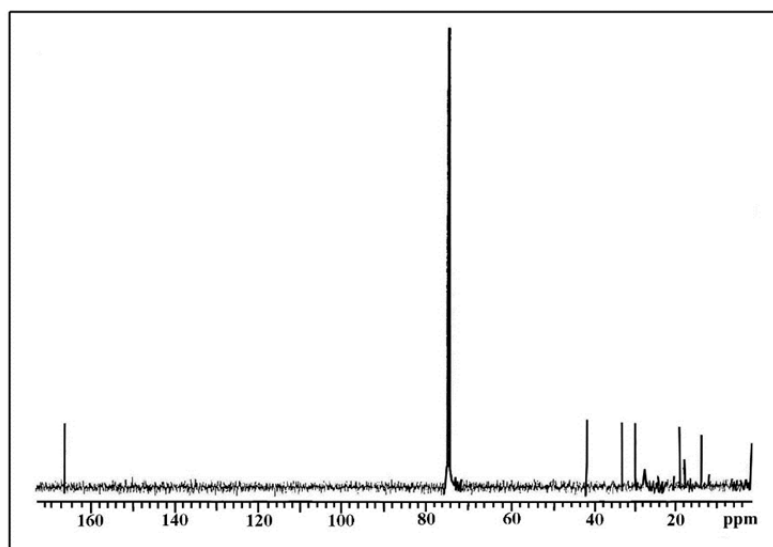
ცხრილი 11

VI ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები

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

ფარმერის გზით მიერთების პროდუქტისათვის (სქემა 9, სტრუქტურა VI^ბ) ¹H სპექტრი შეიცავს: ≡Si-CH₂- ჯგუფისათვის დამახასიათებელ დუბლეტურ სიგნალს ქიმიური წანაცვლებით δ=0,84 ვ.მ.ნ. (J=6,62 ჰერცი), მეთინის (≡CH) ჯგუფის პროტონის სექსტეტურ სიგნალს, ქიმიური წანაცვლებით δ=2,6 ვ.მ.ნ., და ასევე მეთილის პროტონის დუბლეტურ სიგნალს δ=1,57 ვ.მ.ნ., მეთოქსი ჯგუფის შესაბამისი რეზონანსული შთანთქმა ველის 3,72 ვ.მ.ნ.-ში მჟღავნდება.

რაც შეეხება (სტრუქტურა VI^ბ) ¹³C ბმრ სპექტრს, აქ შეიმჩნევა ეთერული კარბოქსილის ჯგუფის სიგნალი (COOMe), რომელიც VI^ა სტრუქტურის ანალოგიურად δ=166,2 ვ.მ.ნ.-ია. დამატებით შეიმჩნევა მეთინის (CH) ჯგუფის რეზონანსული სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=30,2 ვ.მ.ნ., და მეთილის ჯგუფისათვის სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=19,7 ვ.მ.ნ., და მეთილენური ჯგუფის(≡Si-CH₂-) პროტონებისათვის სიგნალი δ=18,2 ვ.მ.ნ. (იხილეთ ცხრილი 11, ნახაზი 35).

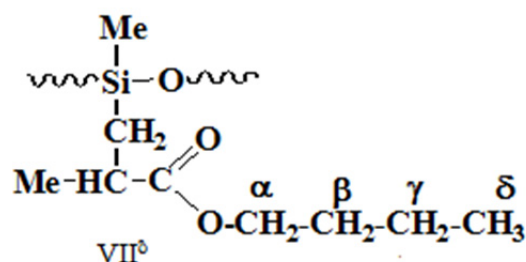
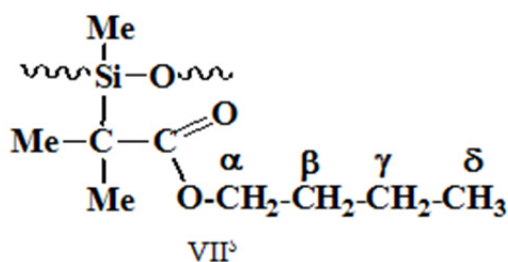


ნახაზი 35. VI ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრი.

VII ოლიგომერისათვის VI-ის მსგავსად ჩატარებულია ¹H და ¹³C ბმრ გამოკვლევები. სპექტრული ანალიზის შედეგები მოყვანილია მე-12 და მე-13 ცხრილში.

ცხრილი 12

VII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრული მონაცემები



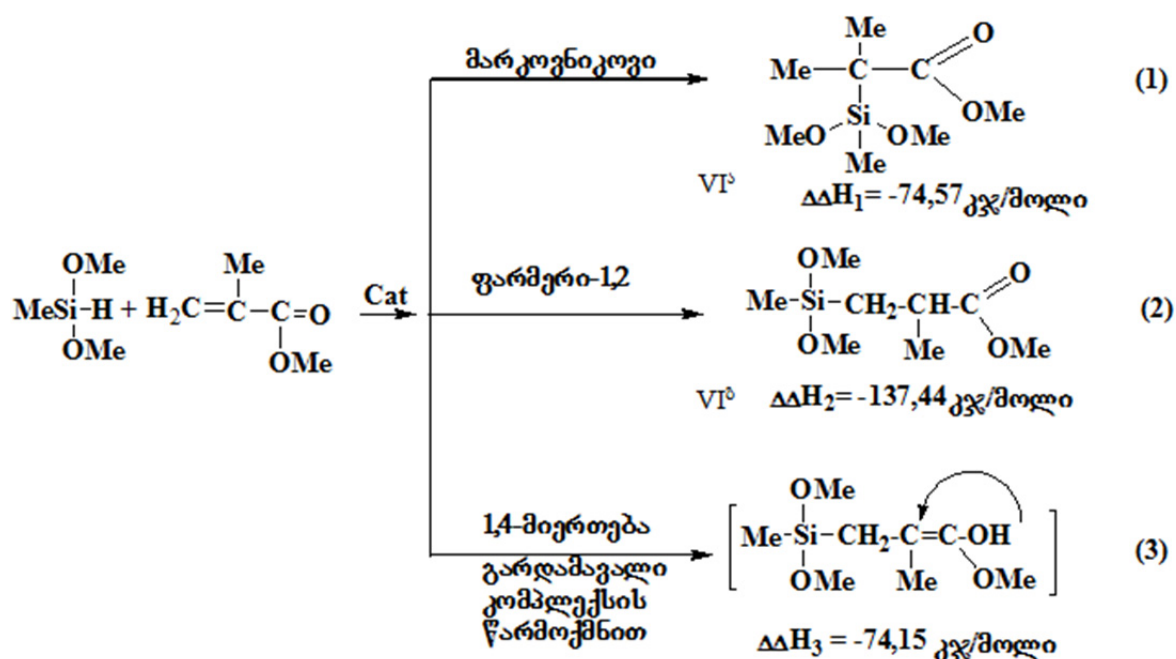
Nº	Me	CH ₂ (α)	CH ₂ (β)	CH ₂ (γ)	Me (δ)	SiCH ₂	CH	Me-CH	SiMe	SiMe ₃	%
VII ^a	0,88s	3,97m J=6,45	1,53 J=6,66	1,29kv J=6,66 J=7,23	0,85m J=7,22	-	-	-	0,01	0,03	9
VII ^b	-	3,99m J=6,64	1,53 J=6,66	1,29	0,85	0,66d J=7,62	2,51 m	1,13d	-	-	91

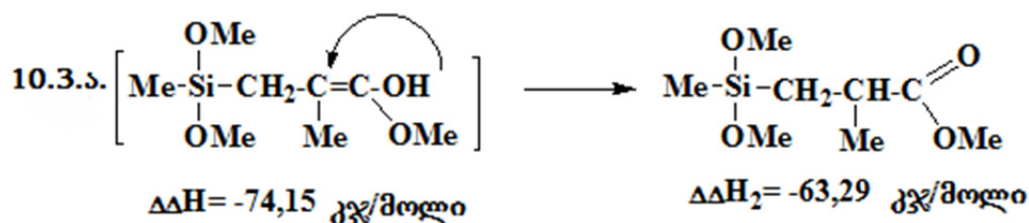
ცხრილი 13

VII ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრული მონაცემები

Nº	Me	CH ₂ (α)	CH ₂ (β)	CH ₂ (γ)	Me (δ)	SiCH ₂	CH	Me-CH	COO	SiMe	SiMe ₃	-C≡
VII ^a	19,0	64,6	19,4	21,9	14,1	-	-	-	177,1	1,9	2,03	34,8
VII ^b	-	64,8	19,4	21,9	14,1	20,1	30,8	19,3	177,4	1,9	2,03	-

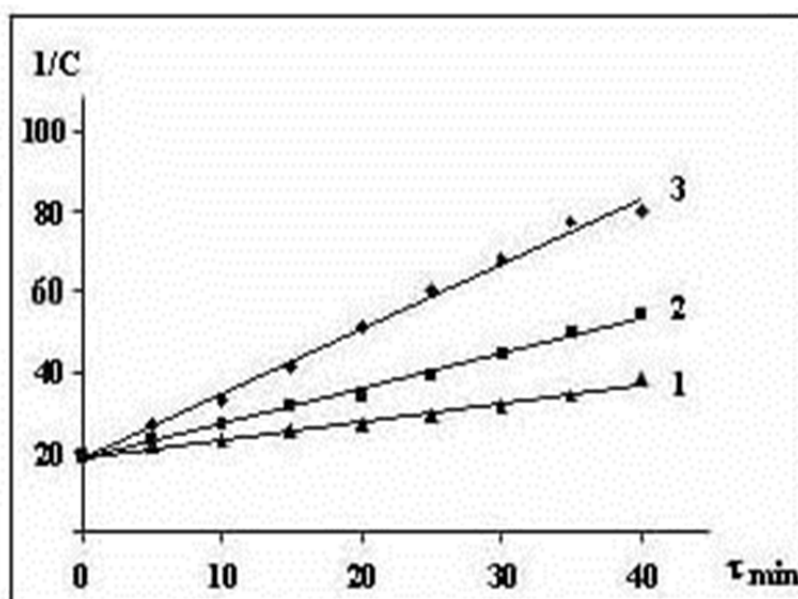
α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მეთილმეთაკრილატთან ურთიერთქმედების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით, გამოთვლილი იქნა მოდელური ნაერთის - მეთილდიმეთოქსისილანის მეთილმეთაკრილატთან ურთიერთქმედების ყველა საწყისი ნივთიერების, შუალედური და საბოლოო პროდუქტების წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f) და სხვადასხვა მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების სითბური ეფექტები (ΔΔH). როგორც მე-10 სექმიდან ჩანს ⁶⁰:





მეთილდიმეთოქსისილანის მეთილმეთაკრილატთან პირდაპირი ყველა შესაძლო რეაქციის სითბური ეფექტიდან გამომდინარე თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია რეაქციის მიმდინარეობა ფარმერის (1,2-მიერთება) წესის შესაბამისად. აღსანიშნავია, რომ 1,4-მიერთების შედეგად მიღებული შუალედური პროდუქტის (სქემა 10.3) შემდგომი ელ-ტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებისას წარმოქმნილი პროდუქტი (სქემა 10.3.ა.) ფარმერის წესით მიღებული პროდუქტის იდენტურია.

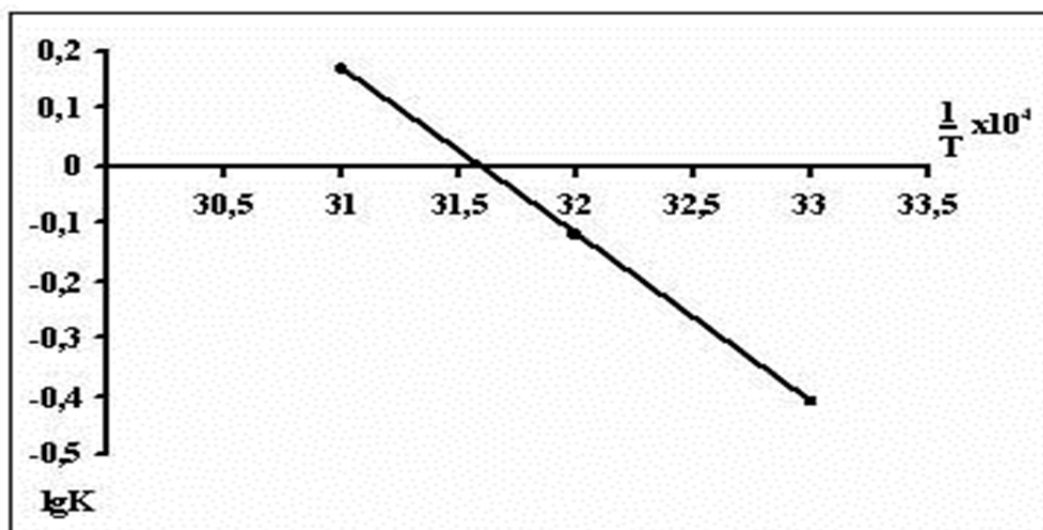
36-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან, მეთილმეთაკრილატთან და ბუთილმეთაკრილატთან, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის.



ნახაზი 36. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება რეაქციის დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან, სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 30°C, 2-40°C და 3-50°C ტემპერატურას.

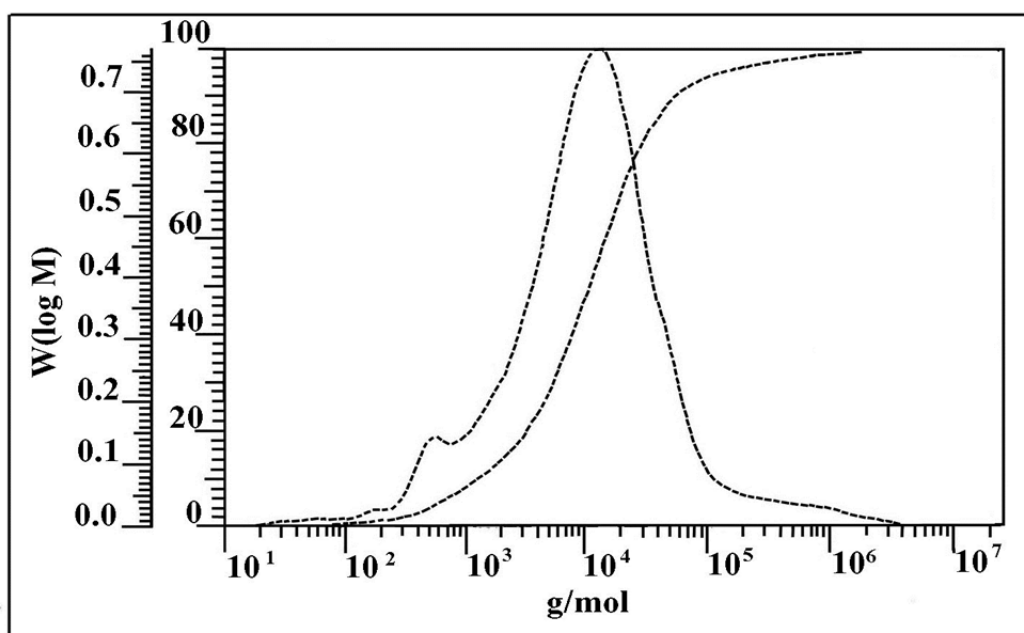
გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე. აკრილის მჟავას მეთილის ეთერისათვის: $K_{30^\circ\text{C}} \approx 0,3838$, $K_{40^\circ\text{C}} \approx 0,7813$ და $K_{50^\circ\text{C}} \approx 1,6003$ ($\gamma \approx 2$). მეთილმეთაკრილატისათვის: $K_{50^\circ\text{C}} \approx 1,9314$, $K_{55^\circ\text{C}} \approx 3,3286$ და $K_{60^\circ\text{C}} \approx 4,1006$; ბუთილმეთაკრილატისათვის: $K_{60^\circ\text{C}} \approx 0,9754$, $K_{70^\circ\text{C}} \approx 1,5072$ და $K_{80^\circ\text{C}} \approx 3,3286$ ($\gamma \approx 2$); რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგა-

რითმის ტემპერატურის შეზღუდვებულ სიდიდესთან (ნახაზი 37) დამოკიდებულებიდან გამოთვლილია ჰიდროსილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიები: აკრილის მჟავას მეთილის ეთერისათვის $E \approx 55,7$ კჯ/მოლი, მეთილმეთაკრილატისათვის $E \approx 62,1$ კჯ/მოლი და ბუთილმეთაკრილატისათვის $E \approx 58,0$ კჯ/მოლი. როგორც ზემოთ მოყვანილი მნიშვნელობებიდან ჩანს აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.



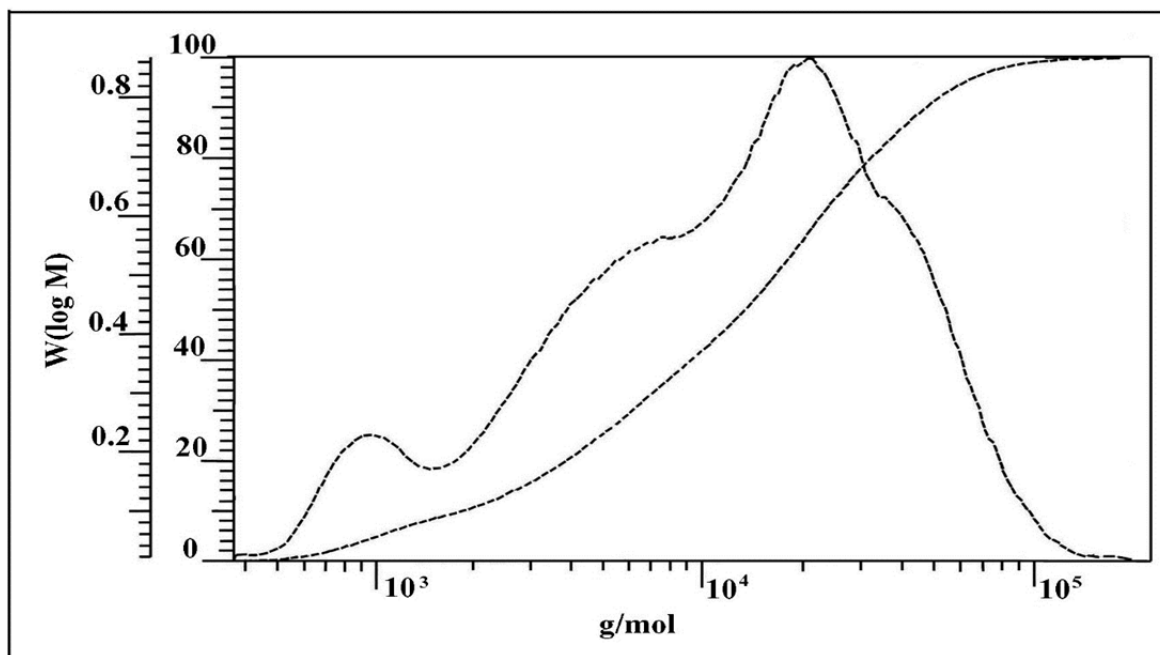
ნახაზი 37. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდვებულ სიდიდესთან მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან.

ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული II ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა (ნახაზი 38).

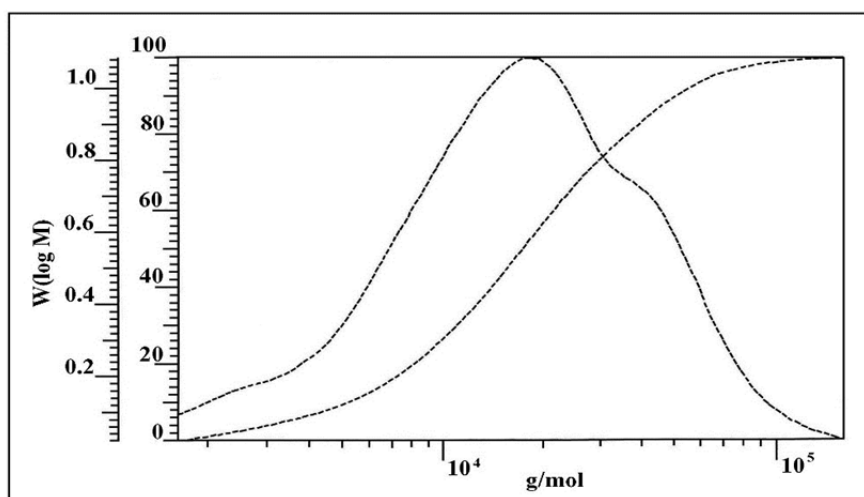


ნახაზი 38. II ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

განსაზღვრულ იქნა II ოლიგომერის საშუალო მოლეკულური მასები: $\bar{M}_w \approx 56,66 \times 10^3$, $\bar{M}_n \approx 1,877 \times 10^3$, $\bar{M}_z \approx 2,661 \times 10^6$. როგორც ნაპოვნია საშუალო მოლეკულური მასის მნიშვნელობიდან ჩანს, იგი დაახლოებით 11,4-ჯერ აღემატება თეორიულად გათვლილ მოლეკულურ მასას $\bar{M}_w \approx 4962$ (სრული ჰიდროსილილირების დროს), ხოლო პოლიდისპერსულობა ოლიგომერისა $p \approx 30$ ტოლია. ანალოგიურად იქნა დადგენილი IV და V ოლიგომერებისათვის საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსობა: IV ოლიგომერისათვის $M_n \approx 1,125 \times 10^4$, $M_m \approx 2,378 \times 10^4$, $M_z \approx 4,193 \times 10^4$, $p \approx 4,08$; V-ოლიგომერისათვის $M_n \approx 4,901 \times 10^3$, $M_m \approx 2,00 \times 10^4$, $\bar{M}_z \approx 4,219 \times 10^4$, $p \approx 2,14$; მოლეკულური მასის გაზრდილი მნიშვნელობა მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქციის მიმდინარეობისას ნაწილობრივ ადგილი აქვს კარბონილის ჯგუფზე ჰიდროსილილირებას, რაც ლიტერატურული მონაცემებიდანაც დასტურდება (ნახაზი 38-40). კერძოდ, ა.დ. პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა ჰიდრიდსილანების აკრილისმჟავას ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციები, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟვას თანაობისას და ნაჩვენები იქნა, რომ $\equiv \text{Si-H}$ ზმის მიერთება ორმაგ ბმასთან (1,2- ან 1,4-) დამოკიდებულია სილიციუმთან დაკავშირებული ორგანული ჯგუფის ხასიათზე და კარბონილური ნაერთის აღნაგობაზე. თუმცა აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ აღნიშნულ შრომაში არ არის გამოყენებული კვლევის ისეთი მეთოდი როგორიცაა ზმრ სპექტროსკოპია, რომელიც ერთნიშნელოვნად დაადასტურებდა მიღებული ნაერთების სტრუქტურას.



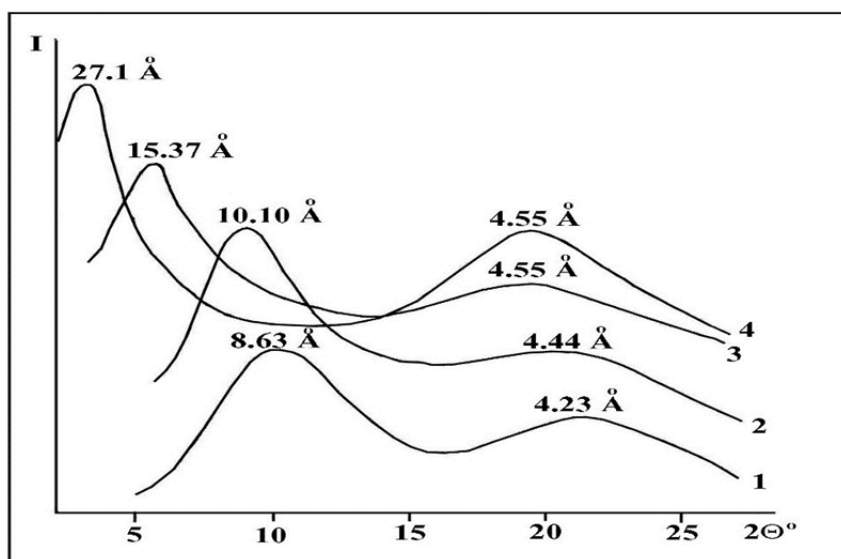
ნახაზი 39. IV ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.



ნახაზი 40. V ოლიგომერის გელ-შედწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

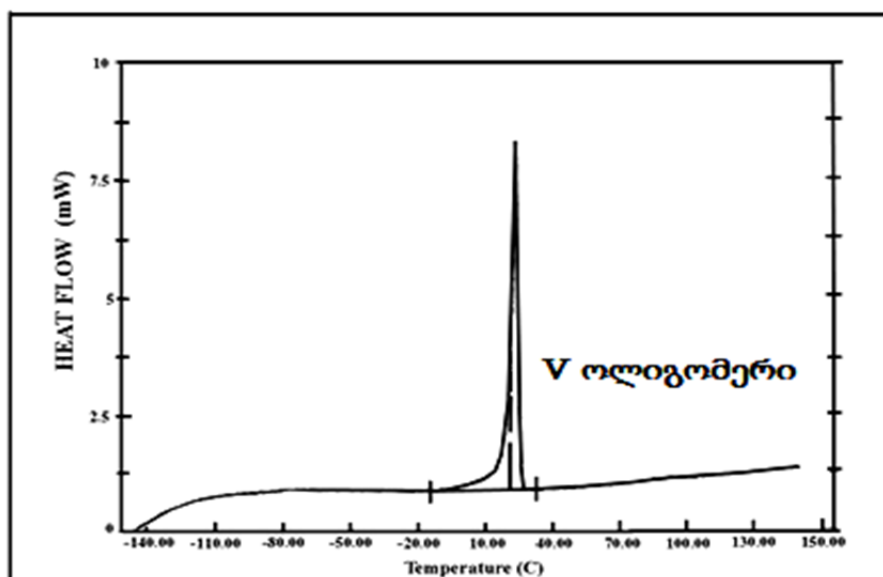
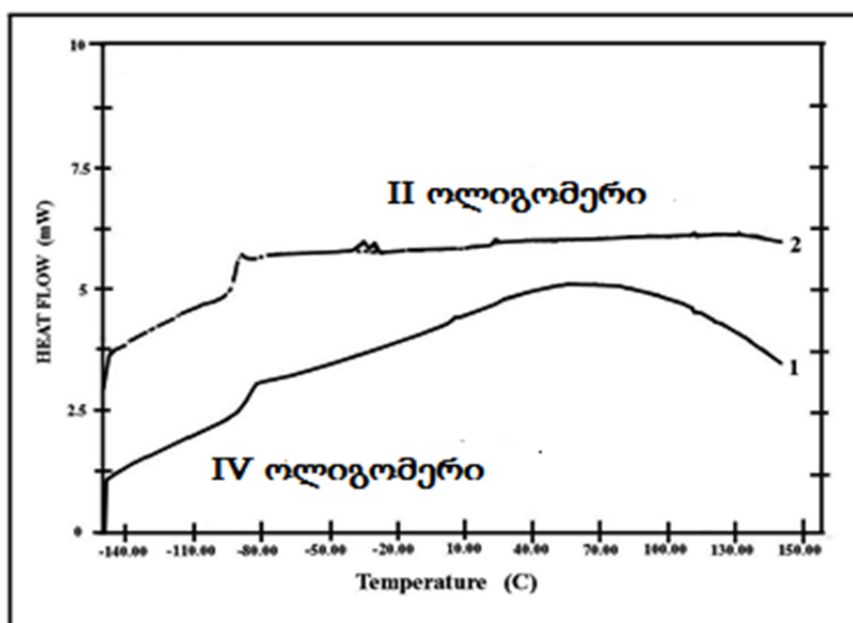
ამდენად, ზმრ სპექტროსკოპიაზე და გელშედწევად ქრომატოგრაფიაზე დაყრდნობით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს 1,2-მიმართულებით და ამასთანავე ადგილი აქვს ოლიგომერულ ჯაჭვში არსებული ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ზმის მოლეკულათშორის ჰიდრიდულ მიერთებას კარბონილის ჯგუფთან. თუმცა ^1H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

რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით ნაჩვენებია, რომ ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. გვერდითი ჩამნაცვლებელი ჯგუფის სიდიდის გაზრდასთან ერთად ოლიგომერებში ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა იზრდება $d_1=15,37 \text{ \AA}$ -დან (ოლიგომერი IV) $d_1=27,1 \text{ \AA}$ -მდე. აღნიშნული ოლიგომერების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობა ახლოა შესაბამისი აღნაგობის ორგანული ანალოგების ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობასთან, და ბევრად აღემატება დიმეთილსილოქსანური პოლიმერის ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობას რომელიც $7,2 \text{ \AA}$ ტოლია (ნახაზი 41).



ნახაზი 41. ოლიგომერების ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული მრუდები, სადაც მრუდი 1 შეესაბამება - I ოლიგომერს, 2 მრუდი - II ოლიგომერს, 3 მრუდი - IV და 4 მრუდი - V.

ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. კვლევამ აჩვენა (ნახაზი 33-34), რომ სინთეზირებულ ოლიგომერებში შეიმჩნევა ტემპერატურული გადასვლა $-82 \pm -93^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერების გამინების ტემპერატურას. კალორიმეტრულ მრუდებზე შეიმჩნევა ასევე ტემპერატურული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის ლლობის ტემპერატურას, რომელიც მკაფიოდ ჩანს V ოლიგომერის დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდიდან $+24,96^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე. როგორც აღნიშნულ ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდებიდან ჩანს მათ არ გააჩნია თხევად-კრისტალური ბუნება. განსხვავებით ნაშრომისაგან ¹²², სადაც მეთილსილოქსანურ ოლიგომერებში, სხვადასხვა სიგრძის ოქსიალკილური ჯგუფებით, შემჩნეულია თერმოტროპული მეზოფაზის არსებობა.



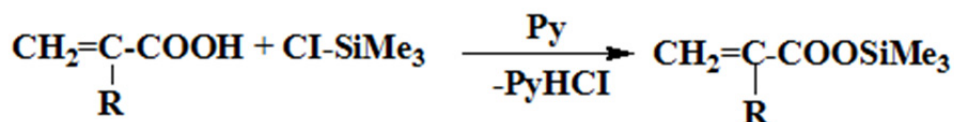
ნახაზი 42-43. ოლიგომერების დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები.

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

სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, პროიონის მჟავას და იზოერბოს მჟავას ტრიმეთილსილილირებული და ტრიეთოქსისილილირებული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში, შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა- და მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერებთან, კატალიზატორების როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას ისე Pt/C თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს ორი კონკურირებადი რეაქციის სახით, როგორც მოლეკულათშორისი ასევე შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გზით.

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

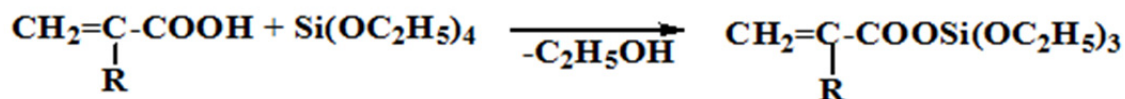
რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც: R=H, Me.

მიღებული აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს ¹⁵².

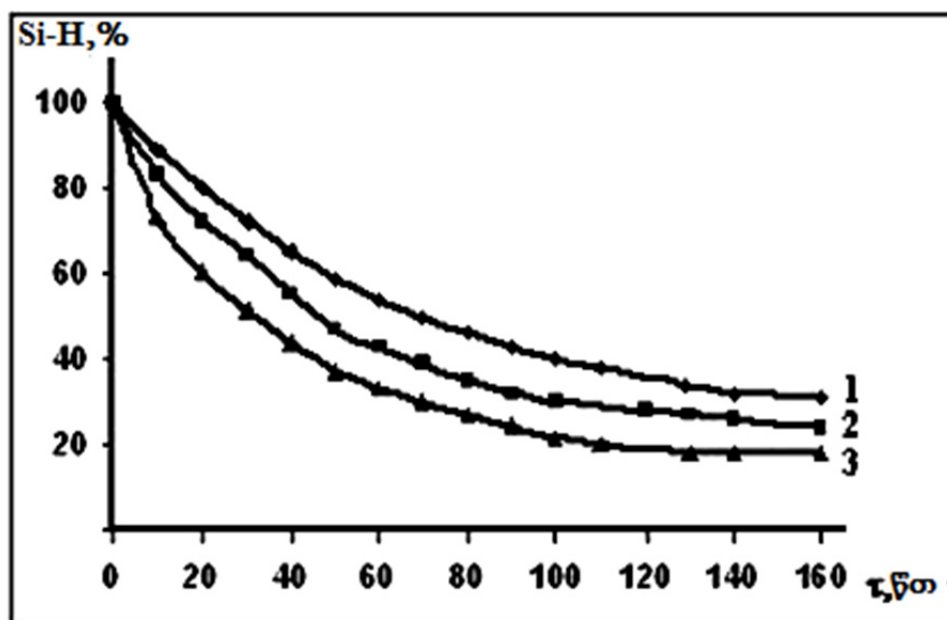
აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებული ეთერები სინთეზირებულ იქნა აკრილისა და მეთაკრილის მჟავების ურთიერთქმედებით ტეტრაეთოქსისილანთან ცნობილი მეთოდით, გამოყოფილი ეთილის სპირტი იდენიზებოდა სარეაქციო არედან. შემდგომში სარეაქციო პროდუქტები გამოხდით იქნა ვაკუუმზე. მეთაკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილირებული ეთერი ლიტერატურაში ცნობილი იყო, ხოლო რაც შეეხება აკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერს ავტორების მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



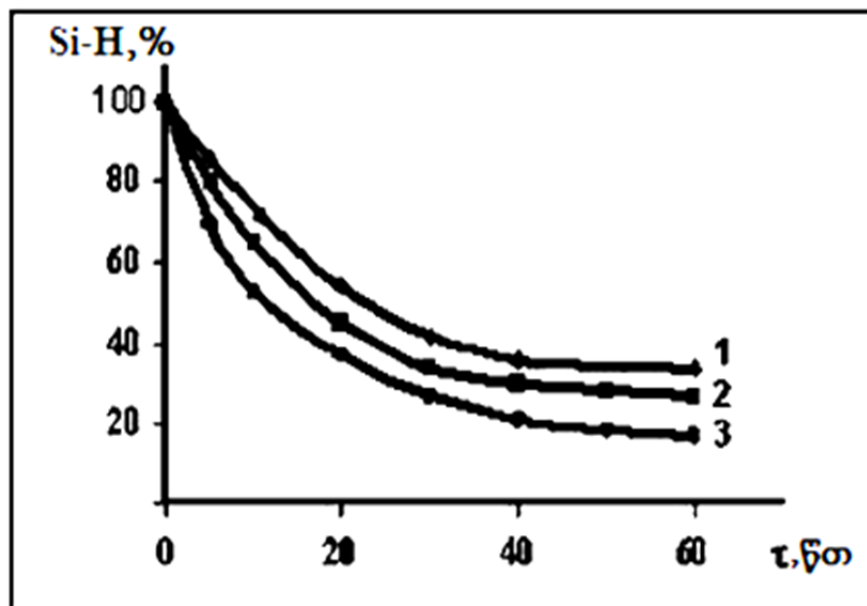
სადაც: R=H (XIV), Me.

მიერთების რეაქციები შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. კერძოდ აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ჩატარებულ იქნა 40-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში, ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა მორეაგირე კომპონენტების საერთო მასის 0,1% რაოდენობით. რაც შეეხება მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან 60°C ტემპერატურაზე $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება არ აღემატება 62% (~4 საათის განმავლობაში, ამიტომ ჰიდროსილილირების რეაქციები ჩატარებულ იქნა უფრო მაღალ ტემპერატურებზე (80-90°C). ხოლო რაც შეეხება აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილილირება ჩატარებულ იქნა 60-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0,1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. დადგენილია, რომ აკრილის მჟავას ტრიეთოქსისილილირებული ეთერის შემთხვევაში 80°C ტემპერატურაზე $\equiv\text{Si-H}$ კონვერსია შეადგენს 95%, მაშინ როდესაც მეთაკრილის მჟავას ტრიეთილსილილირებულ ეთერთან $\equiv\text{Si-H}$ კონვერსია 84%-ია, ეს შეიძლება აიხსნას იმ სტერიული ფაქტორით, რომელსაც ქმნის ჩამნაცვლებელი მეთილის ჯგუფი და ეს ეფექტი იგრძნობა ორივე, ტრიმეთილსილილირებული და ტრიეთოქსისილილირებული ეთერების შემთხვევაში.

42-ე და 43-ე ნახაზებზე მოცემულია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. როგორც ნახაზებიდან ჩანს ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე და სიჩქარე.

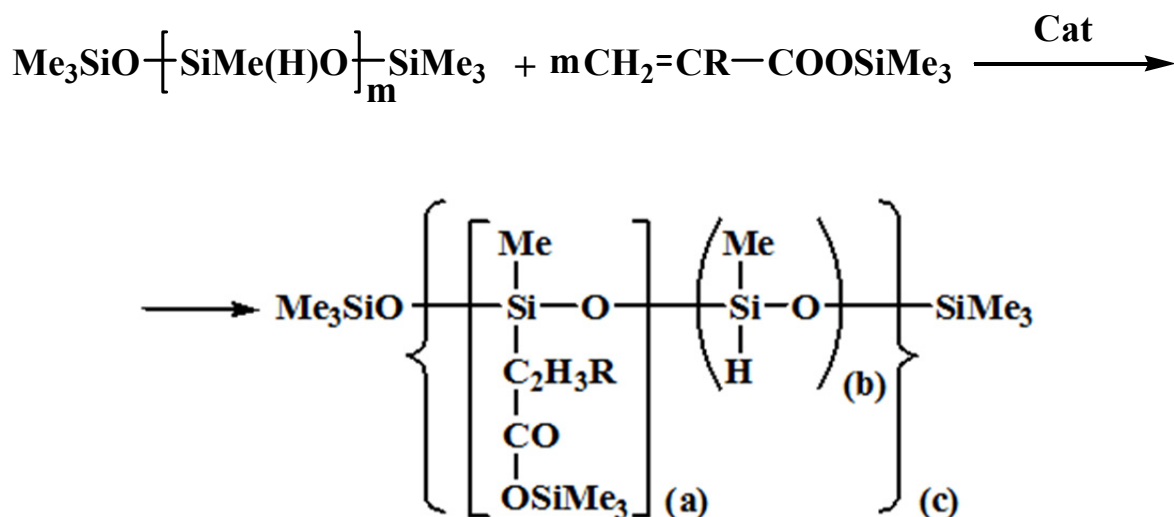


ნახაზი 42. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. მთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C ტემპერატურას, 2-50°C და 3-40°C.



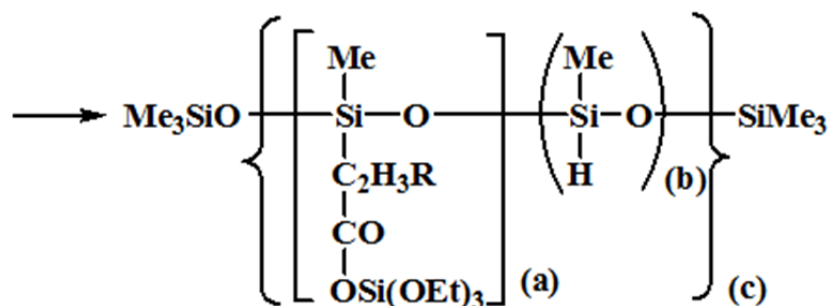
ნახაზი 43. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. მეთილჰიდ-რიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილირებულ ეთერთან. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 90°C ტემპერატურას, 2- 85°C და 3- 80°C .

ჰიდროსილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფები. ასე რომ ჰიდროსილირების რეაქციის დროს მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁵³:



სადაც: $m \approx 35$, $[(a)+(b)](c)=35$. $\text{R}=\text{H}$; VIII¹ (40°C), VIII² (50°C), VIII (60°C).
 $\text{R}=\text{Me}$, IX¹ (80°C), IX² (85°C), IX (90°C).





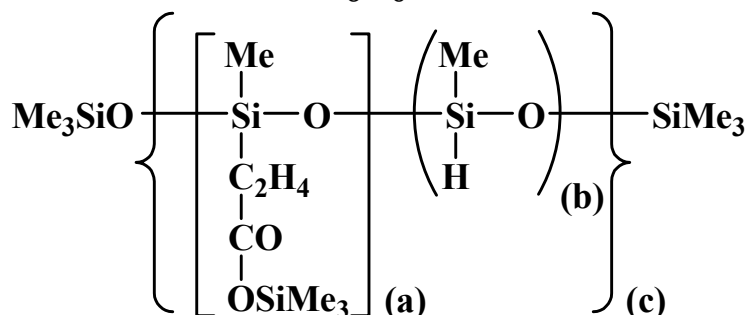
სადაც: $m \approx 35$, $[(a)+(b)](c) = 35$. $R = \text{H}$; X^1 (60°C), X^2 (70°C), X (80°C).

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

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში $\eta_{sp} \approx 0,03-0,05$; რომელთა აღნაგობა დამტკიცებული იქნა იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით. სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია მე-14-17 ცხრილებში.

ცხრილი 14

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
თვისება



№	გამო- სავა- ლი, %	η_{sp}^*	$d_4, \text{\AA}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}^{**}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	ელემენტური *** შედგენილობა, %		
						C	H	Si
1	2	3	4	5	6	7	8	9
VIII ¹	77	0,03	8,65	—	-80	<u>38,77</u> 38,72	<u>7,80</u> 7,50	<u>29,92</u> 29,53
VIII ²	84	0,04	—	—	—	<u>38,95</u> 39,16	<u>7,81</u> 7,46	<u>29,75</u> 29,02
VIII	89	0,05	8,65	4,42	-72	<u>39,76</u> 40,03	<u>7,84</u> 7,43	<u>29,00</u> 28,15

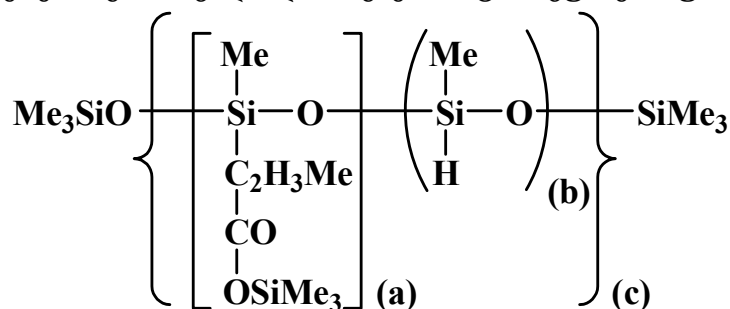
*აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში 25°C ტემპერატურაზე.

**საშუალო მოლეკულური მასები გათვლილ იქნა გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

***აქ და შემდგომში მრიცხველში გათვლილი მნიშვნელობებია, ხოლო მნიშვნელში ექსპერიმენტალური.

ცხრილი 15

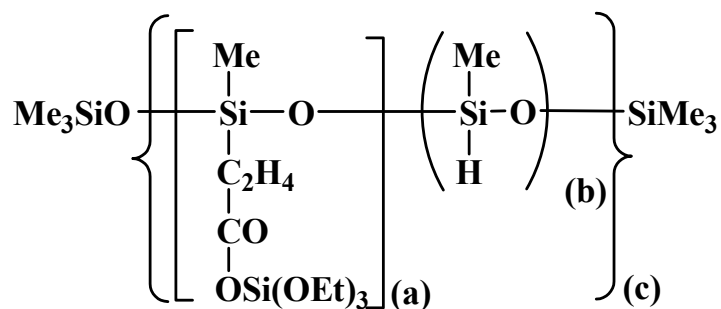
სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება



ოლი- გომე- რი, №	გამო- სავა- ლი, %	η _{sp} .	d ₁ , Å	ჰიდროსი- ლილირების სიღრმე, %	T _{გაბ.} , °C	ელემენტური შედგენილობა, %		
						C	H	Si
IX ¹	79	0,04	-	66	-	<u>41,12</u>	<u>8,14</u>	<u>28,49</u>
						40,72	7,70	28,53
IX ²	87	0,04	-	72	-	<u>41,79</u>	<u>8,18</u>	<u>27,89</u>
						41,16	7,96	28,02
IX	92	0,05	9,56	78	-65	<u>42,31</u>	<u>8,21</u>	<u>27,42</u>
						41,93	7,93	27,15

ცხრილი 16

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

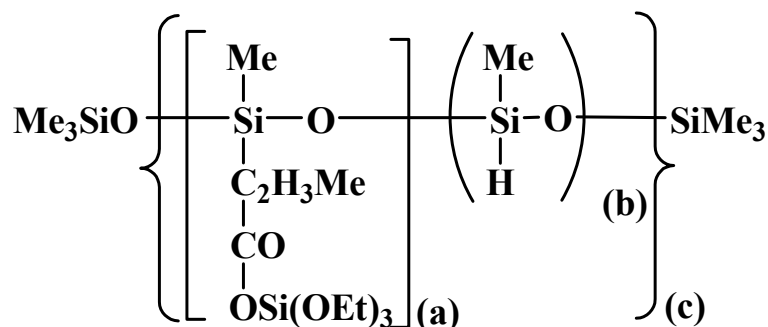


№	გამოსავა- ლი, %	რეაქციის ტემ-რა, °C	ჰიდროსი- ლილირების სიღრმე, %	η _{sp}	d ₁ , Å	k, მოლი.ლ/სეკ
X ¹	80	60	90	0,03	-	3,2006
X ²	85	70	93	0,05	-	5,2102
X	89	80	95	0,05	8,63	10,2890

E_{აქტ}≈56,0 კჯ/მოლი, γ≈1,8

ცხრილი 17

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური
ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

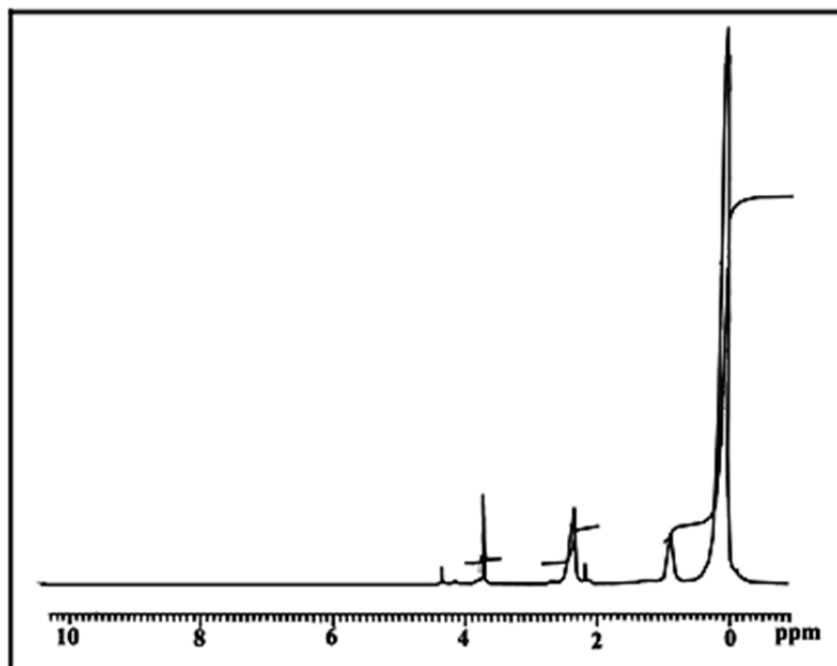


№	გამოსავალი, %	რეაქციის ტემპ-რა, °C	ჰიდროსილილირების სიღრმე, %	η_{sp}	d_4 , Å	k, მოლი.ლ/სეკ
XI ¹	78	60	63	0,03	-	0,7678
XI ²	79	70	74	0,03	-	1,2498
XI	80	80	84	0,04	8,63	2,3008

$E_{\text{პტ}} \approx 52,0$ კჯ/მოლი, $\gamma \approx 1,7$

სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2165 სმ^{-1} უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1155 სმ^{-1} უბანში. $\equiv\text{Si-Me}$ და SiMe_3 ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840 სმ^{-1} უბანში ¹³⁰.

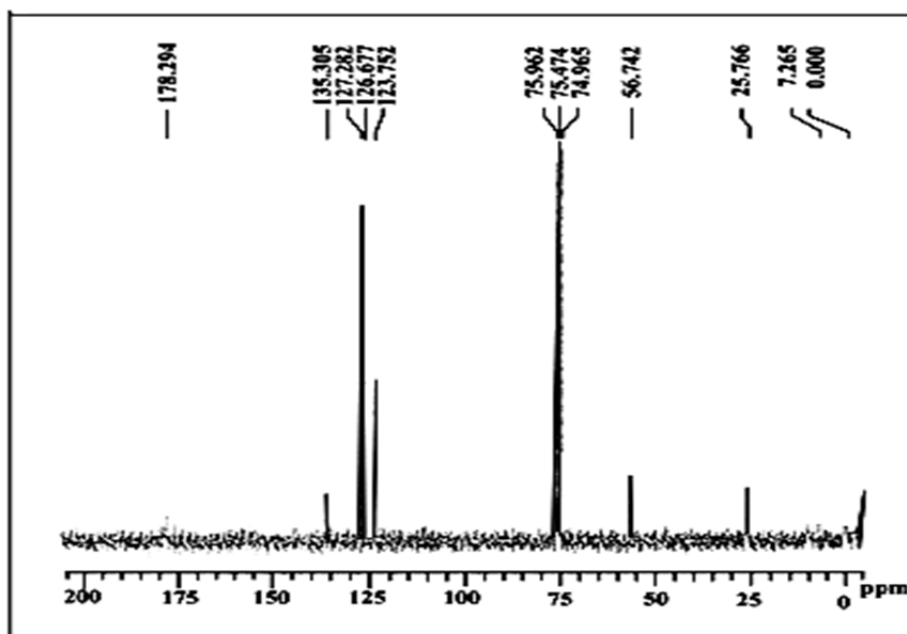
VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 44) შეიმჩნევა გაფართოებული სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 0,1$ ვ.მ.ნ., დამახასიათებელი მეთილის პროტონებისათვის - SiMe_3 და $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფში. ფართო სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 0,8$ ვ.მ.ნ. დამახასიათებელი წყალბადის პროტონებისათვის $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ჯგუფში. აგრეთვე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 2,3$ ვ.მ.ნ. დამახასიათებელი მეთილენური პროტონებისათვის $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ჯგუფში. ე.ი. ჰიდროსილილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის გზით. ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა აგრეთვე ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი მცირე ინტენსივობის შთანთქმის ზოლი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 4,2$ ვ.მ.ნ., რაც ოლიგომერული ჯაჭვის სხვადასხვა რგოლიანობის დამამტკიცებელია იწ სპექტრებთან ერთად.



ნახაზი 44. VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

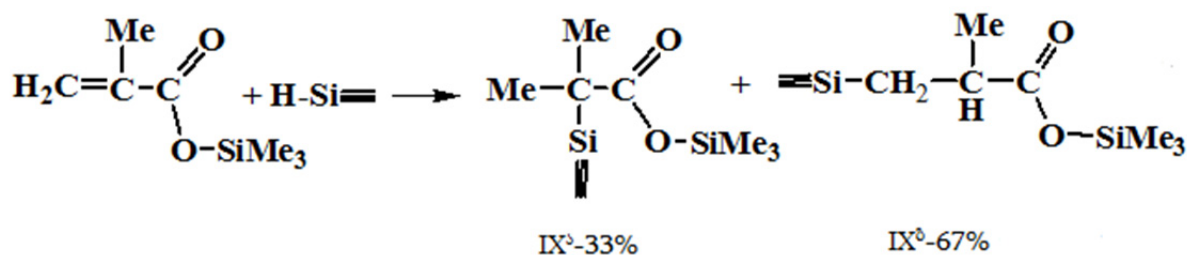
[

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

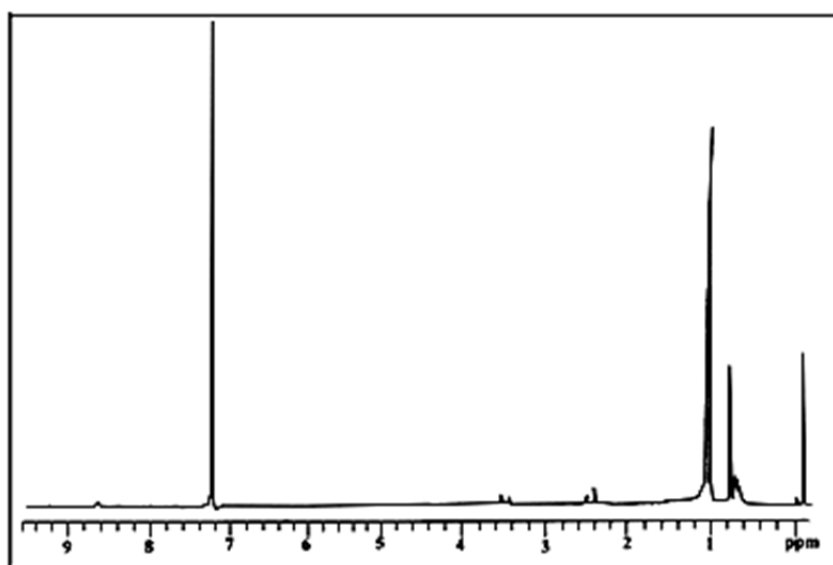


ნახაზი 45. VIII ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

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

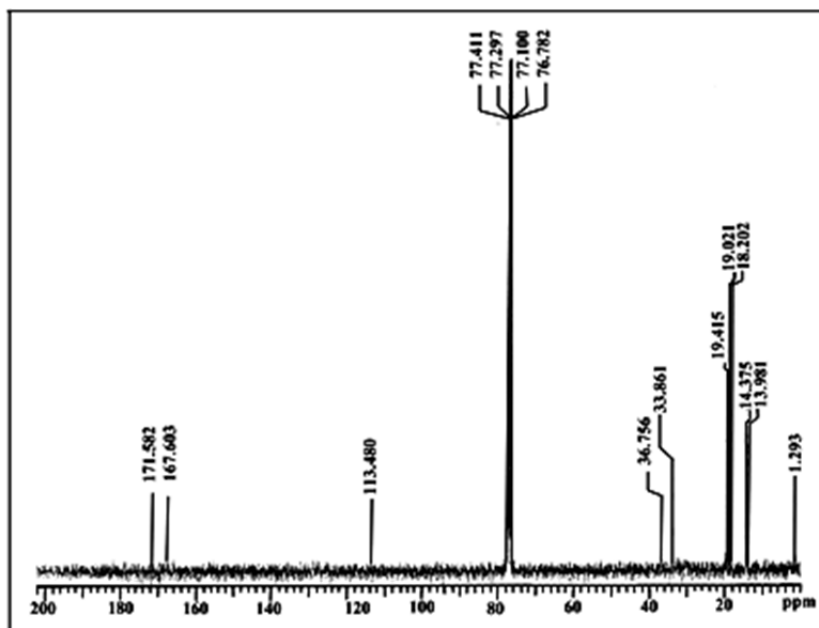


ანუ ერთერთ შესაძლო ვარიანტს წარმოადგენს მიერთება მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგო მიმართულებით. თუმცა ისევე, როგორც წინა შემთხვევებში აქაც უფრო სავარაუდოა, რომ ადგილი აქვს სილილირებულ ეთერებთან 1,4-მიერთებას და წარმოქმნილი საშუალოდ ინტერმედიატში ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებას. ყოველივე ამის გამო აღნიშნული ადუქტის ^1H ბმრ სპექტრი შემდეგი მახასიათებლებით ხასიათდება (ნახაზი 46): IX^a სტრუქტურის შემთხვევაში შეიმჩნევა მეთილის პროტონებისათვის $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ ჯგუფში სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0,07$ და $\delta=0,15$ ვ.მ.ნ., შესაბამისად. მეთილის პროტონებისათვის ($\text{Me}-\text{C}$) სინგლეტური სიგნალი $\delta=1,27$ ვ.მ.ნ.-ში. IX^b სტრუქტურის შემთხვევაში სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფებისათვის სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0,07-0,1$ ვ.მ.ნ., მეთილის პროტონებისათვის ($\text{Me}-\text{C}$) დუბლეტი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1,23$ ვ.მ.ნ., ($J=5,28$ ჰერცი), დუბლეტური სიგნალი $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ -სათვის $\delta=0,97$ ვ.მ.ნ., და $\equiv\text{CH}$ ჯგუფისათვის მულტიპლეტური სიგნალი $\delta=2,6$ ვ.მ.ნ.-ში.



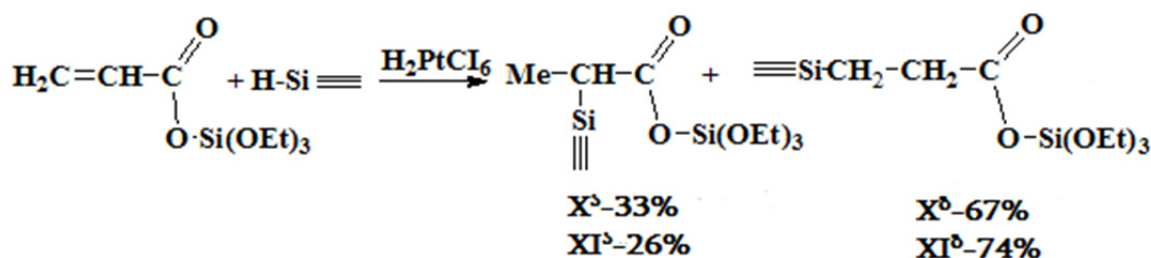
ნახაზი 46. IX ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

მოცემული ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 47) შესაბამისად შეიმჩნევა სიგნალების ორი ჯგუფი: IX^a სტრუქტურის შემთხვევაში $-\text{COO}-$ $\delta \approx 171,57$ ვ.მ.ნ., $\text{Me}-$ $\delta \approx 19,02$ ვ.მ.ნ., მეოთხეული ნახშირბადისათვის $\equiv\text{C}-$ $38,8$ ვ.მ.ნ., $-\text{SiMe}-$ $\delta \approx 1,3$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3-$ $\delta \approx 14,4$ ვ.მ.ნ. IX^b სტრუქტურის შემთხვევაში $-\text{COO}-$ $167,6$ ვ.მ.ნ., $\text{Me}-$ $18,2$ ვ.მ.ნ., $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ სათვის $-19,4$ ვ.მ.ნ., $=\text{CH}-$ $33,9$ ვ.მ.ნ., $-\text{Si}-\text{Me}-$ $1,29$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3-$ $13,98$ ვ.მ.ნ. ამდენად ბმრ სპექტრალური მონაცემები ერთმნიშვნელოვნად ადასტურებს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერების შემთხვევაში ჰიდროსილილირების რეაქციების ორივე მიმართულებით მიმდინარეობას.



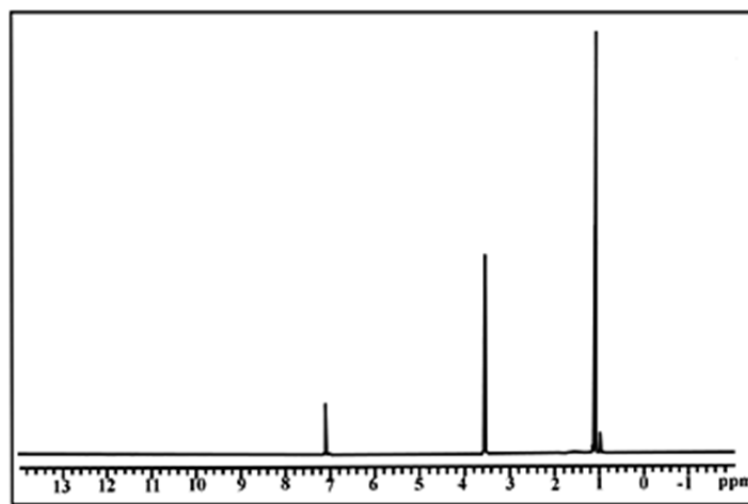
ნახაზი 47. IX ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

ანალოგიურად ჩატარებულია X და XI ოლიგომერებისათვის ^1H და ^{13}C ბმრ გამოკვლევები (ნახაზები 48 და 49). მეთილჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედებისას ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან მოსალოდნელია ორი, 1,2- და 1,4-მიერთების პროდუქტის წარმოქმნა:



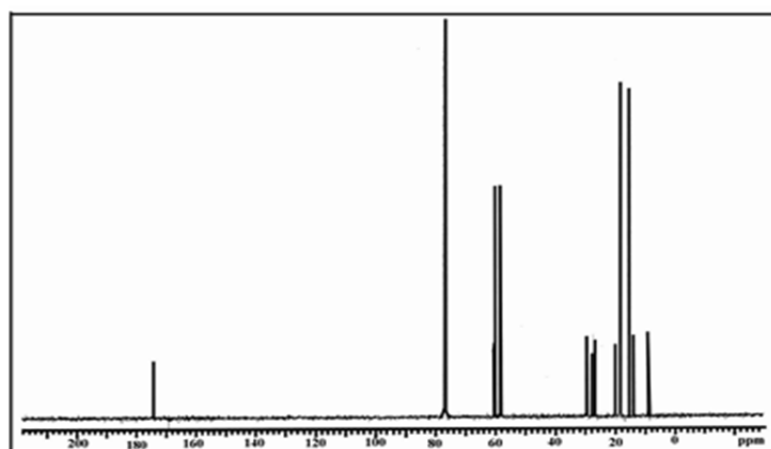
რეალურად სპექტრში გვაქვს ორივე ადუქტის ნარევი თანაფარდობით 1:2. X^a სტრუქტურისათვის მეთილის ჯგუფის დუბლეტური სიგნალი, სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტით $J=7,62$ ჰერცით, მჟღავნდება $\delta \approx 1,1$ ვ.მ.ნ-ში. მეთინის ჯგუფის ($\equiv\text{CH}$) პროტონი, რომელიც განიცდის მეთილის ჯგუფის სამი პროტონის გავლენას კვარტეტული ბუნებისაა იგივე სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტით და რეზონირებს ველის $\delta \approx 2,16$ ვ.მ.ნ-ში. ამის გარდა

სპექტრში გვაქვს ეთოქსი ჯგუფის შესაბამისი მეთილენისა და მეთილის პროტონები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 3,58$ ვ.მ.ნ., (კვარტეტი $J=7,03$ ჰერცი) და $\delta \approx 1,1$ ვ.მ.ნ., (ტრიპლეტი $J=7,03$ ჰერცი) (ნახაზი 48).



ნახაზი 48. X ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

X ოლიგომერის (X^a სტრუქტურისათვის) ^{13}C ბმრ სპექტრი სრულ შესატყვისობაშია პროტონულ სპექტრთან და შეიცავს ხუთ სინგლეტურ სიგნალს. ყველაზე სუსტ ველში $\delta \approx 174,9$ ვ.მ.ნ.-ში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფის $-\text{COO}-$ ნახშირბადის ატომი. სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთინის მესამეული ნახშირბადის ატომი ხასიათდება ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 29,9$ ვ.მ.ნ. მეთილის ორი ჯგუფიდან ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილი რეზონირებს უფრო ძლიერ ველში $\delta \approx 15,5$ ვ.მ.ნ., მესამეულ ნახშირბადთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფისაგან განსხვავებით ($\delta \approx 20,19$ ვ.მ.ნ.). ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომი შედარებით სუსტ ველშია განთავსებული, წანაცვლებით $\delta \approx 60,4$ ვ.მ.ნ. (ნახაზი 49).



ნახაზი 49. X ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3)

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

X^b სტრუქტურის შემცველი ოლიგომერის (X) ^{13}C სპექტრი ასევე ხუთი სინგლეტური სიგნალითაა წარმოდგენილი. მათგან ყველაზე ძლიერ ველში რეზონირებს ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილის პირველადი ნახშირბადის ატომი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 14,5$ ვ.მ.ნ. სილიციუმთან დაკავშირებული მეორადი ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება დაფიქსირებულია $\delta \approx 23,2$ ვ.მ.ნ., ხოლო უარყოფითი მეზომერული ეფექტის მქონე კარბოქსილთან $-COO-$ დაკავშირებული CH_2 -ის რეზონანსული შთანთქმა - $\delta \approx 27,4$ ვ.მ.ნ. კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება X^b სტრუქტურის ანალოგიურია. რაც შეეხება ტრიმეთილსილოქსი- და $Me-Si\equiv$ ჯგუფების მეთილის პირველადი ნახშირბადის ატომები რეზონირებენ ველის ყველაზე ძლიერ ნაწილში $\delta \approx 9,4$ ვ.მ.ნ. მე-18 და მე-19 ცხრილებში მოცემულია X^a და X^b სტრუქტურებისათვის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრალური მონაცემები.

ცხრილი 18

X ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრული მონაცემები



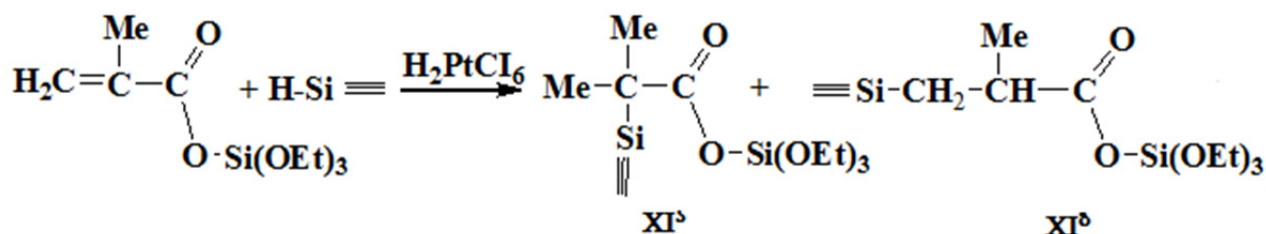
სტრუქ.	-Me	$\equiv\text{CH}-\text{Si}\equiv$	OCH_2-	$\equiv\text{SiCH}_2-$	-Me	-CH ₂ -	Me-Si	%
X^a	1,1 d $J=7,62$	2,16 q $J=7,62$	3,58 q $J=7,03$	-	1,1 t $J=7,03$	-	0,07s	72,3
X^b	-	-	3,58 q $J=7,03$	1,24 t $J=7,03$	1,57d $J=7,27$	2,2 t $J=7,03$	0,07s	27,7

ცხრილი 19

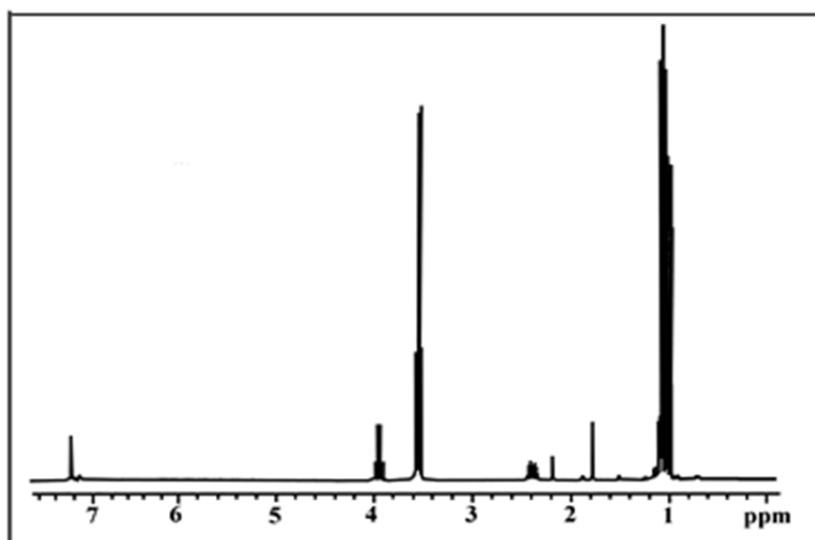
X ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები

სტრუქ.	Me	$\equiv\text{CH}-\text{Si}\equiv$	OCH_2	$-COO-$	$\equiv\text{SiCH}_2-$	-CH ₂ -	Me	SiMe_3	SiMe
X^a	20,19	29,9	60,04	174,9	-	-	15,5	9,4	9,2
X^b	-	-	-	174,9	23,2	27,4	14,5	9,4	9,2

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან მიერთებისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოქმნება (1:2,8) ფარმერის წესის მიხედვით 1,4-მიერთების პროდუქტთან შედარებით. რაც შეიძლება აიხსნას ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მეთილის ჯგუფის სივრცითი დაბრკოლებით. ამგვარად ჰიდროსილილირება შეიძლება ორი მიმართულებით წარიმართოს:



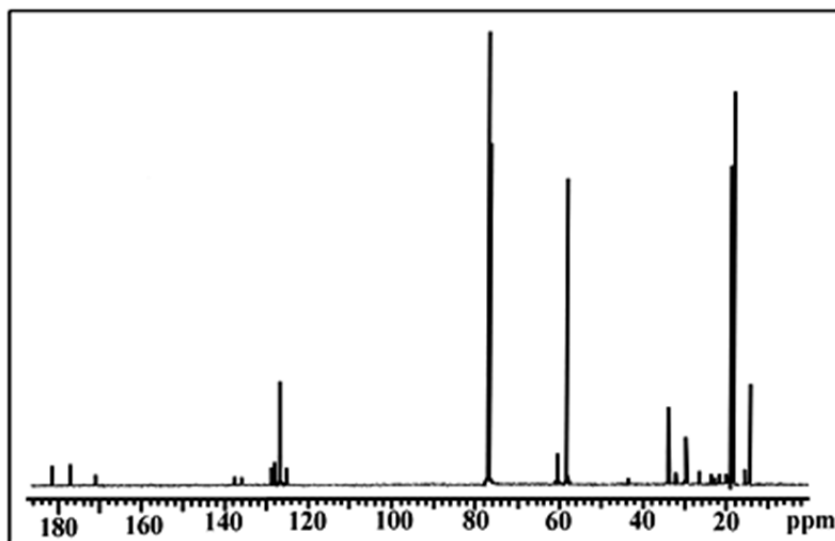
XI ნივთიერების (XI^a სტრუქტურა) ¹H ბმრ სპექტრში ნახშირბადის მეოთხეულ ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის პროტონები სინგლეტურ სიგნალს იძლევა ქიმიური წანაცვლებით δ=1,05 ვ.მ.ნ. რაც შეეხება ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალ მეთილენისა და მეთილის ჯგუფის პროტონებს მათი ქიმიური წანაცვლებები შესაბამისად δ=3,96 ვ.მ.ნ., (კვარტეტი, J=7,23 ჰერცი) და δ=1,08 ვ.მ.ნ., (ტრიპლეტი, J=7,23 ჰერცი) (ცხრილი 20, ნახაზი 50).



ნახაზი 50. XI ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl₃).

იგივე ოლიგომერის (XI^a სტრუქტურა) ¹³C ბმრ სპექტრი რამდენიმე ნახშირბადის ატომის არსებობას ადასტურებს. მათგან მაქსიმალურად სუსტ ველში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფში შემავალი ნახშირბადის ატომი, რომლის ქიმიური წანაცვლება δ=172,0 ვ.მ.ნ-შია. ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება δ=60,4 ვ.მ.ნ-შია. მეოთხეული ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება δ=34,2 ვ.მ.ნ. მეოთხეული ნახშირბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფში შემავალი პირველადი ნახშირბადის ატომების ქიმიური წანაცვლება δ=19,26 ვ.მ.ნ-ის ტოლია. ხოლო

ეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 18,3$ ვ.მ.ნ. (ცხრილი 21, ნახაზი 51).



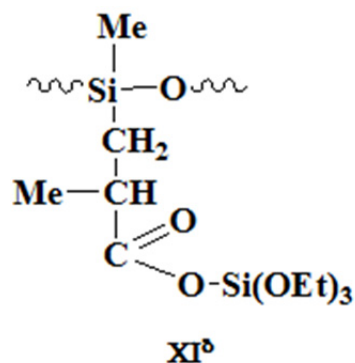
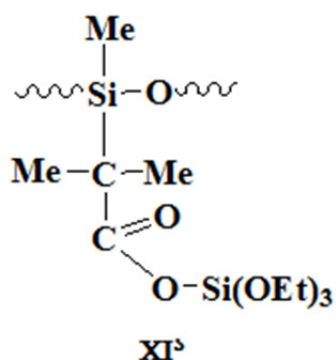
ნახაზი 51. XI ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი.
(გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3).

1,4-მიერთების პროდუქტის (სტრუქტურა XI^ბ) პროტონულ სპექტრში ელექტროდადებით სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის პროტონები დუბლეტურ სიგნალს იძლევიან ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 1,11$ ვ.მ.ნ., სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტით $J = 7,04$ ჰერცი. მეთინის პროტონი სექსტეტური ხასიათისაა ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta \approx 2,4$ ვ.მ.ნ., ტრიპლეტური ხასიათისაა მეთინის ჯგუფთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის პროტონებიც, რომელთა ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 1,08$ ვ.მ.ნ.-ის ტოლია.

იმავე ნივთიერების 1,4-მიერთების პროდუქტის ^{13}C ბმრ სპექტრში ველის მაქსიმალურად სუსტ უბანში რეზონირებს კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომი, ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 178,0$ ვ.მ.ნ.; ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 58,5$ ვ.მ.ნ.-ის ტოლია. ელექტროდადებით სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 29,2$ ვ.მ.ნ.-შია. მეთინის ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალი მესამეული ნახშირბადის ატომის ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 33,9$ ვ.მ.ნ. ნახშირბადის მესამეულ ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფი, მეთოქსი ჯგუფის შემადგენლობაში შემავალ მეთილის ჯგუფისაგან განსხვავებით ველის შედარებით სუსტ ნაწილში მქლავნდება ($\delta \approx 19,1$ ვ.მ.ნ., და $\delta \approx 18,5$ ვ.მ.ნ.-ში შესაბამისად). რაც შეეხება ტრიმეთილსილილისა და $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფების შემადგენლობაში შემავალი ნახშირბადის ატომებს, მათი ქიმიური წანაცვლება $\delta \approx 9,1$ ვ.მ.ნ. მე-20 და 21-ე ცხრილში მოცემულია XI ოლიგომერის შემადგენლობაში შემავალი ყველა სტრუქტურული იზომერის ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები.

ცხრილი 20

XI ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრული მონაცემები



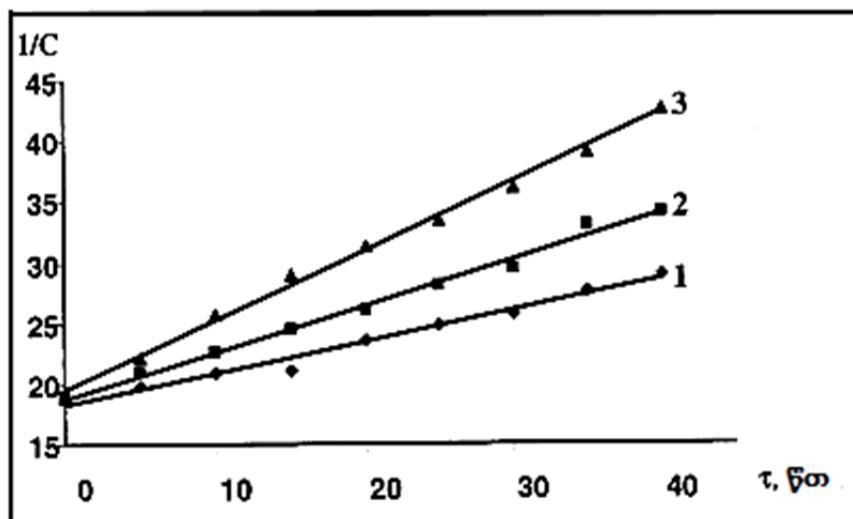
სტრუქ.	C-Me	Me	OCH ₂ -	≡SiCH ₂ -	Me	-CH-	Me-Si	%
XI ^ა	1,05 s J=7,62	1,08 t J=7,03	3,96 q J=7,23	-	-	-	0,07s	26
XI ^ბ	-	1,08 t J=7,03	3,56 q J=7,03	1,11 d J=7,04	1,0 J=7,03	2,4 sex J=7,03	0,07s	74

ცხრილი 21

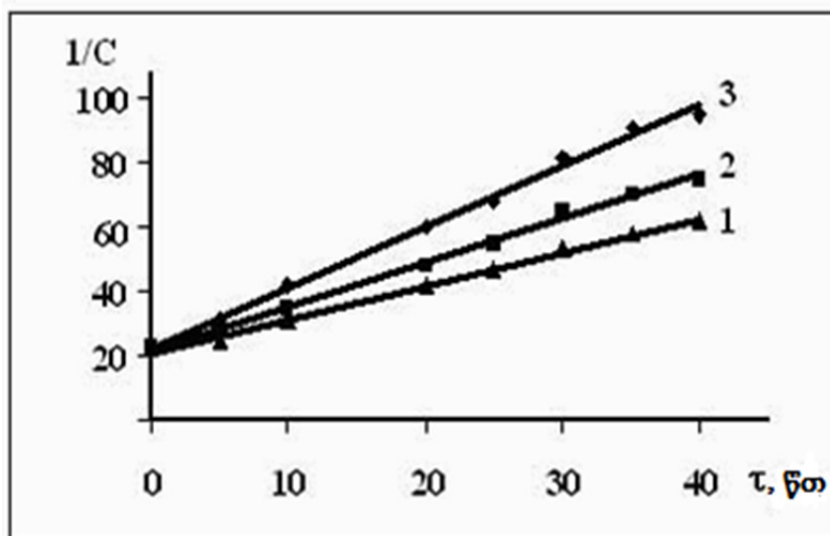
XI ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემები

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

52-ე და 53-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა- და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიები აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებული ეთერის შემთხვევაში: $K_{40^\circ\text{C}} \approx 2,2217 \times 10^{-1}$; $K_{50^\circ\text{C}} \approx 3,3528 \times 10^{-1}$; $K_{60^\circ\text{C}} \approx 5,5498 \times 10^{-1}$ და $\gamma \approx 1,55$; მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან: $K_{80^\circ\text{C}} \approx 1,0330$, $K_{85^\circ\text{C}} \approx 1,3357$; $K_{90^\circ\text{C}} \approx 1,9484$.



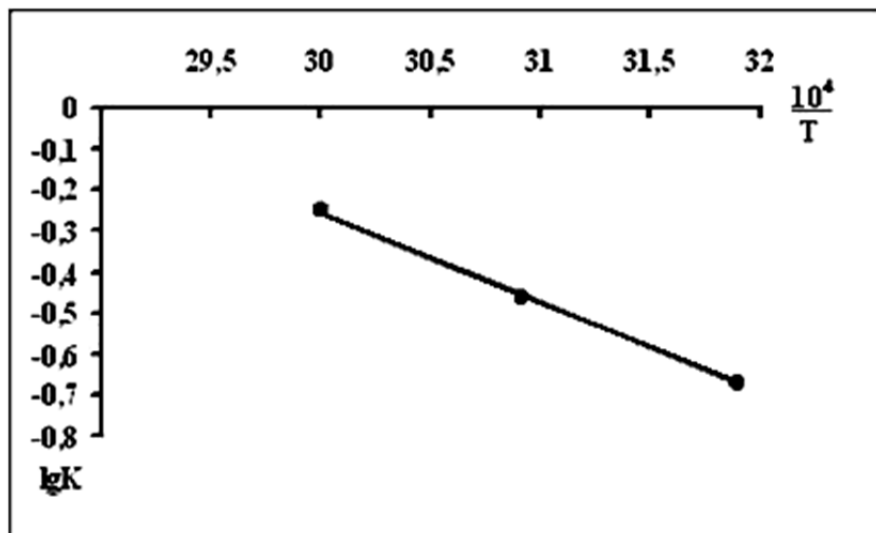
ნახაზი 52. კონცენტრაციის შეზღუდვებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილ ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 40°C ტემპერატურას, 2 მრუდი შეესაბამება 50°C ტემპერატურას, 3 მრუდი შეესაბამება 60°C ტემპერატურას.



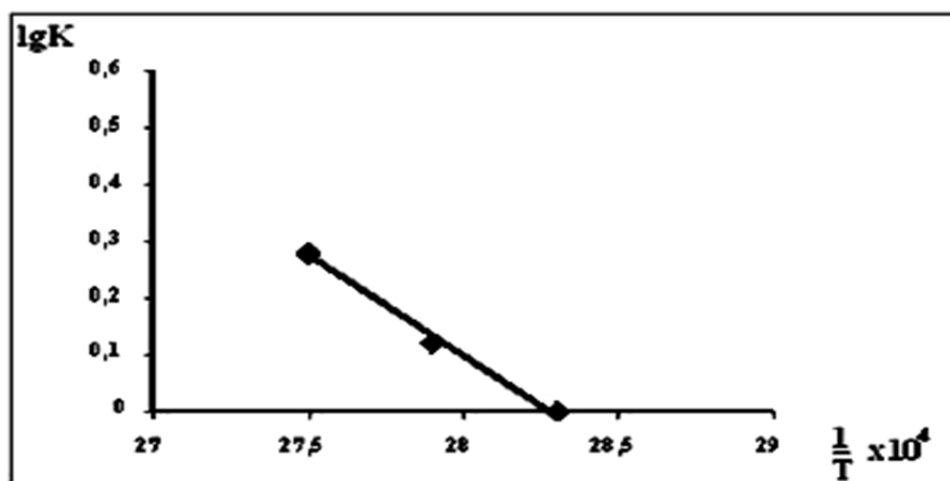
ნახაზი 53. კონცენტრაციის შეზღუდვებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C ტემპერატურას, 2 მრუდი შეესაბამება 85°C ტემპერატურას, 3 მრუდი შეესაბამება 90°C ტემპერატურას.

54-ე და 55-ე ნახაზზე მოცემულია მეთილჰიდრიდსილოქსანის აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდვულ სიდიდესთან, საიდანაც

გათვლილია აქტივაციის ენერგიები შესაბამისად $E \approx 39.9$ და $E \approx 69.0$ კჯ/მოლი. ჰიდროსილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგიის გაზრდილი მნიშვნელობა მეთაკრილისმჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერებთან ჰიდროსილირების რეაქციის დროს შესაძლებელია აიხსნას სტერიული ფაქტორით.



ნახაზი 54. ჰიდროსილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს აკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.



ნახაზი 55. ჰიდროსილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.

სინთეზირებული VIII ოლიგომერისათვის ჩატარებულია გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა და ნაპოვნია მოლეკულური მასა, რომელიც შეადგენს $M_w \approx 4.42 \times 10^3$. უნდა

ადინიშნოს, რომ მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირება კარბონილურ ჯგუფზე დაფიქსირებული არ იქნა.

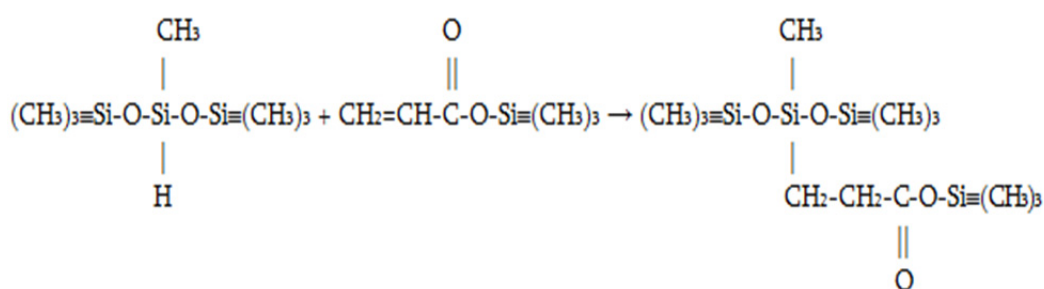
თერმომექანიკური გამოკვლევებით განსაზღვრულია VIII ოლიგომერის გამინების ტემპერატურა, რომელიც შეადგენს $T_{\text{გამ}} \approx -72^\circ\text{C}$. რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ოლიგომერები VIII-XI წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემას, ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1 \approx 8,63-8,65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

ავტორების მიერ ¹²⁶ ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული გვერდით ჯაჭვში ტრიეთოქსი ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლიგომერების ჰიდროლიზური კონდენსაცია ეთილის სპირტხსნარში ამონიუმის ჰიდროქსიდის, ან NH_4F -ის თანაობისას და სინთეზირებულ იქნა გამჭვირვალე სილიკაგელები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ პროდუქტებს სილიკა-აეროგელების მისაღებად და ასევე როგორც შემაკავშირებელი სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად.

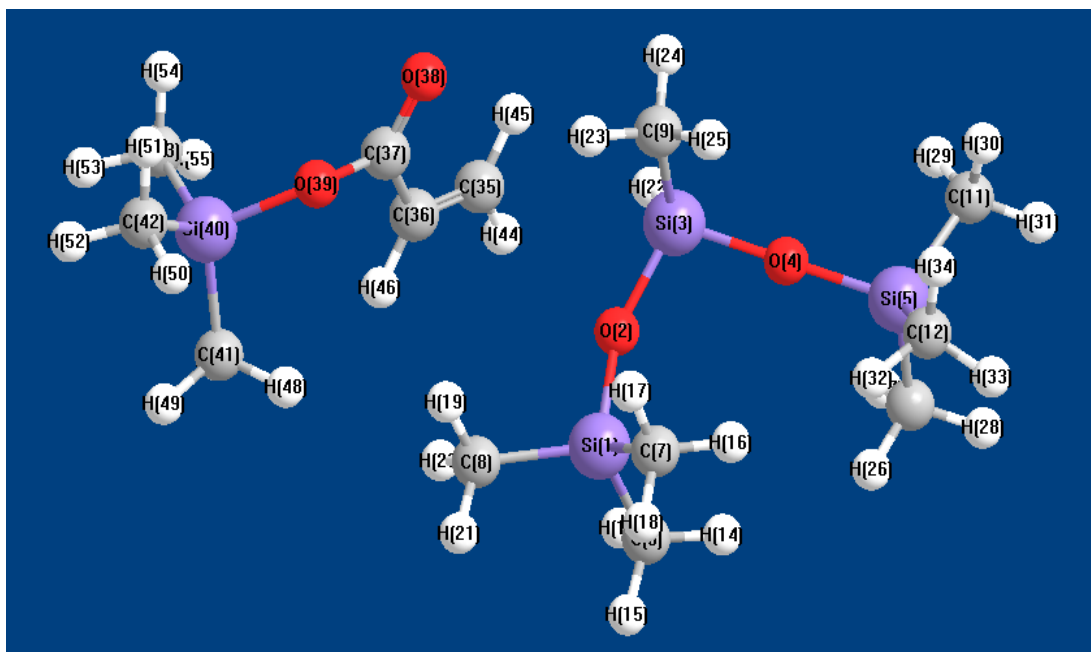
α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის ქვანტურ-ქიმიური გათვლები შესრულებულ იქნა არაემპირიული სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიის (DFT) მეთოდით. გამოყენებულ იქნა პროგრამა „Priroda-04“ ^{149, 154}.

განხილულ იქნა ბიმოლეკულური რეაქციის ორი შესაძლო ვარიანტი: ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით.

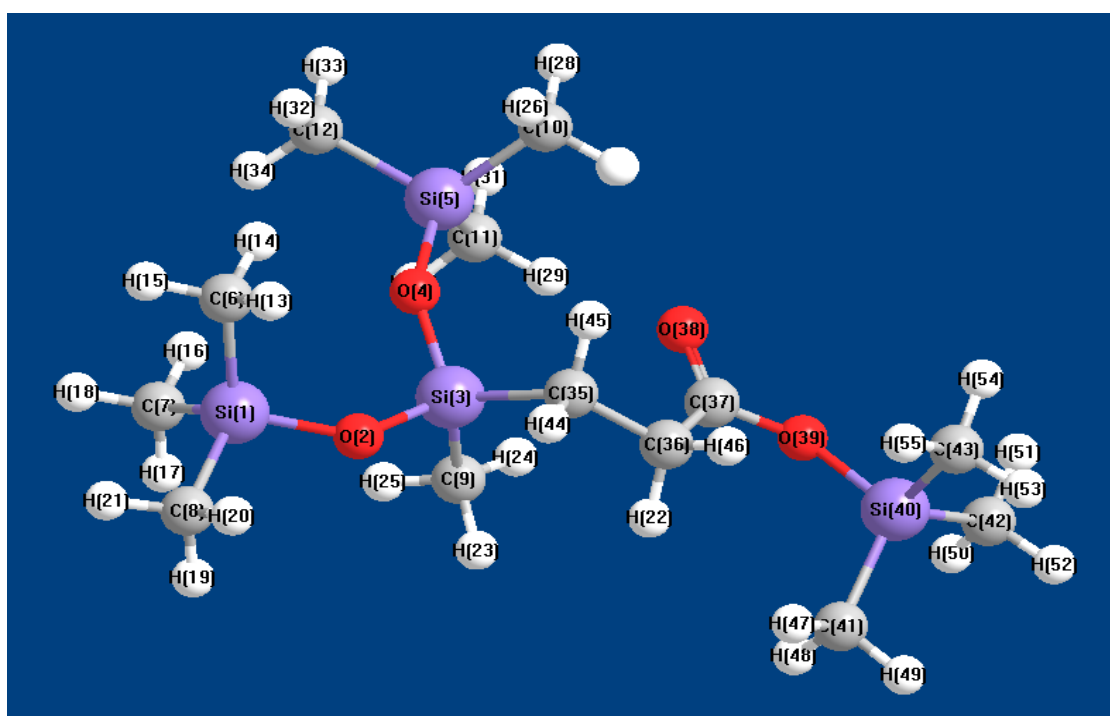
პირველად განვიხილულ იქნა ფარმერის წესის ვარიანტი.



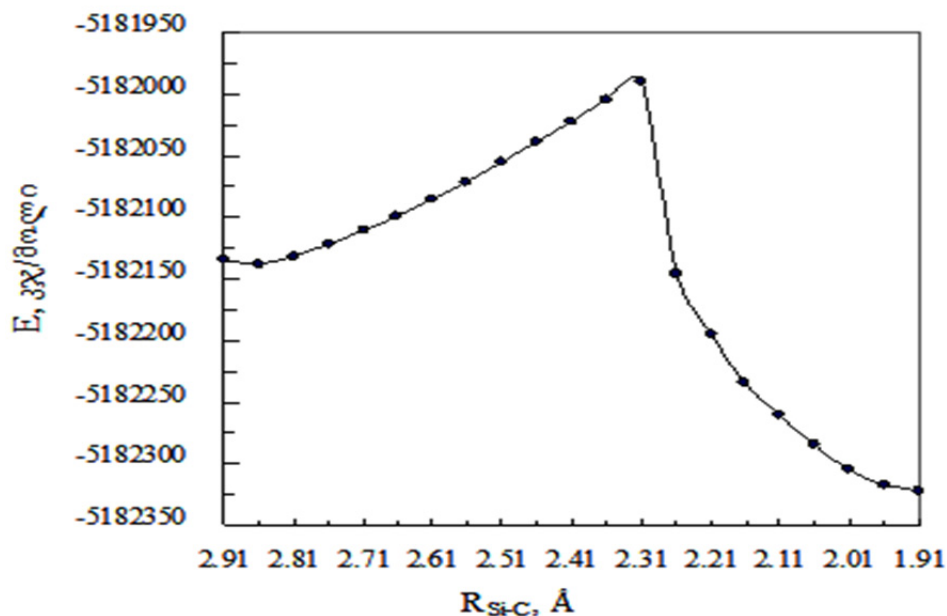
მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის ($\text{Si}_3 - \text{C}_{35}$) და წყალბადისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $\text{H}_{22} - \text{C}_{36}$ აღებული იქნა $1.0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილების ცვლილება ატომებს შორის ხდებოდა $0.05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით. სისტემის საწყისი მდგომარეობა მოცემულია 56-ე ნახაზზე, ხოლო საბოლოო მდგომარეობა 57-ე ნახაზზე. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔE) დამოკიდებულება ატომებს შორის მანძილზე მოცემულია 58-ე ნახაზზე.



ნახაზი 56. რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა.



ნახაზი 57. რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების საბოლოო მდგომარეობა.



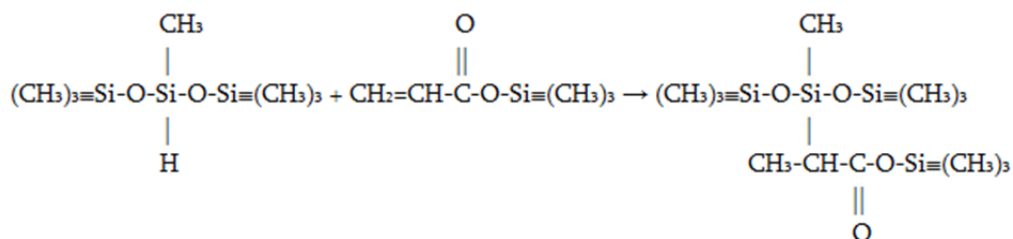
ნახაზი 58. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔE) სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე ($R_{Si-C_{35}}$).

როგორც 58-ე ნახაზიდან ჩანს, ნახშირბადის C_{35} ატომის მიახლოებისას სილიციუმის Si_3 ატომთან $R_{Si_3-C_{35}} = 2.308 \text{ Å}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი Si_3 და O_4 ატომებს შორის α, ω -ბის (ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოლეკულაში მცირდება 0.77-დან 0.67-მდე, ხოლო ტრიმეთილაკრილოქსისილანის მოლეკულაში C_{35} და C_{36} ატომებს შორის 1.81-დან 1.45-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის Si_3 ატომსა და წყალბადის H_{22} ატომს შორის (0.86-0.66) და შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{Si_3-C_{35}} = 0.24$ და $P_{C_{36}-H_{22}} = 0.18$). ორმაგი ბმა გადადის ერთმაგ C-C ბმაში. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის Si_3 ატომს ($P_{Si_3-H_{22}} = 0.00$) და უერთდება ნახშირბადის C_{36} ატომს ($P_{C_{36}-H_{22}} = 0.92$).

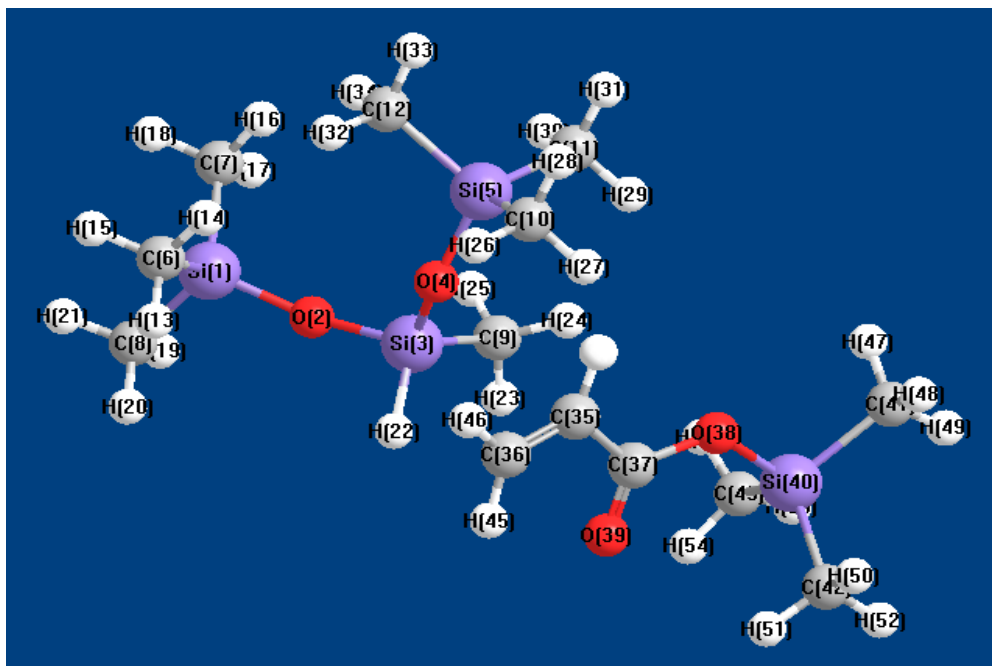
აქტივაციის ენერგია $\Delta E^* = 148.07 \text{ კკ/მოლი}$, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი $\Delta E = -183.74 \text{ კკ/მოლი}$. როგორც ვხედავთ, რეაქცია ეგზოთერმულია.

იმის გათვალისწინებით, რომ სისტემაში წარმოდგენილია 4 სარეაქციო ცენტრი [გაწყვეტილი ბმები (2): $Si_3 - H_{22}$, $C_{35} = C_{36}$; წარმოქმნილი ბმები (2): $Si_3 - H_{35}$, $C_{36} - H_{22}$], აღნიშნული აქტივაციის ენერგია უნდა გაიყოს 4-ზე. ამ შემთხვევაში ერთ სარეაქციო ცენტრზე გაანგარიშებული აქტივაციის ენერგია $\Delta E^* = 148.07 \text{ კკ/მოლი} / 4 = 37.02 \text{ კკ/მოლი}$, რაც იმას ნიშნავს, რომ მიღებული მნიშვნელობა შეესაბამება ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის ენერგეტიკულ მახასიათებელს.

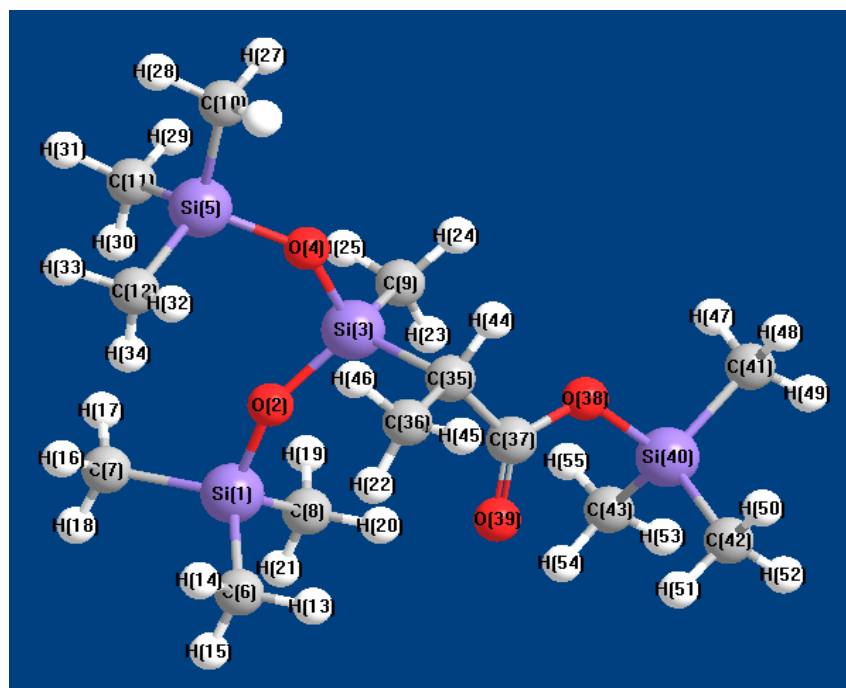
განიხილულ იქნა მარკოვნიკოვის წესის ვარიანტი.



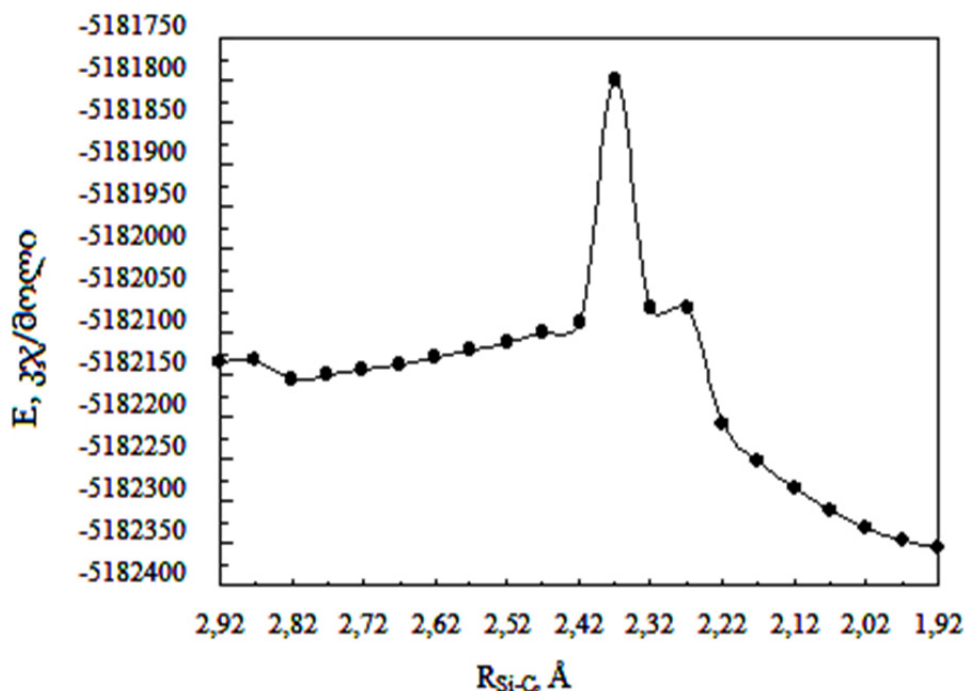
მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის ($\text{Si}_3 - \text{C}_{35}$) და წყალბადისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $\text{H}_{22} - \text{C}_{36}$ აღებულ იქნა $1.0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილების ცვლილება ატომებს შორის ხდებოდა $0.05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით. სისტემის საწყისი მდგომარეობა მოცემულია 59-ე ნახაზზე, ხოლო საბოლოო მდგომარეობა 60-ე ნახაზზე. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔE) დამოკიდებულება ატომებს შორის მანძილზე მოცემულია 61-ე ნახაზზე.



ნახაზი 59. რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა.



ნახაზი 60. რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების საბოლოო მდგომარეობა.



ნახაზი 61. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔE)
სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{Si-C}).

როგორც 61-ე ნახაზიდან ჩანს, ნახშირბადის C_{35} ატომის მიახლოებისას სილიციუმის Si_3 ატომთან $R_{Si_3-C_{35}} = 2.374$ Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი Si_3 და O_4 ატომებს შორის α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოლეკულაში იზრდება 0.79-დან 0.83-მდე, ხოლო ტრიმეთილაკრილოქსისილანის მოლეკულაში C_{35} და C_{36} ატომებს შორის მცირდება 1.78-დან 1.36-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის Si_3 ატომსა და წყალბადის H_{22} ატომს შორის (0.92-0.53) და შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{Si_3-C_{35}} = 0.25$ და $P_{C_{36}-H_{22}} = 0.24$). ორმაგი ბმა გადადის ერთმაგ C-C ბმაში. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის Si_3 ატომს ($P_{Si_3-H_{22}} = 0.00$) და უერთდება ნახშირბადის C_{36} ატომს ($P_{C_{36}-H_{22}} = 0.96$).

აქტივაციის ენერგია $\Delta E^* = 354.70$ კჯ/მოლი, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი $\Delta E = -200.67$ კჯ/მოლი. როგორც ვხედავთ, რეაქცია ეგზოთერმულია.

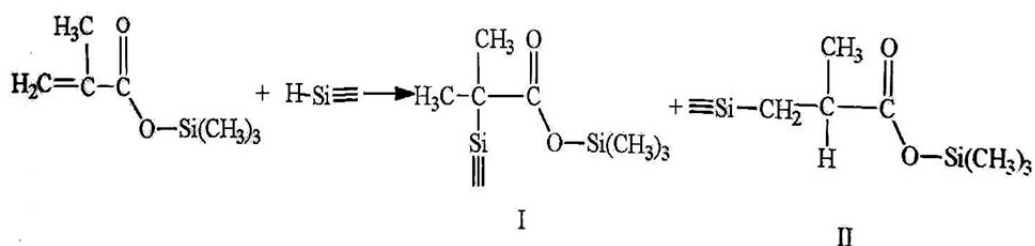
იმის გათვალისწინებით, რომ სისტემაში წარმოდგენილია 4 სარეაქციო ცენტრი [გაწყვეტილი ბმები (2): $Si_3 - H_{22}$, $C_{35} = C_{36}$; წარმოქმნილი ბმები (2): $Si_3 - C_{35}$, $C_{36} - H_{22}$], აღნიშნული აქტივაციის ენერგია უნდა გაიყოს 4-ზე. ამ შემთხვევაში ერთ სარეაქციო ცენტრზე გაანგარიშებული აქტივაციის ენერგია $\Delta E^* = 354.70$ კჯ/მოლი/4 = 88.675 კჯ/მოლი, რაც იმას ნიშნავს, რომ მიღებული მნიშვნელობა შეესაბამება ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის ენერგეტიკულ მახასიათებელს.

აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე ჩატარებული ექსპერიმენტი α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანსა და ტრიმეთილაკრილოქსისილანს შორის პირველი სქემით ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია. სინთეზირებული ოლიგომერების აღნაგობა დამტკიცებული იქნა იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით, რომლის საფუძველზე დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ძირი-

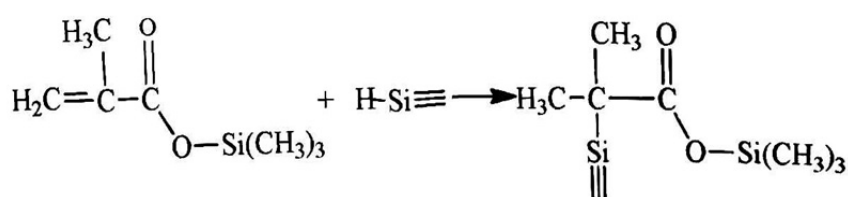
თადად მიმდინარეობს ფარმერით $\approx 83\%$ და მარკოვნიკოვით $\approx 17\%$. მიღებული შედეგები და დასკვნები თანხვედნაშია სპექტრულ მონაცემებთან. განსაზღვრულია ჰიდროსილილირების რეაქციის რიგი, სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია. სინთეზირებული ოლიგომერები შესწავლილი იქნა დსკ, გშქ და ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული მეთოდებით. მიღებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში $\eta_{sp} \approx 0,03-0,05$.

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან, ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან, ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან, ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქციაში გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის ცვლილება (ΔH) ბმის მანძილის (R_{C-Si}) ცვლილებისას, აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ატომებზე (q_i), დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}).

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარიმართოს ორი მიმართულებით^{149, 155}:



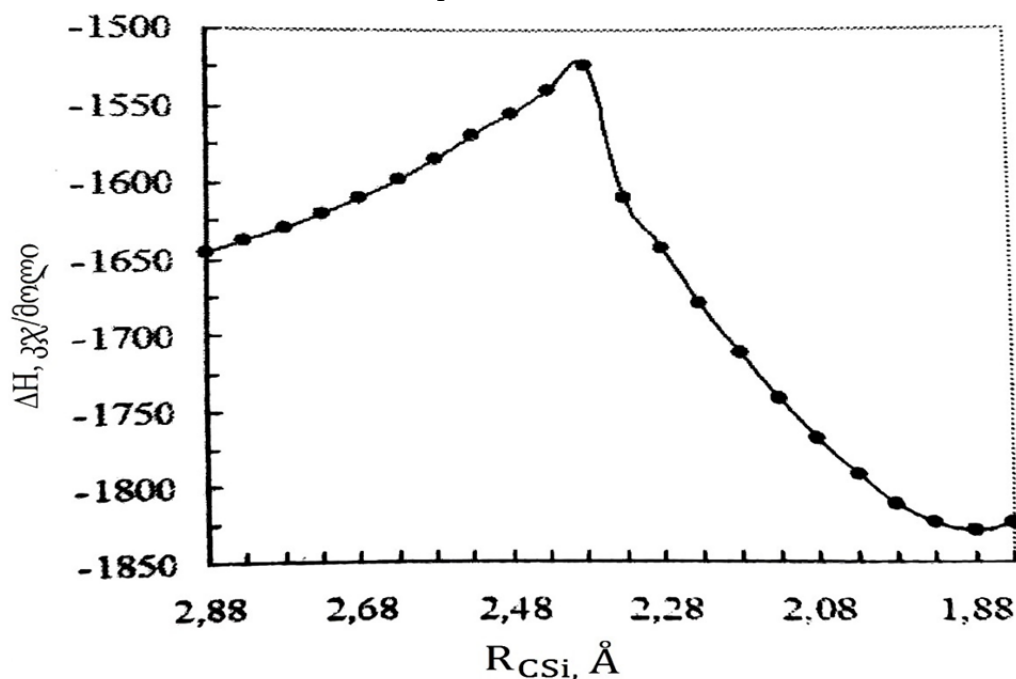
პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1 და C_2) ატომებსა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილი აღებული იქნა $1.0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. R_{C_2-Si} მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C_2 ატომს შორის ხდებოდა $0.05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის R_{C_2-Si} მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 62.

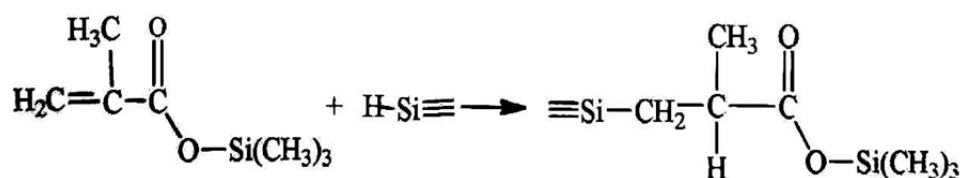
როგორც 62-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C_2 ატომთან $R_{C-Si}=2.38 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის ენერგია C_1 და C_2 ატომებს შორის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.863 -დან 1.584 -მდე. ასევე

მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($P_{\text{Si-H}} = 0.847-0.606$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{\text{C}_2\text{-Si}}=0.012-0.053$ და $P_{\text{C}_1\text{-H}}=0.005-0.132$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C_2 ატომს შორის $2.33\text{\AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინალურ C-C ბმაში ($P_{\text{C}_1\text{-C}_2}=0.998$) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C_2 ატომებს შორის აღწევს 0.560-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}} = 0.016$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_1\text{-H}}=0.935$).

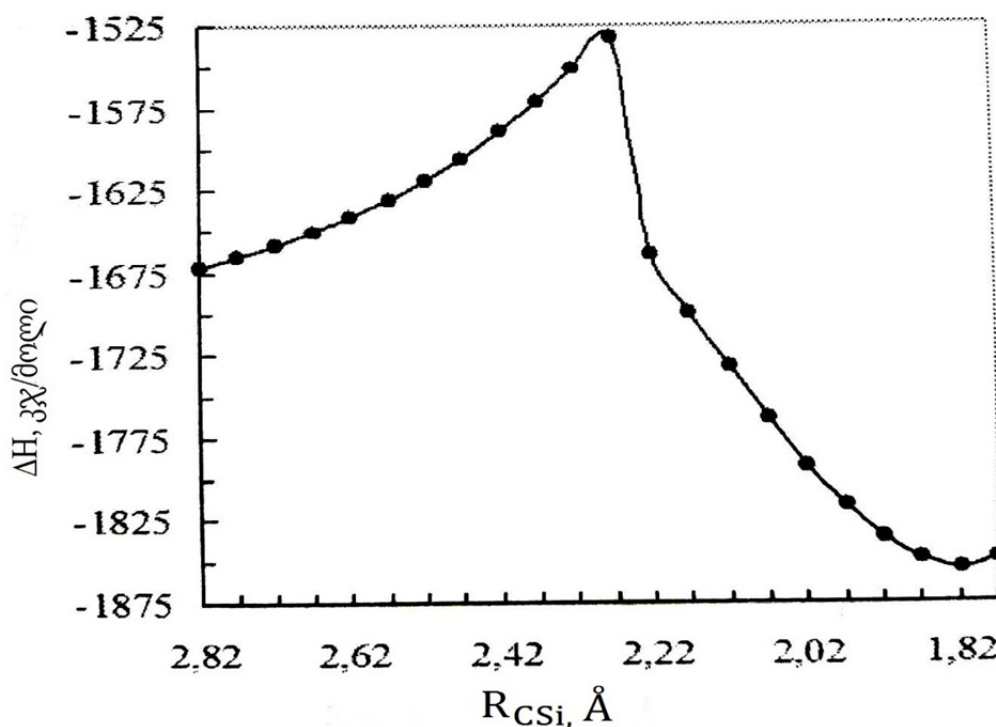


ნახაზი 62. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $R_{\text{C}_2\text{-Si}}$ მანძილზე ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით C_1 ნახშირბადის ატომთან (ნახ. 63)

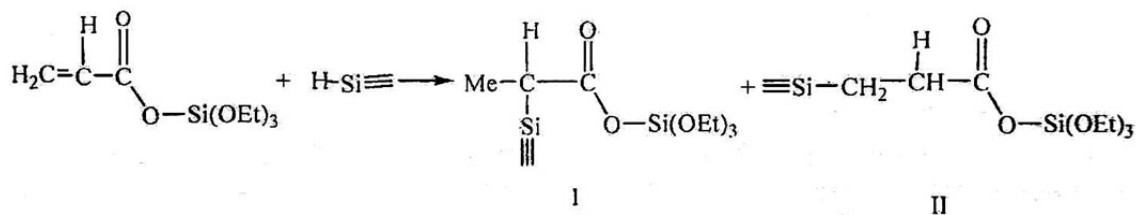


ნახაზი 63. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის R_{C_1-Si} მანძილზე ტრიმეთილმეთ-აკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

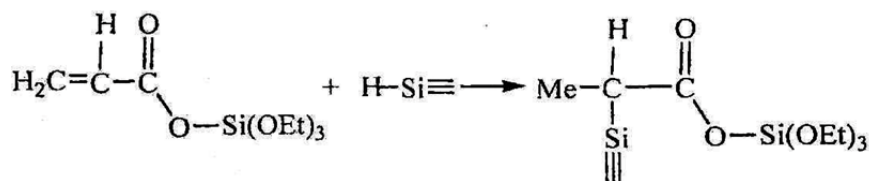
სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია C_2 -ში მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=121.29$ კჯ/მოლი, ხოლო C_1 -ში მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=139.38$ კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -184.31 და -182.59 კჯ/მოლის ტოლია.

აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში C_2 -ში მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C_1 -ში მიერთება (ფარმერის მიხედვით). ბმრ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოიქმნება ფარმერის წესის მიერთების პროდუქტთან შედარებით. აქ სახეზეა კატალიზატორის მეტი გავლენა ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში, ვიდრე მეორეში.

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიაკრილოქსი-სილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარიმართოს ორი მიმართულებით

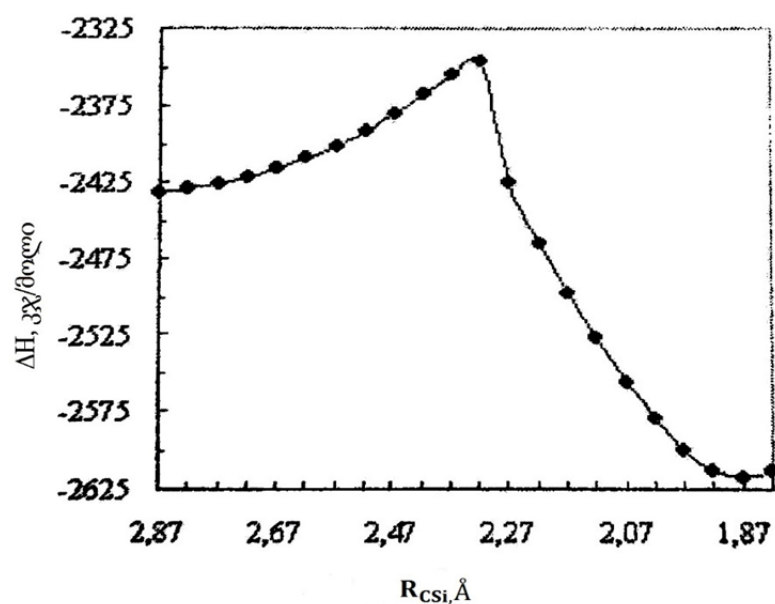


პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



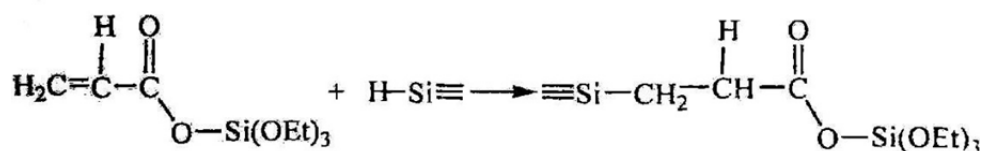
ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1 და C_2) ატომებსა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილი აღებული იქნა 1.0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C_2 ატომს შორის ხდებოდა 0.05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 64.

როგორც 64-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C_2 ატომთან $\text{R}_{\text{C}-\text{Si}}=2.32$ Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის ენერგია C_1 და C_2 ატომებს შორის ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.884-დან 1.371-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($P_{\text{Si-H}}=0.812-0.412$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{\text{C}_2-\text{Si}}=0.015-0.105$ და $P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.008-0.313$). სი-ლიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C_2 ატომს შორის 2.27 Å მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინალურ C-C ბმაში ($P_{\text{C}_1-\text{C}_2}=1.006$) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C_2 ატომებს შორის აღწევს 0.572-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}}=0.012$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.944$).

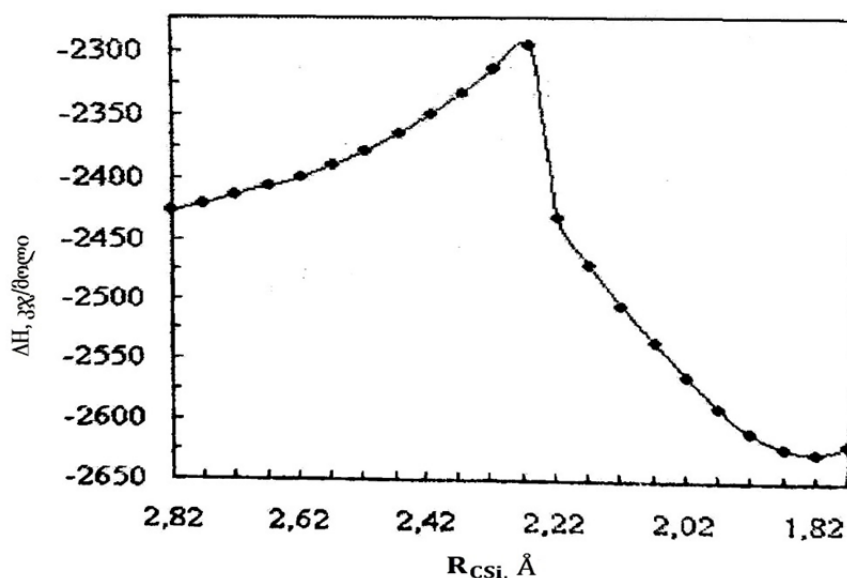


ნახაზი 64. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე ტრიეთოქსიაკრილოქსისილან ა,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

მეორედ განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან ა,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით C_1 ნახშირბადის ატომთან (ნახ. 65).

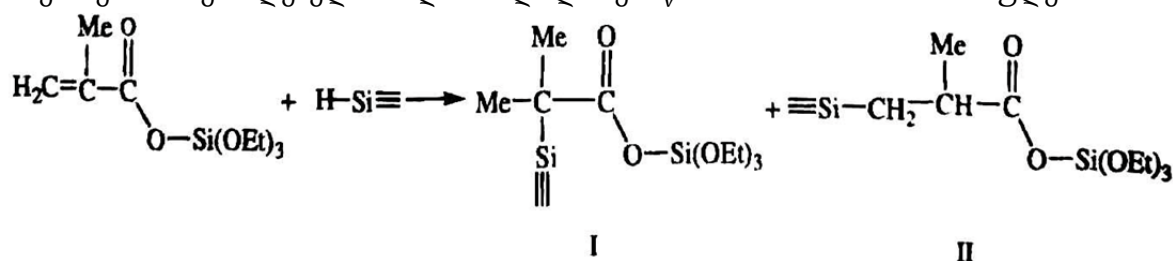


ნახაზი 65. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის R_{C-Si} მანძილზე ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

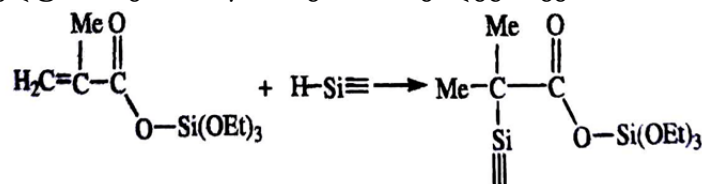
სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია C_2-Si მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=86.97$ კჯ/მოლი, ხოლო C_1-Si მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=130.93$ კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -185.59 და -199.00 კჯ/მოლის ტოლია.

აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში C_2-Si მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C_1-Si მიერთება (ფარმერის მიხედვით). ბმრ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის - პლატინა-ქლორწყალბადმკავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოიქმნება ფარმერის წესის მიერთების პროდუქტთან შედარებით. აქ სახეზეა კატალიზატორის მეტი გავლენა ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში, ვიდრე მეორეში.

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარიმართოს ორი მიმართულებით ^{149, 157}:

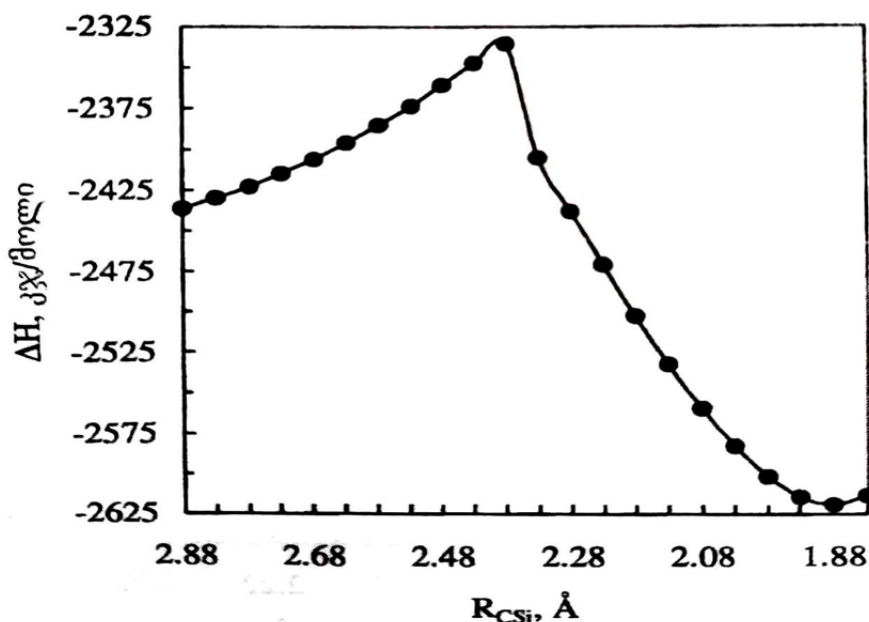


პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



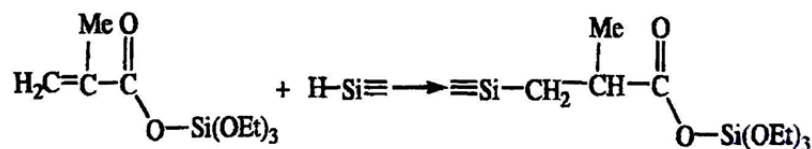
ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1 და C_2) ატომებსა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილი აღებული იქნა $1.0 \text{ \AA}$ -ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C_2 ატომს შორის ხდებოდა $0.05 \text{ \AA}$ -ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 66.

როგორც 66-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C_2 ატომთან $\text{R}_{\text{C}-\text{Si}}=2.38 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის ენერგია C_1 და C_2 ატომებს შორის ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.856 -დან 1.488 -მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($P_{\text{Si-H}}=0.812-0.518$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{\text{C}_2-\text{Si}}=0.015-0.073$ და $P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.007-0.201$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C_2 ატომს შორის $2.33 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინალურ C-C ბმაში ($P_{\text{C}_1-\text{C}_2}=0.994$) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C_2 ატომებს შორის აღწევს 0.525 -ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}}=0.012$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.941$).

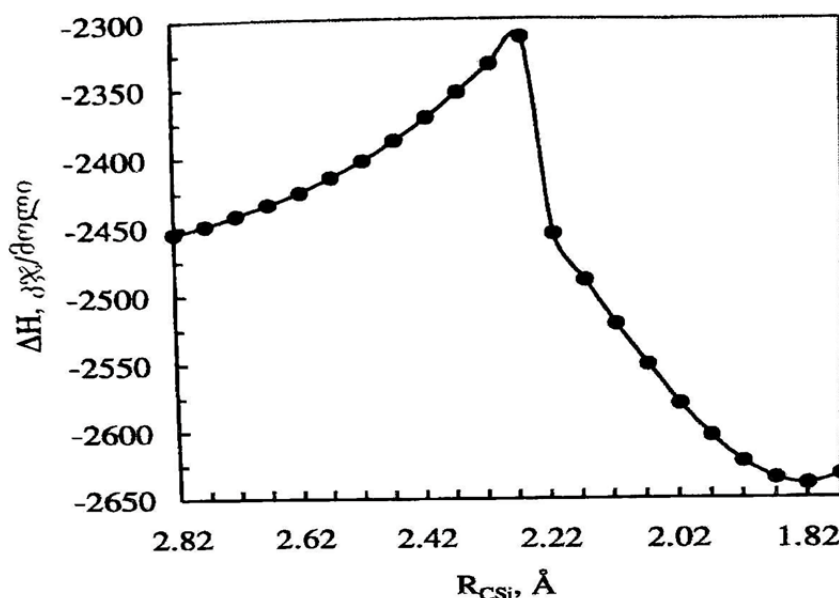


ნახაზი 66. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

მეორედ განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით C_1 ნახშირბადის ატომთან (ნახ. 67).



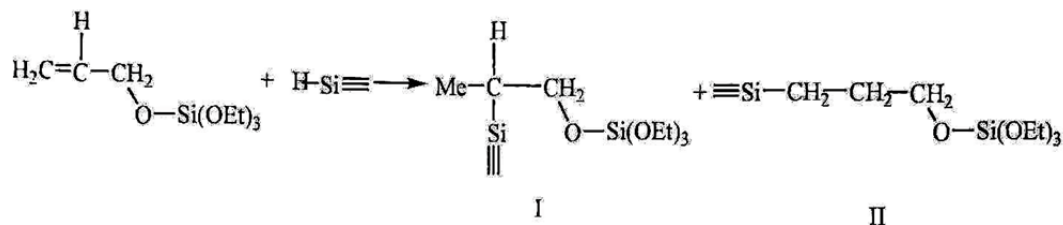
ნახაზი 67. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $R_{\text{C}_1-\text{Si}}$ მანძილზე ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია C_2 -Si მიერთების შემთხვევაში $E_{\text{აქტ}}=100.95 \text{ კჯ/მოლი}$, ხოლო C_1 -Si მიერთების შემთხვევაში $E_{\text{აქტ}}=141.44 \text{ კჯ/მოლი}$. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -182.85 და $-184.88 \text{ კჯ/მოლის ტოლია}$.

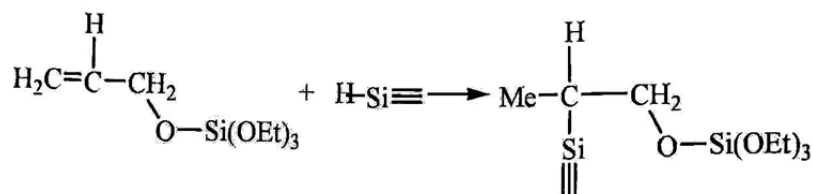
აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში C_2 -Si მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C_1 -Si მიერთება (ფარმერის მიხედვით). ბმრ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოიქმნება ფარმერის წესის მიხედვით მიერ-

თების პროდუქტთან შედარებით. აქ სახეზეა კატალიზატორის მეტი გავლენა ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მეთილის ჯგუფის სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში, ვიდრე მეორეში.

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარმართოს ორი მიმართულებით ^{149, 158}:

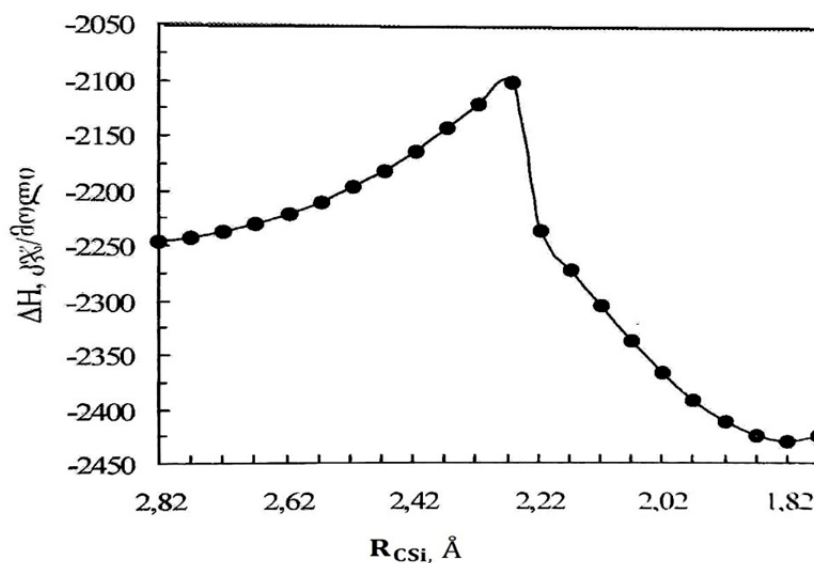


პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



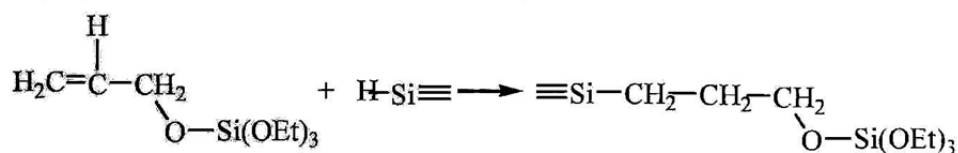
ტრიეთოქსიალილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_1 და C_2) ატომებსა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილი აღებული იქნა 1.0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილი სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის C_2 ატომს შორის იცვლებოდა 0.05 Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის $\text{R}_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე მოცემულია ნახაზზე 68.

როგორც 68-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის C_2 ატომთან $\text{R}_{\text{C}-\text{Si}}=2.27$ Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის ენერგია C_1 და C_2 ატომებს შორის ტრიეთოქსიალილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.945-დან 1.590-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ($P_{\text{Si-H}}=0.841-0.529$) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ($P_{\text{C}_2-\text{Si}}=0.014-0.092$ და $P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.003-0.158$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის C_2 ატომს შორის 2.22 Å მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინალურ C-C ბმაში ($P_{\text{C}_1-\text{C}_2}=1.015$) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის C_2 ატომებს შორის აღწევს 0.732-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{\text{Si-H}}=0.009$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_1 მდგომარეობაში ($P_{\text{C}_1-\text{H}}=0.953$).

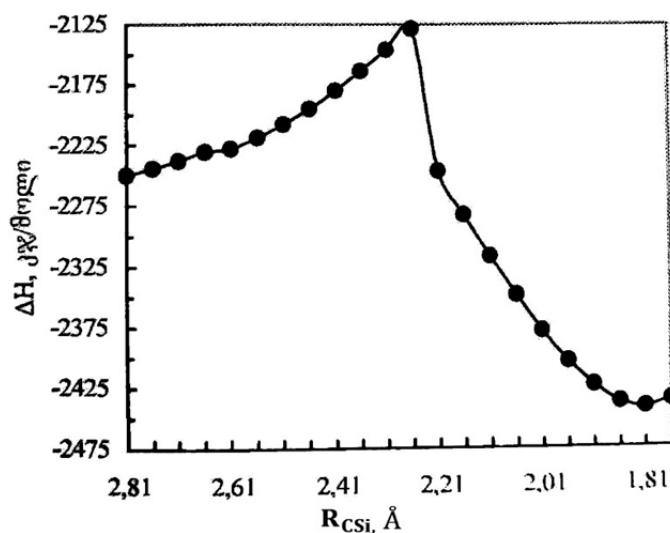


ნახაზი 68. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$ მანძილზე ტრიეთოქსიალილ ოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

მეორედ განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით C_1 ნახშირბადის ატომთან (ნახ. 69).



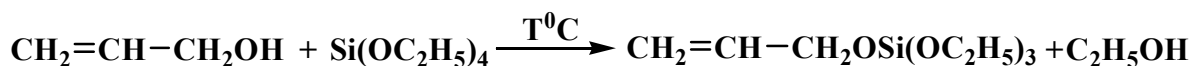
ნახაზი 69. სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის $R_{\text{C}_1-\text{Si}}$ მანძილზე ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია C_2-Si მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=147.44$ კჯ/მოლი, ხოლო C_1-Si მიერთების შემთხვევაში $E_{აქტ}=121.47$ კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად -183.39 და -192.40კჯ/მოლის ტოლია.

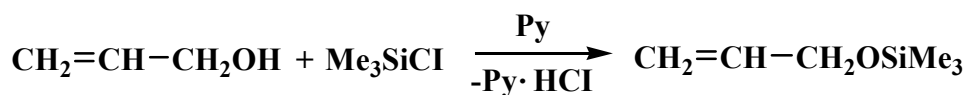
აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში C_1-Si მიერთება (ფარმერის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C_2-Si მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით). ბმრ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები ^{149, 159} მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის - პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესით მიღებული ჰიდროსილირების პროდუქტი მეტი რაოდენობით წარმოიქმნება, ვიდრე ფარმერის წესის გამოყენებისას. ტრიეთოქსიალილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში კატალიზატორის გავლენა მეტია, ვიდრე მეორეში.

სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების მიღების მიზნით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ პროპილოქსიტრიეთოქსისილილირებულ და პროპილოქსიტრიმეთილსილანურ ჯგუფებს შესწავლილ იქნა α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ საინტერესო პროდუქტებს და შესაძლებელია გამოყენებულ იქნან როგორც შემაკავშირებლები სხვადასხვა სახის კომპოზიციური მასალების, ასევე სილიკაჰიდროგელების და სილიკააეროგელების მისაღებად ¹⁵⁹.

საწყისი პროდუქტის - ალილოქსიტრიეთოქსისილანის მიღების მიზნით, პირველ სტადიაზე ჩატარებულია ალილის სპირტის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ტეტრაეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობით, 80-90°C ტემპერატურულ ინტერვალში, მუდმივი მორევის პირობებში. გამოყოფილი ეთილის სპირტი იდენიფიკაცია სარეაქციო არედან. სარეაქციო პროდუქტი გამოხდილ იქნა ვაკუუმზე. რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ^{160, 161}:

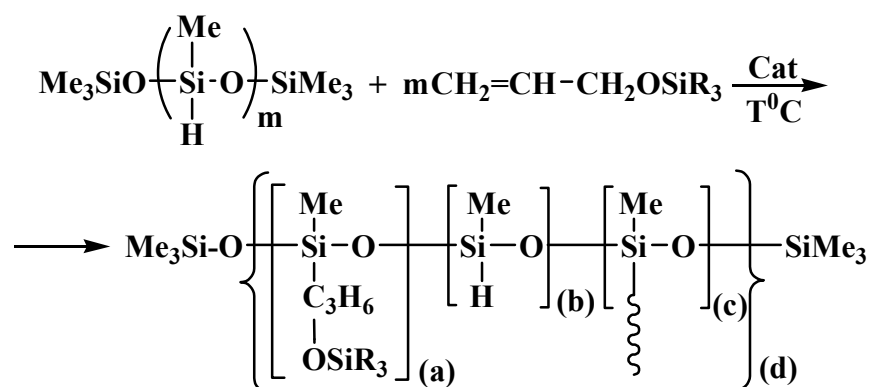


მიღებული ალილოქსიტრიეთოქსისილანის ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს ¹⁶², ხოლო რაც შეეხება ალილოქსიტრიმეთილსილანს, იგი მიღებული იქნა ალილის სპირტის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით ტრიმეთილქლორსილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობით, აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის 30-40%-იან ხსნარში, პირიდინის თანაობისას ოთახის ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



მიღებული ალილოქსიტრიმეთილსილანის ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს¹⁶³.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილოქსიტრიეთოქსი-სილანთან და ალილოქსიტრიმეთილსილანთან შესწავლილ იქნა კატალიზატორ პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას 0,1M ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, მორეგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობისას, სხვადასხვა ტემპერატურაზე (60÷80°C), აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით^{160, 161}:



სადაც, [(a)+(b)+(c)](d) = m ≈ 35; R=OC₂H₅, I¹ (60°C), I² (70°C), I (80°C); R=Me, II (80°C).

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ბლანტ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხვედრითი სიბლანტით $\eta_{sp}=0.08\pm 0.09$. ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H და ¹³C ზმრ სპექტრული მონაცემებით. ოლიგომერების ზოგიერთი თვისება მოცემულია 22-ე ცხრილში¹⁵⁹.

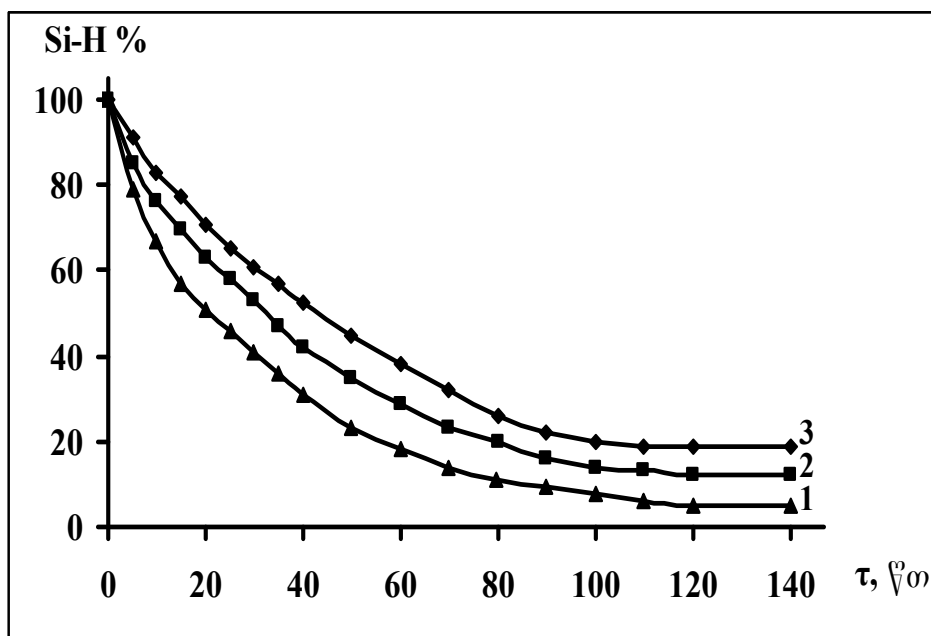
ცხრილი 22

მეთილსილოქსანური ოლიგომერების პროპილოქსიტრიეთოქსისილანური და პროპილოქსიტრიმეთილსილანური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში

№	T°C	გამოსავალი %	η_{sp}^*	d ₁ , Å	K ⁰ c	≡Si-H% კონვერსია	ელემენტური შედგენილობა, %		
							C	H	Si
I ¹	60	76	0.09	—	1.1086	80	<u>41.72</u>	<u>8.52</u>	<u>21.25</u>
							41.46	9.98	21.61
I ²	70	81	0.09	—	1.9314	86	<u>42.12</u>	<u>8.55</u>	<u>21.05</u>
							42.11	8.53	21.17
I	80	88	0.09	7.08	2.9652	93	<u>42.51</u>	<u>8.58</u>	<u>20.69</u>
							42.28	8.56	20.96
II	80	87	0.08	7.35	-	94	<u>43.14</u>	<u>9.01</u>	<u>28.91</u>
							43.43	8.82	28.83

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

შესწავლილია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან (ნახაზი 70). ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე და სიჩქარე.

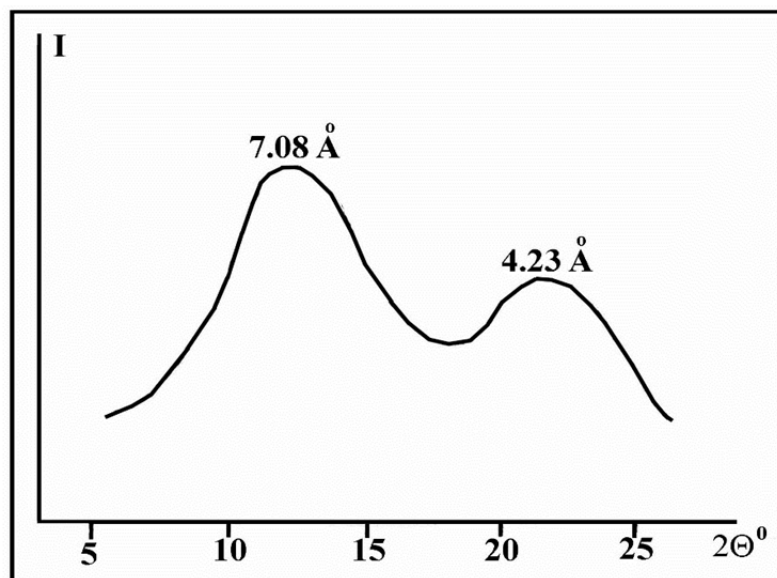


ნახაზი 70. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების დამოკიდებულება დროზე. მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C, 2 – 70°C, ხოლო 3 – 60°C ტემპერატურას.

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

დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილოქსიტრიეთოქსისილანთან საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{60^\circ\text{C}}=1.1086$, $k_{70^\circ\text{C}}=1.9314$, $k_{80^\circ\text{C}}=2.9652$ ლ/მოლი·სეკ, ($\gamma=1.64$); აქტივაციის ენერგია ტოლია $E_{\text{აქტ}} \approx 48$ კჯ/მოლი.

ჩატარებულია რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები, რომლის საშუალებითაც დადგენილია, რომ მიღებული ოლიგომერი წარმოადგენს ერთფაზიან ამორფულ სისტემას, ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1=7.08 \text{ \AA}$ (ნახაზი 71).

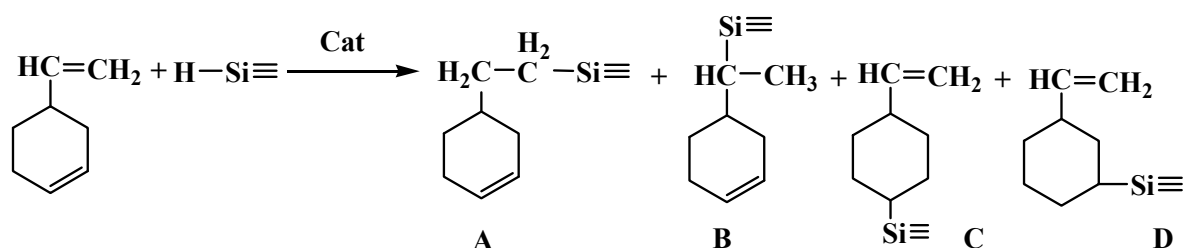


ნახაზი 71. I ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი

პოლიორგანოსილოქსანები გამოიყენებიან მრეწველობისა და ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში მათი განსაკუთრებული თვისებების გამო. პოლიდიმეთილსილოქსანი, სადაც მეთილის ჯგუფების გარკვეული რაოდენობა ჩანაცვლებულია ფუნქციური ჯგუფებით, წარმოადგენს საინტერესო მასალას, რომელიც დღესდღეობით ფართო კვლევის საგანია და მას დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს. აღნიშნული ნაერთები შეიძლება გამოყენებულ იქნან მატრიცებად და მოხდეს მათი შემდგომი მოდიფიკაცია ახალი ტიპის პოლიმერების მიღების მიზნით ¹⁶⁴. გვერდით ჯაჭვში უჯერი ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერები და ოლიგომერები ფართოდ გამოიყენებიან კარბოჯაჭვური პოლიმერების გამკერავ აგენტებად, აქვე აღსანიშნავია, რომ გაკერვის რეაქციები შეიძლება წარიმართოს სხვადასხვა გზით: თერმული ინიცირება, ფოტოქიმიური ინიცირება და ა.შ ¹⁶⁵. გარდა ამისა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის რეაქციები წარმოადგენს საუკეთესო გზას ორგანულ-არაორგანული ჰიბრიდული პოლიმერების მიღებისათვის, სადაც ძირითად სილოქსანურ მატრიცაზე ხდება განსხვავებული თვისებების მქონე ფრაგმენტების დამყნობა. აღსანიშნავია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციები მიჩნეულია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციისათვის ერთერთ საუკეთესო მეთოდად ¹⁶⁶.

შესწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიბრიდული მიერთების რეაქციები 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან კატალიზატორების - პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0.1M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში, სადაც პლატინაქლორწყალბადმჟავა აღებული იყო $4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ გ მასის ოდენობით 1 გ სარეაქციო პროდუქტზე), ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის (აიღებოდა სარეაქციო მასის 1% ოდენობით) და კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულია თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. რეაქციები ტარდებოდა მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით 1:35; 1:70; 1:105, სხვადასხვა ტემპერატურაზე 40-100°C ^{167, 168}. შესწავლილია რეაქციების კინეტიკური პარამეტრები, სპექტრულ გამოკვლევებთან და ქვანტურ-მექანიკურ გათვლებთან ერთად დადგენილია რეაქციის მიმდინარეობის მიმართულებები. აღნიშნული ოლიგომერები შეიძლება გამოყენებულ იქნან როგორც გამკერავ აგენტებად, პოლიმერულ

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


$$\text{Me}_3\text{SiO} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_m \text{SiMe}_3 + n\text{mH}_2\text{C}=\text{CH} \xrightarrow{\text{Cat, T}^0\text{C}}$$

$$\rightarrow \text{Me}_3\text{SiO} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \\ \text{Cyclohexene} \end{array} \right\}_{(a)} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{Cyclohexene} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right\}_{(b)} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \\ \text{Cyclohexene} \end{array} \right\}_{(c)} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \\ \text{Cyclohexene} \end{array} \right\}_{(d)} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right\}_{(e)} \left\{ \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{Wavy line} \end{array} \right\}_{(f)} \text{SiMe}_3$$

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ სისტემებს, რომელებიც კარგად იხსნებიან არომატულ გამხსნელებში ხვედრითი სიბლანტით $\eta_{sp}/c=0.09-0.1$. მათი შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე ფურიე გარდაქმნის იწ, ^1H , ^{13}C , H , H - და C , H - COSY ბმრ სპექტრების საშუალებით. ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია ცხრილში 23.

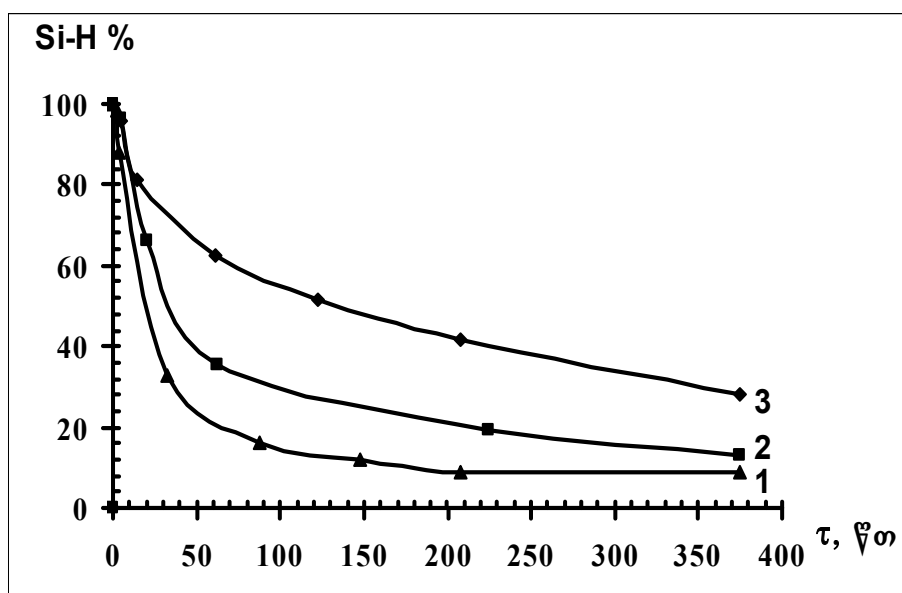
ცხრილი 23.

სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი
ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

№	გამოსა- ვალის %	კატალი- ზატორი	T, °C	თანაფარ- დობა N	აქტიური ≡Si-H ბმის კონვერსია %	η _{sp} *	d ₁ , Å	T _გ , °C T _ლ , °C
I	85	H ₂ PtCl ₆	60	1:35	89	0.1	9.83	-57, -34
I ¹	82	H ₂ PtCl ₆	40	1:35	80	0.09	-	-
I ²	83	H ₂ PtCl ₆	50	1:35	82	0.09	-	-
II	88	H ₂ PtCl ₆	60	1:70	91	0.1	-	-
II ¹	78	H ₂ PtCl ₆	40	1:70	75	0.09	-	-55, -30
II ²	82	H ₂ PtCl ₆	50	1:70	83	0.09	9.82	-
III	90	H ₂ PtCl ₆	60	1:105	92	0.1	-	-
IV	91	H ₂ PtCl ₆	80	1:140	99	0.1	-	-
V	94	Pt/C	100	1:70	85	0.09	-	-
V ¹	92	Pt/C	80	1:70	66	0.09	-	-
V ²	92	Pt/C	90	1:70	76	0.09	-	-
VI	91	კარსტედი	90	1:70	87	0.09	-	-58, -28
VI ¹	88	კარსტედი	70	1:70	80	0.09	9.82	-
VI ²	88	კარსტედი	80	1:70	82	0.09	-	-

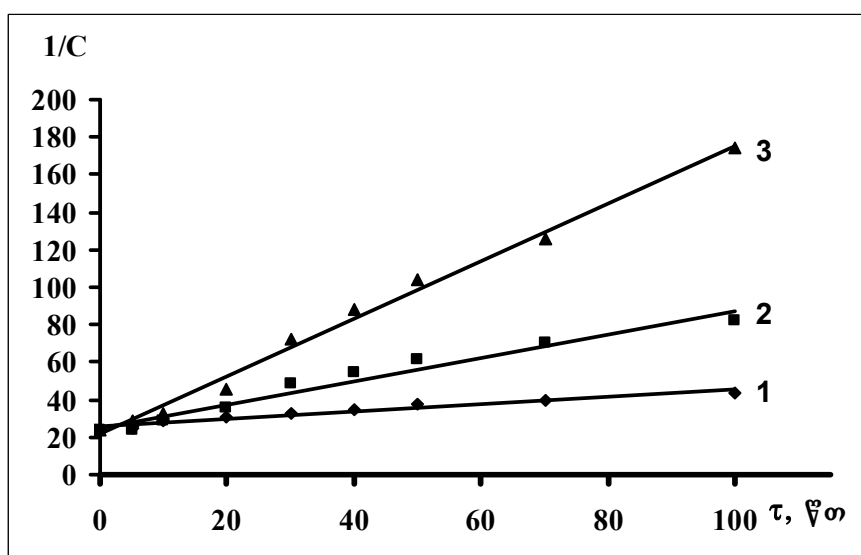
*1%-იანი ხსნარი ტოლუოლში, 25°C.

შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის კინეტიკა. რეაქციის მიმდინარეობისას აკვირდებოდნენ აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. დადგენილია, რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას სხვადასხვა ტიპის უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებთან მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრული თანაფარდობისას აქტიური ≡Si-H ბმების კონვერსია სრულად არ მიმდინარეობს. ამდენად, ვინილური ტიპის ნაერთი აღე-
ბულ იქნა ჭარბი რაოდენობით. მაგრამ მიუხედავად ვინილციკლოპექსენის სიჭარბისა, ჰიდრი-
დული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ მონაწილეობს ჰიდროსილილირების
რეაქციაში. 72-ე ნახაზზე მოცემულია ≡Si-H ბმის კონვერსიის მრუდები α,ω-ბის(ტრიმეთილ-
სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს ვინილციკლოპექსენტან
კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე (40°C,
50°C და 60°C) საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების
სიღრმე იზრდება 75%-დან 91%-მდე (1:70 თანაფარდობის დროს).



ნახაზი 72. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოპექსენტან (1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2- 50°C , 3 - 40°C).

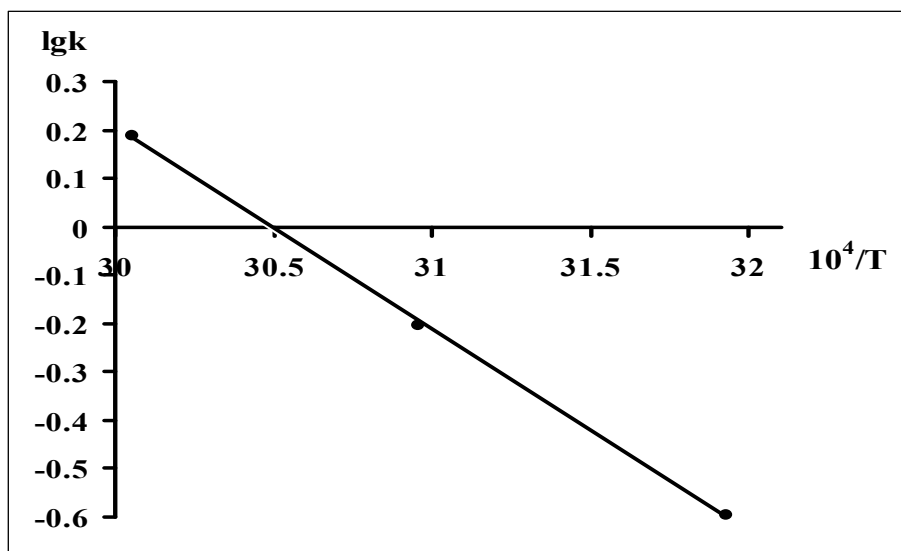
73-ე ნახაზზე მოცემულია კონცენტრაციის შეზღუდული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილების რეაქცია საწყის სტადიაზე მეორე რიგისაა. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილურ ნაერთებთან მეორე რიგის პროცესებია მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრული თანაფარდობისას ^{120, 126}. აღსანიშნავია, რომ რეაქციის რიგი 1,4-ვინილ-ციკლოპექსანის 2-ჯერ მეტი კონცენტრაციის შემთხვევაშიც არ შეცვლილა.



ნახაზი 73. კონცენტრაციის შეზღუდული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოპექსენტან (1 მრუდი შეესაბამება 60°C , 2 - 50°C , 3 - 40°C).

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

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



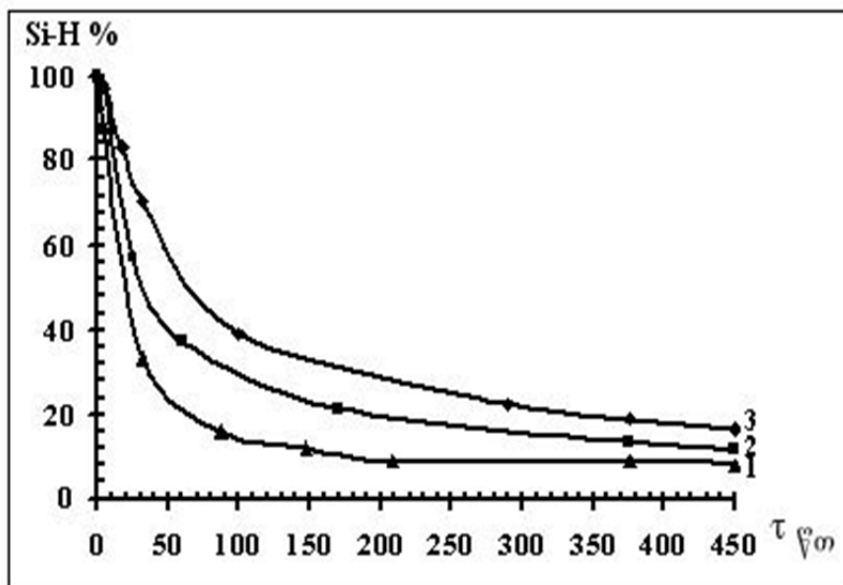
ნახაზი 74. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან.

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

რეაქციები ნახშირბადაზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორის თანაობისას იმ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელზეც ვატარებდით პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, მიმდინარეობს დაბალი სიჩქარით და სიღრმით (~50%-მდე). აქედან გამომდინარე აღნიშნული კატალიზატორისათვის შერჩეულ იქნა შედარებით მაღალი ტემპერატურები 80°C და 100°C. 80°C-ზე ჰიდროსილილირების რეაქციაში აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია შეადგენს 66%-ს (ოლიგომერი V¹), ხოლო 100°C-ზე - 86%-ს (ოლიგომერი V).

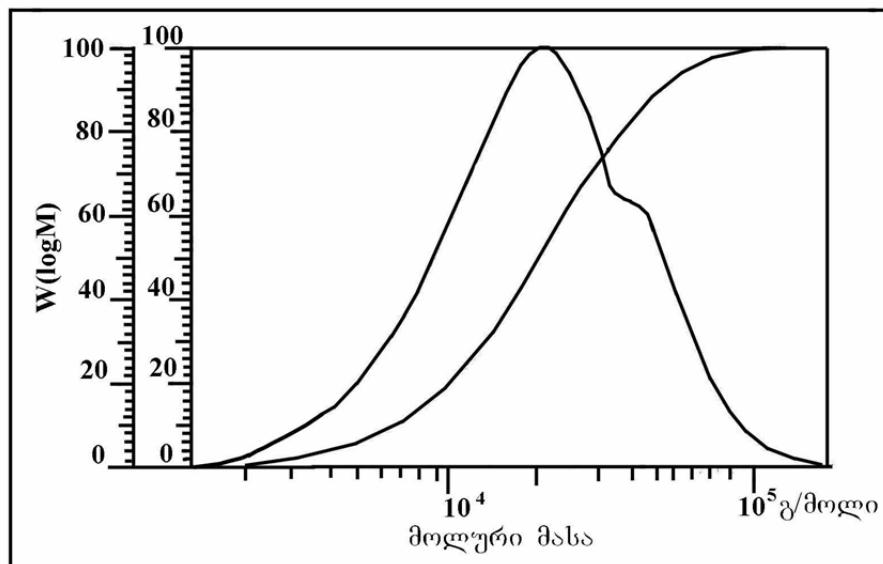
ჰიდროსილილირების რეაქციები ასევე ჩატარებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ კარსტედის კატალიზატორის მონაწილეობით პროცესი მიმდინარეობდა უფრო მეტი $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით ვიდრე ნახშირბადაზე დაფენილი კატალიზატორების შემთხვევაში.

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



ნახაზი 75. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილციკლოპექსენტან (თანაფარდობა 1:70), სადაც 1 მრუდი შეესაბამება H_2PtCl_6 (60°C), მრუდი 2 – კარსტედის კატალიზატორს (60°C) და 3-Pt/C (100°C).

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



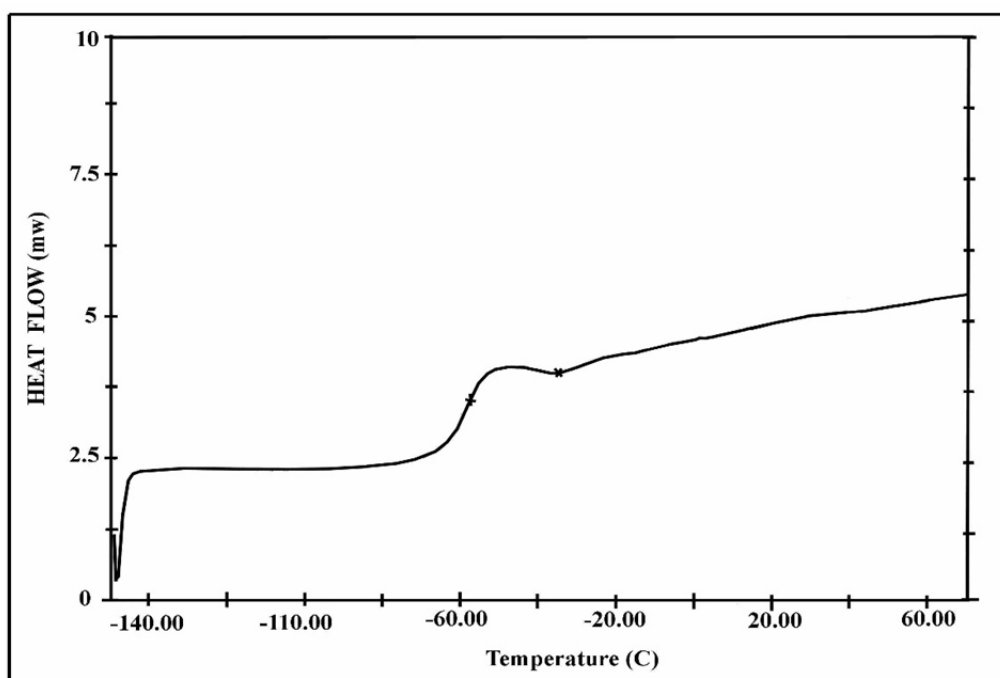
ნახაზი 76. III ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

II ოლიგომერისათვის გამოთვლილი მოლეკულური მასა 4-ჯერ აღემატება მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენტან სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას, რაც მიგვითითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირებისას

ადგილი აქვს ნარჩენი $\equiv\text{Si-H}$ ბმების მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებას, რომლის დროსაც მიიღება განტოტვილი აღნაგობის პოლიმერები. ასევე შესაძლებელია განტოტვა განხორციელდეს $\equiv\text{Si-H}$ ბმების ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებითაც.

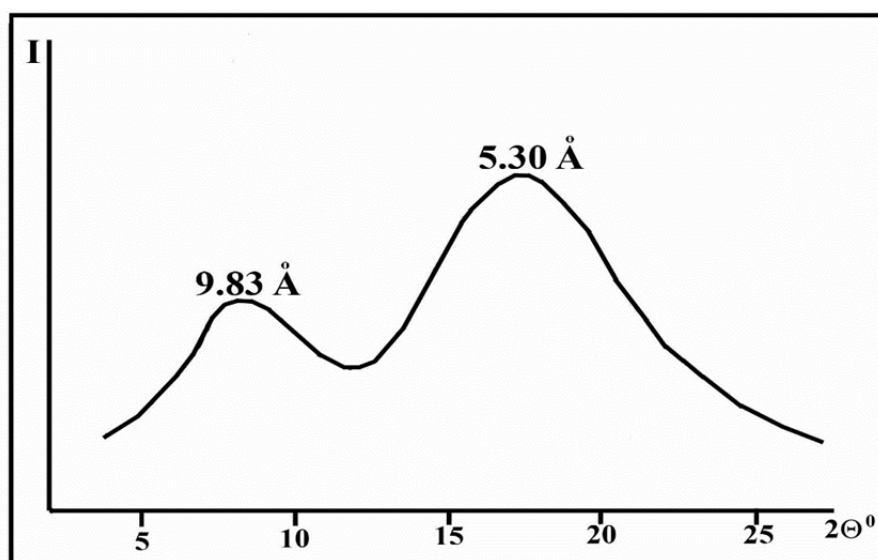
აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ III ოლიგომერის გაცხელებისას 3 საათის განმავლობაში 70°C ტემპერატურაზე ადგილი ქონდა მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციას და მიიღებოდა ორგანულ გამხსნელებში პრაქტიკულად უხსნადი პოლიმერი. ამდენად სინთეზირებული ოლიგომერები, წარმოადგენენ თერმორეაქტიულ სისტემებს, სადაც გაკერვა მიმდინარეობს სისტემაში არსებული კატალიზატორის ხარჯზე.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული და ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული კვლევები. 77-ე ნახაზზე მოცემულია III ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები. კვლევამ აჩვენა, რომ III ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა ორი ენდოთერმული პიკი. პირველი ტემპერატურული გადასვლა შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას $T_{\text{გამ}} \approx -59^{\circ}\text{C}$ და მეორე შეესაბამება ოლიგომერის ლღობის ტემპერატურას $T_{\text{ლღ}} \approx -34^{\circ}\text{C}$. ყოველივე ეს მიგვითითებს იმაზე, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის პროცესი მიღწეულია, ვინაიდან მეთილჰიდრიდსილოქსანის გამინების ტემპერატურა შეადგენს $\sim -123^{\circ}\text{C}$.



ნახაზი 77. III ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი.

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. 78-ე ნახაზზე მოცემულია III ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა, საიდანაც ირკვევა, რომ სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს. დიფრაქტოგრამებზე მკვეთრად ჩანს ორი მაქსიმუმი $2\Theta = 9,0^{\circ}$ და $2\Theta = 16,75^{\circ}$ უბანში.



ნახაზი 78. III ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა.

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

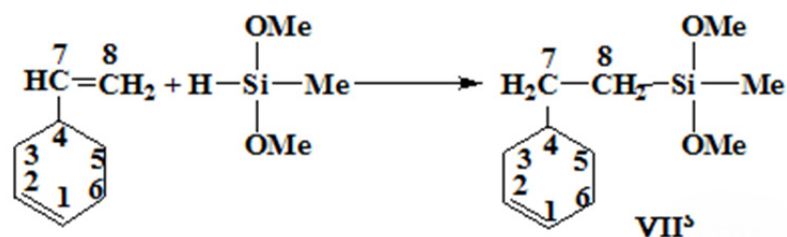
დადგენილია, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ჰიდროსილირების რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც ვინილის ჯგუფზე მარკოვნიკოვის წესის თანახმად, ასევე ფარმერის წესით, აგრეთვე ციკლში არსებული უჯერ ბმაზეც; ვინილციკლოჰექსენის მოლური თანაფარდობის ზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილირების სიღრმე; ჰიდროსილირების რეაქციაში კატალიზატორები აქტიურობის მიხედვით შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგში: პლატინაქლორწყალბადმჟავა > კარსტედი > ნახშირბადზე დაფენილი პლატინა.

მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM 1, ჩატარებულ იქნა თეორიული გათვლები. მოდელურ რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანის $[\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}]$ ჰიდროსილირებისას 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენთან, გათვლილ იქნა ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის ცვლილება (ΔH) $\equiv\text{C-Si}\equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას ($R_{\text{C-Si}}$), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით მიღებული შედეგები მოცემულია 24, 25 და 26 ცხრილებში.

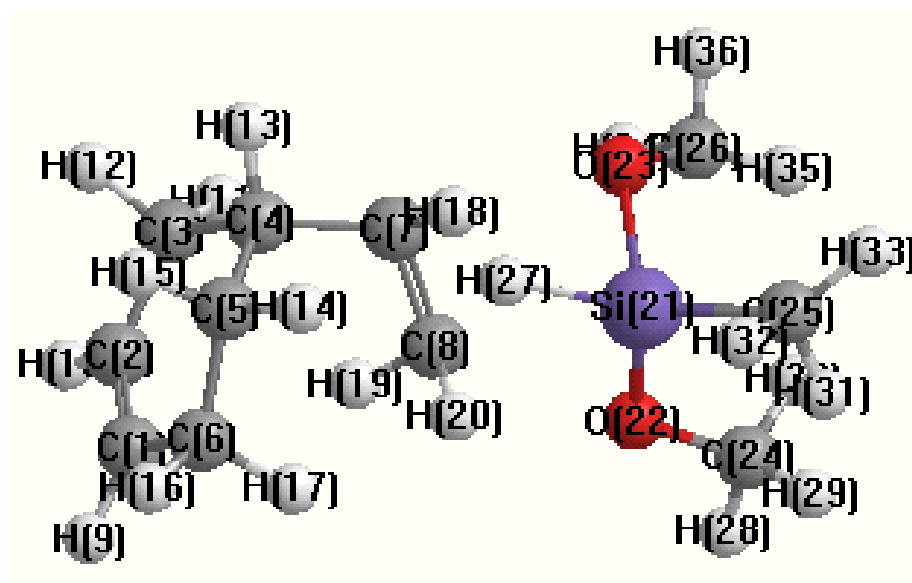
მოდელურ რეაქციაში ჰიდროსილირება განხილულ იქნა სამი მიმართულებით – ფარმერის და მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე ციკლოჰექსენის ფრაგმენტის ორმაგ ბმასთან 1-2 მიერთების გზით. ფარმერის წესის მიხედვით მოდელური რეაქცია მიმდინარეობს მე-11 სქემის მიხედვით.

სქემა 11

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

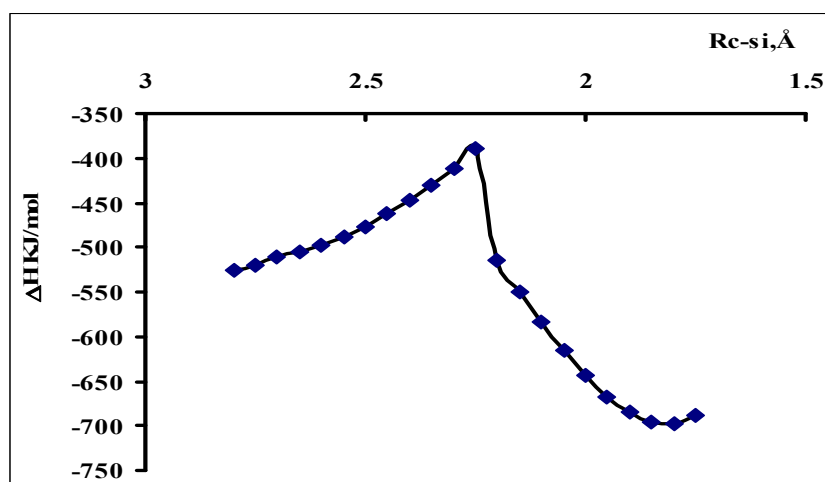


ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადსა (C_8) და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებული იქნა 1,0 Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_8) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. 79-ე ნახაზზე მოცემულია ნივთიერებების საწყისი მდგომარეობა ჰიდროსილილირების რეაქციაში მეთილდიმეთოქსისილანსა და ვინილციკლოჰექსენს შორის:



ნახაზი 79. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოჰექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (ფარმერის წესი).

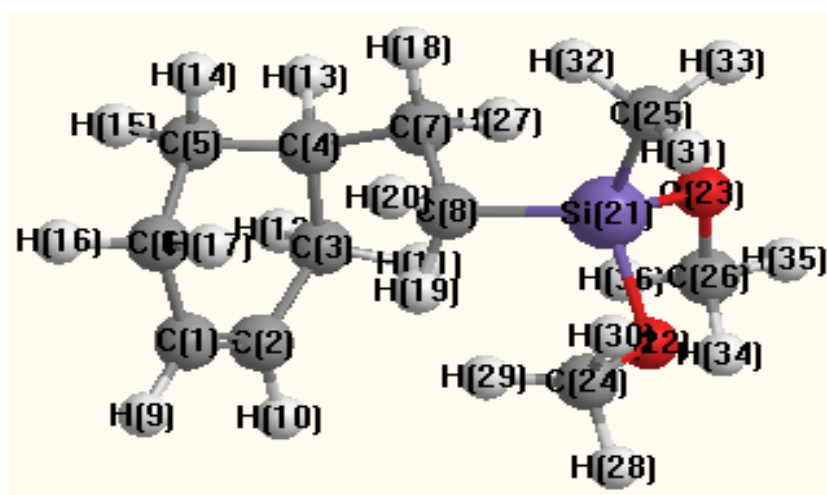
სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება მანძილზე (R_{C-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის მოცემულია მე-80 ნახაზზე.



ნახაზი 80. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენტან (მოდელორ რეაქციაში) ფარმერის წესით.

მე-80 ნახაზიდან ჩანს, რომ სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_8) ატომთან $R_{C-Si}=2.25$ Å მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება, ბმის რიგი C_7 და C_8 ატომებს შორის ვინილციკლოპექსენტანის მოლეკულაში მცირდება 1.9459-დან 1.6859-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადის ატომს შორის ($R_{Si-H}=0.9191-0.7351$) და მოდელორ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.0172-0.121887$ და $P_{C_7-H}=0.0008-0.091137$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_8) ატომს შორის 2.20 Å მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ $C-C$ ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1.012604$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_8) ატომებს შორის აღწევს 0.8298-ს. ამგვარად წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.0111$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_7 მდგომარეობაში ($P_{C_7-H}=0.934$).

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



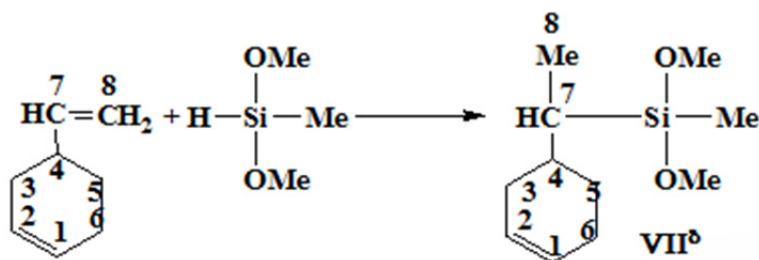
ნახაზი 81. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელორ რეაქციაში ფარმერის წესით. მიღებული VII^o პროდუქტის სტრუქტურა.

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

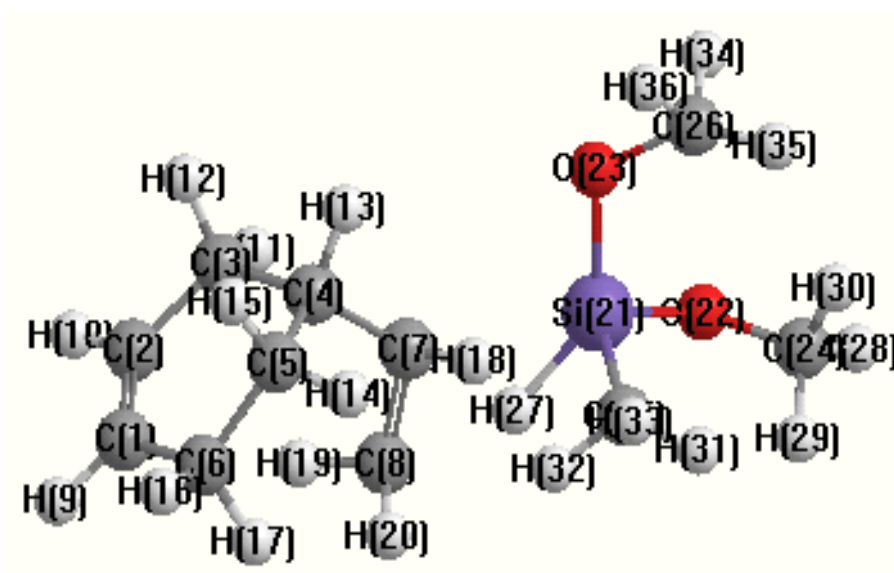
ასევე განხილულია მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების მოდელური რეაქცია მეთილდიმეთოქსისილანსა და ვინილციკლოპექსენტან შორის. რეაქცია მიმდინარეობს მე-12 სქემის მიხედვით.

სქემა 12

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

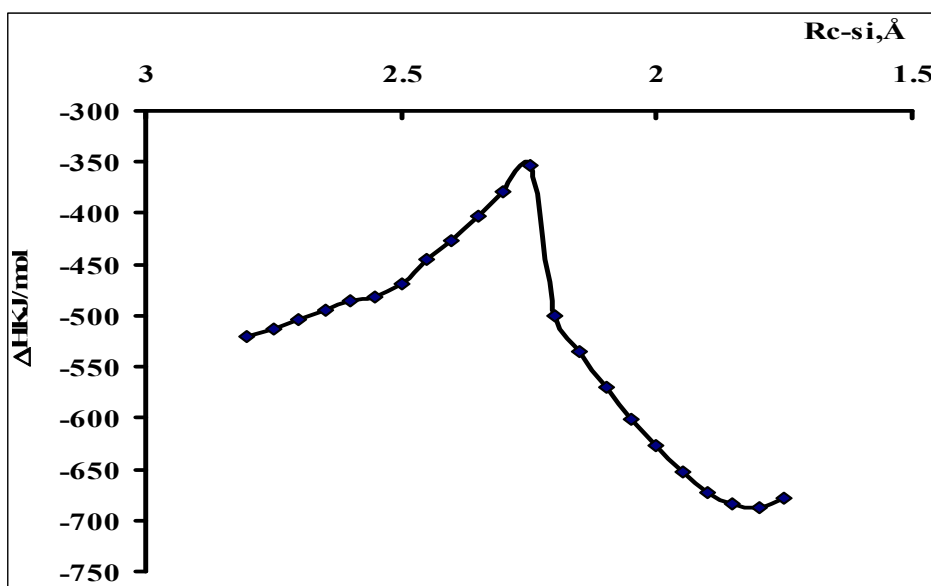


82-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერგიის ცვლილების (ΔH) დამოკიდებულება სილიციუმის A და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის მანძილზე. მანძილი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის აღებული იქნა 1,0Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში. მანძილის ცვლილება (R_{C_7-Si}) სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის (C_7) ატომს შორის ხდებოდა 0,05 Å-ის ინტერვალით. მორეაგირე მონომერების საწყისი მდგომარეობა მოცემულია ნახაზზე



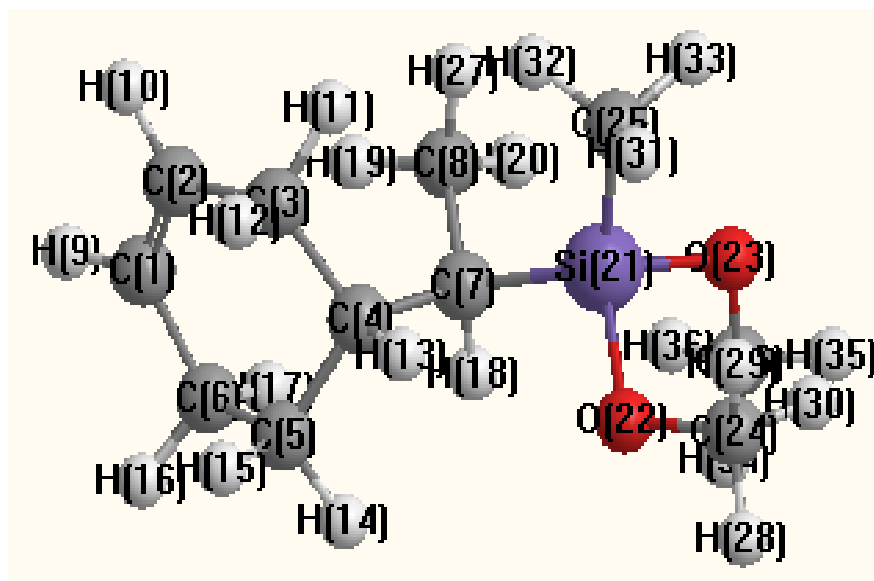
ნახაზი 82. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა (მარკოვნიკოვის წესი).

როგორც 83-ე ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის (C_7) ატომთან $R_{C-Si}=2.25 \text{ \AA}$ მანძილამდე, სისტემის ენერგია იზრდება. ერთდროულად ბმის რიგი C_7 და C_8 ატომებს შორის სტიროლის მოლეკულაში მცირდება 1.9518-დან 1.7158-მდე. ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ასევე მცირდება ($R_{Si-H}=0.9168-0.7379$) და შეიმჩნევა ახალი ბმის წარმოქმნა ($P_{C-Si}=0.0173-0.1029$ და $P_{C_8-H}=0.0004-0.077709$). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის (C_7) ატომს შორის $2.20 \text{ \AA}$ მანძილზე სისტემის ენერგია მკვეთრად იზრდება, ორმაგი ბმა გადადის ერთმაგ $C-C$ ბმაში ($P_{C_7-C_8}=1.0132$) და ბმის რიგი სილიციუმის და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის აღწევს 0.8488-ს. წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ($P_{Si-H}=0.0113$) და უერთდება ნახშირბადის ატომს C_8 ($P_{C_8-H}=0.9526$).



ნახაზი 83. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილ-დიმეთოქსისილანის ჰიდროსილირებისას ვინილციკლოპექსენტან, მოდელორ რეაქციაში, მარკოვნიკოვის წესით.

სილიციუმისა და ნახშირბადის (C_7) ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია ისევ მცირდება და ხდება წარმოქმნილი სტრუქტურის განმტკიცება. 84-ე ნახაზზე მოცემულია ჰიდროსილირების მოდელორ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესით მიღებული პროდუქტის სტრუქტურა.



ნახაზი 84. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მარკოვნიკოვის წესით მიღებული VII^b პროდუქტის სტრუქტურა

ცხრილი 27

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

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

1.85	1.16	-696.402	-0.1349	-0.5684	1.471531	0.0819	2.032	0.995675	0.002652	0.959261	0.821845
1.80	1.11	-698.521	-0.1311	-0.5938	1.493878	0.0839	2.160	0.993734	0.002194	0.961823	0.818451
1.75	1.06	-688.998	-0.1262	-0.6207	1.517417	0.0852	2.305	0.991591	0.001814	0.964199	0.814751

ცხრილი 28

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

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

ცხრილი 29

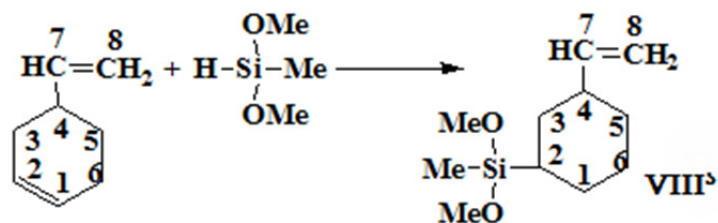
ენერგიის (ΔH) ცვლილების დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q), დიპოლური მომენტები (μ) და ზმის რიგები (P_{ij}), მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენტან ჰიდრიდული მიერთების მოდელურ რეაქციაში ციკლთან ჰიდროსილილირების გზით

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

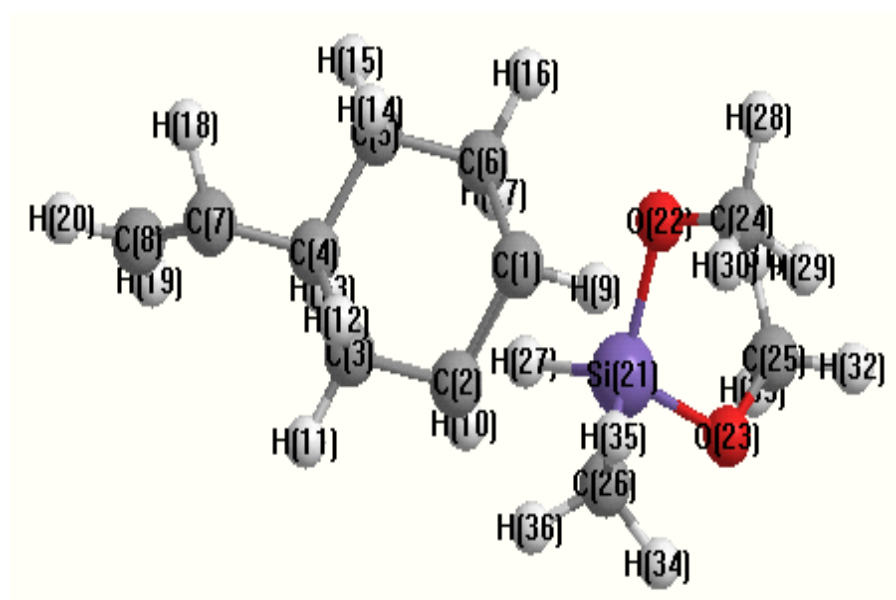
აგრეთვე განხილულია მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილციკლო-1-ჰექსენტან ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქცია ციკლოჰექსენტან მიერთების გზით, რომელიც მიმდინარეობს მე-13 სქემის მიხედვით. ჰიდროსილილირება აქ შესაძლებელია წარიმართოს სილიციუმის ატომის მიერთებით 1 ან 2 მდგომარეობაში.

სქემა 13

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

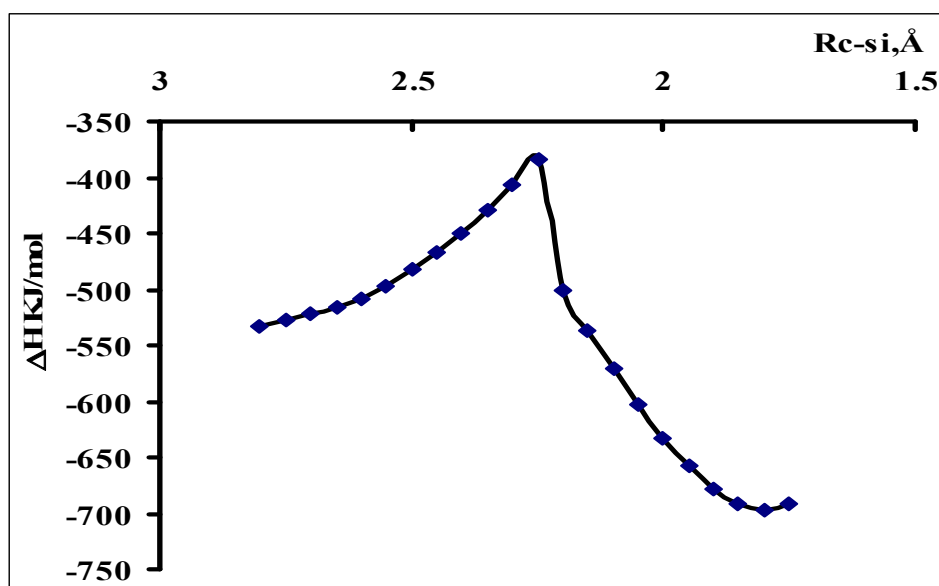


ანალოგიური პრინციპით იქნა ჩატარებული გათვლები მოდელურ რეაქციაზე 4-ვინილ-ციკლო-1-ჰექსენის მოლეკულაში ციკლოჰექსენის ფრაგმენტთან ჰიდროსილილირების დროს. მორეაგირე მონომერების საწყისი მდგომარეობა მოცემულია 85-ე ნახაზზე.



ნახაზი 85. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოჰექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მონაწილე მონომერების საწყისი მდგომარეობა. (ციკლოჰექსენის ფრაგმენტთან მიერთება).

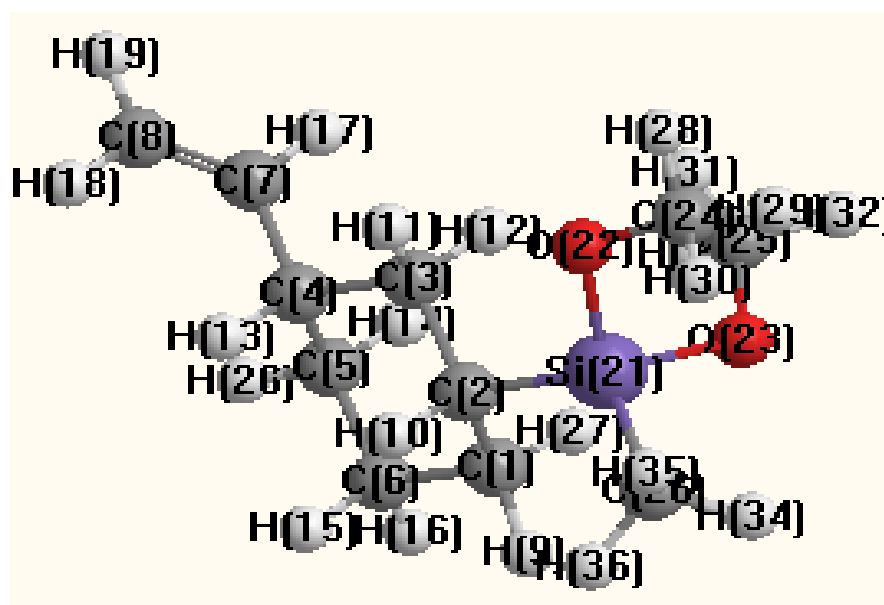
როგორც ენერგიის ცვლილების (ΔH) სილიციუმისა A და ნახშირბადის (C₂) ატომებს შორის მანძილზე დამოკიდებულების დიაგრამა გვიჩვენებს, სისტემაში გარდატეხის მომენტი დგება მონომერების 2.20 Å მანძილზე მიახლოების დროს. სისტემის ენერგია იწყებს მკვეთრად შემცირებას, სილიციუმის ატომს წყდება წყალბადის ატომი და ხდება მისი მიერთება ნახშირბადის ატომთან.



ნახაზი 86. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH)-სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას ვინილციკლოპექსენის ციკლურ ფრაგმენტთან, მოდელურ რეაქციაში.

ციკლის ნახშირბადის ატომებს შორის არსებული ორმაგი გადადის ერთმაგ ბმაში. მონომერების შემდგომი მიახლოების პროცესში სისტემის ენერგია კვლავ მცირდება ხდება ახლად ჩამოყალიბებული ბმების უფრო განმტკიცება. ენერგეტიკული დიაგრამა გამოსახულია 86-ე ნახაზზე.

ჰიდროსილილირების შედეგად მიღებული საბოლოო პროდუქტი გამოსახულია 87-ე ნახაზზე:



ნახაზი 87. მეთილდიმეთოქსისილანის ვინილციკლოპექსენთან ჰიდროსილილირების მოდელურ რეაქციაში მიღებული VIII პროდუქტის სტრუქტურა.

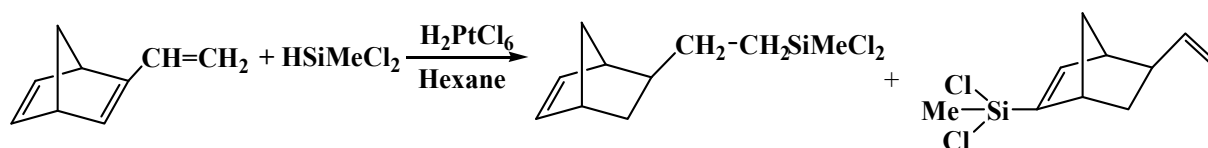
მოდელური რეაქციებისათვის გათვლილ იქნა აქტივაციის ენერგიები ΔH° და რეაქციების სითბური ეფექტები ΔH . ფარმერის წესით რეაქციის წარმართვის შემთხვევაში აქტივაციის ენერგია ტოლია $\Delta H^\circ = 136.686$ კჯ/მოლი და სითბური ეფექტი $\Delta H = -171.977$ კჯ/მოლი, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით რეაქციის წარმართვისას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

ამრიგად, მეთილჰიდრიდსილოქსანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, ჩატარებულია მეთილდიმეთოქსისილანის 4-ვინილ-1-ციკლოპექსენთან მოდელური რეაქციებისათვის გათვლები ნახევრადემპირირული ქვანტურ-ქიმიური AM 1 მეთოდით. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბოები (ΔH_f), სისტემის ენერგიის ცვლილება (ΔH) $\equiv C-Si \equiv$ ბმის მანძილის ცვლილებისას (R_{C-Si}), აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები (q_i) ატომებზე, დიპოლური მომენტები (μ) და ბმის რიგები (P_{ij}). აქტივაციის ენერგიების და წარმოქმნის სითბოების შედარება, მიუთითებს, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს სამივე მიმართულებით: ყველაზე უპირატესად ფარმერის წესის მიხედვით, შემდგომ მარკოვნიკოვის და ყველაზე ბოლოს კი ციკლოპექსენის ციკლურ ფრაგმენტში არსებული ორმაგი ბმის ხარჯზე. თეორიული გათვლების შედეგები სრულ თანხვედნაშია ბმრ სპექტროსკოპიულ გათვლებთან და ლიტერატურულ მონაცემებთან.

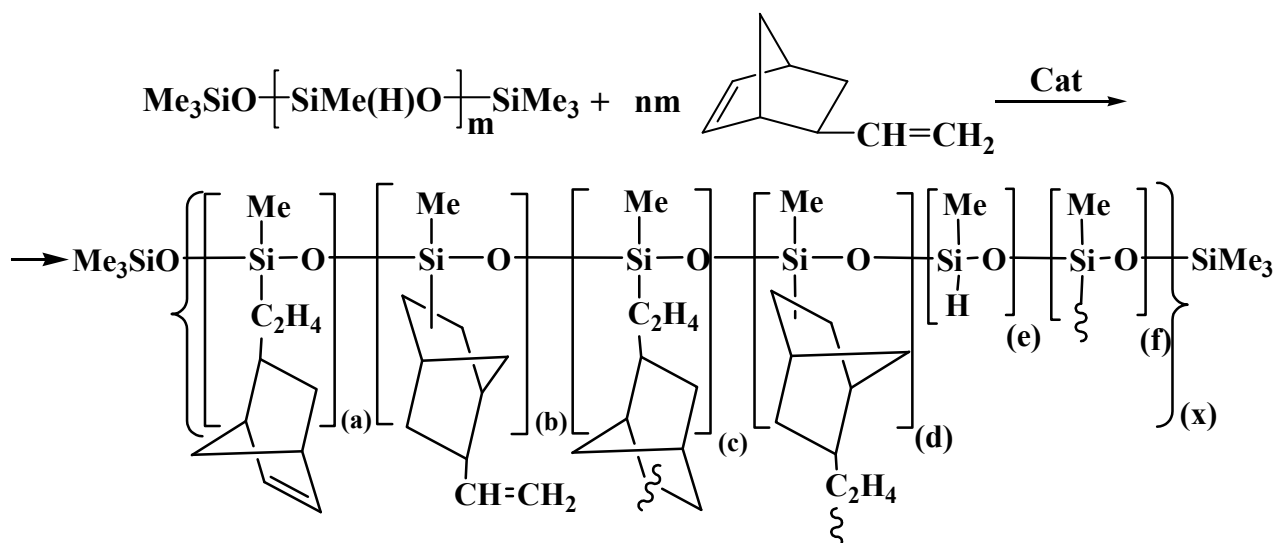
სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზის მიზნით, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმების შემცველ ციკლურ ფრაგმენტებს, შესწავლილ იქნა α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას და მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას. დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ნაწილობრივ მიმდინარეობს მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებით. სინთეზირებულია განტოტვილი აგებულების თერმორეაქტიული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. მოდელურ რეაქციებზე ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით და ოლიგომერების ბმრ სპექტრებით დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ოთხივე მიმართულებით: ყველაზე უპირატესად მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, შემდგომ ნორბორნენის ფრაგმენტთან და ყველაზე ბოლოს კი ფარმერის გზით. სინთეზირებული ოლიგომერები რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ უჯერ ბმებს შეიძლება წარმატებით გამოყენებულ იქნან როგორც გამკერავ აგენტებად, ასევე კარბოჯაჭვური პოლიმერების მოდიფიკატორებად¹⁶⁹.

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

როგორც 5-ვინილ-2-ნორბორნენის სტრუქტურიდან ჩანს, ის შეიცავს ორ რეაქციისუნარიან უჯერ ბმას, ვინილურს და უჯერ ბმას ციკლურ ფრაგმენტში. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ეს ორივე ბმა მონაწილეობს მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციაში პლატინაქლორწყალბად მჟავას თანაობისას. ვინილის ჯგუფზე ჰიდროსილილირებისას მიიღება [2-(2-ნორბორნენ-5-ილ)ეთილ]მეთილდიქლორსილანი (65%), ხოლო ციკლში არსებულ უჯერ ბმაზე ჰიდროსილილირებისას მიიღება 5-ვინილნორბორნენ-2-ილ-მეთილდიქლორსილანი (35%) შემდეგი სქემით ¹⁷⁰:



ანალოგიურად შეიძლება განხორციელდეს მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან. გარდა ამისა დარჩენილმა უჯერმა ბმებმა შეიძლება მონაწილეობა მიიღონ მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციაშიც. რეაქცია α,ω-ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁶⁹:



სადაც: [(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)](x)=m≈35; კატალიზატორი - H₂PtCl₆·6H₂O, - m≈35, n=1: I¹ - 20°C, I² - 30°C, I - 40°C. m≈35, n=2: II¹ - 20°C, II² - 30°C, II - 40°C. m≈35, n=3: III¹ - 20°C, III² - 30°C, III - 40°C. კატალიზატორი - Pt/C, m≈35, n=2: IV¹ - 40°C, IV² - 50°C, IV - 60°C. კარსტედის კატალიზატორი, m≈35, n=2: V¹ - 20°C, V² - 30°C, V - 40°C.

მიღებული მეთილსილოქსანური ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, ბლანტ, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნად სისტემებს ხვედრითი სიბლანტით η_{sp}≈0.08-0.1. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელი, ¹H, ¹³C, H,H-COSY და C,H

-კორელაციური ბმრ სპექტრების საშუალებით. სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 30.

სინთეზირებული ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{OSiMe}_3$ ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 835 სმ^{-1} უბანში, ხაზოვანი $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი 1020 სმ^{-1} უბანში, ციკლში არსებული - CH=CH- ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 1640 სმ^{-1} უბანში, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ვინილის ჯგუფებთან. აგრეთვე სპექტრში გვაქვს რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი უმნიშვნელო სიგნალი 2160 სმ^{-1} უბანში. სპექტრში თვალნათლივ ჩანს შთანთქმის ზოლები 2840-2930 სმ^{-1} უბანში, რომელიც შეესაბამება ციკლურ ფრაგმენტში მეთილენური ჯგუფების შთანთქმას, სპექტრში ასევე შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 1410 სმ^{-1} უბანში, რომელიც დამახასიათებელია ვინილური ჯგუფებისათვის ^{130, 171}.

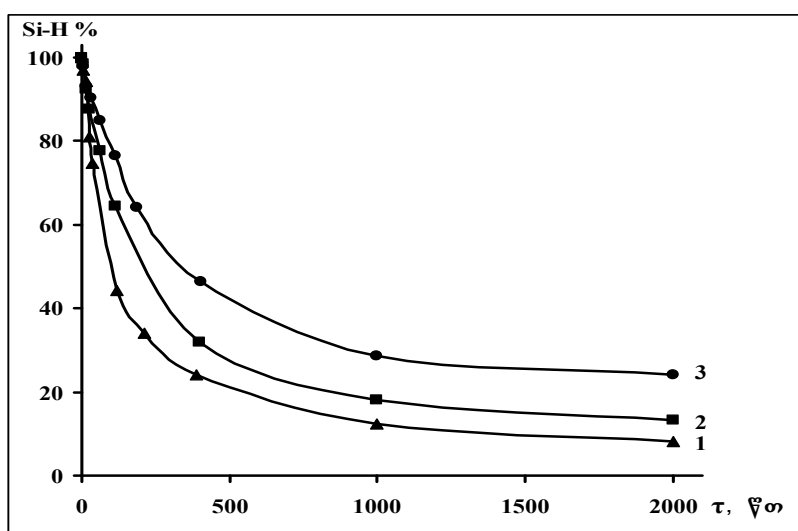
ცხრილი 30

სინთეზირებული ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი

№	გამოსავალი %	კატალიზატორი	T°C	n	$\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია	η_{sp}	ელემენტური ანალიზი, %		
							C	H	Si
I	86	H_2PtCl_6	40	1	83	0.09	-	-	-
I ¹	84	H_2PtCl_6	20	1	80	0.08	-	-	-
I ²	85	H_2PtCl_6	30	1	81	0.08	-	-	-
II	86	H_2PtCl_6	40	2	92	0.09	<u>64.92</u> 64.71	<u>8.97</u> 8.88	<u>17.01</u> 16.97
II ¹	85	H_2PtCl_6	20	2	82	0.09	<u>62.24</u> 62.54	<u>8.89</u> 8.78	<u>18.66</u> 18.42
II ²	85	H_2PtCl_6	30	2	87	0.08	<u>63.96</u> 63.66	<u>8.56</u> 8.83	<u>30.77</u> 31.04
III	88	H_2PtCl_6	40	3	95	0.1	-	-	-
III ¹	86	H_2PtCl_6	20	3	89	0.08	-	-	-
III ²	87	H_2PtCl_6	30	3	93	0.09	-	-	-
IV	90	Pt/C	60	2	72	0.1	-	-	-
IV ¹	87	Pt/C	40	2	69	0.09	-	-	-
IV ²	89	Pt/C	50	2	72	0.1	-	-	-
V	88	კარსტედი	40	2	95	0.1	<u>65.42</u> 65.18	<u>13.29</u> 13.14	<u>16.43</u> 16.65
V ¹	85	კარსტედი	20	2	88	0.09	<u>63.96</u> 63.66	<u>8.54</u> 8.83	<u>31.21</u> 31.04
V ²	86	კარსტედი	30	2	91	0.09	<u>64.45</u> 64.19	<u>8.76</u> 8.85	<u>17.86</u> 17.32

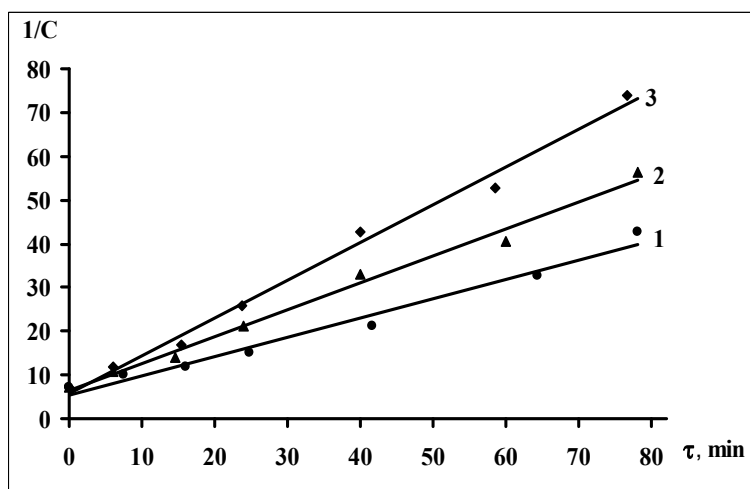
* 1%-იანი ტოლუოლის ხსნარი, 25°C ტემპერატურაზე.

შესწავლილია მიერთების რეაქციის კინეტიკა. რეაქციის მიმდინარეობისას ახდენდნენ $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების განსაზღვრას დროში. 5-ვინილ-2-ნორბორნენის ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილია, როგორც სტექიომეტრიული თანაფარდობით, ასევე ვინილური ნაერთის სიჭარბით, 88-ე ნახაზზე მოცემულია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე (20, 30 და 40°C) საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების სიღრმე იზრდება 75%-დან 91%-მდე.



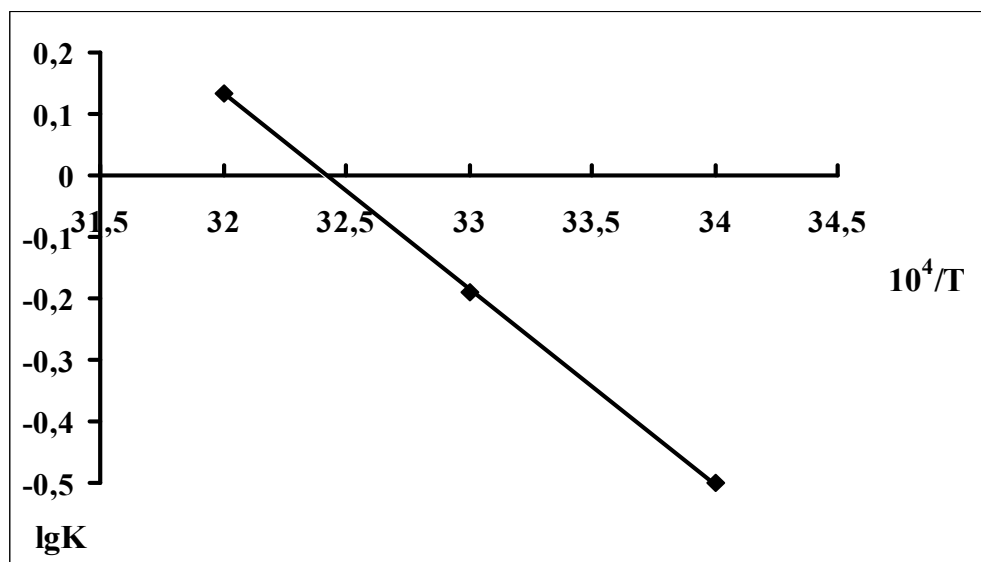
ნახაზი 88. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილ-სილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან. 1 მრუდი შეესაბამება 40°C, 2-30°C, 3-20°C).

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



ნახაზი 89. კონცენტრაციის შეზრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან (1მრუდი შეესაბამება 40°C, 2 – 30°C, 3 – 20°C).

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



ნახაზი 90. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან.

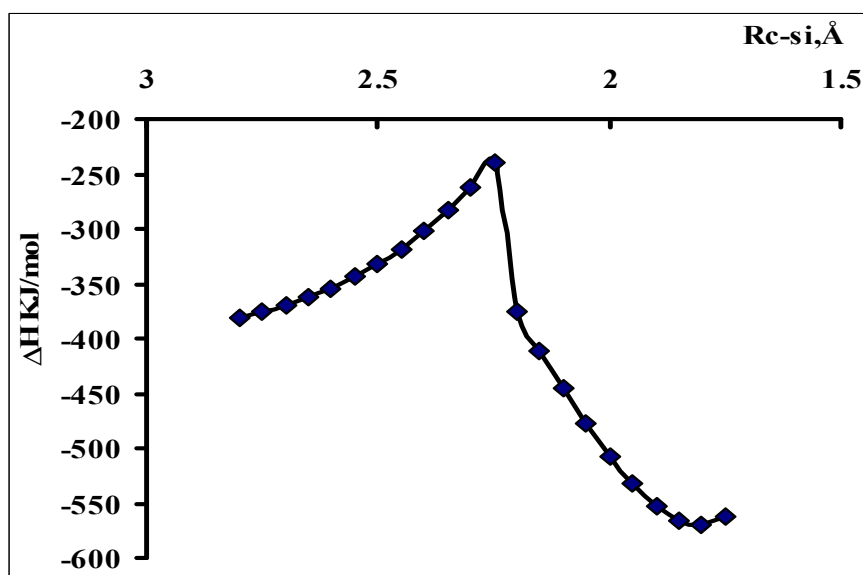
სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ქვანტურ-მექანიკური გათვლები ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM 1.

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

სქემა 14

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



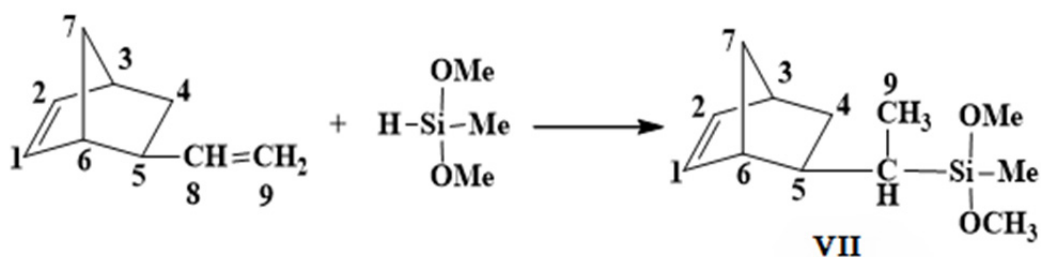


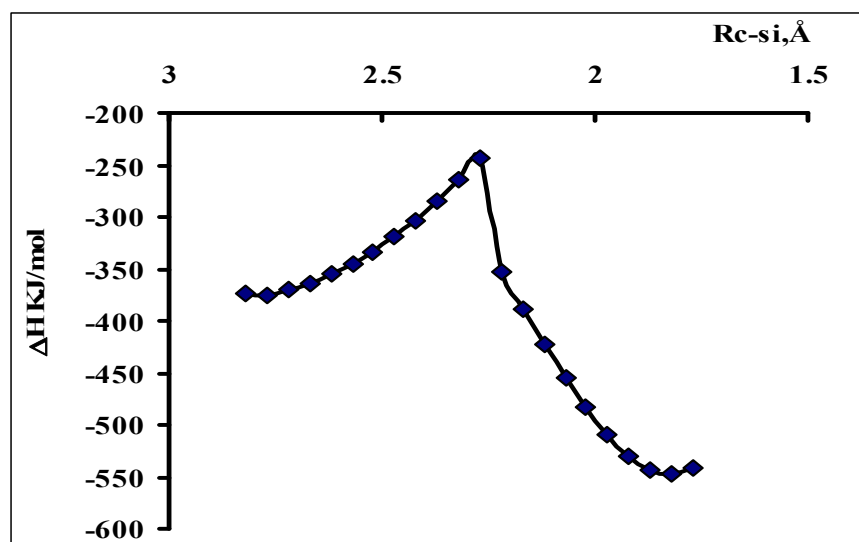
ნახაზი 91. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელური რეაქციაში) ფარმერის წესით.

ანალოგიურად იქნა ჩატარებული გათვლები მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და ნორბორნენის ფრაგმენტთან ჰიდროსილირების შემთხვევაში მარკოვნიკოვის წესით და აგებულ იქნა სისტემის ენერგიის დამოკიდებულების გრაფიკი ნახშირბადისა და სილიციუმის ატომებს შორის მანძილის ცვლილებაზე (ნახაზი 92).

სქემა 15

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

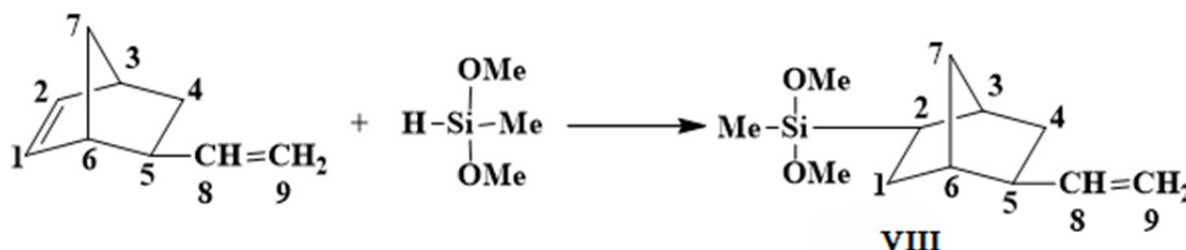




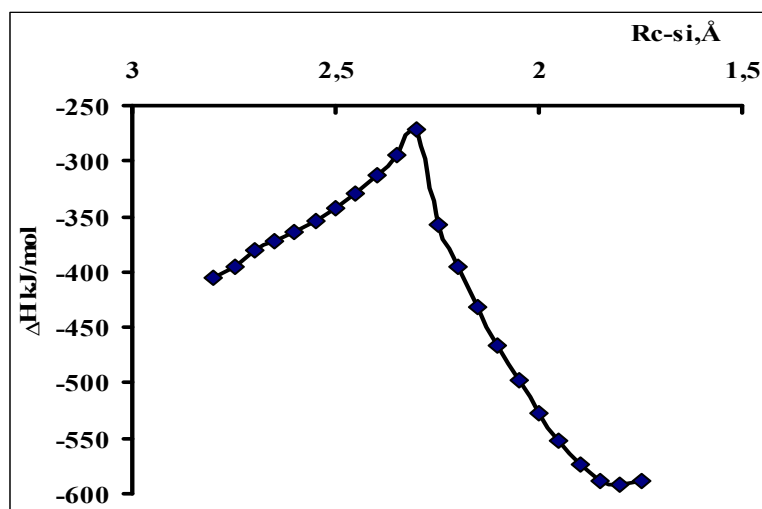
ნახაზი 92. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელურ რეაქციაში) მარკოვნიკოვის წესით.

სქემა 16

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



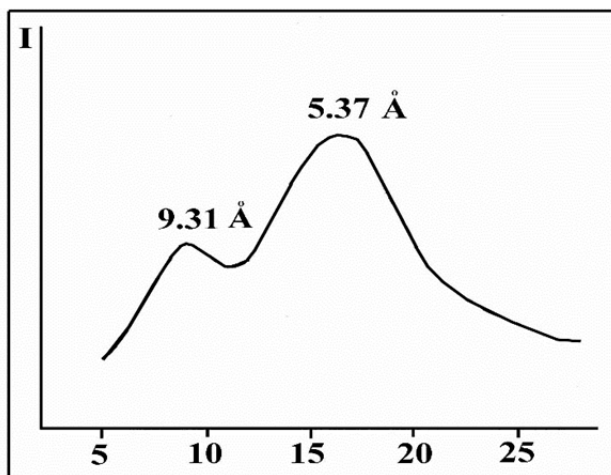
93-ე ნახაზზე მოცემულია სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენტან (მოდელურ რეაქციაში) ნორბორნენის ციკლურ ფრაგმენტთან მიერთების გზით.



ნახაზი 93. სისტემის ენერგიის ცვლილების დამოკიდებულება (ΔH) სილიციუმის და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილზე (R_{C-Si}), მეთილდიმეთოქსისილანის ჰიდროსილილირებისას 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან (მოდელურ რეაქციაში) ნორბორნენის ციკლურ ფრაგმენტთან მიერთების გზით.

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

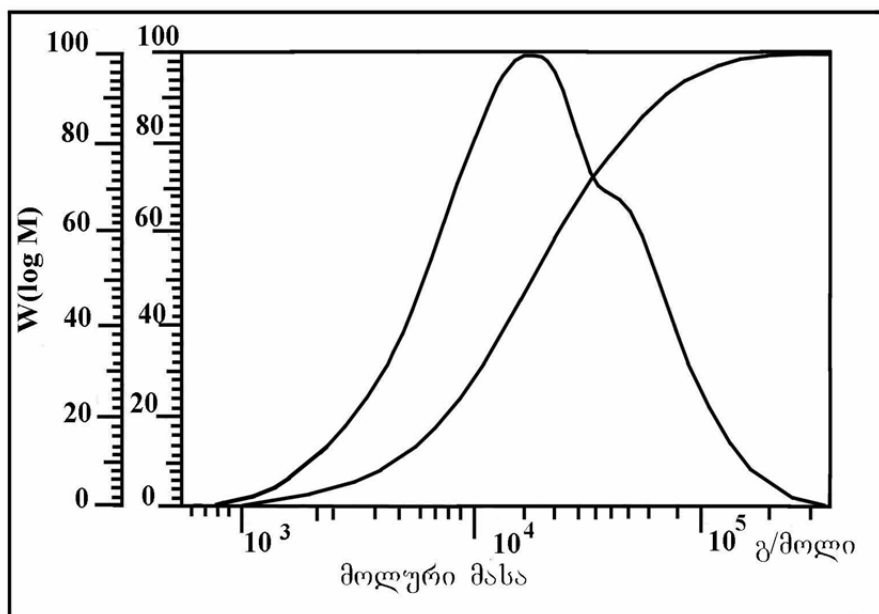
ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები (ნახაზი 94). რენტგენოგრამაზე შეიმჩნევა ორი დიფრაქციული მაქსიმუმი.



ნახაზი 94. II ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი.

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

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



ნახაზი 95. II ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები.

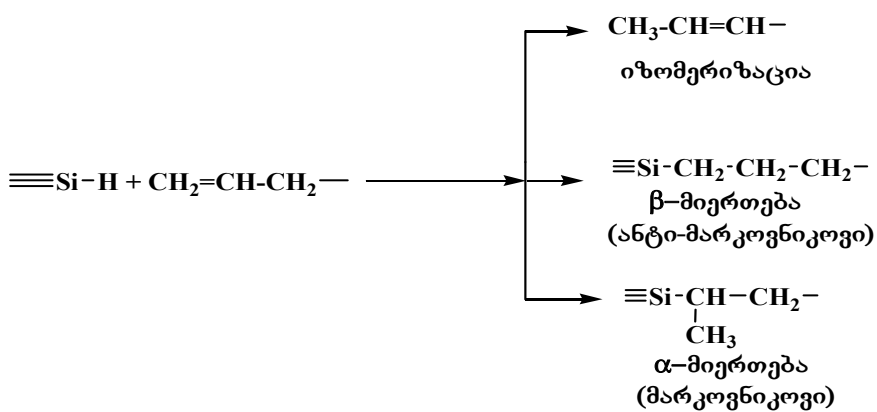
95-ე ნახაზზე მოცემულია II ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი, რომელსაც გააჩნია ბიმოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია საშუალო მოლეკულური მასის სიდიდე, რომელიც შეადგენს: $M_n=7,70 \times 10^3$, $\bar{M}_w=2,97 \times 10^4$ ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D=3.8$. მეთილჰიდრიდსილოქსანის 5-ვინილ-2-ნორბორნენთან სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულური მასა უნდა შეადგენდეს 6462. ნაპოვნი საშუალო მოლეკულური მასა 4,6-ჯერ აღემატება სრული ჰიდროსილილირების დროს მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას. ყოველივე ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების მიმდინარეობისას ადგილი აქვს მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილირებას, რომლის დროსაც წარმოიქმნება განტოტვილი აგებულების პოლიმერი. გარდა ამისა განტოტვის რეაქციები მიმდინარეობს ასევე $\equiv\text{Si-H}$ ზმის ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებითაც პლატინაქლორწყალბადმჟავას გამოყენების შემთხვევაში, რაც თანხვედნაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან¹⁷².

საინტერესო თვისებებით ხასიათდებიან სავარცხლისმაგვარი პოლიმერები, სადაც ძირითად სილოქსანურ მატრიცასთან მიერთებულია სხვადასხვა სიგრძის ორგანული განშტოებები ელექტროდონორული ჯგუფებით გერდით ჯაჭვში. ასეთი ელექტროდონორული ბუნების მქონე პოლიეთილენგლიკოლური გვერდითი განტოტვები ხსნიან ლითიუმის მარილებს მაღალი კონცენტრაციით, მარტივთერული ჟანგბადის კოოპერაციული ურთიერთქმედებით ლითიუმის იონებთან, რაც თავის მხრივ ასეთი პოლიმერების იონურ გამტარებლობას ზრდის.

საინტერესო იყო მეთილსილოქსანის გვერდით ჯაჭვში პროპილციანიდური ჯგუფის შეყვანა, სადაც ნიტრილურ ჯგუფში შემავალი აზოტის ატომი იგივე დონორული ბუნებისაა ¹⁵⁹.

შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში 60°C, 70°C და 80°C მორეაგირე კომპონენტების 1:70 თანაფარდობით, სადაც ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმა, რომელიც მონაწილეობას ღებულობს მოლეკულათშორის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებში განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნით ^{173, 174}.

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

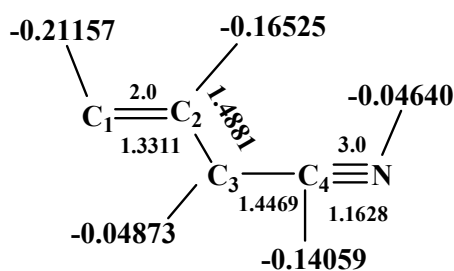


სქემა 17. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მიერთების რეაქციები ალილწარმოებულთან.

როგორც ალილციანიდის მოლეკულიდან ჩანს გარდა იმისა, რომ მას გააჩნია უჯერი C=C ბმა, მას ასევე გააჩნია $\text{C}\equiv\text{N}$, რომელიც, როგორც ლიტერატურის ³¹⁶ მონაცემებიდანაა ცნობილი, წარმოადგენს რეაქციისუნარიან ცენტრს ჰიდროსილილირების რეაქციებში კატალიზატორის ოქტაკარბონილდიკობალტის თანაობისას $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა ალილციანიდში ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე:

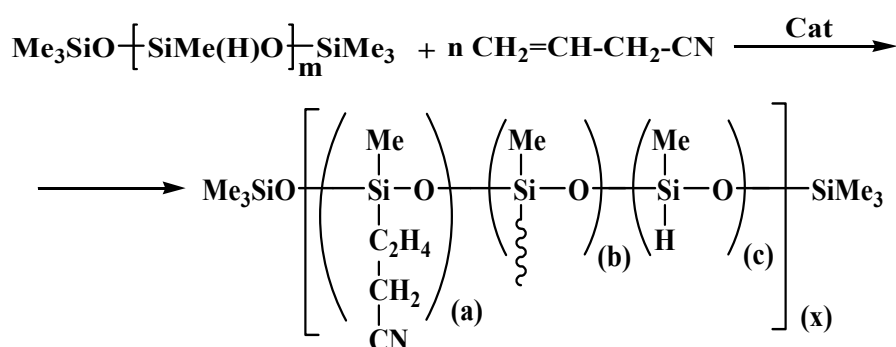
დიაგრამა 1

მუხტის სიდიდეები, ბმის რიგები და ბმის სიგრძეები
ალილციანიდის მოლეკულაში



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

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან
ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით ¹⁷⁶:



სადაც: [(a)+(b)+(c)](x)=m=30; 60°C - I¹, 70°C - I², 80°C - I; 80°C - II.

ხსნადი ნაწილის გამოტანის შემდეგ ოლიგომერები, გადალექილ იქნა ნ-ჰექსანით. სიბლან-
ტები შესაბამისად ტოლია $\eta_{sp}=0.08-0.10$. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ
გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან წყალში. სინთეზირებული ოლი-
გომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალი-
ზით, ფურიე გარდაქმნის იწ, ¹H, ¹³C და ²⁹Si ბმრ რეზონანსის სპექტრული მონაცემებით. ოლი-
გომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 31.

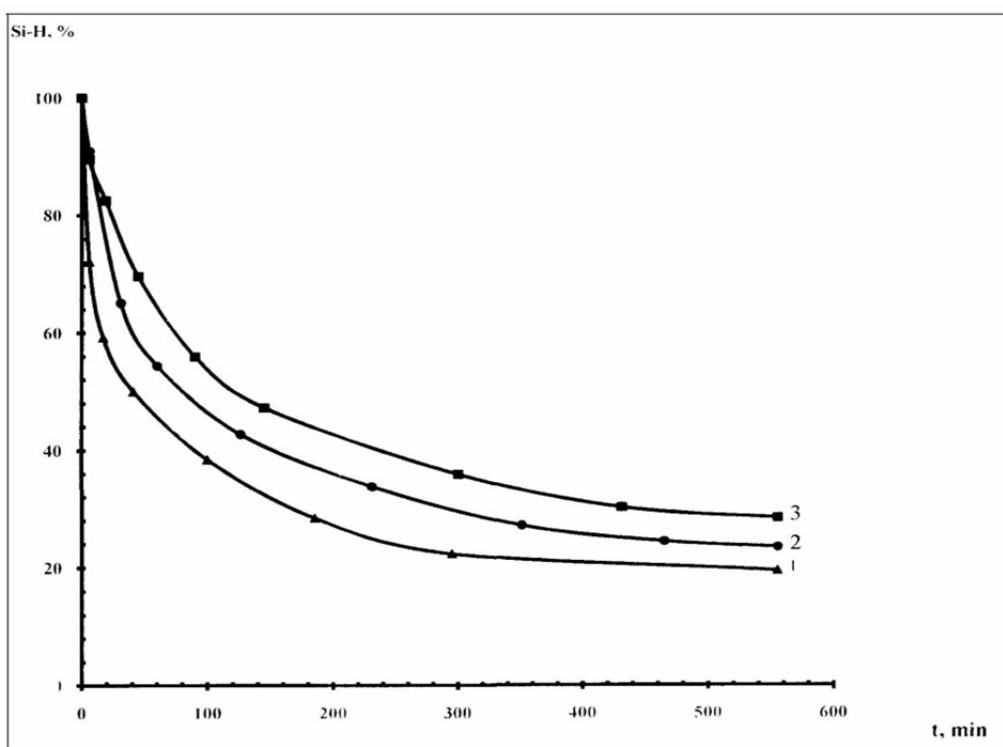
ცხრილი 31.

ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

Nº	გამოსა- ვალი, %	η_{sp}^*	T _გ , °C	M _w **	M _n PD
I ¹	82	0.09	-	-	-
I ²	79	0.09	-	-	-
I	75	0.10	-140.4	8,531x10 ³	4,718x10 ³ (1.8)
II	81	0.10	-140.9	8,586x10 ³	4,761x10 ³ (1.8)

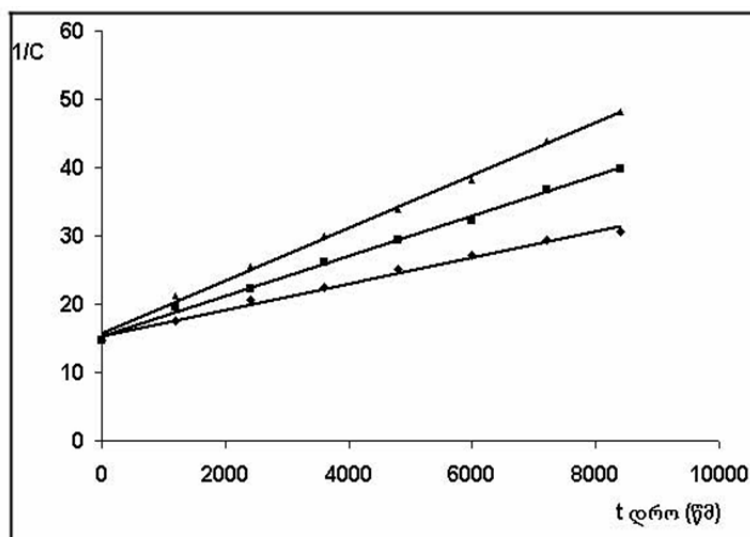
*1 %-იან ტოლუოლის ხსნარში 25°C-ზე.

დადგენილ იქნა, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 60°C-დან 80°C-მდე წყალბადის
კონვერსია იზრდება 74%-დან 88%-მდე.



ნახაზი 96. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე. მრუდი 1 შეესაბამება 80°C , 2 - 70°C და მრუდი 3 - 60°C .

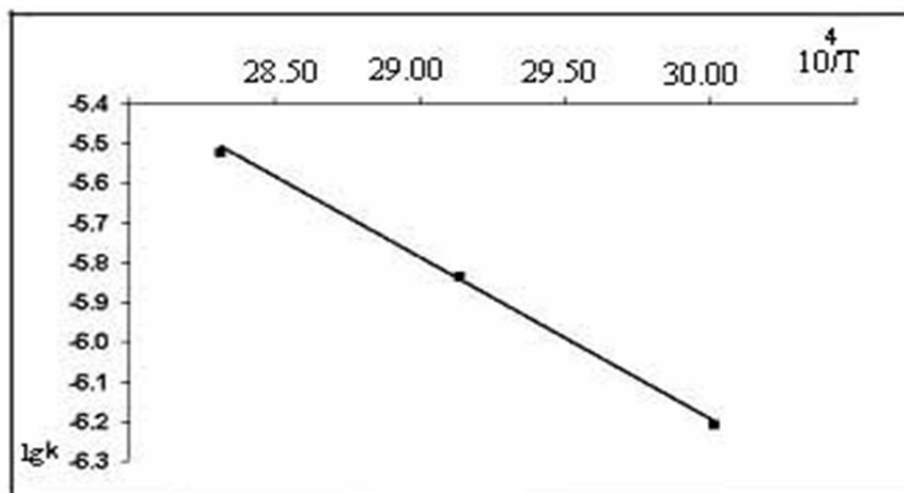
96-ე ნახაზიდან ჩანს, რომ 80°C -ზე ალილციანიდთან ჰიდროსილილირებისას რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაცია 20%-ია. ხოლო 80°C -ზე 30% ე.ი. ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება.



ნახაზი 97. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთებისას ალილციანიდთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C , მრუდი 2 - 70°C ხოლო მრუდი 3 - 60°C .

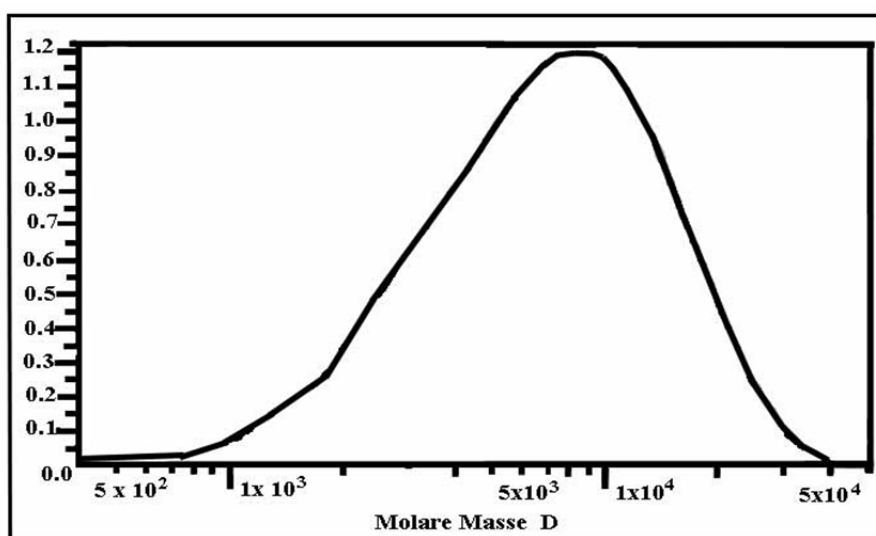
დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირება საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები: $k_{60^{\circ}\text{C}} \approx 2,00 \times 10^{-3}$; $k_{70^{\circ}\text{C}} \approx 3,0119 \times 10^{-3}$; $k_{80^{\circ}\text{C}} \approx 3,9881 \times 10^{-3}$ მოლი/ლ-სეკ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

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



ნახაზი 98. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის დამოკიდებულება შებრუნებულ სიდიდესთან.

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს ადგილი აქვს განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნას. 99-ე ნახაზზე მოცემულია I ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების დიფერენციალური მრუდი, საიდანაც ჩანს, რომ I ოლიგომერს გააჩნია ფართო მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება.



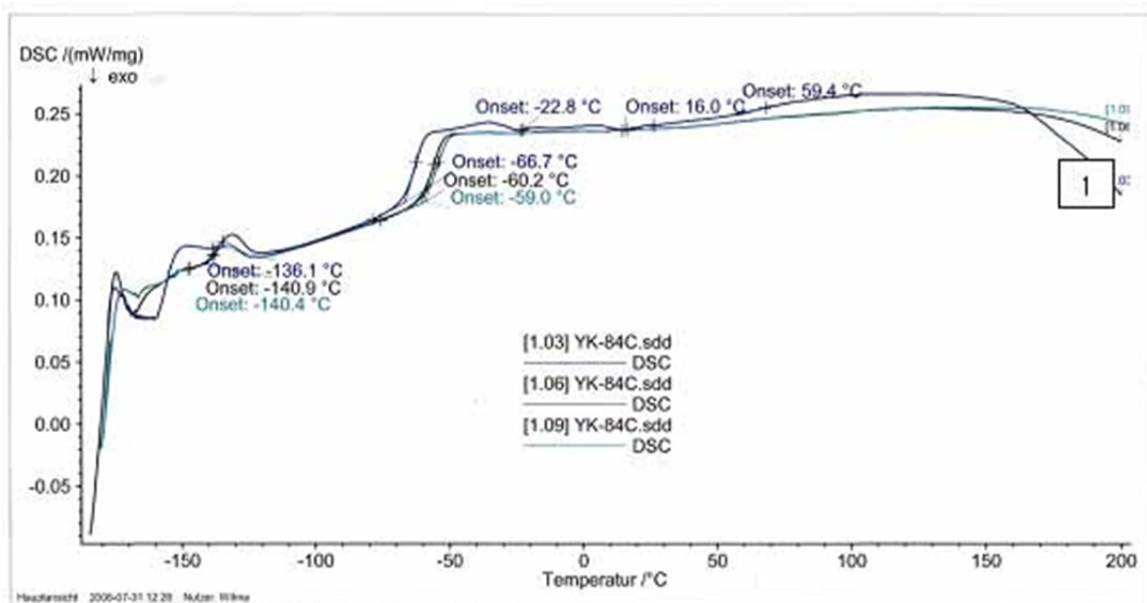
ნახაზი 99. I ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

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

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

საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა აღემატება სრული ჰიდროსილილირების გზით მიღებული ოლიგომერის მოლეკულურ მასას, რაც მიუთითებს განტოტვის რეაქციების მიმდინარეობაზე. განტოტვის რეაქციების წარმართვა შესაძლებელია, როგორც $\equiv\text{Si-H}$ ზმის ხარჯზე, ასევე ჰიდროსილილირებით ნიტრილის ჯგუფზე, თუმცა ზმრ სპექტრში ეს მიმდინარეობა ვერ დაფიქსირდა.

ზოგიერთი ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრიული გამოკვლევები. მე-100 ნახაზზე მოცემულია ოლიგომერების დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრიული მრუდი, სადაც შეიმჩნევა ენდოთერმული პიკი, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას და შეადგენს $-136 \div -141^\circ\text{C}$, ასევე შეიმჩნევა ეგზოთერმული გადასვლა, რომელიც შეესაბამება ოლიგომერების ლღობის ტემპერატურას ინტერვალში $-59 \div -66,7^\circ\text{C}$.



ნახაზი 100. ოლიგომერის დსკ მრუდები (გაცხელებით და გაცივებით სკანირების სიჩქარე $v=10$ გრად/წთ). სადაც 1 მრუდი შეესაბამება I², 2 შეესაბამება I და 3 შეესაბამება II ოლიგომერს.

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

ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით, მოდელურ სისტემებზე დადგენილია რეაქციის უპირატესი მიმდინარეობა ფარმერის წესის მიხედვით, რაც ასევე თანხვედნაშია ზმრ სპექტრულ გამოკ-

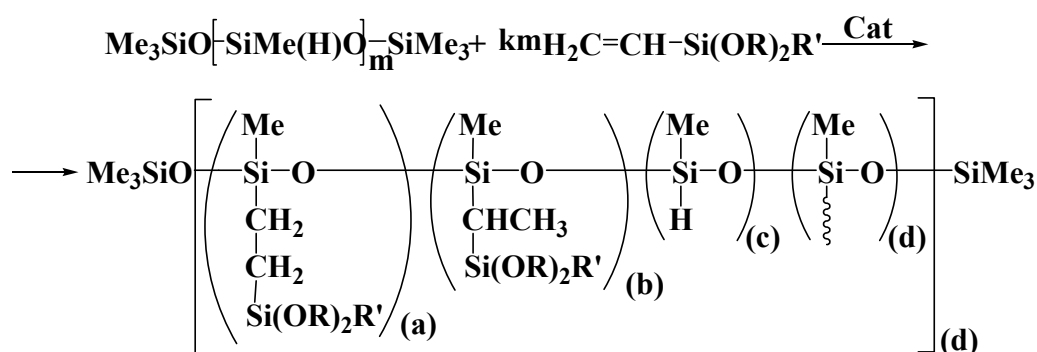
ვლევებთან. შემდგომ, ყველაზე სააღბათოა მიერთება მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით და აგრეთვე დასაშვებია მიერთება ალილციანიდის მოლეკულის ნიტრილის ჯგუფის სამმაგ ბმასთანაც.

შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ვინილტრი-ეთოქსისილანთან და მეთილვინილდიეთოქსისილანთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას, კარ-სტედის კატალიზატორის და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ფარმერის წესის მიხედვით, ასევე მის საწინააღმდეგოდ ¹⁵⁹.

საწყის პროდუქტებად ჰიდროსილილირების რეაქციებში გამოყენებულ იქნა ტრიმეთილ-სილოქსიჯგუფებით ბლოკირებული პოლიმეთილსილოქსანი (გარდაქმნის ორი საშუალო ხა-რისხით $n \approx 35$ და $n \approx 65$) და ვინილალკოქსისილანები.

გვერდით ჯაჭვში ალკოქსისილილური ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანური ოლი-გომერების მიღების მიზნით შესწავლილ იქნა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსი-ლილირების რეაქციები ვინილალკოქსისილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორების: პლა-ტინაქლორწყალბადმჟავას 0.1M ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში), კარსტედის კატალიზატორისა და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინის თანაობისას (Pt/C - 5%), მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით სხვადასხვა ტემპერატურებზე.

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით $50 \div 85^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, დადგენილია, რომ გვერდითი რეაქციების მიმდინარეობას ადგილი არა აქვს კარსტედის, პლატინაზე დაფენილი ნახშირბადისა და პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. თუმცა რეაქციის მიმდინარეობისას დადგენილ იქნა, რომ ხაზოვან პოლიმერებთან ერთად წარმოიქ-მნებოდა განტოტვილი პოლიმერებიც. განტოტვილი პოლიმერების წარმოქმნა შეიძლება განპი-რობებული იქნას $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ჰომოდეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით, რაც თანხვედნაშია ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებთან ¹⁷². α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ვინილალკოქსისილანებთან ზოგადად შეიძლება გამოსახულ იქნას შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁷⁷:



სადაც: $m \approx 35$ და 65 , $[(a)+(b)+(c)+(d)](e)=m$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ და $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, ხოლო კატალიზატორად აღებულია $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m \approx 35$, $k=1$: I - 50°C ; I¹ - 60°C ; I² - 70°C ; $m \approx 35$, $k=2$: II - 50°C და $m \approx 35$, $k=3$: III - 50°C ; კატალიზატორი - Pt/C, $m \approx 35$, $k=1$: IV - 50°C ; IV¹ - 60°C ; IV² - 70°C ; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $m \approx 65$, $k=1$: V - 85°C (H_2PtCl_6); VI - 85°C (კარსტედის კატალიზატორი); $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{OCH}_3$, $m \approx 65$, $k=1$: VII - 85°C (H_2PtCl_6), VIII - 85°C (კარსტედის კატალიზატორი). $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $m \approx 35$, $k=1$: IX - 80°C (H_2PtCl_6).

რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, ბლანტი ოლიგომერები, რომლებიც იხსნებიან როგორც არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში, ასევე დაბალი რიგის სპირტებში (მეთილის,

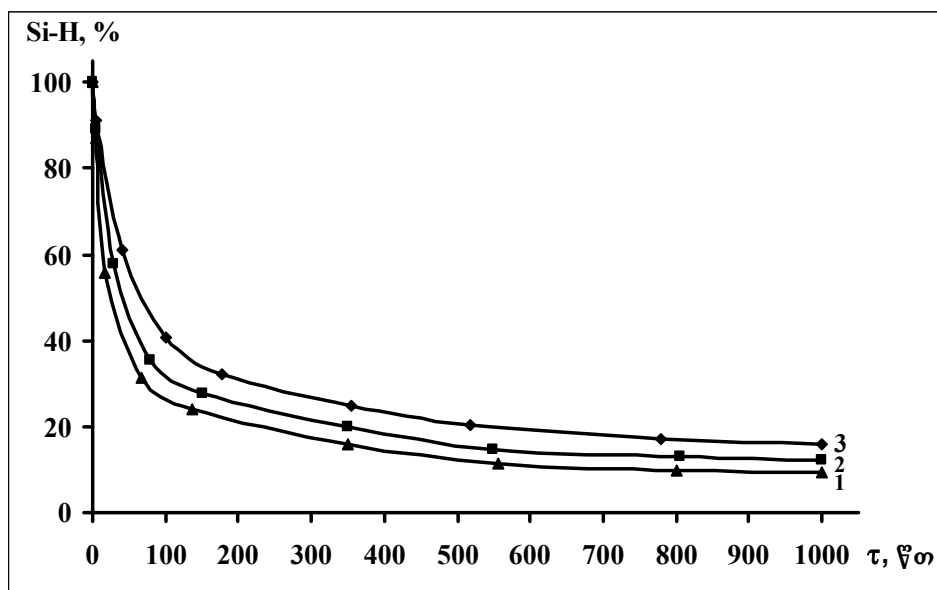
ეთილის და პროპილის სპირტში). სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 32.

ცხრილი 32.
სინთეზირებული ოლიგომერების ზოგიერთი
ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

№	კატალი- ზატორი	T°C	გამოსა- ვალი, %	$\equiv\text{Si-H}\%$ კონვერსია	k	η_{sp}^*	ელემენტური შედგენილობა, %		
							C	H	Si
I	H_2PtCl_6	50	92	84	1	0.07	<u>42.65</u> 42.15	<u>8.96</u> 8.75	<u>24.07</u> 23.77
I ¹	H_2PtCl_6	60	91	88	1	0.07	<u>42.76</u> 43.38	<u>8.82</u> 8.76	<u>24.06</u> 23.56
I ²	H_2PtCl_6	70	91	90	1	0.08	<u>42.88</u> 42.54	<u>8.25</u> 8.78	<u>23.742</u> 3.35
II	H_2PtCl_6	50	93	93.6	2	0.08	-	-	-
III	H_2PtCl_6	50	94	94	3	0.08	<u>42.96</u> 42.72	<u>8.53</u> 8.73	<u>23.45</u> 23.15
IV	Pt/C	50	93		1	0.07	-	-	-
IV ¹	Pt/C	60	91		1	0.07	-	-	-
IV ²	Pt/C	70	91	71	1	0.07	<u>41.06</u> 40.98	<u>8.708</u> 64	<u>24.882</u> 5.03
V	H_2PtCl_6	85	91		1	0.08	-	-	-
VI	კარსტედი	85	95		1	0.08	-	-	-
VII	H_2PtCl_6	85	90		1	0.07	-	-	-
VIII	კარსტედი	85	95		1	0.08	-	-	-
IX	H_2PtCl_6	80	92	86	1	0.07	<u>43.12</u> 42.65	<u>9.10</u> 9.03	<u>27.222</u> 6.56

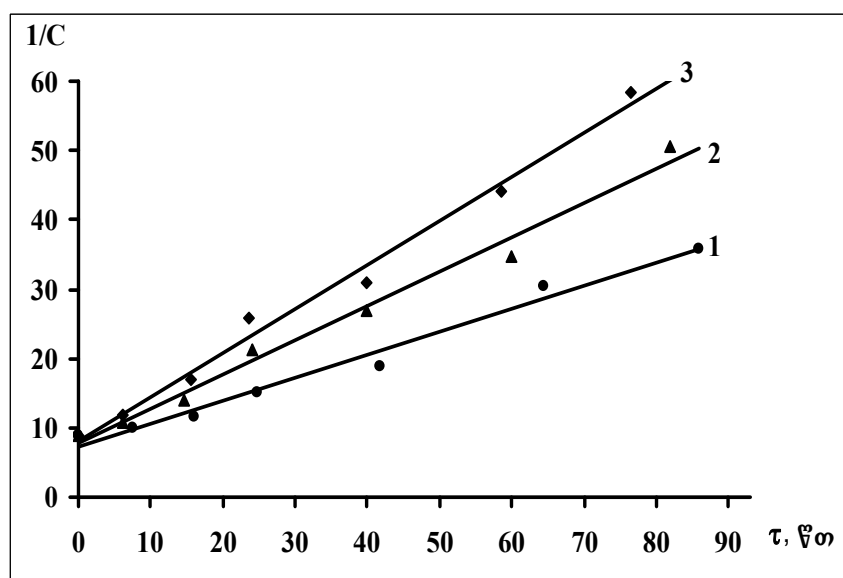
*25°C ტემპერატურაზე ტოლუოლის 1%-იან ხსნარში.

ჰიდროსილირების რეაქციები გამხსნელის გარეშე მიმდინარეობს სწრაფად, რაც არ-
თულებს რეაქციის კინეტიკური პარამეტრების დადგენას და ამასთან ადგილი აქვს ნაწილობრივ
შეკერილი სისტემების წარმოქმნას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. აქედან გამომ-
დინარე რეაქციები შესწავლილ იქნა აბსოლუტური ტოლუოლის არეში 50-85°C ტემპერატურულ
ინტერვალში. რეაქციის მიმდინარეობისას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ახდენ-
დნენ დაკვირვებას აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებაზე ჩუგაევ-ცერევიტინოვის
მეთოდით.



ნახაზი 101. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას (1 მრუდი შეესაბამება 70°C ტემპერატურას, 2 - 60°C , 3- 50°C).

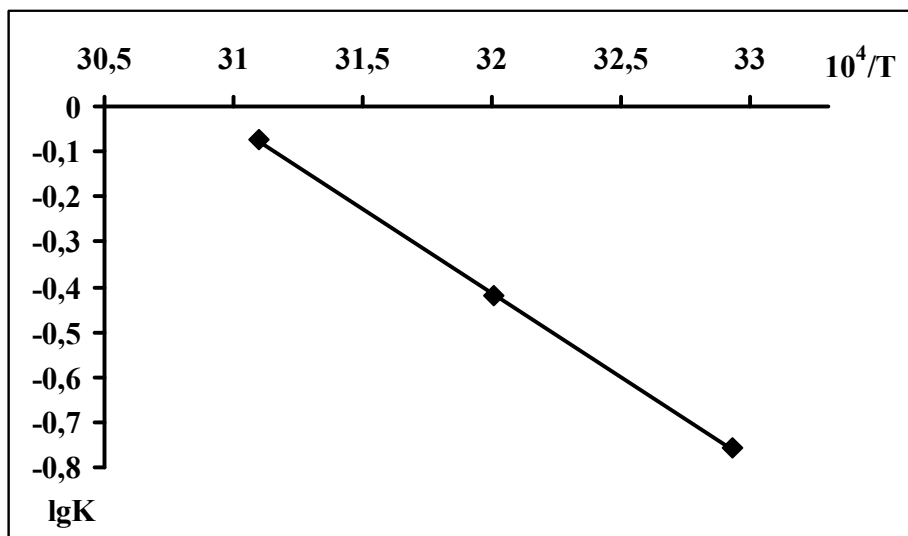
101-ე ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილების მრუდები პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($m \approx 35$) ვინილტრიეთოქსისილანთან მიერთებისას კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით. ჰიდროსილირება 50°C -ზე მიმდინარეობს 84% $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსიით, 60°C -ზე - 88%, 70°C -ზე - 90%, საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად რეაქციის სიჩქარესთან ერთად იზრდება რეაქციის სიღრმე.



ნახაზი 102. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსილანთან H_2PtCl_6 -ის თანაობისას (1 მრუდი შეესაბამება 70°C ტემპერატურას, 2 - 60°C , 3 - 50°C).

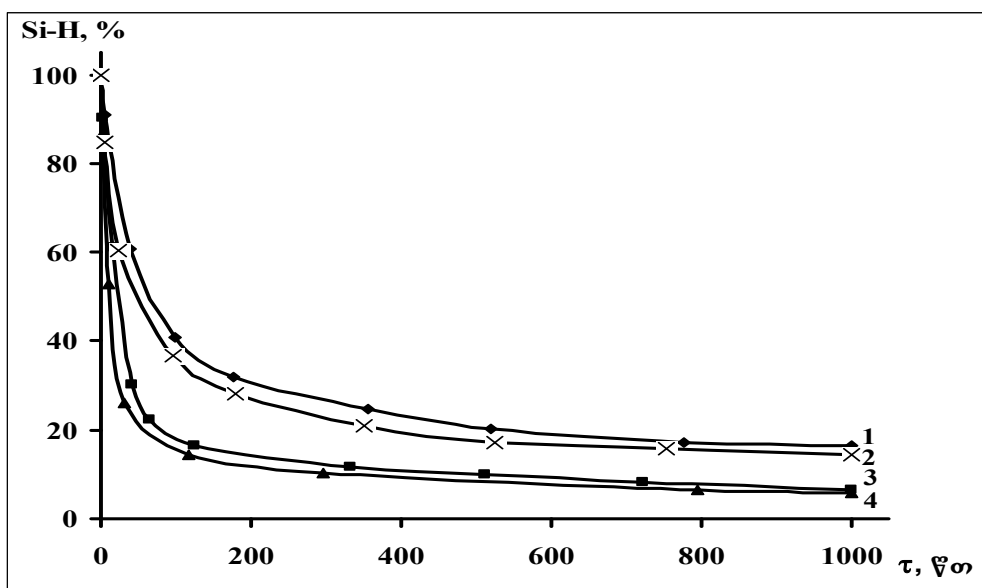
102-ე ნახაზზე წარმოდგენილია კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის რეაქციის დროზე დამოკიდებულების მრუდი, საიდანაც ჩანს, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიებზე არის მეორე რიგის. ასევე გათვლილია რეაქციის სიჩქარეების მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{50^{\circ}\text{C}} \approx 0,0301$, $k_{60^{\circ}\text{C}}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

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



ნახაზი 103. ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან.

პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილტრიეთოქსისილანთან ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილ იქნა როგორც მორეაგირე კომპონენტების სტექიომეტრიული თანაფარდობით 1:35 (პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანი $m \approx 35$), ასევე ვინილტრიეთოქსისილანის ჭარბი რაოდენობით გამოყენებისას, კერძოდ თანაფარდობით 1:70 და 1:105. 104-ე ნახაზზე მოცემულია ერთი და იგივე ტემპერატურაზე (50°C) მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობისას აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში.

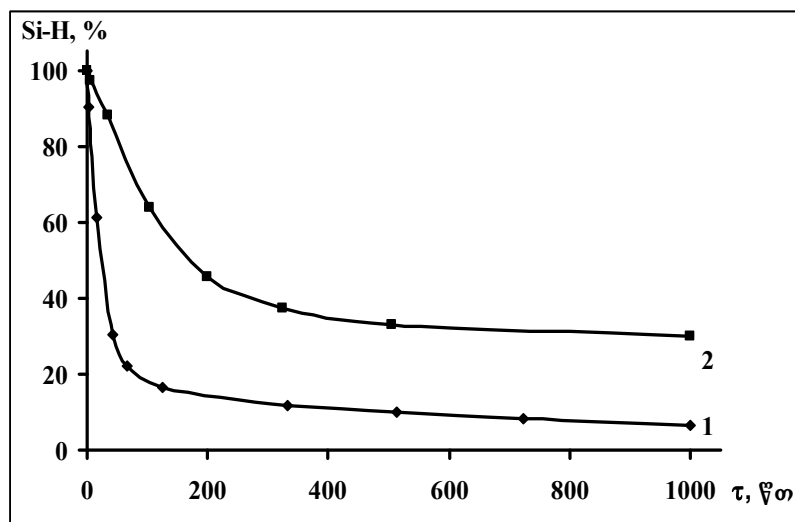


ნახაზი 104. $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან 50°C -ს ტემპერატურაზე. 1 მრუდი შეესაბამება 1:35 მოლურთანაფარდობას, 3 - 1:70, ხოლო 4 - 1:105. 2 მრუდი შეესაბამება მეთილვინილვინილდიეთოქსილანის მიერთებას პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით.

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

104-ე ნახაზიდან ასევე ჩანს, რომ ჰიდროსილირების რეაქცია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანსა და მეთილვინილდიეთოქსისილანს შორის ვინილტრიეთოქსისილანთან (84%) შედარებით მიმდინარეობს უფრო სწრაფად და უფრო ღრმად (86% $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონვერსიით).

105-ე ნახაზზე წარმოდგენილია $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში 70°C ტემპერატურაზე პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ვინილტრიეთოქსილანთან. ჰიდროსილირების რეაქციის დროს კატალიზატორების პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:70 მოლური თანაფარდობით, ნახაზიდან ჩანს, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას რეაქციის სიჩქარე და სიღრმე აღემატება ნახშირბადზე დაფენილი პლატინას თანაობისას მიმდინარე რეაქციის სიჩქარესა და სიღრმეს. პირველ შემთხვევაში ადგილი აქვს აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონვერსიას 94%-ით, ხოლო მეორე შემთხვევაში 71%.



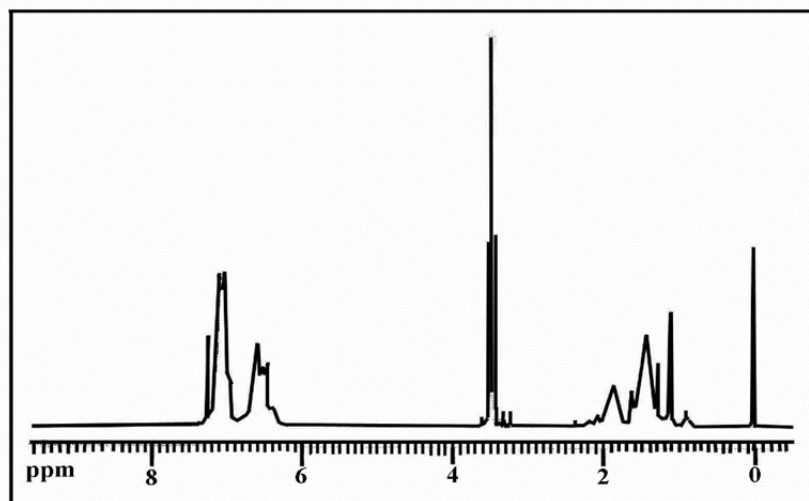
ნახაზი 105. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α,ω -ბის(ტრიმე-თილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას ვინილტრიეთოქსისილანთან 70°C -ს ტემპერატურაზე მორეაგირე კომპონენტების 1:70 თანაფარდობისას (1 მრუდი შეესაბამება პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მიმდინარე რეაქციას, 2 – Pt/C).

სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ფურიე გარდაქმნის იწ და ბმრ სპექტრული მონაცემებით. ^1H ოლიგომერის ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა $-\text{SiMe}_3$, $\equiv\text{Si-CH}_2-$, $\equiv\text{Si-Me}$ და $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 765 , 1200 , 1265 და 1025 cm^{-1} უბანში. ასევე ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრში შეიმჩნევა ჰიდროსილილირების რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი დაბალი ინტენსივობის შთანთქმის ზოლი 2165 cm^{-1} უბანში, რომელიც მიუთითებს, რომ ჰიდროსილილირების დროს $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონვერსია არ მიმდინარეობს სრულად და მიიღება სხვადასხვარგოლიანი ოლიგომერები ^{130, 171}.

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

106-ე ნახაზზე წარმოდგენილია VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი, სადაც შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.02$ ვმნ და $\delta=0.03$ ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.9$ ვმნ, $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით 1.12 ვმნ. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.46$ ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.86$ ვმნ. ასევე შეიმჩნევა CH_3O ჯგუფების მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.5$ ვმნ. აღსანიშნავია, რომ VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში არ შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-H}$

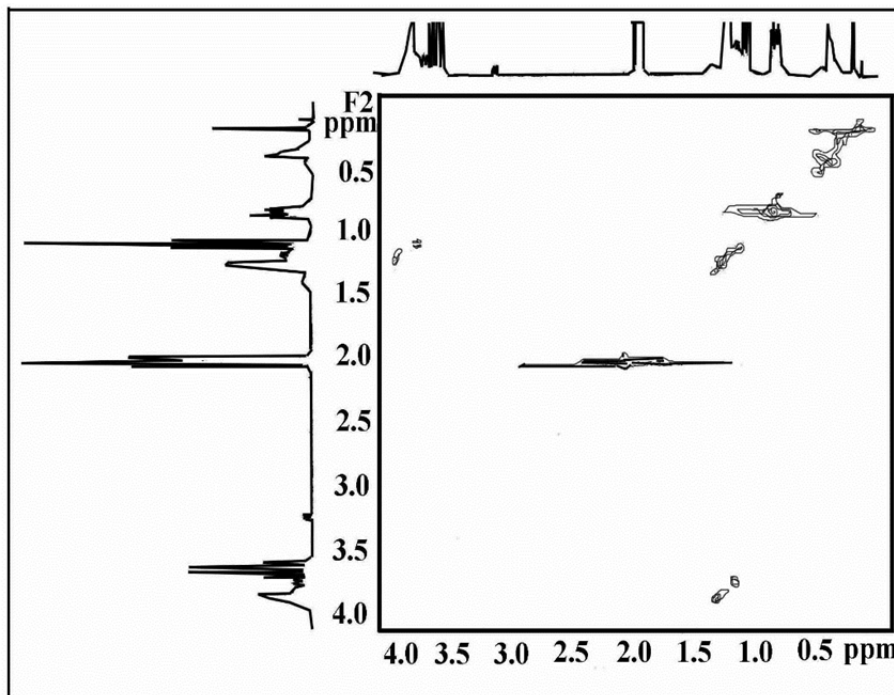
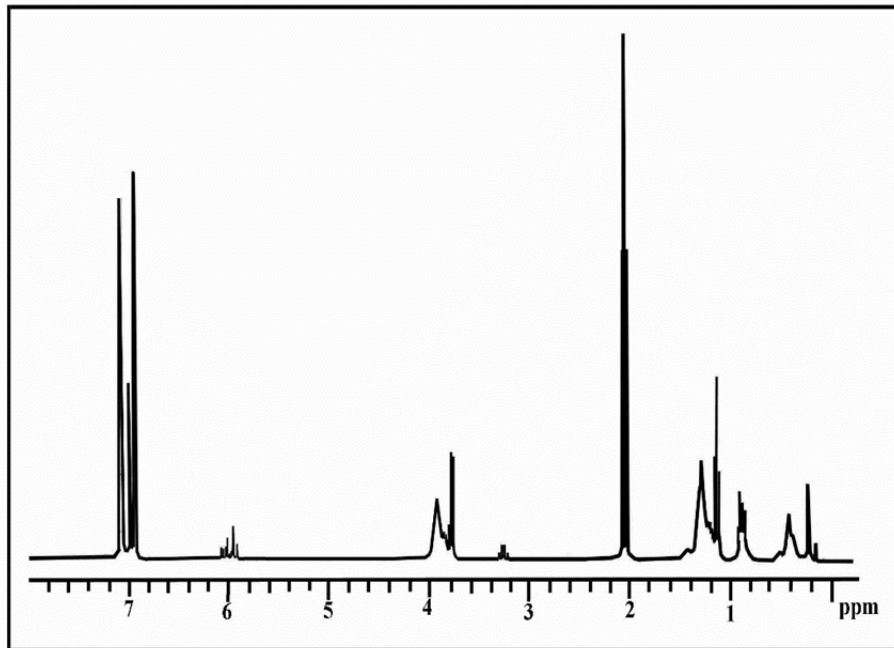
ბმისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 4.1-4,5 ვმნ უბანში, რაც ზემოთ განხილულ ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრთან ერთად მიუთითებს რეაქციის სრულად მიმდინარეობაზე. როგორც სპექტრული მონაცემებიდან ჩანს რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ფარმერის წესის მიხედვით, თუმცა ადგილი აქვს რეაქციის მარკოვნიკოვის წესით წარმართვასაც.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



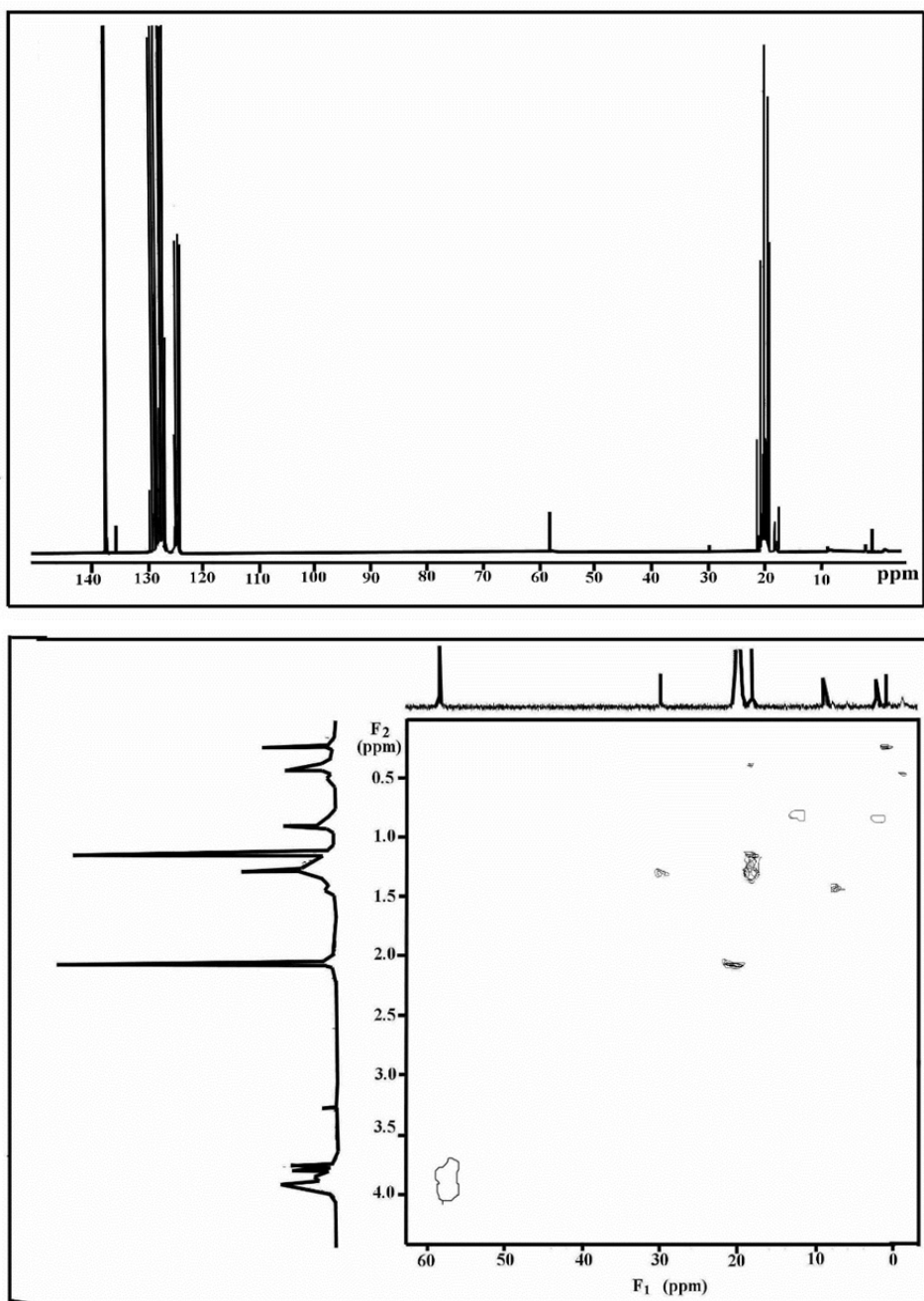
ნახაზი 106. VIII ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი.

107-ე და 108-ე ნახაზზე წარმოდგენილია I^2 ოლიგომერის ^1H , H,H-COSY , ^{13}C , და C,H-კორელაციური სპექტრები. ^1H და H,H-COSY ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ პროტონებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.1$ ვმნ და $\delta=0.3$ ვმნ, $\equiv\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით 0.45 ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.95$ ვმნ, ასევე $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-CH}_2-$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.15$ ვმნ, $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.35$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა $-\text{CH}_2\text{O}-$ ფრაგმენტების მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=3.8$ ვმნ. სპექტრში ადგილი აქვს $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალის $\delta=0.95$ ვმნ ზედდებას $=\text{CH-CH}_3$ ფრაგმენტის მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელ სიგნალთან.

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



ნახაზი 107. I² ოლიგომერის ¹H და H,H-COSY სპექტრები.

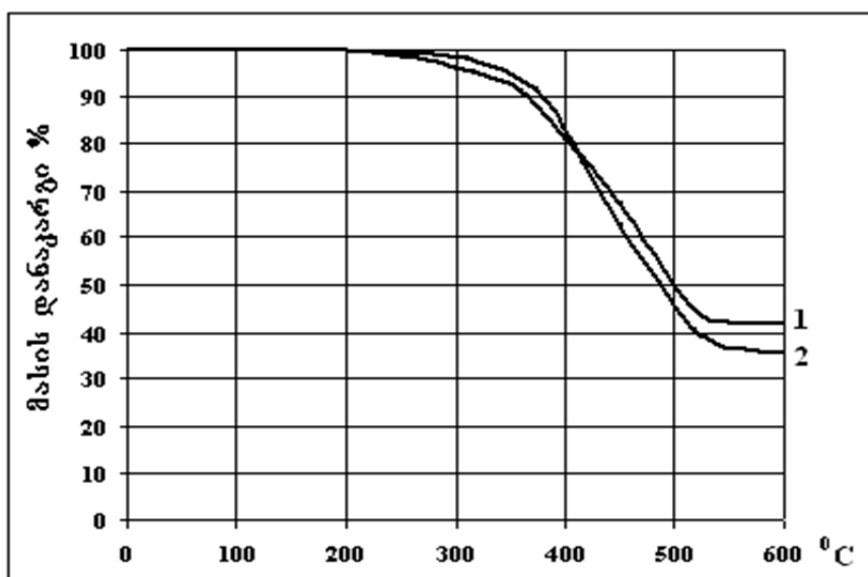


ნახაზი 108. I² ოლიგომერის ¹³C და C,H-კორელაციური სპექტრები.

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

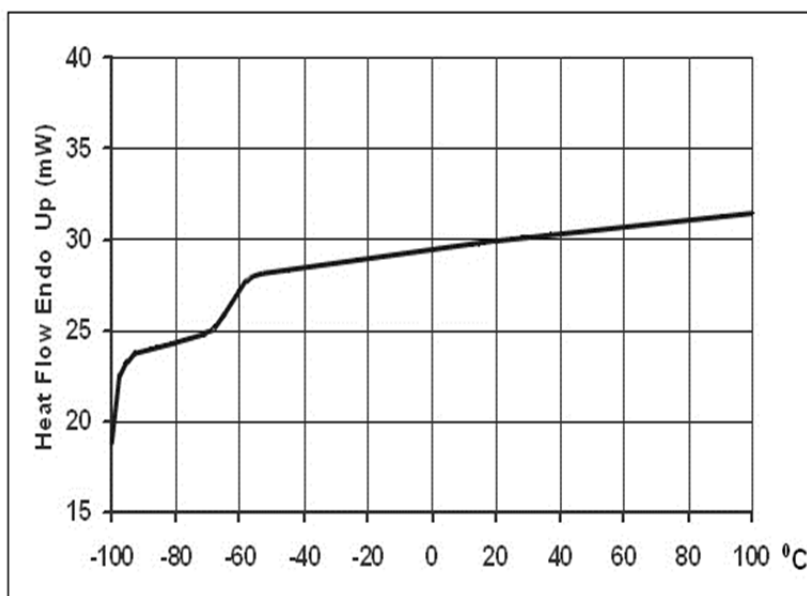
სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევები ინერტულ არეში. 109-ე ნახაზზე მოცემულია V და VII ოლიგომერების თერმოგრაფი-

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



ნახაზი 109. V და VII ოლიგომერების თერმოგრაფიმეტრული მრუდები. (1მრუდი შეესაბამება VII ოლიგომერს, ხოლო 2 მრუდი-V).

ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები. 110-ე ნახაზზე მოცემულია IX ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი. კვლევამ აჩვენა, რომ IX ოლიგომერისათვის შეიმჩნევა ერთი ენდოთერმული პიკი, რომელიც შეესაბამება მისი გამინების ტემპერატურას $T_{გამ} \approx -65^{\circ}\text{C}$. ყოველივე ეს მიგვითითებს იმაზე, რომ მეთილჰიდრიდსილოქსანის მოდიფიკაციის პროცესი მიღწეულია, ვინაიდან სუფთა მეთილჰიდრიდსილოქსანის გამინების ტემპერატურა შეადგენს $\sim -123^{\circ}\text{C}$.



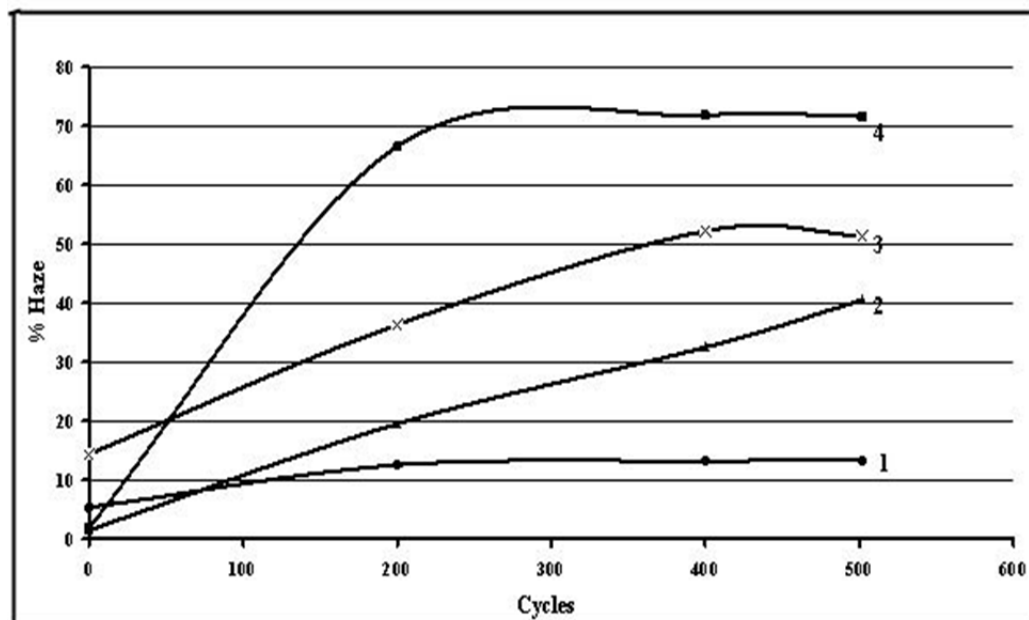
ნახაზი 110. IX ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი.

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

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

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

სილიკონური საფარველით დაფარული პოლიკარბონატის ფირფიტებისათვის ჩატარებულ იქნა აბრაზიული კვლევა. 111-ე ნახაზზე მოცემულია სიმქრქალის ცვლილების დამოკიდებულება ციკლების რაოდენობაზე.

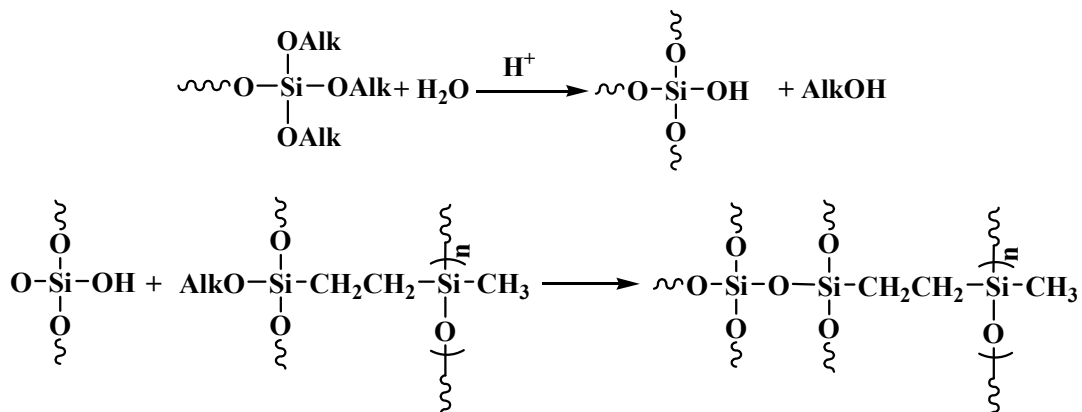


ნახაზი 111. სიმქრქალის ცვლილების დამოკიდებულება ციკლების რაოდენობაზე. 1 მრუდი შეესაბამება მრეწველობაში ფართოდ გამოყენებულ პოლიკარბონატის ფირფიტას სამარკო სახელწოდებით GE, 2 მრუდი – ნიმუში 2, 3 მრუდი ნიმუში 1, 4 მრუდი – პოლიკარბონატის დაუფარავი ფირფიტა.

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

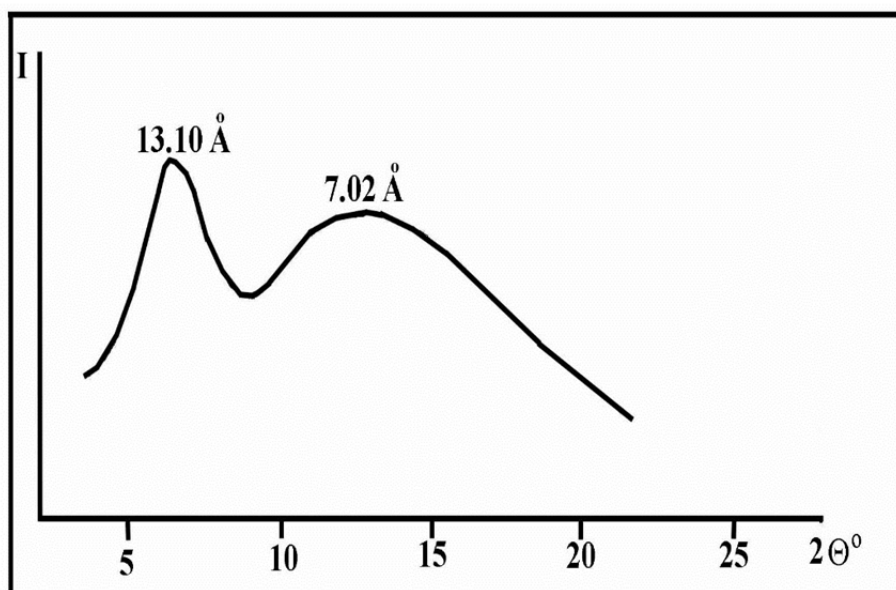
*აბრაზიული კვლევა ჩატარებულია ტეხასის უნივერსიტეტში პროფესორ ვიტოლდ ბროსტოუს ლაბორატორიაში, ქ. დ., გ. ტიტვინიძის მიერ.

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



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

სინთეზირებული ოლიგომერებისათვის ჩატარებულ იქნა ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა. 112-ე ნახაზზე მოცემულია VII ოლიგომერის დიფრაქტოგრამა, საიდანაც ირკვევა, რომ სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს.



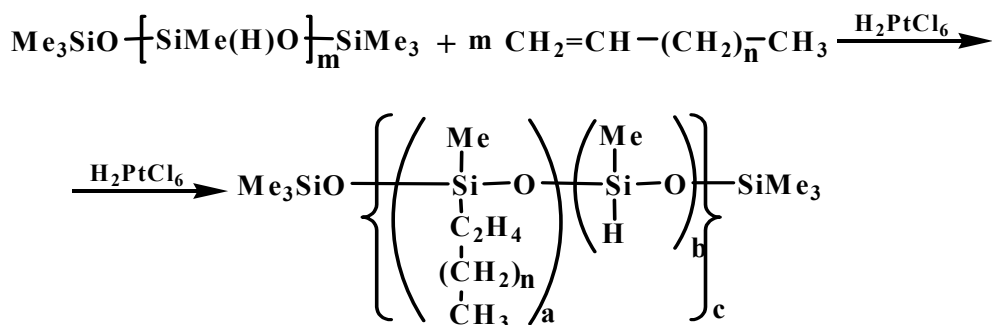
ნახაზი 112. VII ოლიგომერის რენტგენოგრაფიული მრუდი.

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

ამრიგად სინთეზირებულია ოლიგომერები ეთოქსისილილური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში. აღნიშნული პროდუქტები გამოცდილ იქნა საფარველების დასამზადებლად და ნაჩვენებია მათი პერსპექტიულობა ამ მიმართულებით. ასევე აღსანიშნავია, რომ სინთეზირებული პროდუქტები შეიძლება წარმატებით გამოყენებულ იქნან სილიკაჰიდროგელებისა და სილიკა-აეროგელების მისაღებად. შესაძლებელია აღნიშნული ოლიგომერები მათი მულტიფუნქციური ჯგუფების გამო გამოყენებულ იქნან სხვადასხვა კომპოზიციურ მასალებში შემავსებლად¹⁵⁹.

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

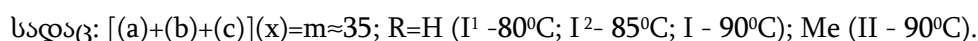
მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სხვადასხვა სიგრძის ნ-ალკენებთან კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობით 1:35, როგორც ნალღობში, ასევე ხსნარში. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით^{120, 178}:



სადაც: $m \approx 35 [(a)+(b)](c)=m$; $n=3$ - (C_6H_{12} -I-I), $n=5$ - (C_8H_{16} -II.), $n=7$ - ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ -III), $n=9$ - ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ -IV), $n=15$ - ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ -V), $n=5$ - [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{C}_2\text{H}_5$ -VI].

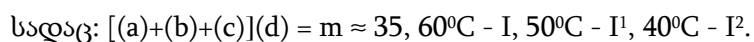
რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭვირვალე, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp}=0,06-0,10$. ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, ან მყარ სისტემებს.

შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები სტიროლთან და α -მეთილსტიროლთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას 0,1 ხსნარის (ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:35 მოლური თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე, ნალღობში და აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში¹⁷⁹:



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

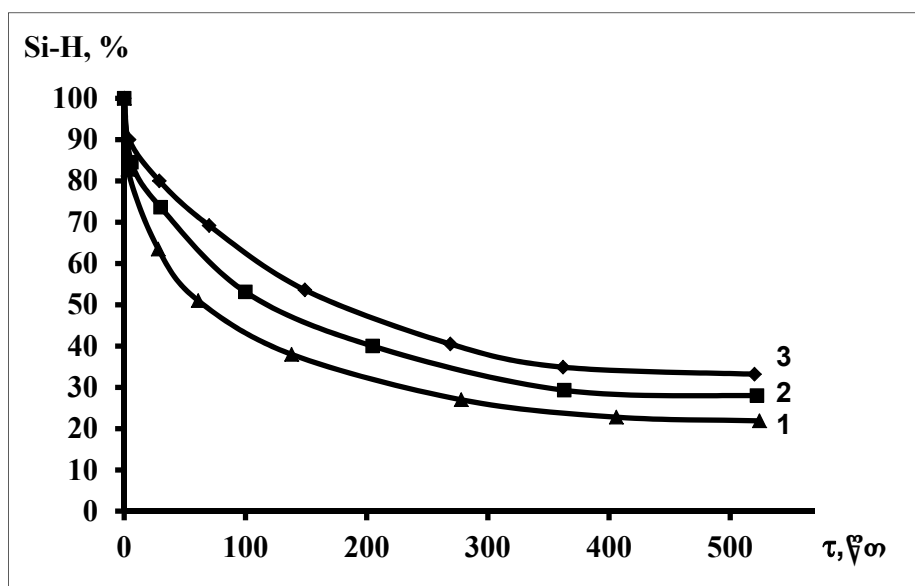
მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ფენილაცეტილენთან გამოისახება შემდეგი სქემით ¹⁸⁰:



რეაქციის შედეგად მიიღება ნარინჯისფერი, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp}/c \approx 0,07-0,09$. რომელთა შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ასევე იწ, ^1H , ^{13}C და COSY ბმრ სპექტრების საშუალებით.

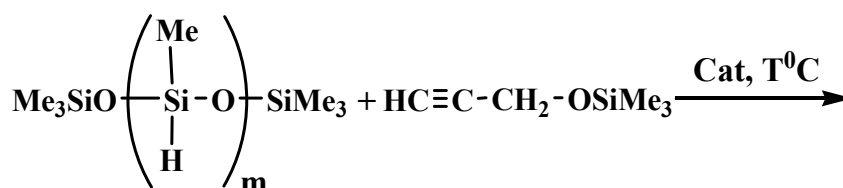
შესწავლილია ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. რეაქცია ტარდებოდა მორეაგირე კომპონენტების 1:35 თანაფარდობით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე ($40 \pm 60^\circ C$) აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში ¹²⁰.

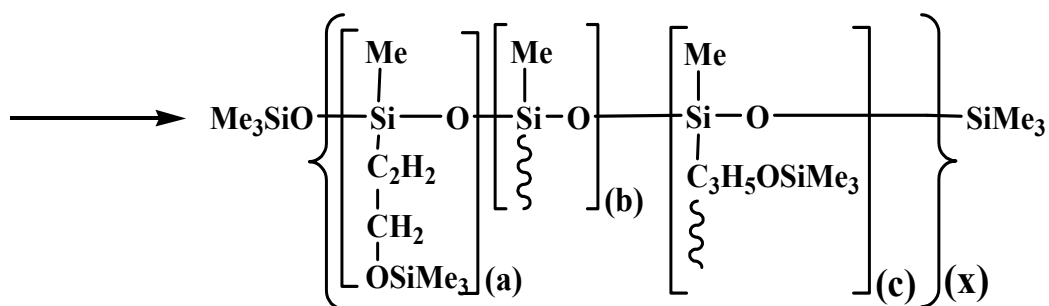
დადგენილია, რომ ჰიდრიდული მიერთების დროს ყველა აქტიური წყალბადი არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში. 113-ე ნახაზზე მოცემულია $\equiv Si-H$ ბმის კონცენტრაციის მრუდები მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ($40, 50$ და $60^\circ C$). საიდანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად $40^\circ C$ -დან $60^\circ C$ -მდე ჰიდროსილილირების სიღრმე იცვლება 68%-დან 79%-მდე. ე.ი. მიღებულ ოლიგომერში უნდა იყოს რეაქციაში შეუსვლელი ნარჩენი $\equiv Si-H$ ბმები.



ნახაზი 113. $\equiv Si-H$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში α, ω -ბის- (ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან (სადაც 1 მრუდი შეესაბამება $60^\circ C$, 2 - $50^\circ C$, 3 - $40^\circ C$).

მეთილდიმეთოქსისილანის პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქცია გამოისახება შემდეგი სქემით ¹²⁰:



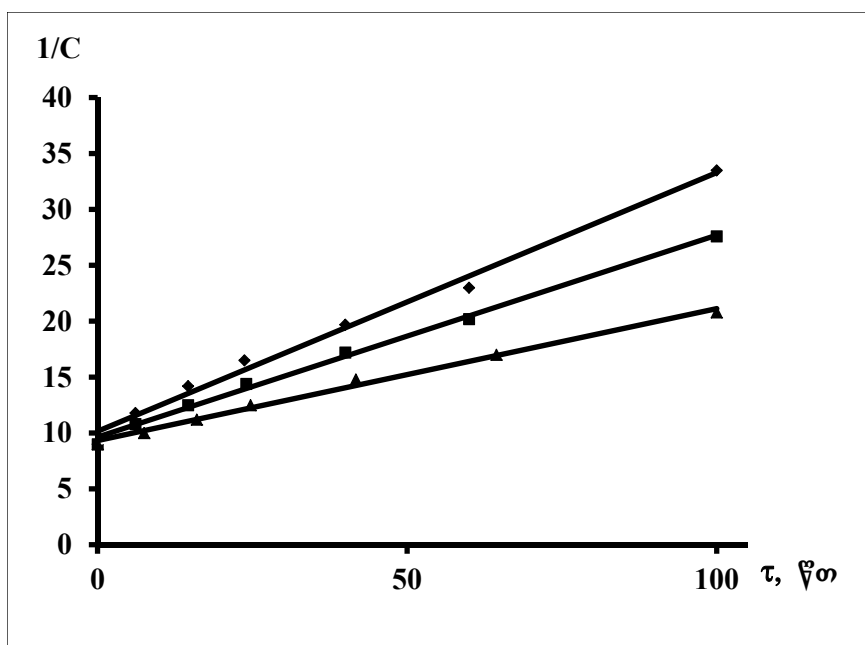


სადაც: $[(a)+(b)+(c)](x)=m \approx 35$: 50°C – XVIII¹, 40°C – XVIII², 60°C – XVIII.

რეაქციის შედეგად მიიღება ნარინჯისფერი, არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები $\eta_{sp} \approx 0,07-0,08$. სინთეზირებული ოლიგომერების შედგენილობა და სტრუქტურა დამტკიცებულ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, ¹H ბმრ სპექტრის საშუალებით.

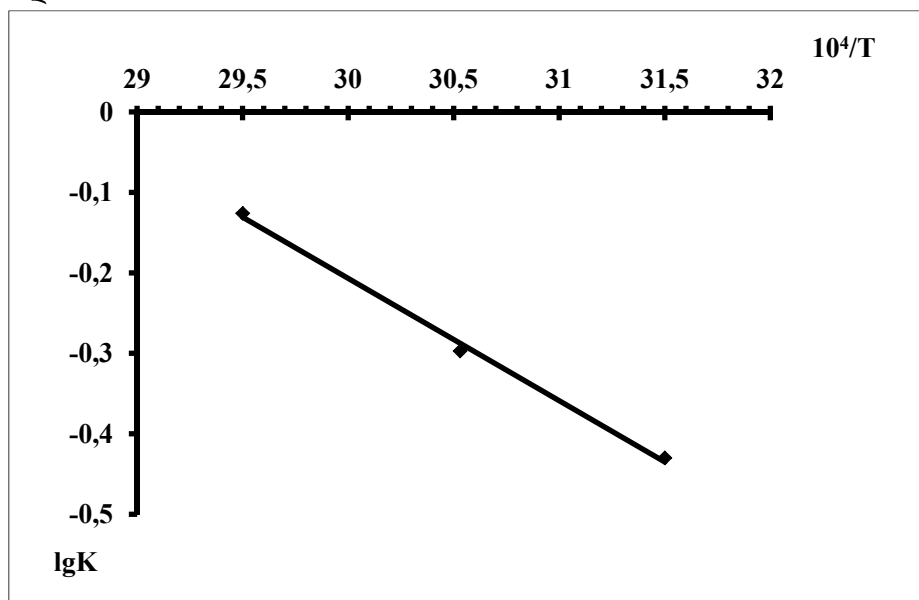
სინთეზირებულია თერმორეაქტიული ოლიგომერები, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას კარბოჯაჭური (პოლიბუტადიენი, პოლიიზოპრენი) პოლიმერების მოდიფიკატორებად, ასევე ის შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც შემაკავშირებელი, სხვადასხვა ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად.

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



ნახაზი 114. კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დამოკიდებულება დროზე მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილურებულ ეთერთან, სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 60°C , 2 - 50°C , 3 - 40°C .

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



ნახაზი 115. რეაქციის სიჩქარის კონსტანტის ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან, α, ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთებისას პროპარგილის სპირტის ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან.

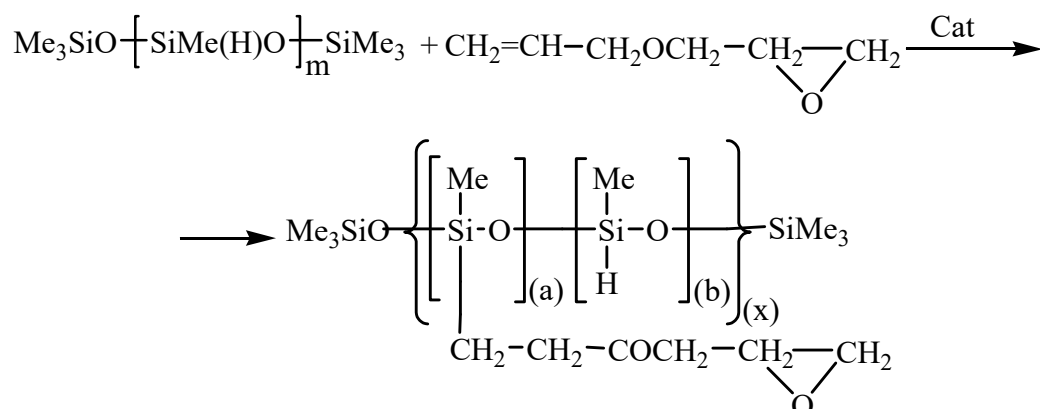
სინთეზირებული I ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები და გათვლილია საშუალო მოლეკულური მასების მნიშვნელობები. ნაპოვნი მოლეკულური მასები მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციები მაკრომოლეკულური ხასიათისაა. ე.ი. ადგილი აქვს ნარჩენი $\equiv Si-H$ ბმის ჰიდროსილილირებას უჯერ ბმასთან. აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ დროთა განმავლობაში ოლიგომერები (I^1 , I^2 და I) განიცდიან ავტოკატალიზურ სტრუქტურირებას, სისტემაში არსებული პლატინაქლორწყალბადმჟავის კატალიზატორის ხარჯზე და მიიღება უხსნადი პროდუქტები. აღნიშნული ოლიგომერების სტრუქტურირების პროცესი მიმდინარეობდა დაბალი სიჩქარით.

სინთეზირებული I ოლიგომერის თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევებიდან ჩანს, იგი ხასიათდება მაღალი თერმოჟანგვითი სტაბილურობით. 10%-იანი მასის დანაკარგი შეიმჩნევა $250^\circ C$ ტემპერატურაზე. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ტემპერატურაზე არაბლოკირებული პოლიდიმეთილსილოქსანი სრულად განიცდის დესტრუქციას.

ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ მიღებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ერთფაზიან ამორფულ სისტემებს ჯაჭვთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1 \approx 8,0$ Å.

შესწავლილია α, ω -ბის-(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას (0,1 ხსნარი

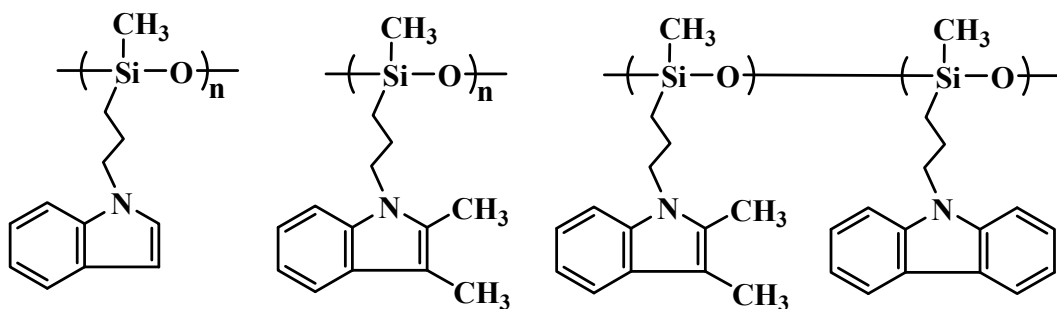
ტეტრაჰიდროფურანში) და Pt/C-ს (5%) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ^{122, 181}:



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

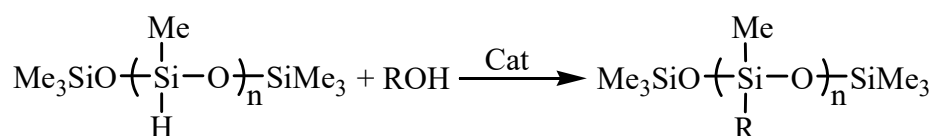
¹H ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრიდან ჩანს, რომ ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს ფარმერის წესით.

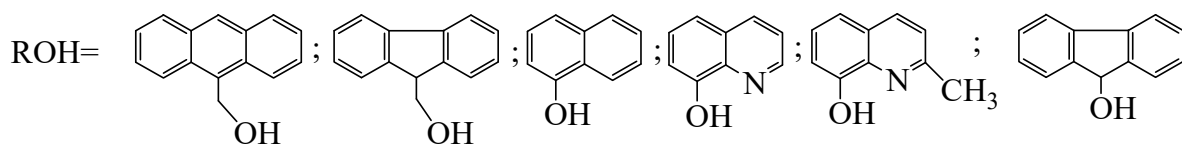
შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_n=2300$) ჰიდროსილილირების რეაქცია 1-(2-პროპენილ)ინდოლთან და 1-(2-პროპენილ)-2,3-დიმეთილინდოლთან დიქლორ(დიციკლოპენტადიენ)პლატინა (II)-ის თანაობისას. ნარჩენი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმების სრული კონვერსიისათვის დამატებულ იქნა ოქტენ-1. ავტორების მიერ ასევე სინთეზირებულია როგორც ინდოლის, ასევე კარბაზოლის ჯგუფების შემცველი პოლიმეთილორგანოსილოქსანური ოლიგომერი ¹⁸²:



სინთეზირებული პოლიმერები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ელექტროოპტიკაში.

შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_w \approx 2000$) ურთიერთქმედება ფლუოროსცენციის უნარის მქონე ფენოლურ სპირტებთან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას ¹⁸³:

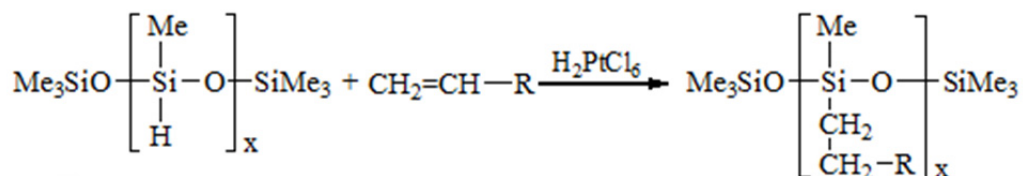




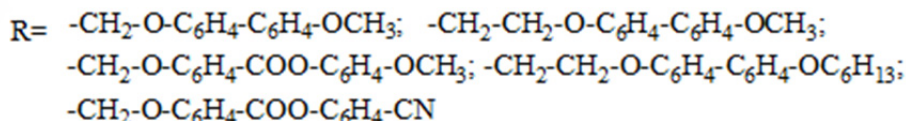
დადგენილია, რომ H_2PtCl_6 -ის, კარსტედის და ტრიეთილამინის თანაობისას რეაქცია მიდის აქტიურად, თუმცა მცირე რაოდენობით მიიღება შეკერილი პოლიმერები. უკეთეს შედეგს იძლევა $RhCl(PPh_3)_3$, რომლის დროსაც შეკერვის რეაქციებს ადგილი არ აქვს.

ავტორების მიერ პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებით პლატინის კატალიზატორების თანაობისას, სინთეზირებულია პოლიმეთილორგანოსილოქსანები, რომლებიც გვერდით ჯაჭვში შეიცავენ მეზოგენურ 4-ბუთ-3-ენილოქსიბენზოის მჟავას 4-მეთოქსიფენილის ეთერს და 1-(4-ჰიდროქსი-4'-ბიფენილ)-2-[4-(10-უნდეცენილოქსი)ფენილ]ბუთანს. სინთეზირებული ელასტომერები წარმოადგენენ თხევად-კრისტალურ სისტემებს და აგრეთვე არიან კარგი გამკერავი აგენტები ¹⁸⁴.

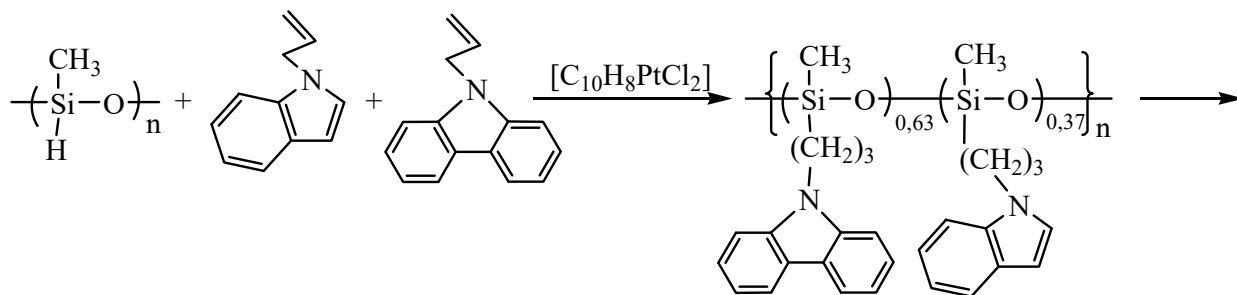
შესწავლილია პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ვინილის ჯგუფის შემცველ მეზოგენურ მოლეკულებთან პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. სინთეზირებულია ჰომოპოლიმერები, რომლებიც თხევად-კრისტალურ თვისებებს ოთახის ტემპერატურაზე ავლენენ. რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემის მიხედვით ¹⁸⁵:

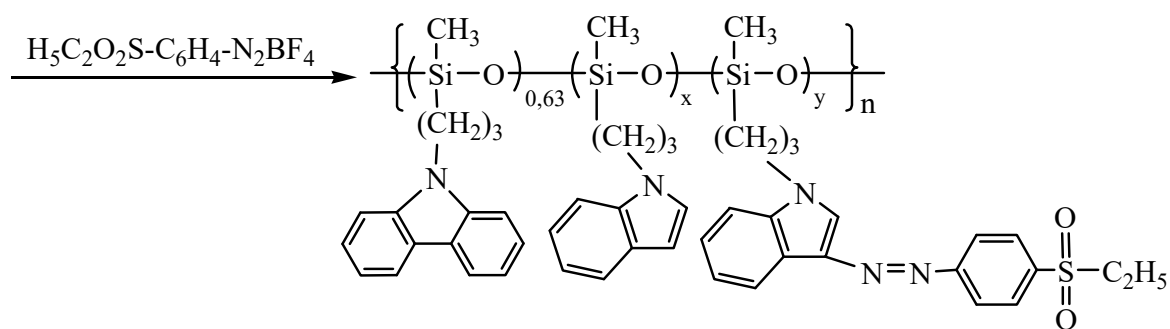


სადაც, $x=120$,

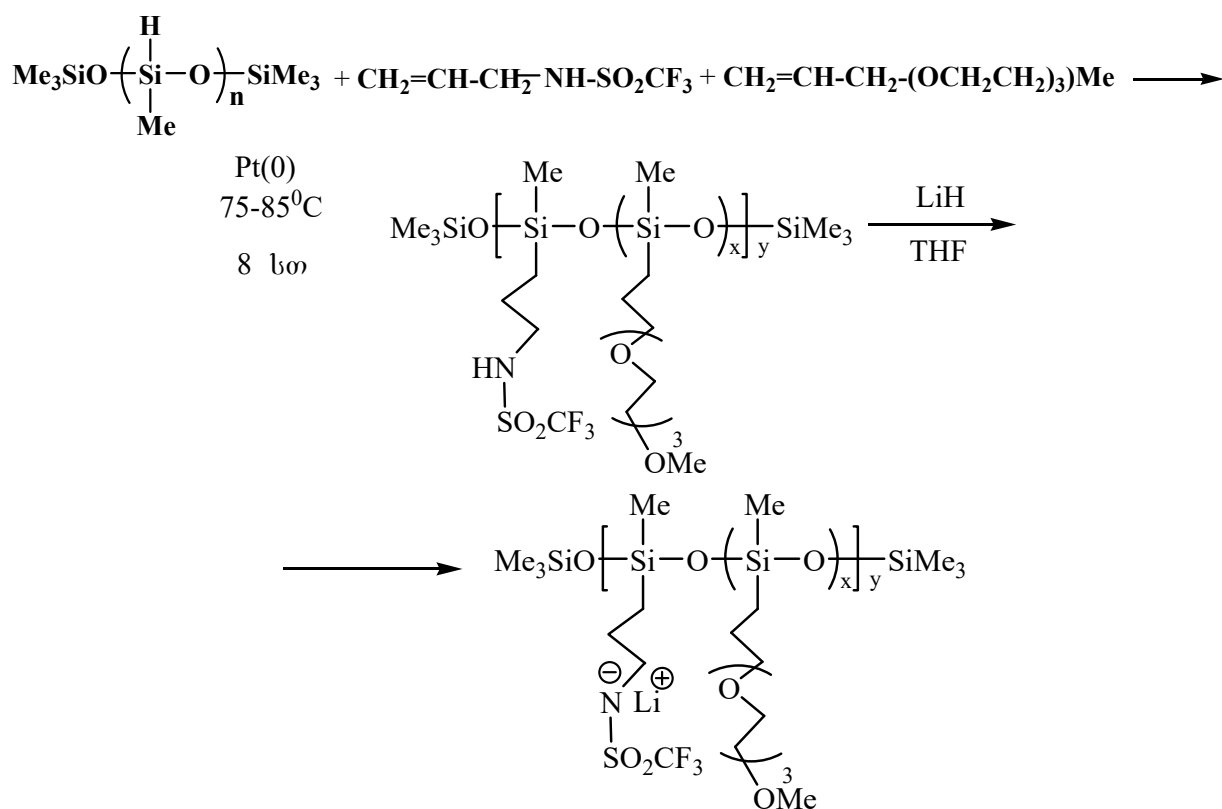


ავტორების მიერ სინთეზირებულია პოლისილოქსანები ქრომოფორული სულფონილინდოლური და კარბაზოლური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში ჰიდროსილილირების რეაქციების გამოყენებით ¹⁸⁶:





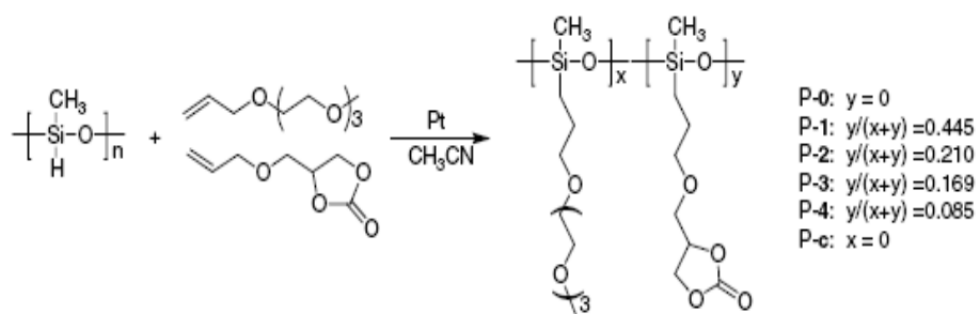
ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_w=1900$) საფეხურებრივი ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილტრიფტორმეთილსულფონამიდთან (5%) და ალილ(ტრიოქსიეთილენ)მეთილის ეთერთან (95%) 50-75°C ტემპერატურაზე, კარსტედის კატალიზატორის (Pt(0) ტეტრამეთილდივინილდისილოქსანის კომპლექსი ქსილოლში) თანაობისას, ტოლუოლ ხსნარში ¹⁴⁷:



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

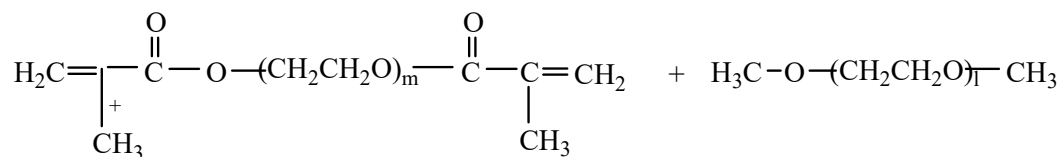
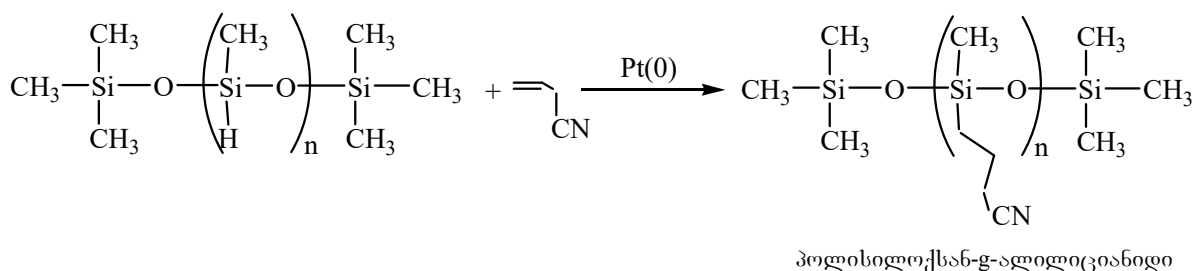
ახალი სავარცხლისებური აღნაგობის პოლისილოქსანები შერეული ჩამნაცვლებელი ჯგუფებით მიღებულ იქნა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით 4-ალილოქსიმეთილ-[1,3]-დიოქსალონ-2-ონ და ტრი(ეთილენგლიკოლ)ალილმეთილეთერთან კატალიზატორის დიციკლოპენტადიენ პლატინა(II) დიქლორის ხსნარის დიქლორმეთილენში

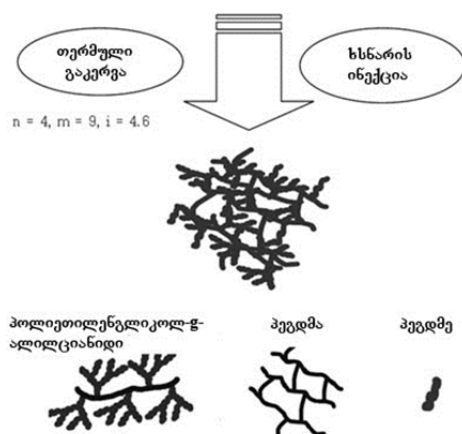
თანაობისას, აცეტონიტრილის ხსნარში, 80°C ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁸⁷:



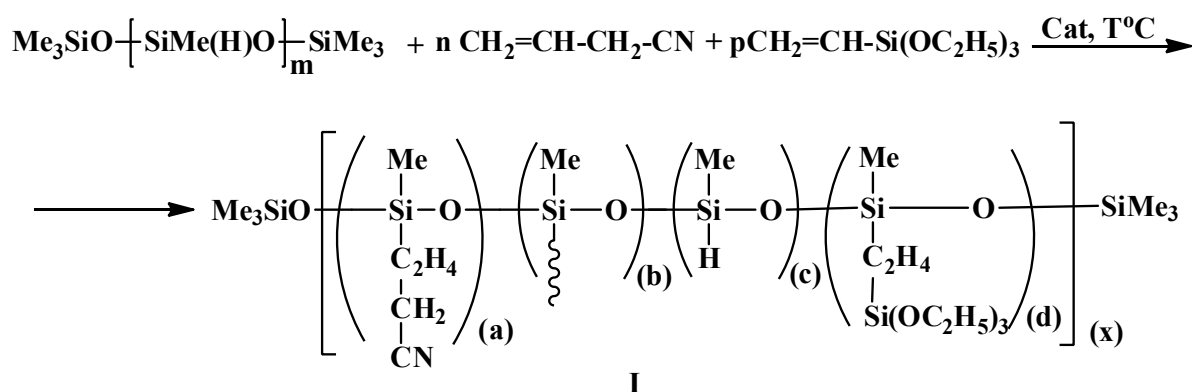
დადგენილია, რომ კარბონატული პოლარული ჯგუფების შეტანით გვერდით ჯაჭვში და მასში ლითიუმის (ტრიფტორსულფონილ)იმიდის შეტანით მიღებული პოლიმერების იონური ელექტროგამტარებლობა იზრდება და ამ სერიის პოლიმერებისათვის შეადგენს $1,62 \times 10^{-3}$ ს-სმ⁻¹. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ კარბონატულ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

შესწავლილია პოლიმეთილჰიდროსილოქსანის ($M_n=390$) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულია პოლისილოქსანები ალკილციანიდური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. მიღებული სილოქსანური მატრიციდან, პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთილეთერის (პეგდმე) და პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთაკრილატის (პეგდმა) თერმული დამუშავებით მიღებულია 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 ¹⁸⁸:





შესწავლილია α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად, სარეაქციო არეში რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმა და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სილოქსანური პოლიმერები ¹⁸⁹.



სადაც $[(a)+(b)+(c)](x)=m=35$. $m:n=1:70$ თანაფარდობა, $p=0$; ტოლუოლში: I¹-60°C, I²- 70°C, I - 80°C; I³- 80°C (ტჰვ); $m:n:p=1:30:5$ II; m , n და p - საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობა.

ხსნადი ნაწილის გამოტანის შემდეგ, ოლიგომერები გადალექილ იქნა ჰექსანით, რომელთა სიბლანტეები შესაბამისად ტოლია $\eta_{sp}=0.09-0.11$. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან წყალში. მიღებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია იწ, ¹H, ¹³C და ²⁹Si სპექტრული გამოკვლევებით.

ცხრილი 33

ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

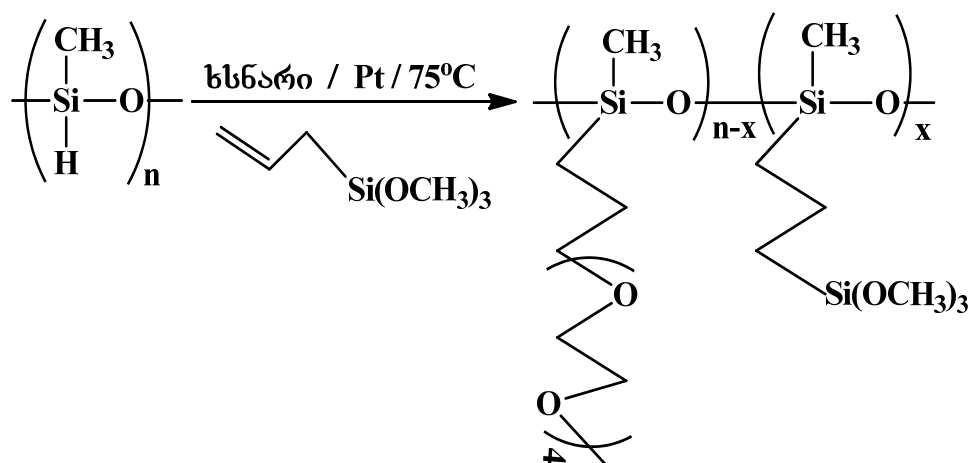
Nº	გამოსა- ვალი, %	რეაქციის, ტემპერატურა, °C	η_{sp}^*	$T_g, ^\circ C$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$ PD
I ¹	82	60	0.09	-	-	-
I ²	79	70	0.09	-59.0	-	-
I	75	80	0.10	-60.2	8.531	4.718(1.8)
I ³	81	80	0.10	-66.7	8.586	4.761(1.8)
II	78	80	0.11	-	8.932	5.234(1.7)

*0.1%-იან ტოლუოლის ხსნარში 25°C-ზე.

**საშუალო მოლეკულური მასები გათვლილი იქნა გელშელწევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

ოლიგომერების დოპირებით ლითიუმის ტრიფლატით და ლითიუმბის(ტრიფტორმეთილ-სულფონილ)იმიდით დადგენილია, რომ ლითიუმის იმიდური მარილის შემთხვევაში პოლიელექტროლიტის იონგამტარებლობა ერთი რიგით მაღალია, ტრიფლატთან მიღებული მყარი პოლიელექტროლიტის იონგამტარებლობაზე ¹⁸⁹.

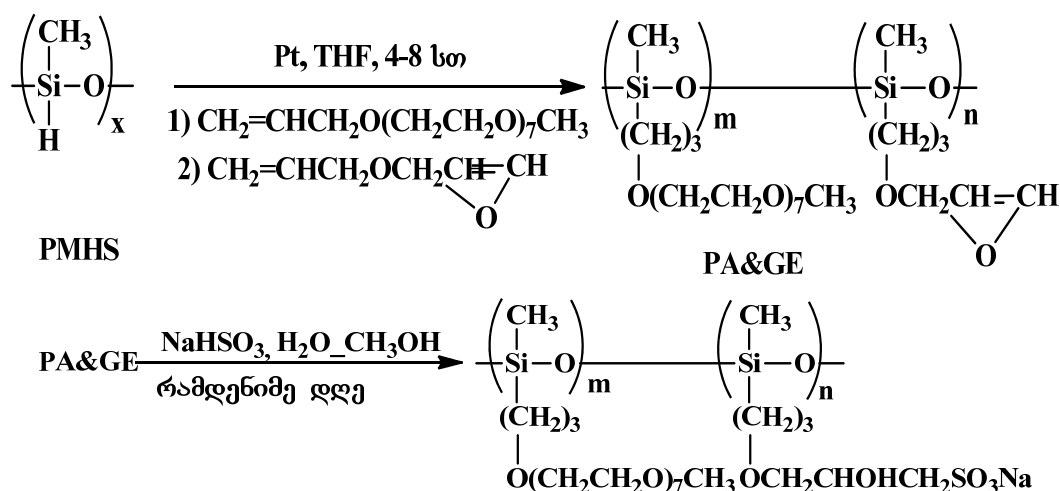
ავტორების მიერ სინთეზირებულია სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერი ტრიმეთოქსისილილის გვერდითა ჯგუფებით ქვემოთ მოცემული სქემით:



მიღებული პოლიმერისგან ზოლ-გელ მეთოდით დამზადებულია მარილშემცველი პოლიმერმემბრანები, რომელთა იონური გამტარობა 1.4×10^{-4} ს.სმ⁻¹ ტოლია 30°C-ზე ¹⁹⁰.

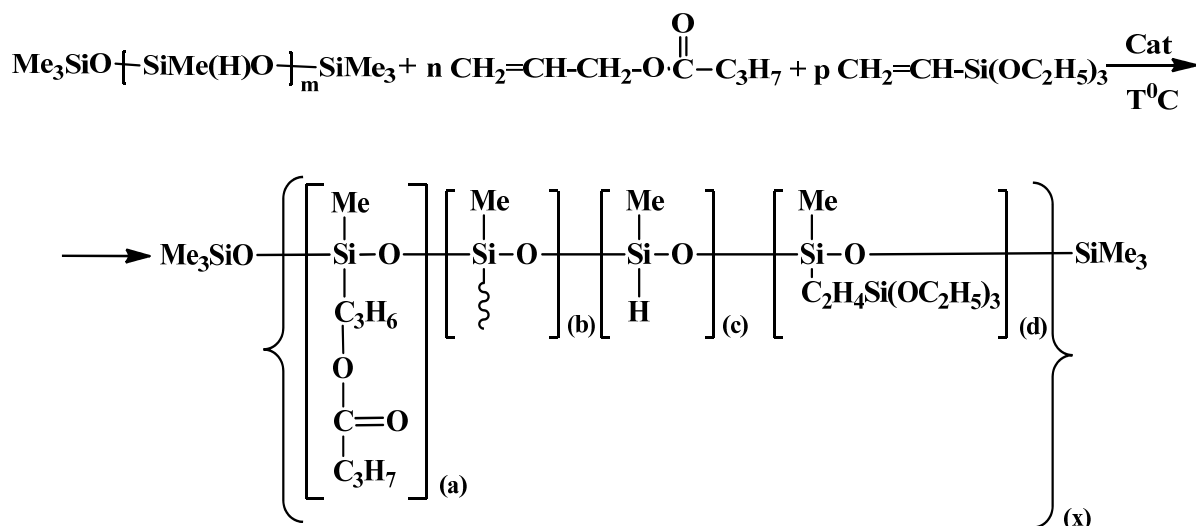
სავარცხლისებური აგებულების პოლისილოქსანი ოლიგო(ოქსიეთილენ)-ის გვერდითა ჯგუფებით და ასევე სულფონატის ჯგუფებით დასინთეზებულ იქნა PMHS-ის ჰიდროსილირების რეაქციებით ალილმეთოქსიპოლი(ეთილენგლიკოლთან) და ალილგლიციდილის

ეთერთან და შემდგომ მათი სულფონირებით. ასეთი პოლიმერისაგან დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობა აღწევს 10^{-6} ს/სმ⁻¹ 25 °C-ზე და 10^{-5} ს-სმ⁻¹ ს 70 °C-ზე.



დასინთეზებულ იქნა მეთილსილოქსანური პოლიმერები პროპილ ბუტირატის და ეთოქსის გვერდითა ჯგუფებით, α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდროქსისილოქსანი ჰიდროსილილირების რეაქციით ალილბუტირატთან და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციით მშრალ ეთილის სპირტში $[(Pt_2[(VinSiMe_2)_2O])_3]$ პლატინის ქლორწყალბადმჟავის კატალიზატორის და Pt/C-ს კონცენტრირებული ხსნარით მშრალ ტოლუოლში.

ზოგადად PMHS ჰიდროსილილირება ალილბუტირატთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის თანახმად, სადაც: $[(a)+(b)+(c)](x)=m \approx 35$; კატ. - კარსტეტიის კატალიზატორი:



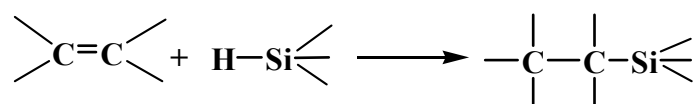
სინთეზირებული ოლიგომერები არის მინისებური თხევადი პროდუქტები, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში სპეციფიური სიბლანტით $\eta_{sp} \approx 0.07-0.10$. ოლიგომერების აღნაგობა და შედგენილობა დადგენილია ელემენტური და ფუნქციონალური ანალიზებით, FTIR, ^1H , ^{13}C და ^{29}Si ბმრ სპექტრული მონაცემებით. მიღებული ოლიგომერები დოპირებული ორი ტიპის ლითიუმის მარილებით: ტრიფლატი ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) - S₁ და (ტრიფთორმეტან-

სულფონილიმიდი ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$) – S_2 სხვადასხვა კონცენტრაციების რაოდენობით (10 და 20 წონითი %). მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარებლობა ოთახის ტემპერატურაზე იცვლება ზღვარში: 7×10^{-4} და 4×10^{-5} ს/სმ ³²⁹.

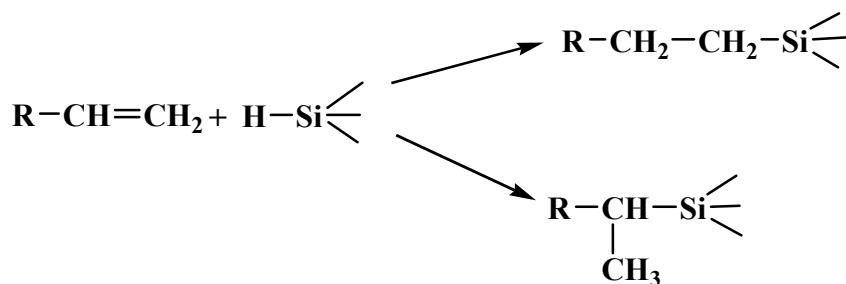
8. მეთილჰიდრიდსილოქსანების ურთიერთქმედების რეაქცია დიენური რიგის ნახშირწყალბადებთან

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

ორმაგი $\text{C}=\text{C}$ 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.

ჰიდროსილირების რეაქციების კატალიზატორებად გამოიყენება H_2PtCl_6 , Pt და Pd მატარებლებზე, რკინისა და ნიკელის კარბონილები, ზეჟანგური ნაერთები, უი და γ -გამოსხივება, ფუძე ბუნების ნაერთები: ამინები, ფოსფინები, ამიდები, სამმაგი კატალიზატორი ²⁵. წარმოდგენილია ასევე რიგი ახალი ეფექტური კატალიზატორებისა ^{191, 192}. მიუხედავად მათი დიდი რაოდენობისა, ამჟამად ჰიდროსილილირების რეაქციებში ყველაზე მეტად გამოიყენება პლატინა-ქლორწყალბადმჟავა, 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.

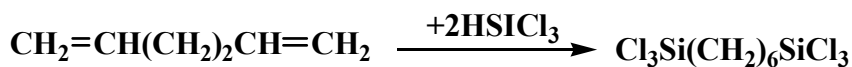
ამჟამად შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციები მრავალი უჯერი ორგანული და ელემენტორგანული ნაერთებისათვის ^{62, 71, 193}.

ჰიდროსილილირების რეაქციას ხშირად ატარებენ გამხსნელების თანაობისას. ფუძე ხასიათის გამხსნელების გამოყენება ხელს უწყობს ჰიდროსილილირების რეაქციის წარმართვას.

სილიციუმის ატომთან მდგომი ბიციკლური რადიკალის შემცველი სილიციუმორგანული მონომერების სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს ქლორსილანების როგორც თერმული, ასევე კატალიზური მიერთებით დიოლფინურ ნახშირწყალბადებთან. ტრიქლორსილანის მიერთება შეუღლებული ორმაგი ბმის შემცველ დიოლფინებთან, ორგანული ზეჟანგების თანაობისას, ან ულტრაიისფერი დასხივების ზემოქმედებით ვერ მოხერხდა, რადგან აღნიშნული კატალიზატორები იწვევდნენ საწყისი ნახშირწყალბადების პოლიმერიზაციას, რომელიც მიმდინარეობდა გაცილებით მეტი სიჩქარით, ვიდრე HSiCl_3 მიერთება ორმაგ ბმასთან, მაგრამ რეაქციის ჩატარებისას კატალიზატორების თანაობისას მაღალი ტემპერატურისა და წნევის პირობებში უმრავლეს შემთხვევაში შესაძლებელია ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარება.

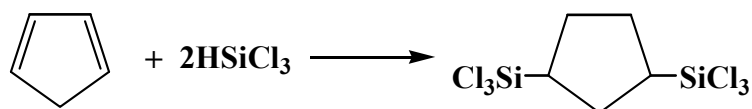
ავტორების მიერ შეისწავლებოდა ტრიქლორსილანის თერმული მიერთების რეაქცია ალიფატურ და აციკლურ ნახშირწყალბადებთან, რომლებიც შეიცავენ ორ იზოლირებულ ან შეუღლებულ ორმაგ ბმებს.

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



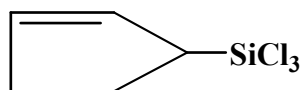
იმავე ავტორების მიერ დადგინდა, რომ ნახშირწყალბადის მოლეკულაში ორი იზოლირებული ორმაგი ბმის არსებობისას მიერთება მიმდინარეობს ფარმერის წესის თანახმად, ე.ი. - SiCl_3 ჯგუფი უკავშირდება ნაკლებად ჰიდროგენიზირებულ ნახშირბადის ატომს.

ლიტერატურაში მოიპოვება ცნობები ციკლოპენტადიენთან სილიციუმჰიდრიდების თერმული მიერთების შესახებ. ციკლოპენტადიენ-1,3, რომელიც შეიცავს შეუღლებულ ორმაგ ბმებს, იერთებს ტრიქლორსილანს (ავტოკლავში 280°C -ზე) და წარმოქმნის 1,3-ბის(ტრიქლორსილილ)ციკლოპენტანს 45%-იანი გამოსავლიანობით:



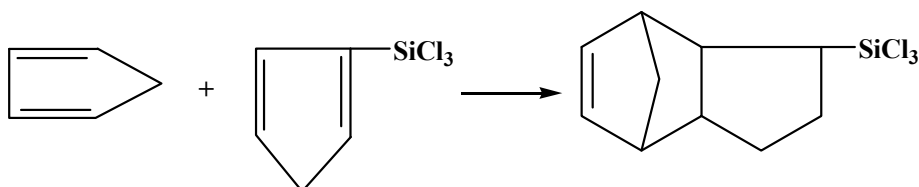
აღნიშნული ნივთიერება მიღებულია აგრეთვე 28,5%-იანი გამოსავლით ტრიქლორსილანის მიერთებით 4,7-მეთანო-4,7,8,9-ტეტრაჰიდროინდენტანს. როგორც ჩანს, ამ შემთხვევაში, ჰიდროსილილირების რეაქცია წინ უძღვის დიციკლოპენტადიენის თერმულ დეპოლიმერიზაციას ციკლოპენტადიენად და ამის შემდგომ უმნიშვნელო გამოსავლიანობით წარმოიქმნება დიციკლოპენტადიენის მოლეკულასთან ერთი და ორი მოლეკულა ტრიქლორსილანის მიერთების პროდუქტების იზომერების ნარევი.

ციკლოპენტადიენისა და ტრიქლორსილანის 600°C -მდე ხანმოკლე გახურებით (ამ ნივთიერებების ორთქლის ნარევის გატარებით გახურებული ცარიელი კვარცის მილში) ძირითადად წარმოიქმნება β -ციკლოპენტენილტრიქლორსილანი 30%-ნი გამოსავლით.



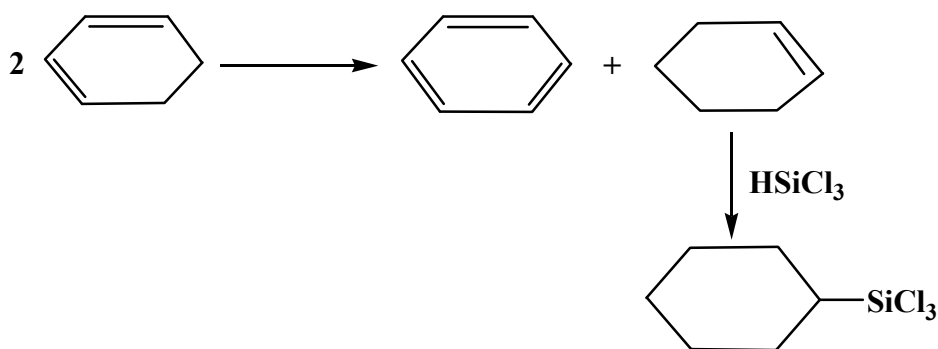
ტრიქლორსილანის დაბალტემპერატურული თხევადფაზური მიერთება ციკლოპენტადიენთან შესაძლებელი გახდა მხოლოდ ავტოკლავში $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ თანაობისას და დიენის სამჯერადი სიჭარბის შემთხვევაში.

ამასთანავე β -ციკლოპენტენილტრიქლორსილანი წარმოიქმნება სხვა ნაერთების, ცხადია, და α - და β -ციკლოპენტენილსილანების მნიშვნელოვან მინარევთან ერთად. გარდა ამისა, ამ რეაქციაში წარმოიქმნება HSiCl_3 -ის ციკლოპენტადიენის დიმერთან მიერთების პროდუქტი 40%-მდე:

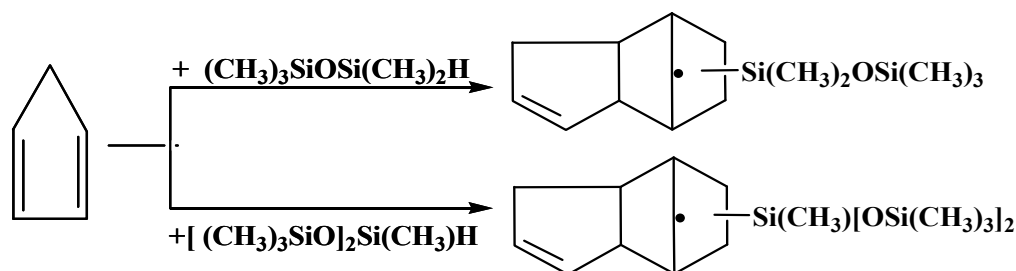


ამ უკანასკნელის მეთილირებით მიიღება დიციკლოპენტენილტრიმეთილსილანი.

ტრიქლორსილანის ციკლოპექსა-1,3-დიენთან რეაქციით მიღებულ იქნა ციკლოპექსილ-ტრიქლორსილანისა და ბენზოლის ნარევი, რასაც ავტორები ხსნიან იმ ფაქტით, რომ რეაქციის პირობებში ციკლოპექსა-1,3-დიენი განიცდის შეუქცევად კატალიზურ გარდაქმნას ბენზოლად და ციკლოპექსენად, რომელსაც შემდეგ უერთდება ტრიქლორსილანი შემდეგი სქემის მიხედვით:



ციკლოპენტადიენის პენტამეთილდისილოქსანთან ურთიერთქმედების დროს სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას უკვე 30°C -ზე მიმდინარეობდა ციკლოპენტადიენის დიმერიზაცია და დიმერი შედიოდა მიერთების რეაქციაში:

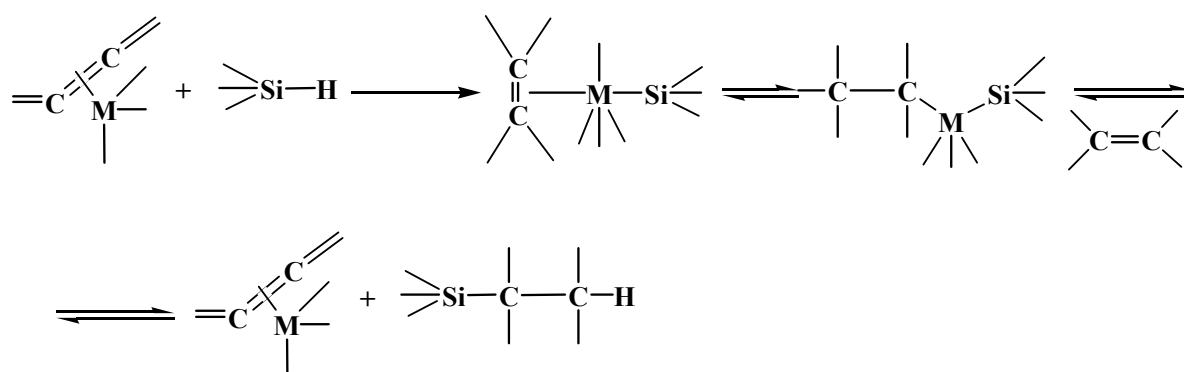


საინტერესოა აღნიშნოს, რომ მიერთების რეაქცია პენტამეთილდისილოქსანთან მიდის უფრო ადვილად, ვიდრე 3-H-ჰექსამეთილტრისილოქსანთან.

ლიტერატურაში მოიპოვება მრავალი შრომა, რომელიც ეხება ჰიდროსილირების რეაქციის მექანიზმს ¹⁹³. პლატინის კატალიზატორების, სახელდობრ, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ თანაობისას, ჰიდროსილირების რეაქციის მექანიზმის საკითხებთან დაკავშირებით უკანასკნელ დრომდე არსებობს აზრთა სხვადასხვაობა, არის თუ არა ეს რეაქცია თავისი ბუნებით იონური, ან რადიკალური ¹⁹³.

ავტორების მიერ ^{71, 193} აღნიშნულ იქნა ჰიდროსილირების რეაქციებში შუალედური ნაერთების სახით პლატინოლუფინური კომპლექსების წარმოქმნის შესაძლებლობა.

ამჟამად ყველაზე დამაჯერებელი სქემა წარმოდგენილია ა. ჩოკისა და ჯ. ჰეროდის ⁷¹ მიერ, გათვალისწინებულია VIII ჯგუფის ლითონების ნაერთთა თანაობისას, მეტალოლუფინური კომპლექსის წარმოქმნა:

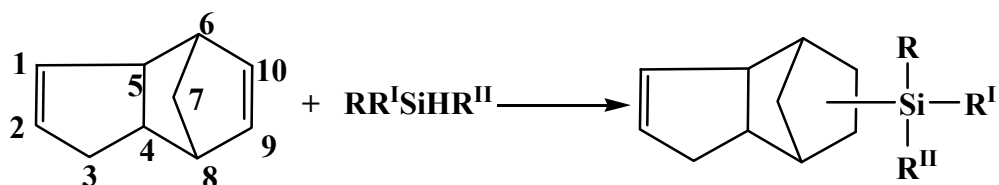


წარმოდგენილი მექანიზმი კატალიზატორს უყენებს შემდეგ მოთხოვნებს:

- ოლუფინების კოორდინირების უნარი;
- $\equiv Si-H$ ბმის გახლეჩის და მოლეკულის ორივე ფრაგმენტის კოორდინირების უნარი;
- ლითონის იონის დესტრუქციულ აღდგენასთან შეწინააღმდეგება.

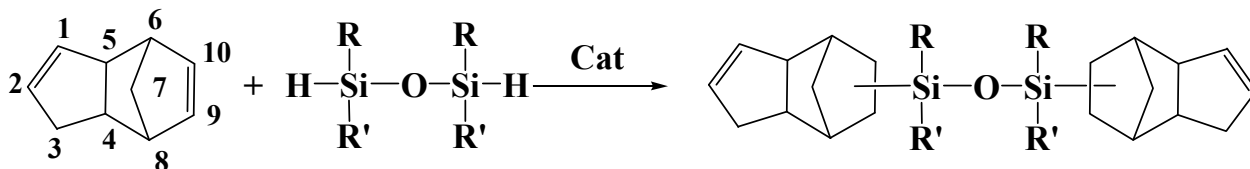
ლიტერატურაში აღწერილია ტრიქლორ-მეთილდი- და ეთილდიქლორსილანის დცპ-თან ურთიერთოქმედება და გამოყოფილია შესაბამისი მონომერული პროდუქტები.

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



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:



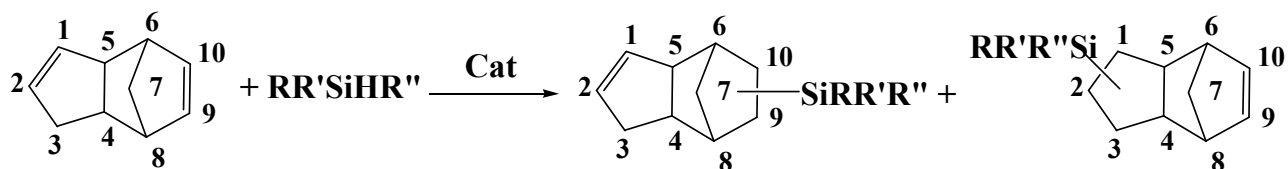
სადაც: $R=R^I=CH_3$ (VIII); $R=CH_3$, $R^I=Cl$ (IX); $R=C_2H_5$, $R^I=Cl$ (X).

ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ დცპ-ს ჰიდროსილილირება ჰიდრიდორგანოქლორ- და ტრიორგანოსილანებთან მიმდინარეობს გაცილებით ადვილად, ვიდრე შესაბამის დიჰიდრიდორგანოდისილოქსანებთან. თუკი დცპ ჰიდროდდიორგანოქლორსილანებსა 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, რომ დცპ-თან წყალბადის სხვადასხვა დონორების (HX, სადაც $X=OH$, Cl , Br , I , ArO და ა.შ.) მიერთება მჟავე ბუნების კატალიზატორების (BF_3 , H_2SO_4) თანაობისას, მიმდინარეობს ორმაგ ბმასთან "9-10" მდგომარეობაში ჩონჩხის ერთდროული გადაჯგუფებით.

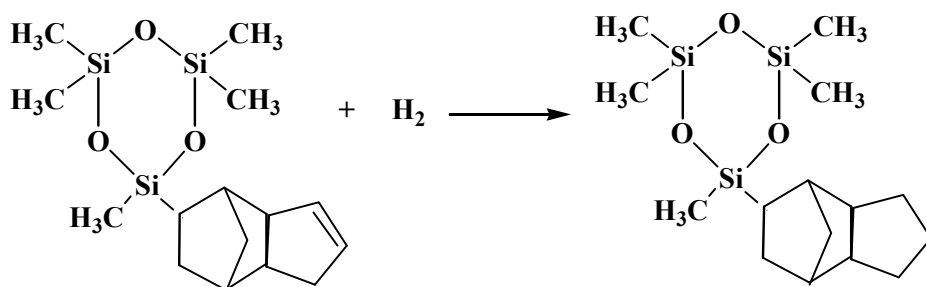
ნაშრომში ³⁵⁸ ნაჩვენებია იქნა, რომ მეთილდიქლორსილანის დცპ-თან მიერთება სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას მიდის დიციკლოპენტადიენის ორმაგ ბმასთან "9-10" მდგ-ში. შესწავლილია დცპ-ის ჰიდროსილილირების პროდუქტების აღნაგობა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით (^1H , ^{13}C , მას-სპექტრებით და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით).

კვლევის ობიექტებად აღებული იქნა დცპ-თან CH_3SiHCl_2 , $(CH_3)_2SiHCl$ და $(CH_3)_3SiH$ -ის მიერთების პროდუქტები $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ თანაობისას. ამ შემთხვევაში რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ორი შესაძლო სქემით ¹⁹⁵:

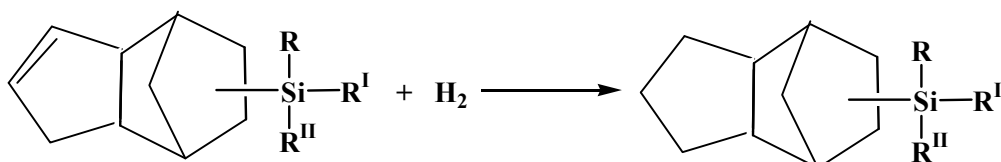


სადაც: $R=R^I=Cl$, $R=CH_3$; $R=R^I=CH_3$, $R^{II}=Cl$, $R=R^I=R^{II}=CH_3$.

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

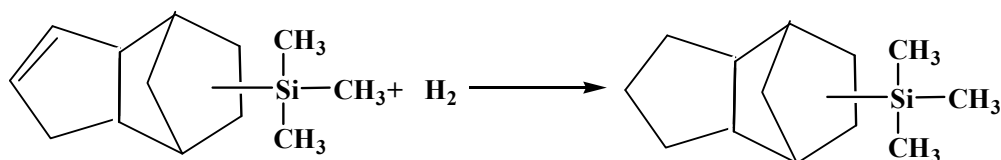


სინთეზირებულ იქნა დიციკლოპენტენილბუტოქსისილანების ჰიდრირების რეაქცია ადამსის კატალიზატორის ($PtO_2 \rightarrow Pt$ სპირტსნარში) თანაობისას. ჰიდრირება მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე შემდეგი სქემით:



სადაც: $R=CH_3$, $R^I=R^{II}=OC_4H_9$; $R=R^I=R^{II}=OC_4H_9$.

ჩატარებულია აგრეთვე დიციკლოპენტენილტრიმეთილსილანის ჰიდრირება შემდეგი სქემის მიხედვით:

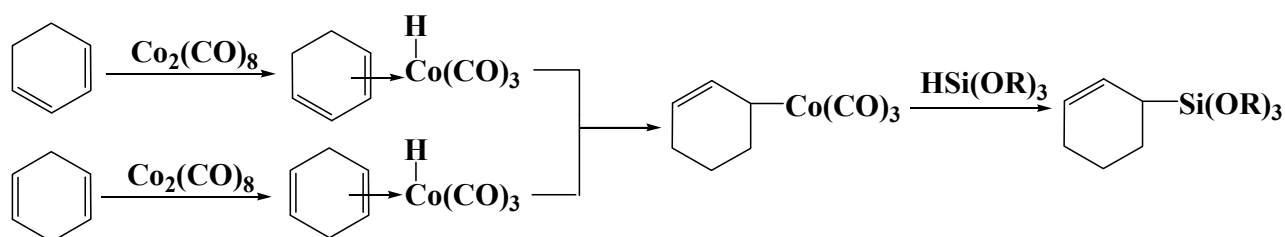


დიციკლოპენტენილმეთილბუტოქსისილანის ჰიდრირება ჩატარებული იქნა აგრეთვე კალციუმის კარბონატზე ($Pd/CaCO_3$) დალეკილი პალადიუმის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შეუფერხებლად 90%-იანი გამოსავლიანობით¹⁹⁵. დადგენილი იქნა, რომ კატალიზატორის $Pd/CaCO_3$ შემცველობისა და ტემპერატურის გაზრდით იზრდება ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარე.

ავტორების მიერ შესწავლილია ტრიციკლოდეკადიენის ჰიდროსილილირების რეაქცია ორგანოჰიდრიდსილანებთან, კატალიზატორების, როგორც $Rh_4(CO)_{12}$ ასევე $Co_2(CO)_8$ თანაობისას (საერთო მასის 0.5%), ასევე აქტივატორის KI თანაობისას (თანაფარდობა $Co_2(CO)_8$, აქტივატორთან შეადგენს 1:2) $80^\circ C$ ტემპერატურაზე. დადგენილია, რომ ამ დროს რეაქცია მიმდინარეობს სელექტიურად უმთავრესად 9,10-მიერთების პროდუქტების წარმოქმნით და მიერთების ადუქტის გამოსავალი შეადგენს 90-95%. იზომერული ნაერთების წარმოქმნა აქ არ დაფიქსირებულა ¹⁹⁶.

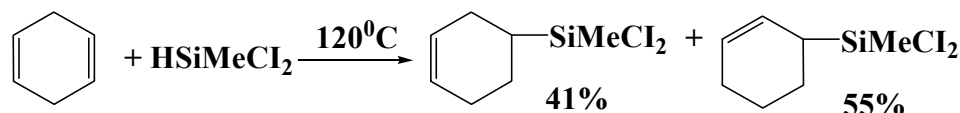
არაშეუღლებული ციკლოდიენების ჰიდროსილილირებას სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას წინ უსწრებს ორმაგი ბმის წანაცვლება. განსაკუთრებით ეს დამახასიათებელია ექვსწევრიანი და რვაწევრიანი დიენური სისტემებისათვის.

1,3- და 1,4-ციკლოჰექსადიენის ჰიდროსილილირებისას ალკოქსისილანებით, ოქტაკარბონილდიკობალტის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს 1,4-მიერთებით შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁹⁷:

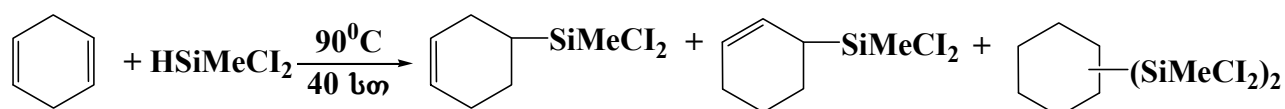


1,3-ციკლოჰექსადიენისათვის რეაქცია მიმდინარეობს 12 სთ-ის განმავლობაში $20^\circ C$ ტემპერატურაზე, 88% გამოსავლით, ხოლო 1,4-ჰექსადიენისათვის 48% გამოსავლით. ავტორების აზრით იზომერიზაციის პროცესი წარმოადგენს მალიმიტირებელ სტადიას. პირველად ადგილი აქვს “ σ -ალკენილკობალტის კომპლექსის” წარმოქმნას და შემდგომ ადგილი აქვს C-Co ბმაში ჰიდრიდსილანის ჩანერგვას. ანალოგიურად მიმდინარეობს რეაქციები $Ni(O)$ კომპლექსზე $Ni(acac)_2$ ადდგენისას დიეთილეთოქსიალუმინით ¹⁹⁸.

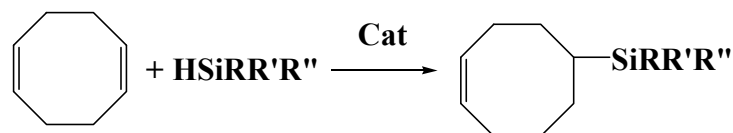
1,4-ციკლოჰექსადიენთან მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირება კატალიზატორის, დიქლორ[1,1-ბის(დიმეთილფოსფინ)ფეროცენილ]ნიკელის (II) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს, როგორც 1,2-მიერთებით, ასევე 1,4-მიერთებით ¹⁹⁹:



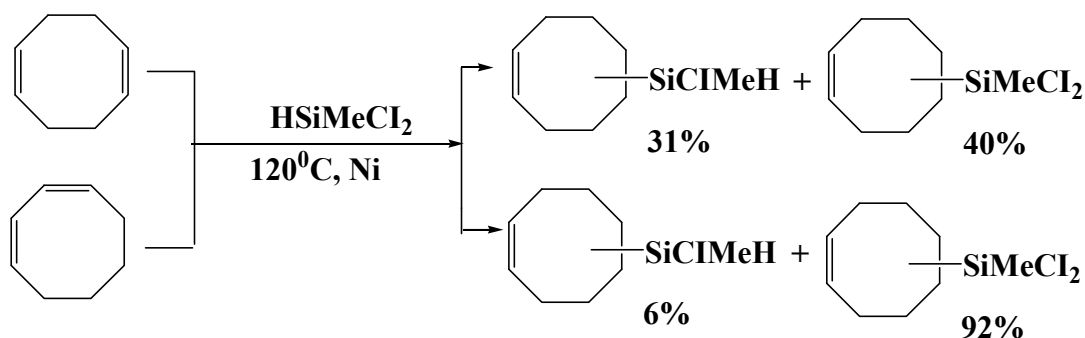
უფრო ღრმად მიმდინარეობს 1,4-ციკლოჰექსადიენის ჰიდროსილილირება მეთილდიქლორსილანით კატალიზატორის დიქლორ-ბის[(R)-ბენზილმეთილფენილფოსფინ]ნიკელ (II) თანაობისას, სადაც მონოდუქტთან ერთად 42% გამოსავლით მიიღება ბისილილწარმოებულები ^{63, 200}:



ავტორების³⁶⁵, მიერ შესწავლილია ფენილ-, მეთილდიქლორ- და დიმეთილსილანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,5-ციკლოქტადიენთან^{201, 202} ნიკელის შემცველი ხელატური კომპლექსებით. დადგენილია, რომ ამ დროს ორმაგი ბმის იზომერიზაციას ადგილი არ აქვს და მიიღება მონო მიერთების 5-ოქტენილსილანები, შემდეგი სქემის მიხედვით:



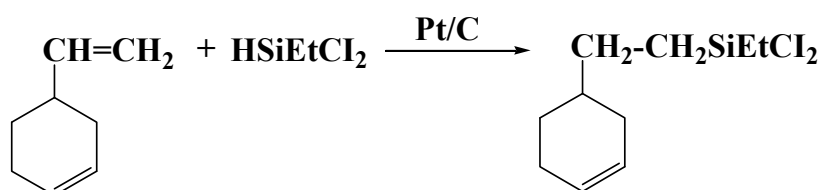
აღნიშნული ავტორებისაგან განსხვავებით, დადგენილია, რომ 1,5-ციკლოქტადიენთან ორგანოჰიდრიდსილანების მიერთებისას, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ჰიდროსილილირებას წინ უსწრებს ნახშირწყალბადის იზომერიზაცია 1,3-ციკლოქტადიენად, რომელიც შემდგომ განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება ადუქტები – 3-ციკლოქტენილსილანები ნიკელფეროცენილ კომპლექსის თანაობისას 1,5- და 1,3-ციკლოქტადიენთან მეთილდიქლორ-სილანის მიერთება ხელს უწყობს დისპროპორციონირების რეაქციას და ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს შემდეგი სქემით ²⁰³:



ავტორები ¹¹⁶ არ იძლევიან ზუსტ სტრუქტურას წარმოქმნილი პროდუქტებისას, თუმცა იძლევიან საკუთარ მოსაზრებას Cl/H მიმოცვლის მექანიზმის შესახებ.

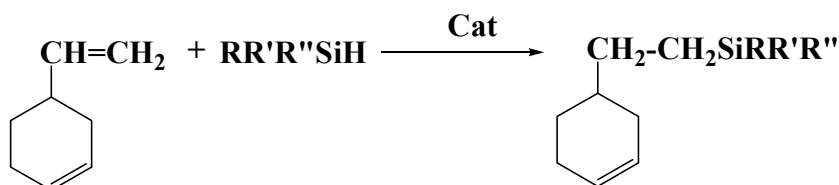
შესწავლილია ალილციკლოპენტადიენის ჰიდროსილილირების რეაქცია მეთილდიქლორ-სილანთან და ტრიქლორსილანთან H_2PtCl_6 თანაობისას და დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფზე ²⁰⁴.

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



H₂PtCl₆ კატალიზატორის გამოყენებისას რეაქცია მიმდინარეობს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე (100°C) სამი საათის განმავლობაში.

ვ. იურიევის და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილია 4-ვინილ-1-ციკლოჰექსენთან ტრიორგანოჰიდრიდსილანების ჰიდროსილილირების რეაქციები სამკომპონენტოანი ხელა-ტური კატალიზატორების თანაობისას, როგორცაა Ni, Mo, V ტრიფენილფოსფინი და ტრიეთილალუმინი. რეაქცია ამ დროს მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფზე, შემდეგი სქემის მიხედვით ²⁰⁵:



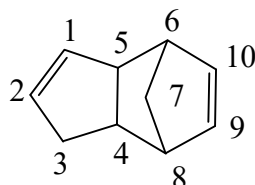
დადგენილია, რომ მიერთების ადუქტის გამოსავლიანობა იცვლება ხელატური კომპლექსის აგებულებისა და მეტალის ტიპის მიხედვით.

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

უჯერი ტრიციკლოდეცენილის ჯგუფების შემცველი მეთილსილოქსანების სინთეზის მიზნით ლიტერატურაში შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანების (პოლიმერიზაციის ხარისხით $m \approx 30$, $n \approx 53$) და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანური ოლოგომერი ($m \approx 33$, $n \approx 23$) მოდიფიკაციის რეაქციები ტრიციკლოდეკადიენით ²⁰⁶.

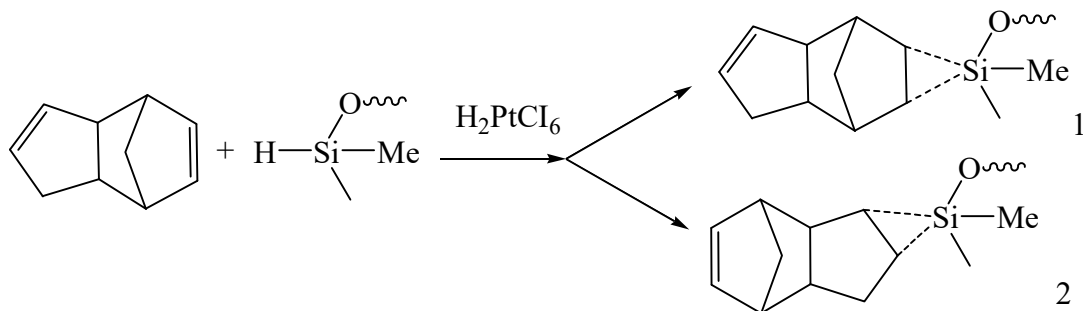
საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებით 60-90°C ინტერვალში პლატინაქლორ-წყალბადმჟავას 0,1M ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში ავტორების მიერ ნაჩვენები იქნა, რომ საწყისი პროდუქტების პოლიმერიზაციას, ან მეთანის ელიმინირებას ადგილი არ ქონდა. არავითარი ცვლილება არ იქნა დაფიქსირებული ფურიე გარდაქმნის იწ და ბმრ სპექტრებშიც.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

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



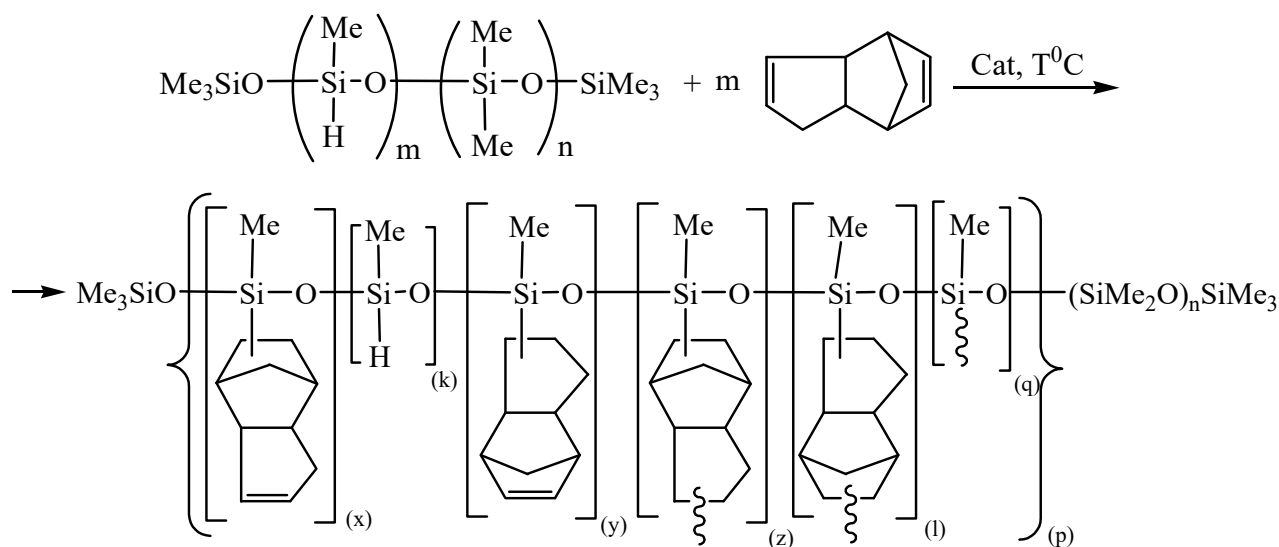
ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ელექტროაქცეპტორული ჯგუფების დიდი შემცველობისას (მეთილდიქლორსილანი) ჰიდროსილილირება ორმაგ ბმასთან სპაიერის კატალიზატორის შემთხვევაში მიმდინარეობს 9,10-მიერთებით, მცირე რაოდენობის დროს (დიმეთილქლორსილანი), მიერთება მიდის, როგორც 9,10 ასევე 1,2-მიმართულებით. დონორული ჯგუფების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

ასევე ცნობილია, რომ ტრიციკლოდეკადიენთან $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ელექტროფილური მიერთება მიმდინარეობს სამწევრიანი გარდამავალი კომპლექსის წარმოქმნით ^{194, 195}:



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

მეთილჰიდრიდსილოქსანების და მეთილჰიდრიდსილოქსან-დიმეთილსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიციკლოდეკადიენთან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სისტემების წარმოქმნით ²⁰⁷:

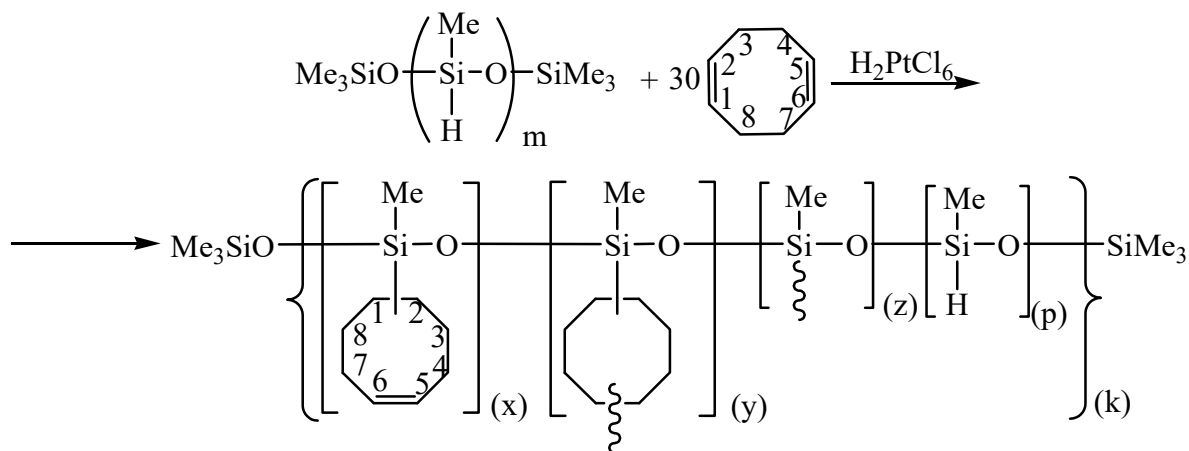


სადაც: $[(x)+(k)+(y)+(z)+(l)+(q)](p)=m=35$;

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

ხსნადი სისტემების მიღების მიზნით შესწავლილ იქნა მეთილჰიდრიდსილოქსანდიმეთილსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ცის-1,5-ციკლოოქტადიენთან. როგორც ლიტერატურაშია აღნიშნული აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის 80% კონვერსიის ზემოთ ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილი-

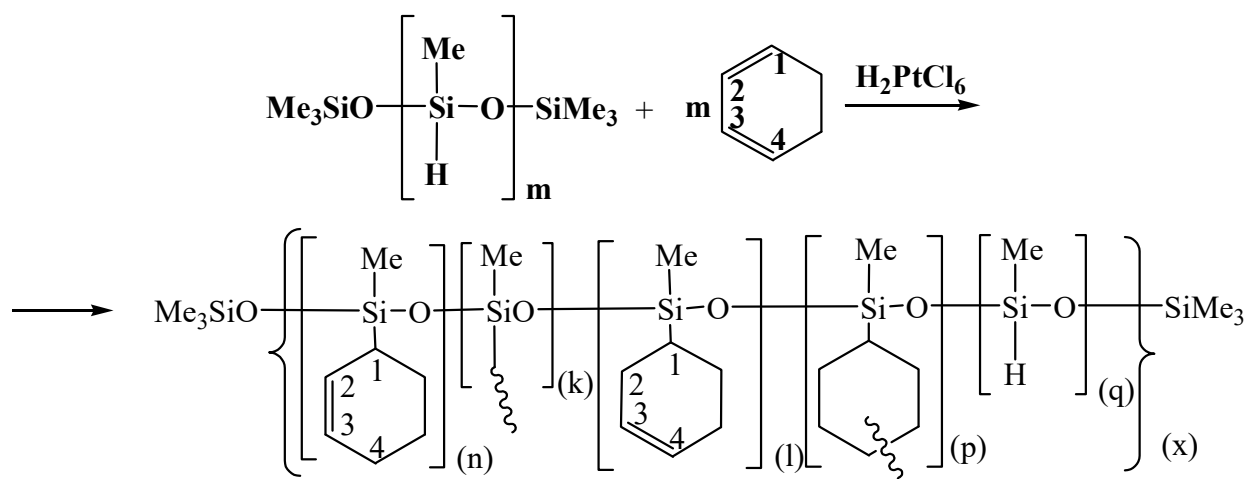
რეზინითაა ახსნილი. ამიტომ ჰიდროსილილირებას წყვეტდნენ 80% კონვერსიამდე. ამდენად ჰიდროსილილირების რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით ²⁰⁸:



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

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

ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ციკლოპექსადიენტთან ²⁰⁹:

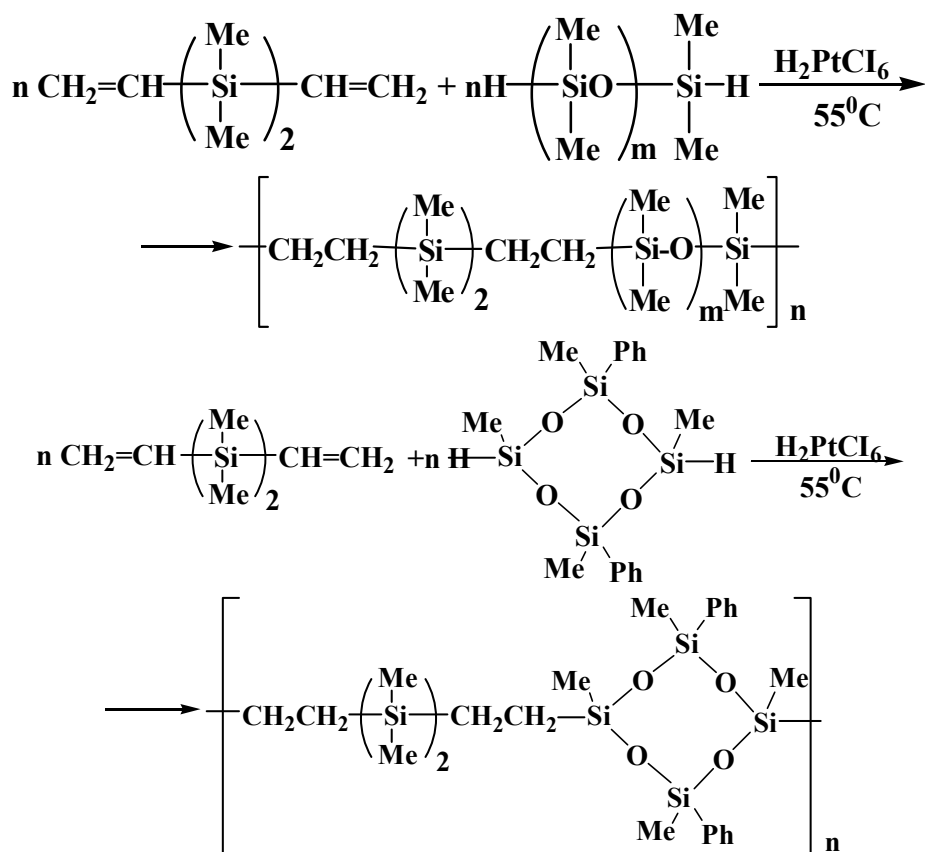


სადაც: $[(n)+(k)+(l)+(p)+(q)](x) \approx 30$;

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

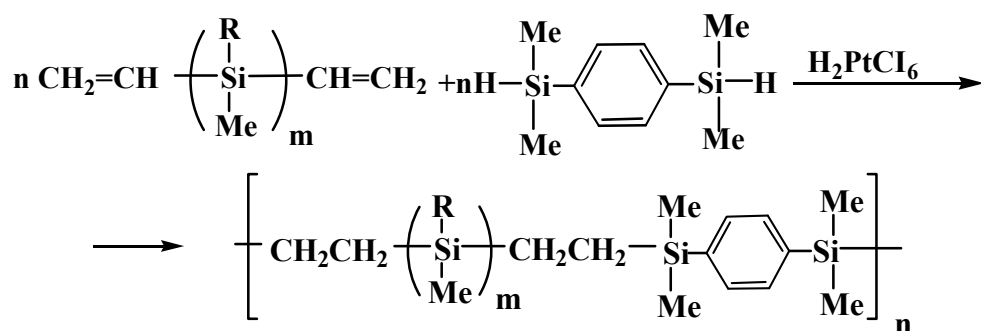
ავტორების მიერ ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება სტერიულად არადაბრკოლებად უჯერ ნაერთებთან, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, რბილ პირობებში, მიმდინარეობს

რეგულარული აგებულების პოლიკარბოსილანების მიღებით $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ბმის გახლეჩის გარეშე. აღნიშნულ ნაშრომში განხილულია 1,2-დივინილტეტრამეთილდისილანთან α,ω -დიჰიდრიდ-დიმეთილსილოქსანის და 1,5-დიჰიდრიდტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდრიდული პოლიმერების რეაქციები და სინთეზირებულია შესაბამისი ხაზოვანი და ციკლოხაზოვანი აგებულების პოლიკარბოსილანსილოქსანური თანაპოლიმერები, შემდეგი სქემით:



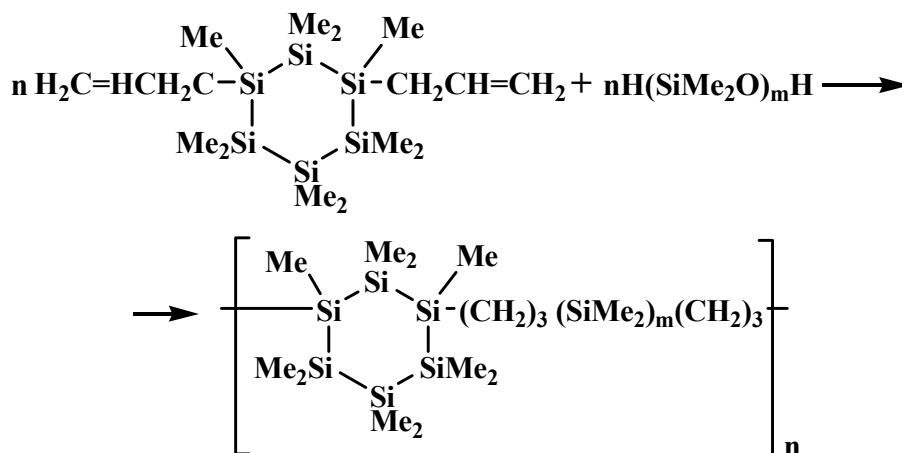
აღნიშნული პოლიმერების საშუალო მოლეკულური მასა $\bar{M}_w \approx 1,5 \div 2,0 \times 10^4$ ფარგლებშია; მათი რეგულარული აღნაგობა დამტკიცებულია ^1H და ^{29}Si ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრებით.

პოლიკარბოსილანები $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ბმებით ძირითად ჯაჭვში მიღებულია 1,4-ბის(დიმეთილ-სილილ)ბენზოლის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციით α,ω -დივინილოლიგოსილანთან შემდეგი სქემით ²¹⁰:

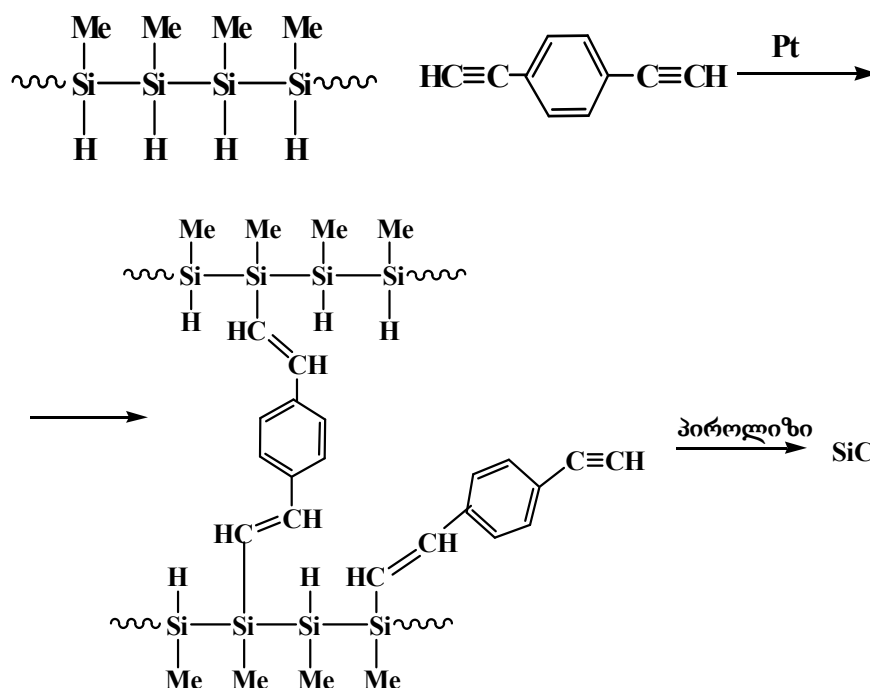


სადაც $m=2$, $\text{R}=\text{Me}$, SiMe_3 .

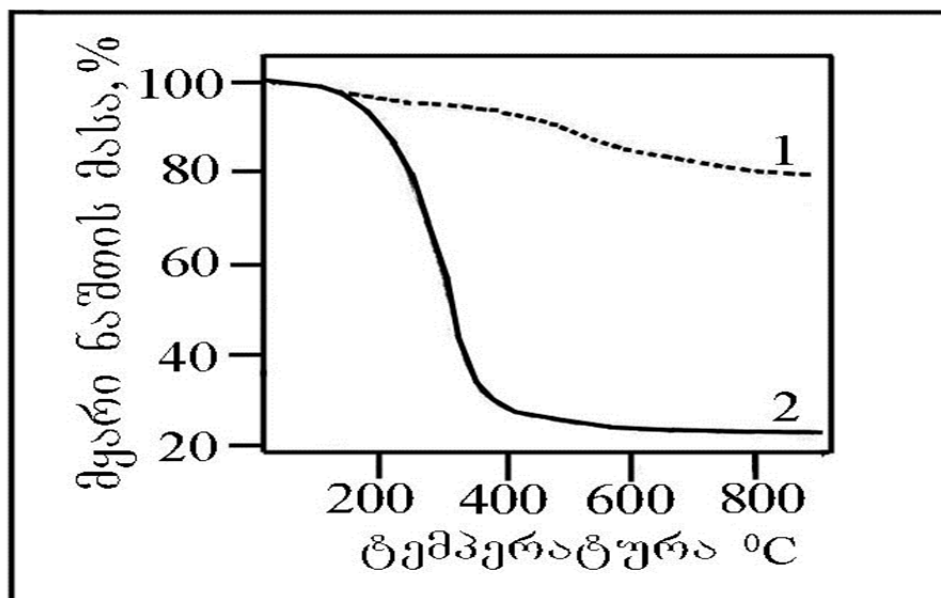
1,3-დიალილდეკამეთილციკლოჰექსასილანთან α,ω -დიჰიდრიდდიმეთილსილილენის ჰიდრიდული პოლიმერთებით პლატინის კატალიზატორის თანაობისას სინთეზირებულია ციკლოხაზოვანი პოლიკარბოსილანები შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



ავტორების მიერ ჩატარებულია პოლიმეთილჰიდრიდსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია 3-დიეთინილბენზოლთან (5 მოლ%) პლატინის კატალიზატორის თანაობისას და მიღებულია შეკერილი პოლისილილენური პოლიმერები შემდეგი სქემით ²¹¹:



კერამიკული მასალა მნიშვნელოვანი გამოსავლით მიიღებოდა იმ შემთხვევაში, როცა შეკერილი პოლიმერის პიროლიზი ტარდებოდა 900°C ტემპერატურაზე $\sim 81\%$, არგონის არეში. მაშინ როცა სუფთა მეთილჰიდრიდპოლისილილენის შემთხვევაში კერამიკის გამოსავალი არ აღემატებოდა 23% . 116-ე ნახაზზე მოცემულია შესადარებლად შეკერილი პოლიმერის და პოლიმეთილჰიდრიდსილილენის თერმოგრავიმეტრული მრუდები არგონის ინერტულ არეში. საიდანაც ჩანს 800°C შეკერილი პოლიმერის მასის დანაკარგი არ აღემატება 19% .

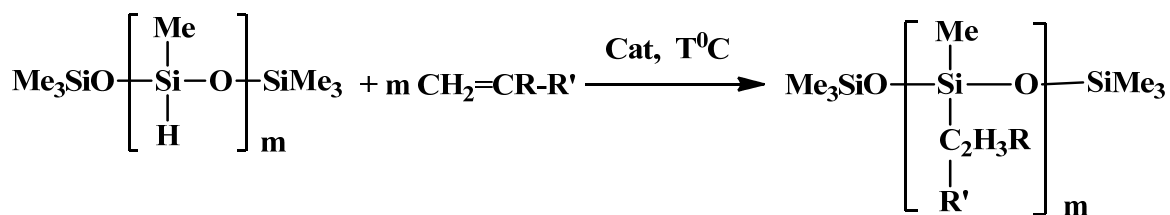


ნახაზი 116. შეკერილი პოლიმერის და პოლიმეთილჰიდრიდსილილენის თერმოგრავიმეტრული მრუდები, სადაც მრუდი 1 შეესაბამება შეკერილ პოლიმერს, ხოლო მრუდი 2-პოლიმეთილჰიდრიდსილილენს.

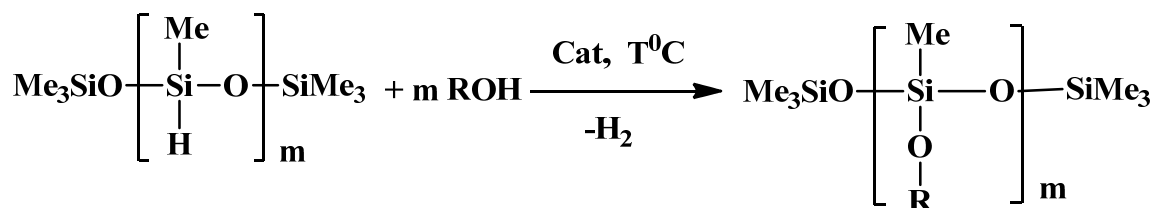
9. ჰიდროსილილირების რეაქციები ციკლურ ნაერთებთან

სავარცხლისებური პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზის სამი გზა არსებობს: 1. მეთილ-ორგანოდიქლორსილოქსანების ჰიდროლიზური პოლიკონდენსაციის რეაქცია ტუტე არეში, რომლის დროსაც მიიღება ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები. თუმცა ეს მეთოდი ნაკლებად გამოიყენება.

2. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციით ალილის, ან ვინილის შემცველი ნაერთებთან პლატინის კატალიზატორების (Pt/C , პლატინაქლორწყალბადმჟავა, კარსტედის კატალიზატორის), როდიუმის და რუთენიუმის კომპლექსების თანაობისას, ან პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით ჰიდროქსილის შემცველ ორგანულ ნაერთებთან, სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას (სქემა 18 -19).

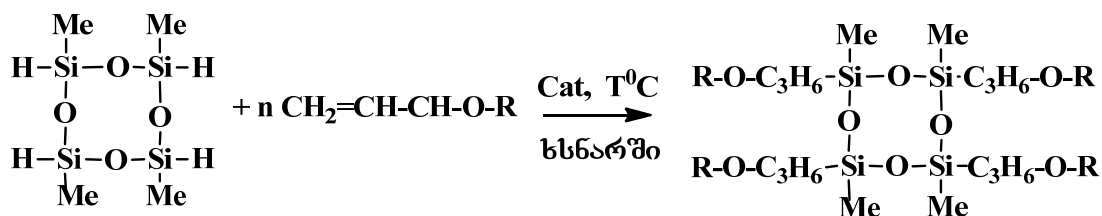


სქემა 18.მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია ალილის და ვინილის ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან.

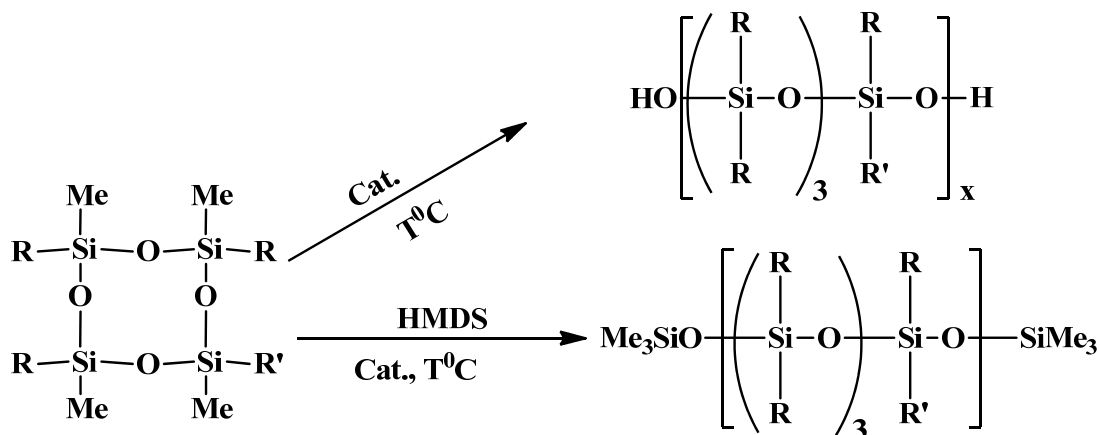


სქემა 19.მეთილჰიდრიდსილოქსანების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ჰიდროქსილწარმოებულებთან.

3. სინთეზის მესამე გზაა 2.4.6.8-ტეტრამეთილ-2.4.6.8-ტერაჰიდრო-ციკლოტეტრასილოქსანის- (ტრიმეთილციკლოტრისილოქსანის, პენტამეთილციკლოპენტასილოქსანის) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის ან ვინილის შემცველი ნაერთებთან პლატინის კატალიზატორების თანაობისას (სქემა 20) და შემდგომ მათი პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები მარეგულირებელ აგენტთან (სქემა 21):

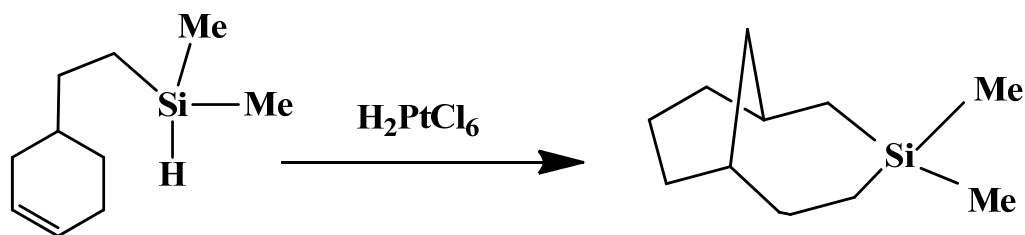


სქემა 20.D^{4H} ჰიდროსილირება უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებთან.



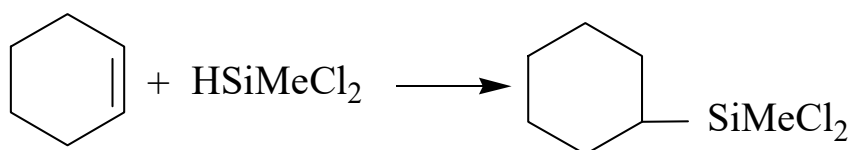
სქემა 21.მეთილორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები.

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

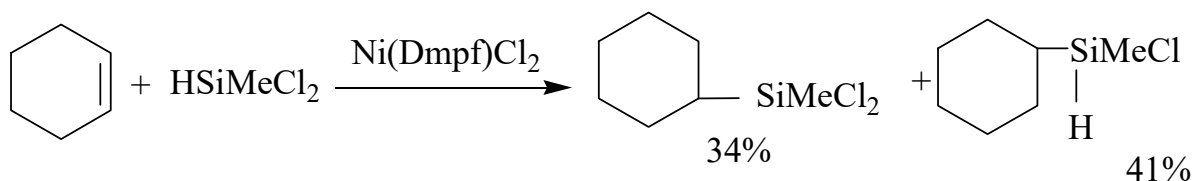


ამრიგად, უნდა აღინიშნოს რომ მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებასთან ერთად შეიძლება ადგილი ქონდეს შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირებასაც.

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

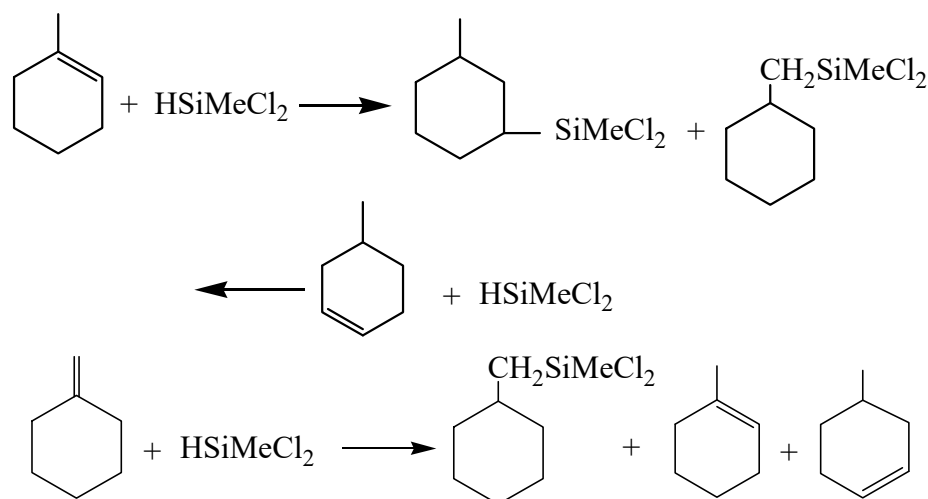


ციკლოპექსენის მეთილდიქლორსილანთან მიერთების რეაქცია ჩატარებულ იქნა სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით, კერძოდ ნიკელის კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს სხვადასხვა პროდუქტების გამოყოფით ⁵⁷:

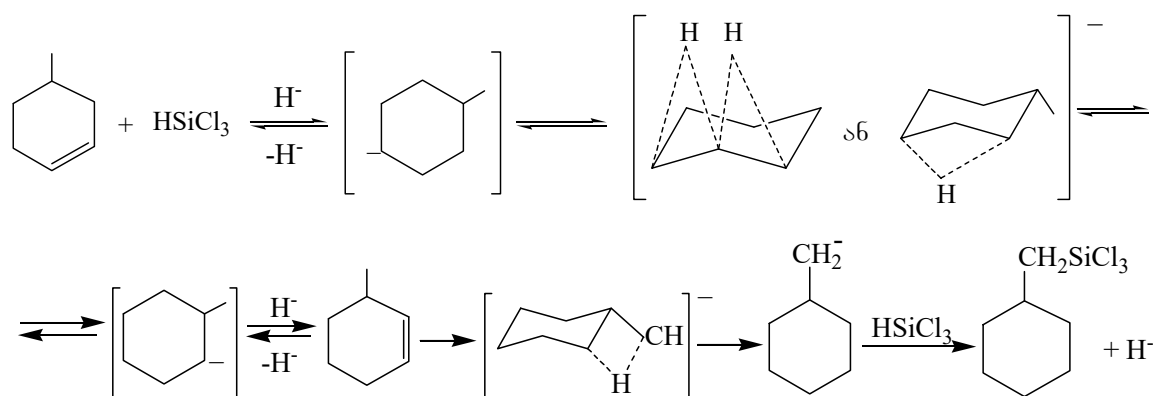


განსხვავებით პლატინის კატალიზატორებისაგან ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს დამატებით დისპროპორციონირების შედეგად მიღებული პროდუქტის გამოყოფას 41%-იანი გამოსავლიანობით.

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

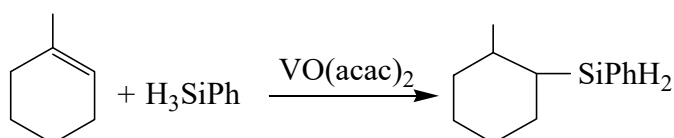


ავტორების ²¹² მიერ შესწავლილ იქნა 1- და 4-მეთილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება ტრიქლორსილანთან და დადგენილი იქნა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს მხოლოდ იზომერიზაციის რეაქციებს. ავტორების მიერ მოწოდებული მექანიზმი გამოსახულია სქემაზე:

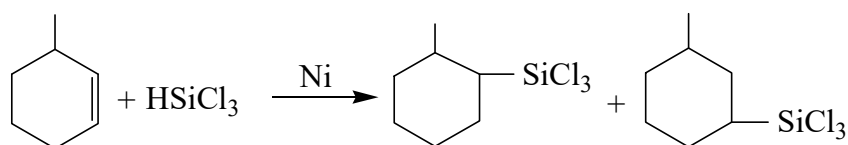


უნდა აღინიშნოს, რომ რეაქცია 4-მეთილციკლოპექსენთან მიმდინარეობს გაცილებით უფრო ნელა, ვიდრე 1-მეთილციკლოპექსენის შემთხვევაში, რასაც განაპირობებს მათი განსხვავებული ინდუქციური პერიოდი.

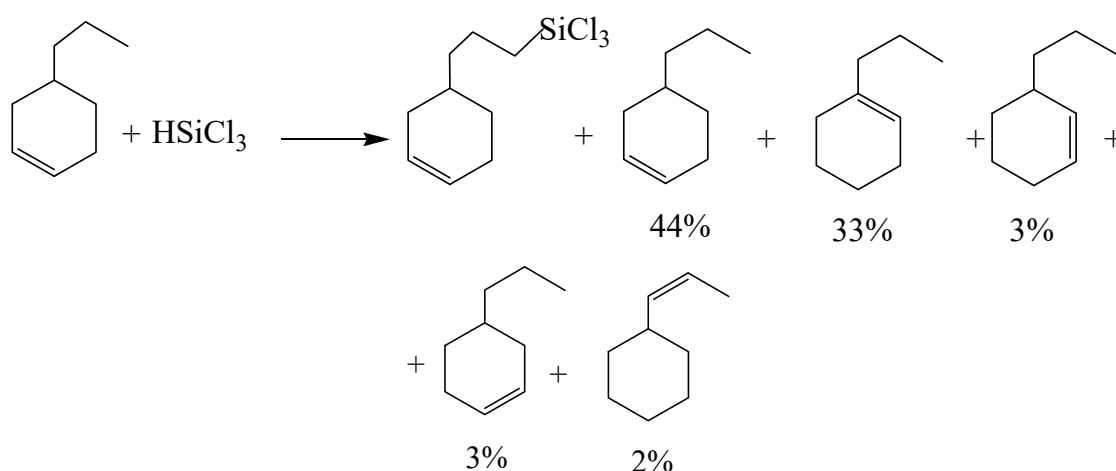
ხოლო რაც შეეხება მეთილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირებას ნიკელისა და ვანადიუმის კატალიზატორების თანაობისას, ნაჩვენებია რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს პრაქტიკულად იზომერიზაციის გარეშე. მაგალითად, 1-მეთილციკლოპექსენის ჰიდრიდული მიერთებისას ფენილსილანთან კატალიზატორად – ვანადიუმის ოქსიდის აცეტალაცეტატის გამოყენებისას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



ნიკელის კატალიზატორის გამოყენებისას კი 3-მეთილციკლოპექსენის მიერთება ტრი-ქლორსილანთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

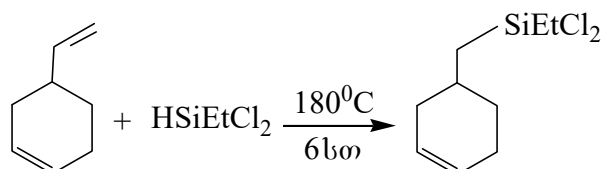


ამერიკელი ავტორების ბენკესერისა და დანის მიერ აღწერილია პროპილციკლოპექსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია და ნაჩვენებია, რომ ამ დროს ადგილი აქვს ერთდროულად რამდენიმე პროდუქტის მიღებას შემდეგი პროცენტული შემცველობით:



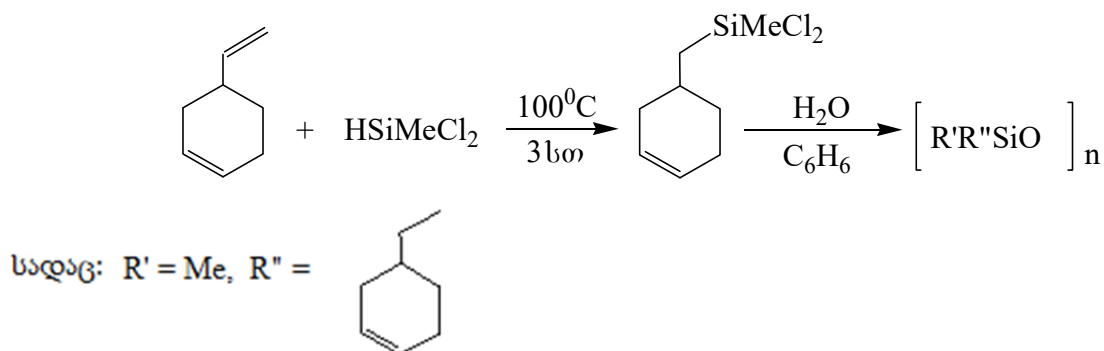
კვლევების შედეგად დადგენილია, რომ ფენილჩანაცვლებული სილოქსიმეთილენციკლოპექსანების რეაქციისუნარიანობა მცირდება მწკრივში: $\text{HSiMe}_2\text{Ph} > \text{HSiMePh}_2 > \text{HSiPh}_3$.

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

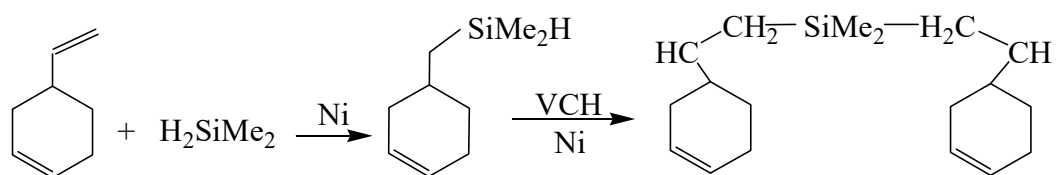


ხოლო კატალიზატორად პლატინაქლორწყალბადმჟავას გამოყენება ვინილციკლოპექსენის მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირებისას საშუალებას იძლევა ჰიდროსილილირება ჩატარდეს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ხოლო სინთეზირებული პროდუქტი შესაძლებელია გარდაიქმნას ციკლურ სილოქსანად ⁷⁹ ანალოგიურად მიმდინარეობს ჰიდროსილილირება დი-

მეთილქლორსილანსა და ტრიეთოქსისილანთან გამოსავალი პროდუქტების მაღალი გამოსავლიანობით ²¹³:



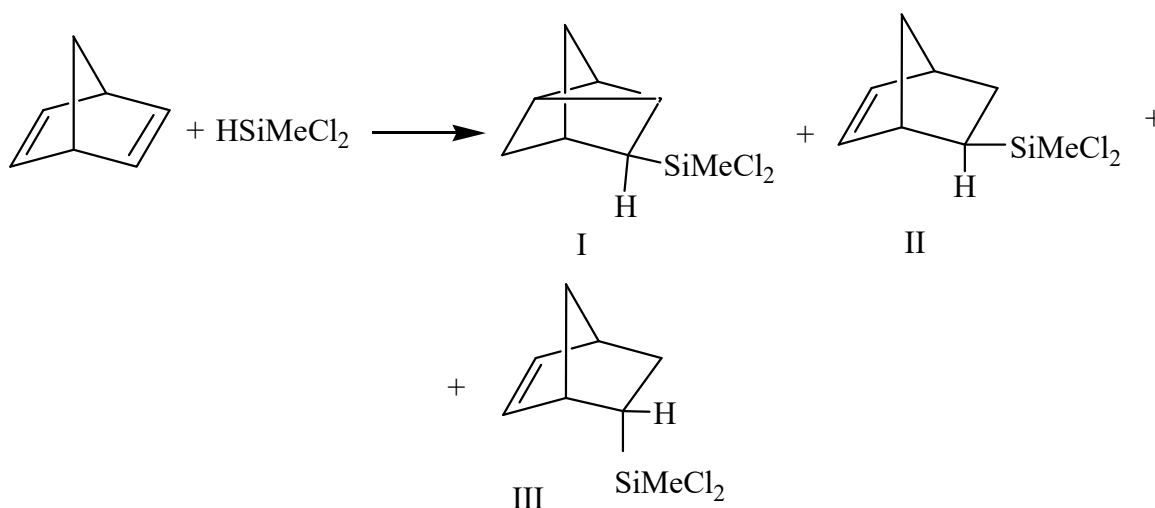
პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილ იქნა ვინილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება დიმეთილსილანთან, კატალიზატორად აღებული იყო სისტემა $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_3 + \text{ტრიფენილფოსფინი}$, მიღებულ იქნა 1-დიმეთილსილი-2-(4-ციკლოპექსენილ)ეთანი. ამ შემთხვევაში მონოადუქტი თვითონ გვევლინება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



ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ვინილციკლოპექსენის ჰიდროსილილირება ტრიმეთილსილანთან საერთოდ არ მიმდინარეობს კატალიზატორის ნიკელისა და ვანადიუმმემცველი სისტემების თანაობისას.

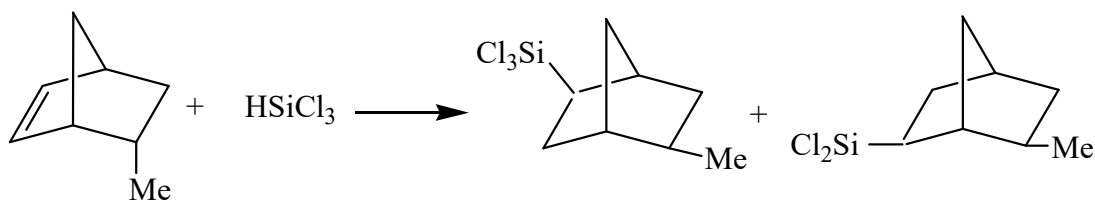
ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულებას კატალიზატორის და უჯერი ნაერთის ბუნების გარდა განსაზღვრავს სილიციუმის ატომის მუხტი და მასთან მდგომი ჯგუფების ბუნება. გარდამავალი მეტალების კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების დროს ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ინდუქციური, სტერიული და მეზომერული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

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



ორივე კატალიზატორის შემთხვევაში რეაქციას ატარებდნენ 50-60°C ტემპერატურაზე და რეაქციების შედარებამ აჩვენა, რომ Pt/C და H₂PtCl₆ ახდენენ სრულიად განსხვავებულ გავლენას რეაქციის მიმდინარეობაზე. აღმოჩნდა რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ყველაზე მეტი გამოსავლიანობით მიიღებოდა III პროდუქტი, ხოლო Pt/C-ს შემთხვევაში 94%-იანი გამოსავლიანობით მიიღებოდა I პროდუქტი და საერთოდ არ ქონდა ადგილი II პროდუქტის მიღებას. ასევე ჰიდროსილილირება ჩატარებულ იქნა ტრიმეთილსილანთან 175-200°C ტემპერატურის ფარგლებში და აღსანიშნავია, რომ ამ შემთხვევაში მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა გაცილებით მცირეა, ვიდრე მეთილდიქლორსილანთან ჰიდროსილილირების დროს.

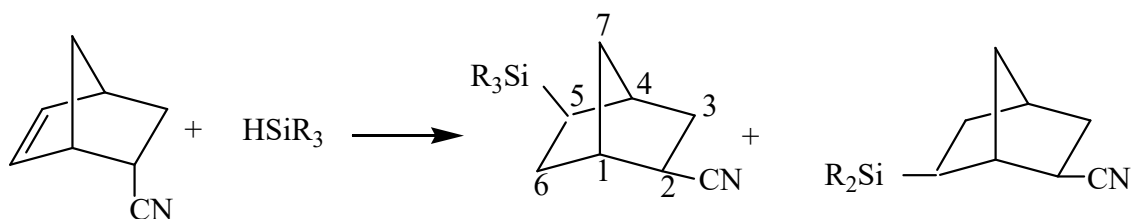
ავტორების მიერ შესწავლილია²¹⁴ ენდო-5-მეთილნორბორნენის ჰიდროსილილირება ტრიქლორსილანთან კატალიზატორ-ნიკელის აცეტალაცეტატისა და ტრიფენილფოსფინის თანაობისას. რეაქციას ატარებდნენ 100°C ტემპერატურაზე 7 საათის განმავლობაში. მიიღება ენდო-2-მეთილ-5 და ენდო-2-მეთილ-6-ეგზო(ტრიქლორსილილ)ბიციკლო-[2,2,1]-ჰეპტანი.



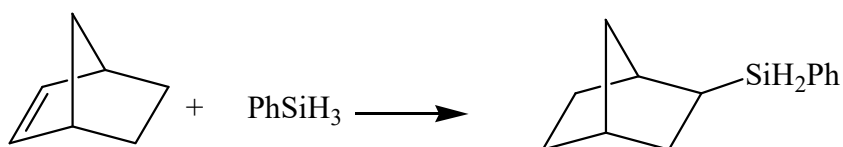
მიღებული ნივთიერების შედგენილობა დადასტურდა ბმრ სპექტრით ²¹⁵ საიდანაც ასევე დადგინდა რომ, ნორბორნილის რადიკალის შემცველ ნაერთებთან რეაქცია არის სტერეოსელექტიური.

პოლარული ოლეფინების ჰიდროსილილირების სტერეოქიმია შესწავლილ იქნა ენდო- და ეგზოციანნორბორნენის ჰიდროსილილირების მაგალითზე ნიკელის კატალიზატორის თანაობისას.

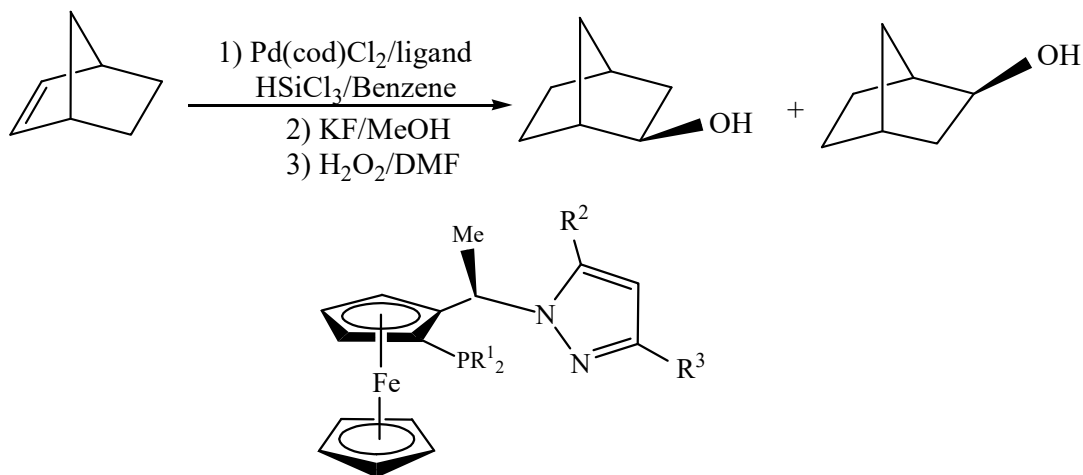
ენდოციანნორბორნენის ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს მაღალი კონვერსიით (82%) და რაოდენობითი გამოსავლით მიღებულ იქნა ორი იზომერი თანაფარდობით 11:10:



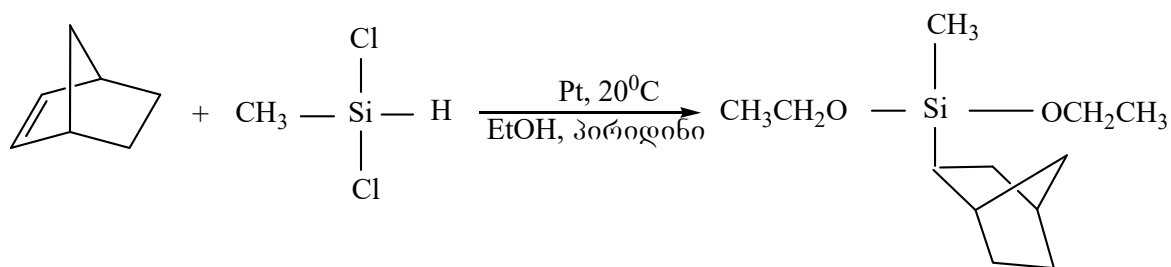
გარდა პლატინის კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციებისა, ასევე შესწავლილია ნორბორნენის ჰიდროსილილირება ფენილსილანთან იტრიუმის კომპლექსური კატალიზატორის მონაწილეობით $\{[\text{DADMB}]\text{YH}(\text{THF})\}_2$, სადაც ლიგანდად აღებულია 2,2-ბის-(ტეტრაბუტილდიმეთილსილილამიდო)-6,6-დიმეთილბიფენილი. რეაქცია მიმდინარეობს 90%-იანი გამოსავლით ²¹⁶:



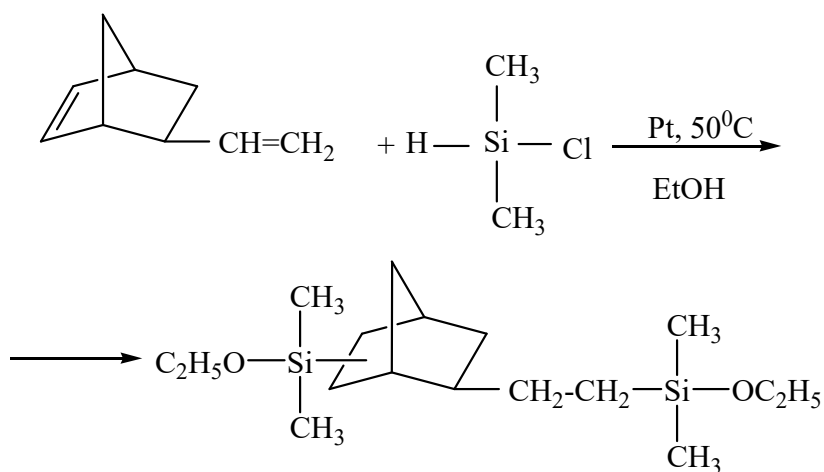
პლოდისა და ტონის მიერ შესწავლილია ნორბორნენის ჰიდროსილილირება პალადიუმის კომპლექსური კატალიზატორის თანაობისას, სადაც ლიგანდებად გამოყენებულ იყო ქირალური ნახშირბადატომის შემცველი ფეროცენები, რომელიც დონორის სახით შეიცავდა პირაზოლსა და ფოსფინს, რეაქციას ატარებდნენ სხვადასხვა ტემპერატურაზე კატალიზატორის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



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

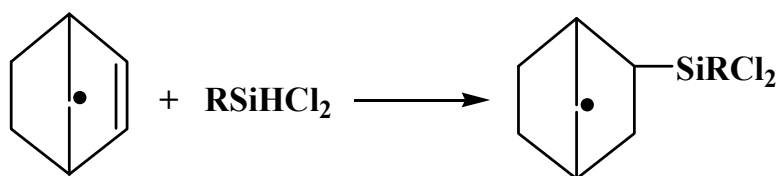


ასევე შესწავლილია ვინილნორბორენის ჰიდროსილირება 50°C-ზე პლატინის კატალიზატორის თანაობისას, ნარევეს აცხელებდნენ 4 დღის განმავლობაში, რეაქციას ატარებდნენ აზოტის არეში:



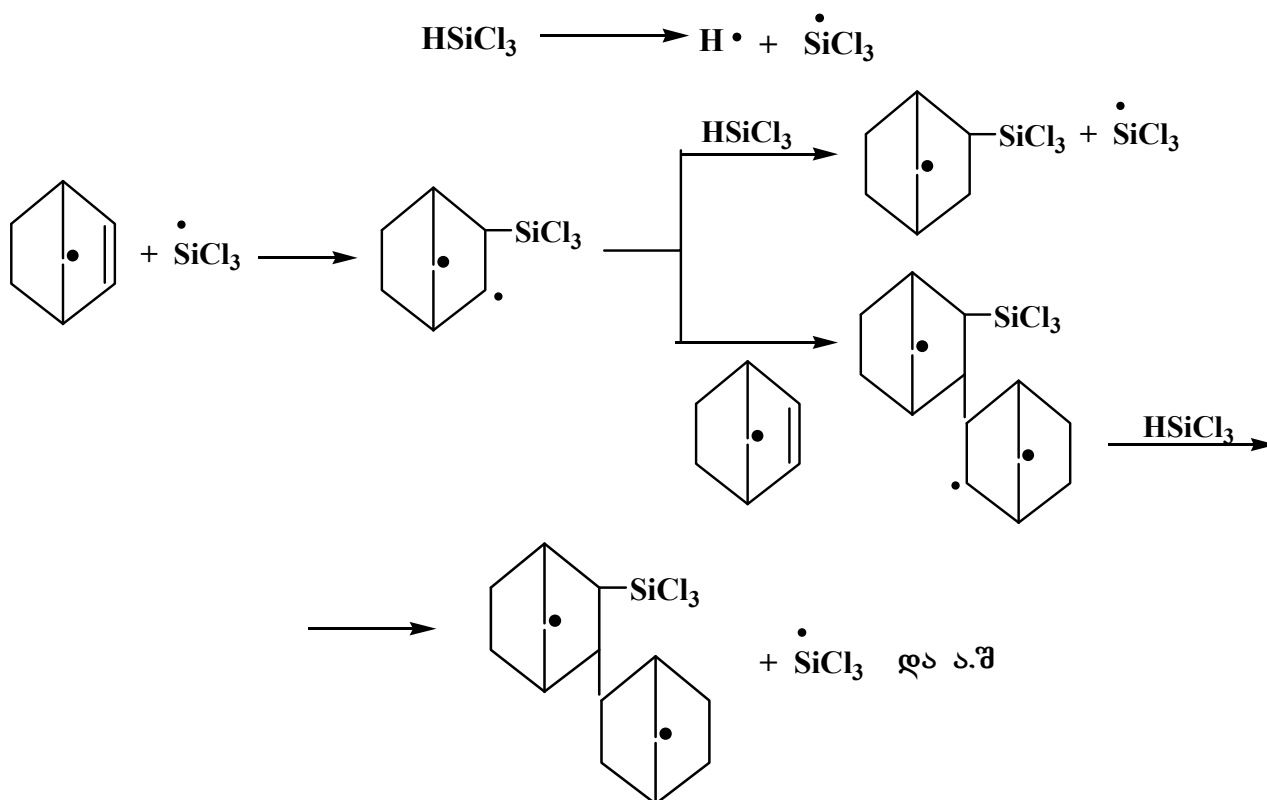
ა.დ. პეტროვისა და სხვა ავტორების მიერ შესწავლილ იქნა სილიციუმჰიდრიდების უჯერ ბიციკლურ ნაერთებთან მიერთების რეაქციები სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. სილიციუმჰიდრიდების სახით გამოყენებული იქნა ტრიქლორსილანი, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანი, ხოლო უჯერი ბიციკლური ნაერთების სახით კი ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2,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

ტრიქლორსილანის, მეთილ- და ეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედება ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-2-თან მიმდინარეობდა 30-60°C-ზე (50% გამოსავლით):



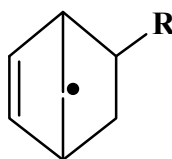
სადაც R=Cl; CH₃; C₂H₅.

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

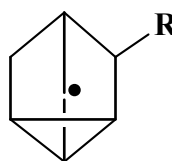


ლიტერატურაში²¹⁷ აღნიშნულია, რომ რთულად მიმდინარეობდა რეაქციები ბიციკლო (2,2,1) ჰეპტადიენ-2,5-თან მსუბუქ პირობებში (ატმოსფერული წნევა, ტემპერატურა (30-40°C). რეაქცია მიმდინარეობდა მხოლოდ სარეაქციო ნარევის გახურებით 70°C-მდე ავტოკლავში (15 ატმ). 2-(ტრიქლორსილილ)-ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტენ-5-ის გამოსავალი არ აღემატებოდა 44%-ს. მეთილ-, ეთილ- და დიეთილქლორსილანები უერთდებიან ბიციკლო პენტადიენს ატმოსფერულ წნევაზე და 45-70°C-ზე და იძლევიან პროდუქტებს 20-80%-იანი გამოსავლით.

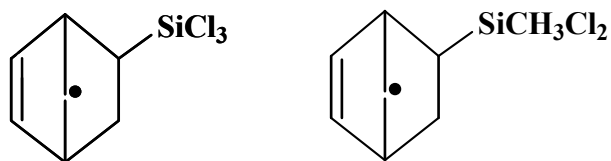
ბიციკლო(2,2,1)-ჰეპტადიენ-2,5-ის ჰიდროსილილირებით მიიღება როგორც ნორბორნილენის ტიპის ნაერთები:



ასევე ამ უკანასკნელების ნორტრიციკლენად გადაჯგუფების პროდუქტები.

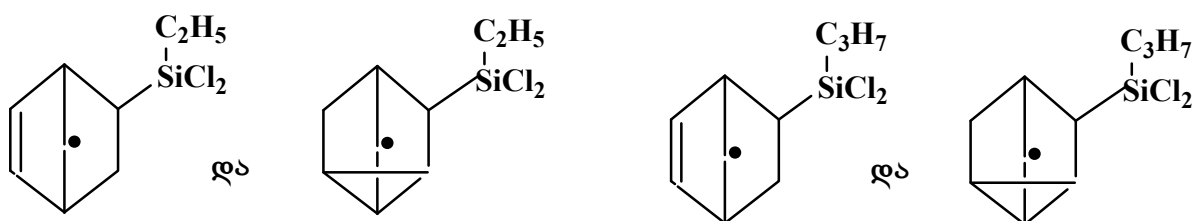


ნაჩვენებია, რომ ბიციკლოჰეპტადიენთან HSiCl_3 და $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ მიერთების პროდუქტებს შეიძლება მიეკუთვნოს ნორბორნილენის სტრუქტურა:



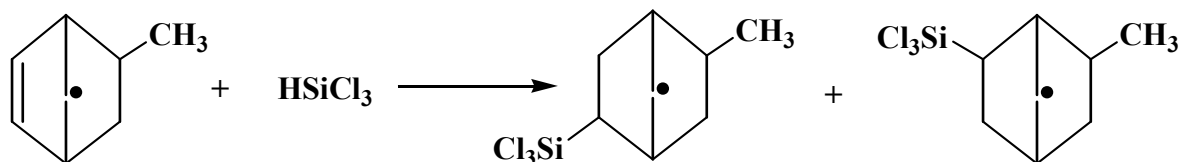
გარდა ამისა, უკანასკნელი ნაერთის ჰიდრირებამ პლატინის შავის თანაობისას სიცივეში, დაამტკიცა მის მოლეკულაში ერთი ორმაგი ბმის არსებობა.

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



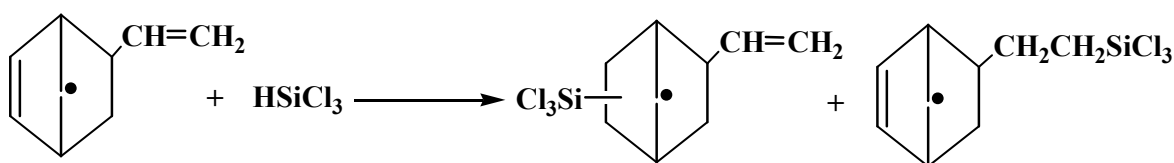
პირველ შემთხვევაში ჭარბობს ნორტრიციკლენის ტიპის სტრუქტურა, ხოლო მეორე შემთხვევაში წარმოიქმნება დიდი რაოდენობა ნაერთებისა ნორბორნილენის სტრუქტურით.

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



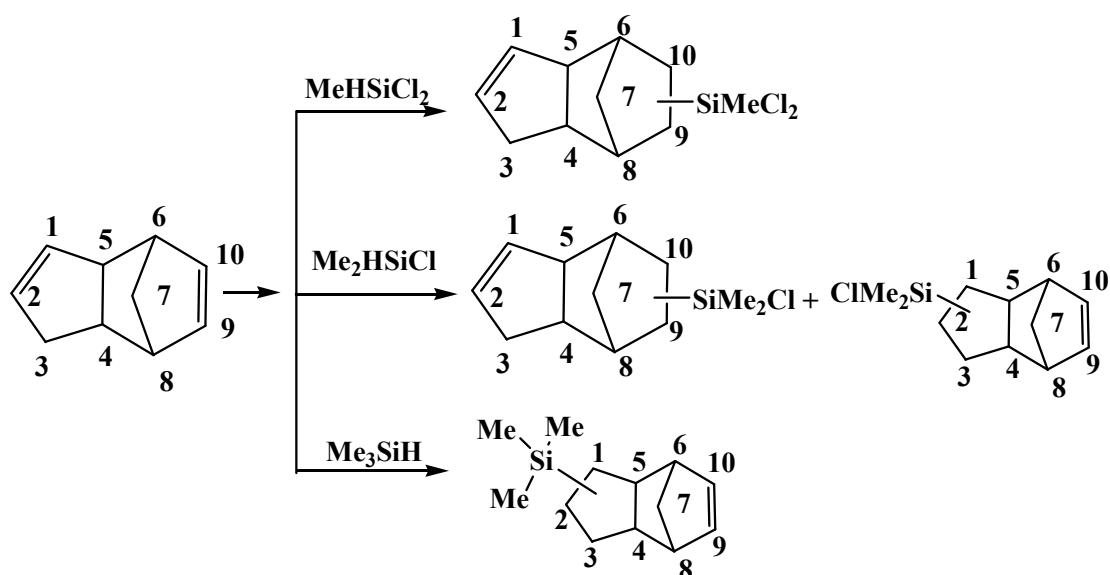
ნარევებს წარმოადგენენ აგრეთვე 2-ვინილბიციკლო(2,2,1)-ჰექტენ-5-თან და ციკლოპენტადიენის დიმერთან სხვადასხვა სილიციუმჰიდრიდების ადუქტები; რადგან ამ შემთხვევებში სილილური ჯგუფების მიერთება მიმდინარეობს როგორც სხვადასხვა ორმაგ ბმებთან, ასევე მოლეკულის ბიციკლოჰექტანური ნაწილის სხვადასხვა მდგომარეობაში (5 ან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

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



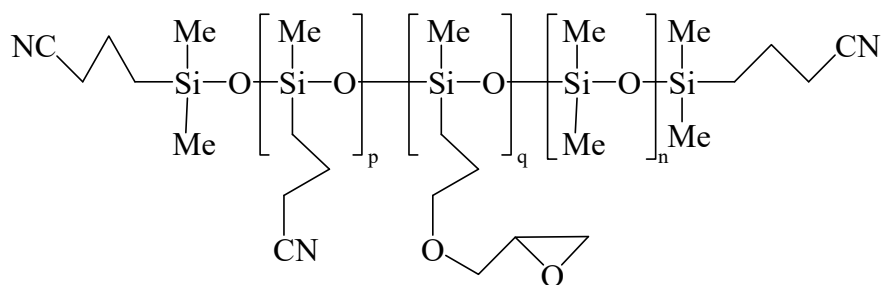
ტრი-, მეთილდი- და ეთილდიქლორსილანების დიციკლოპენტადიენთან ურთიერთქმედება სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობდა $30 \pm 60^\circ\text{C}$ -ზე. ამასთან სილიციუმ-ჰიდრიდების ნახშირწყალბადთან მიერთების რეაქციის პროდუქტების გამოსავალმა შეადგინა 38-61%.

ლიტერატურაში ცნობილია ტრიციკლოდეკადიენის ჰიდროსილილირების რეაქციები ორგანო(ქლორ)ჰიდროსილანებთან სხვადასხვა კატალიზატორის (სპაიერის კატალიზატორი, დიკობალტის ოქტაკარბონილი და სხვა) თანაობისას. დადგენილია, რომ ორგანოქლორსილანში ჩამნაცვლებელი ჯგუფების ელექტრონული ბუნების მიხედვით, ტრიციკლოდეკადიენის მოლეკულასთან მიერთება შეიძლება განხორციელდეს 1-2 ან 9-10 მდგომარეობაში. მაგალითად, მეთილდიქლორსილანის მიერთება დიციკლოპენტადიენთან მიმდინარეობს 9-10 მიმართულებით, დიმეთილქლორსილანის კი 1-2 და 9-10 მიმართულებით, ხოლო ტრიმეთილქლორსილანის კი მხოლოდ 1-2 მიმართულებით ²¹⁷:



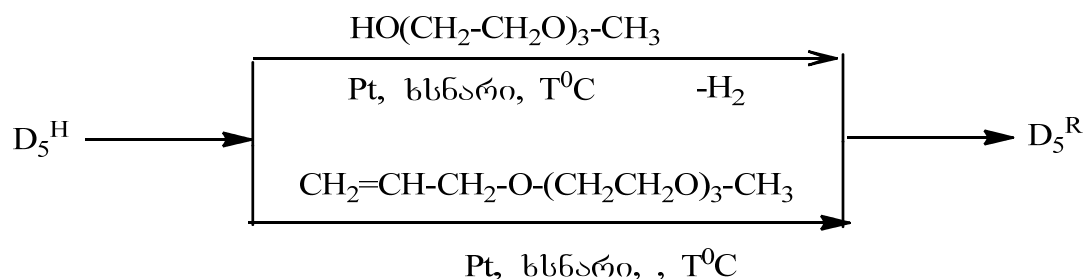
ყველა ფორმის სტერეოქიმიურმა შესწავლამ აჩვენა, რომ ჰიდროსილანების ორმაგ და სამმაგ ბმასთან მიერთების რეაქციები წარმოადგენენ ტრანსმიერთებას და შეუძლებელია ენდო-ან ეგზო-იზომერების წარმოქმნის ალბათობის დადგენა²¹⁸.

ახალი ჯგუფების შემცველი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიისათვის იქნა მიღებული ოლიგომერთილჰიდრიდსილოქსანის ($m=35$) ჰიდრიდული მიერთებით ბიკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-ჰექს-6-ენილ)-პენტაკის(2,6-დი-*O*-პენტილ-3-*O*-მეთილ)-β-ციკლოდექსტრინთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ცნობილი მეთოდით შემდეგი სქემის მიხედვით ¹⁹⁰:



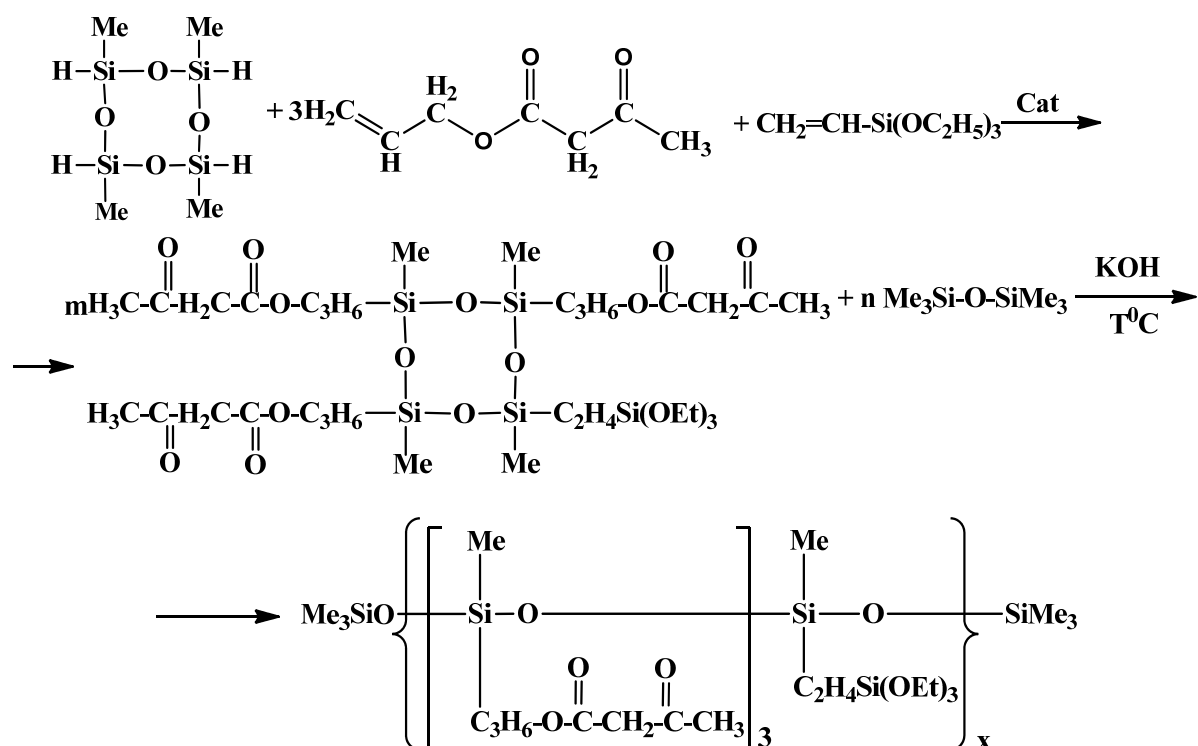
აღნიშნული სილოქსანური თანაპოლიმერი გამოყენებული იქნა, როგორც შემაკავშირებელი ახალლაქებში.

დასინთეზებულია სავარცხლისებური აგებულების ციკლური სილოქსანები ციკლოპენტა-სილოქსანი ოლიგოეთილენგლიკოლის შემცველობით. მიღებული ნივთიერებებისაგან დამზადებულია პოლიმერ-ელექტროლიტები ლითიუმის მარილის დამატებით (ლითიუმის ტრიფლატი), რომელთა იონური გამტარობა 6.62×10^{-5} 1.43×10^{-4} ს/სმ⁻¹ ზღვარშია ²²⁰.

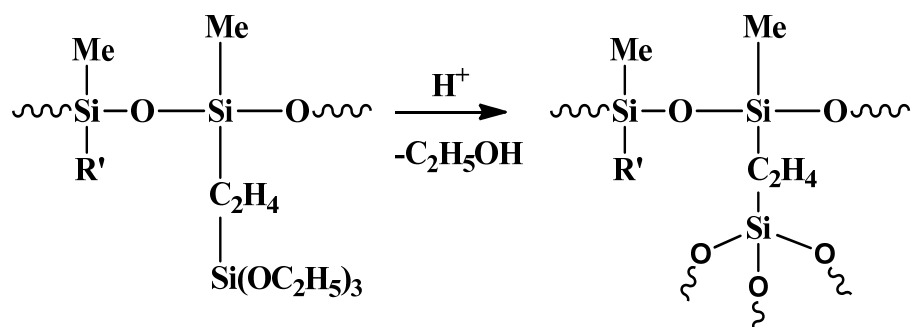


სადაც R = $-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$; $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$

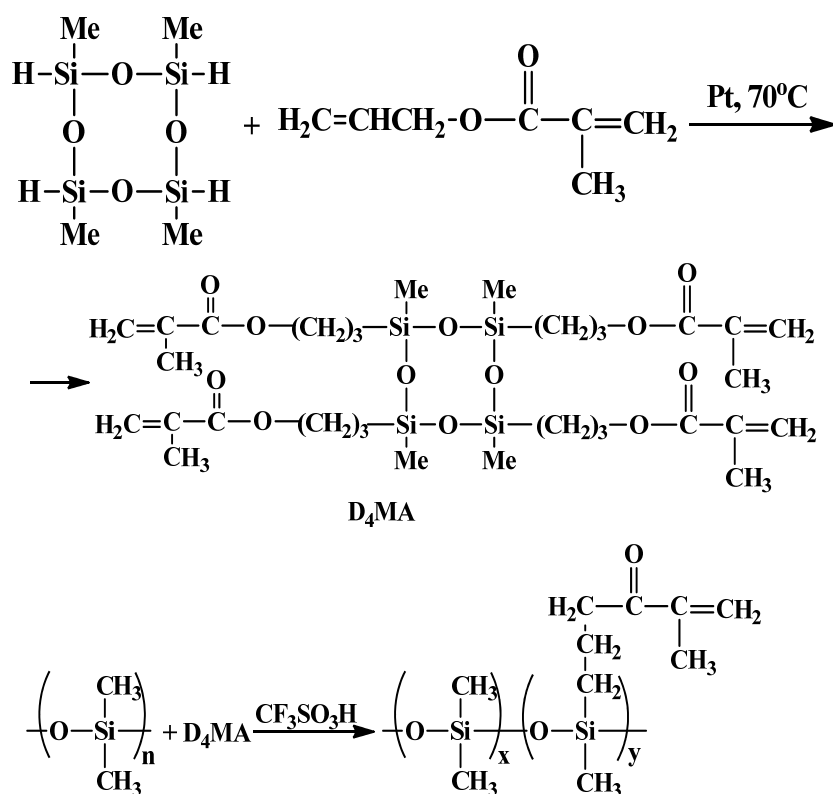
სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერები მიღებულ იქნა 2 საფეხურიანი სინთეზის გზით პროპილაცეტატური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში ¹⁸⁷:



ამ გზით მიღებული პოლიმერები რეგულარული აღნაგობით ხასიათდება რაც სასარგებლოა იონური გამტარებლობისათვის. პოლიმერების ლითიუმის მარილებით დოპირებისას და ზოლ-გელური რეაქციებით:

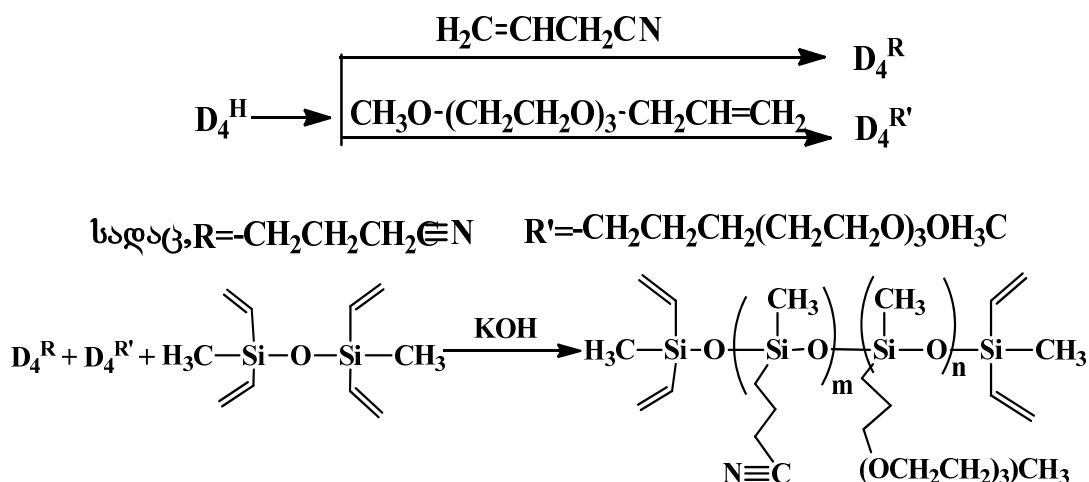


შესწავლილია სინთეზი, რომელიც ტარდება 2 ეტაპად, თავდაპირველად განხორციელდა D_4^{H} -ის მოდიფიცირება ალილ მეთილმეტაკრილატთან და შემდეგ თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ხაზოვან PDMS ²²¹, შედეგად მიღებულია თანაპოლიმერი მეთილაკრილატის ჯგუფების სხვადასხვა სიჭარბით, რომელიც წარმოდგენილია სქემაზე:

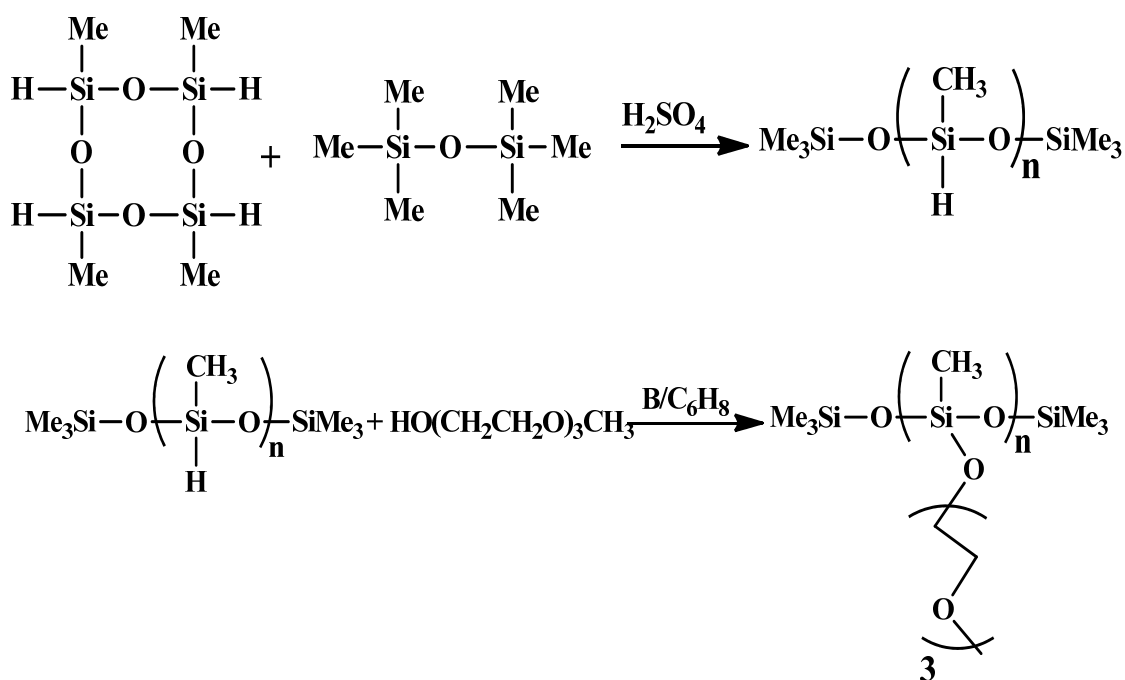


ჩატარებულია D_4^{H} -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან (D_4^{R}) და ტრიეთილენგლიკოლმეთილ ალილ ეთერთან ($\text{D}_4^{\text{R}'}$) გამხსნელში კარსტეტის კატალიზატორის თანაობით და შემდეგ ორივე ციკლის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია 1.1.3.3-ტეტრავენილდიმეთილდისილოქსანთან²²². მიღებული პოლიმერისგან დამზადებულია მყარი პოლიმერ

ელექტროლიტი უი დასხივებით, იონური გამტარობა 1.15×10^{-5} ს/სმ-1 20°C -ზე და 1×10^{-4} ს/სმ-1 60°C -ზე;



შესწავლილია D_4^H -ის პოლიმერიზაციის რეაქცია ჩამკვეთ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან და შემდგომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ტრი(ეთილენგლიკოლ)მეთილეთერ-ეთერთან ტრი(პენტაფთორფენილ)ბორანის თანაობით ²²³:

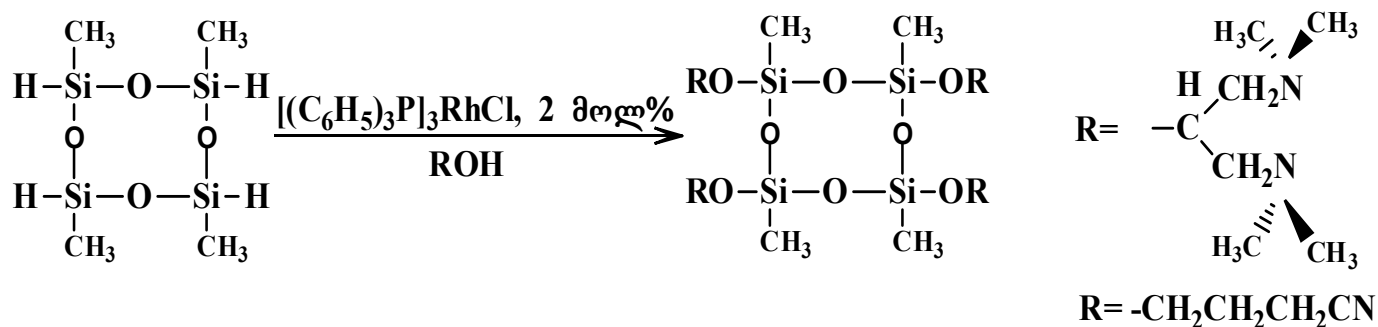


მიღებული პოლიმერისგან დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტის იონური გამტარობა $2.66 \times 10^{-4} - 2.01 \times 10^{-4}$ ს.სმ ზღვარშია.

ასევე შესწავლილია ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები და მათ ფუძეზე დამზადებულია მყარი პოლიმერ-ელოქტროლიტები ²²⁴⁻²²⁹.

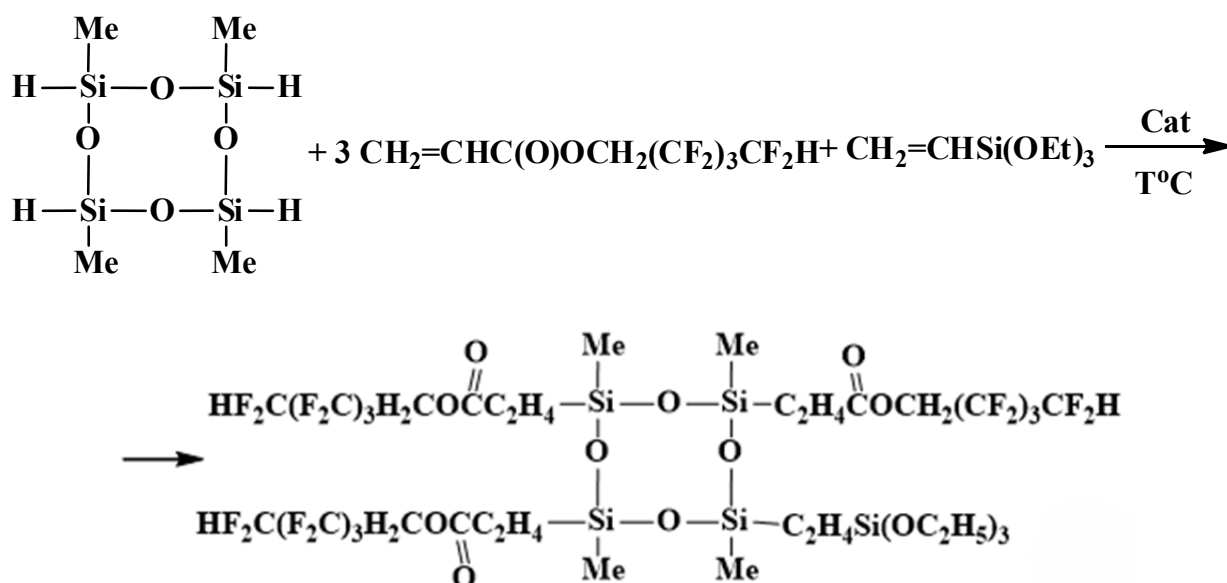
შესწავლილია ნივთიერებები, რომლებიც თვისებებიდან გამომდინარე გამოიყენება იონგამტარ, საიზოლაციო მასალებად და ასევე ელექტროქიმიურ ხელოსაწყობებში ²³⁰. თუმცა ამ

მასალების მიღება ხშირად მოითხოვს კომპლექსურ მეთოდოლოგიას, სქემაში ასახულია D₄^H-ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ამინოალკოჰოლთან და პირველადი ამინების შემცველი ამინოალკოჰოლთან :

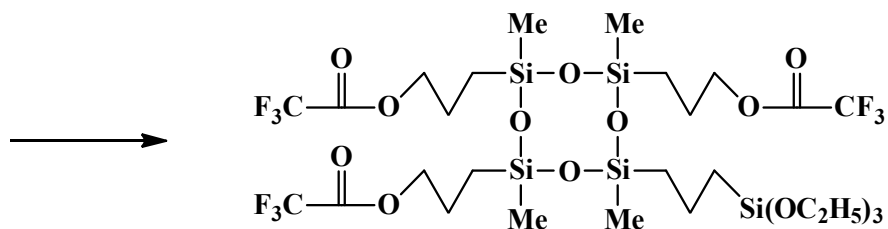
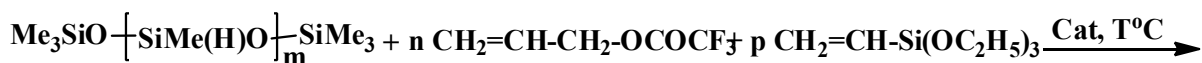


ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ ჩატარებულ იქნა 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D₄^H) ჰიდროსილილირების რეაქცია 2.2.3.3.4.4.5.5-ოქტაფთორპენტელ აკრილატთან და ვინილტრიეტოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:3:1 თანაფარდობით პლატინის ჯგუფის კატალიზატორების (პლატინაქლორ-წყალბად მჟავას, კარსტედის და Pt/C (10%)) თანაობისას ²³¹.

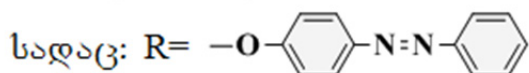
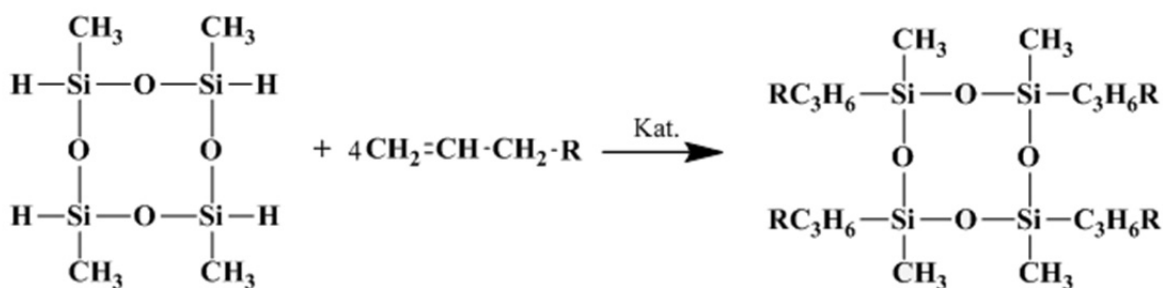
დადგენილია, რომ გამოყენებული კატალიზატორის აქტივობა იცვლება შემდეგი რიგით: კარსტედის > H₂PtCl₆ > Pt/C . რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის ²³²:



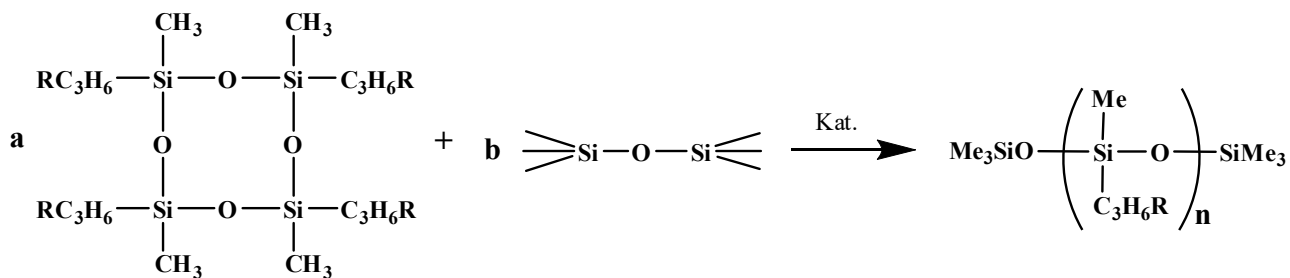
ჩატარებულ იქნა მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილ-ტრიფტორაცეტატთან და ვინილტრიეტოქსისილანთან 1:3:1, ასევე მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილტრიფტორაცეტატთან 1:4.2 თანაფარდობით. მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილტრიფტორაცეტატთან და ვინილტრიეტოქსისილანთან თანაფარდობით 1:3:1 ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგის სქემით ²³²:



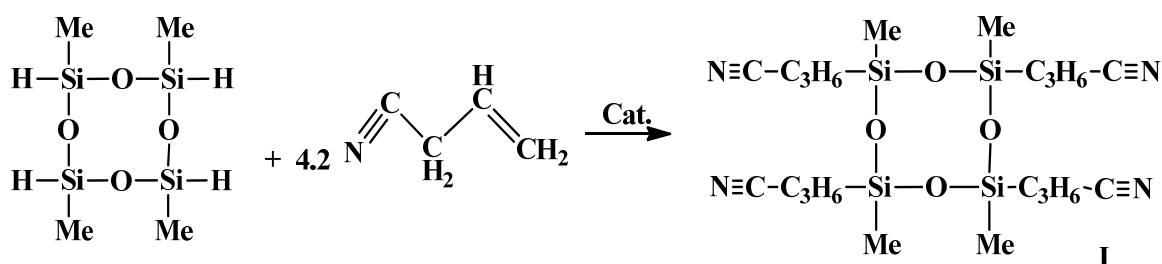
2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქცია 4-ალილოქსიაზობენზოლთან ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით ²³³:



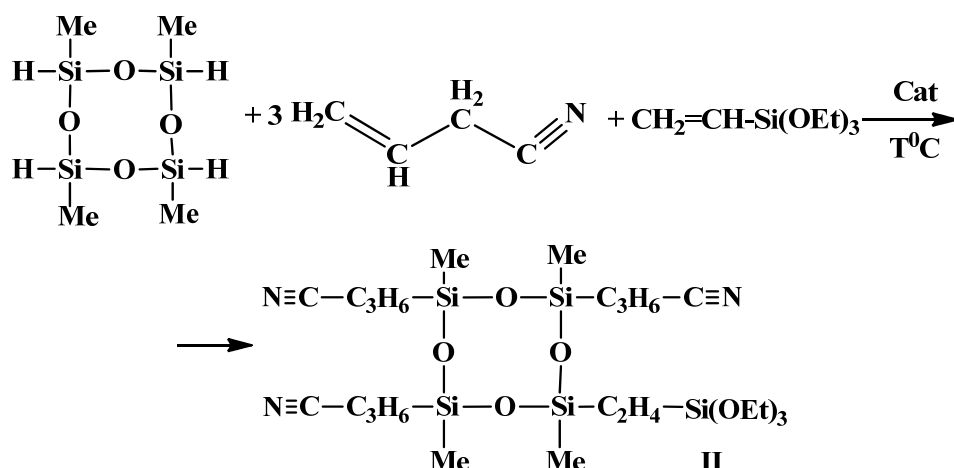
შესწავლილია ციკლის გახსნის რეაქციები. ჰექსამეთილდისილოქსანის კატალიზატორის KOH-ის თანაობისას ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით ²³⁴:



სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერების სინთეზის მიზნით, პროპილციანიდური ჯგუფების რეგულარული განლაგებით გვერდით ჯაჭვში, ავტორების მიერ ²³⁵ შესწავლილ იქნა 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^h) ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან, პლატინის ოჯახის კატალიზატორების თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და 1:3:1 თანაფარდობით. როგორც ლიტერატურული მონაცემებიდან არის ცნობილი, ალილურ ნაერთებთან მიერთება შეიძლება წარიმართოს როგორც მარკოვნიკოვის, ასევე ანტი-მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. შესაბამისად მიიღება α - და β -მიერთების ადუქტები. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის (22 და 23) მიხედვით:

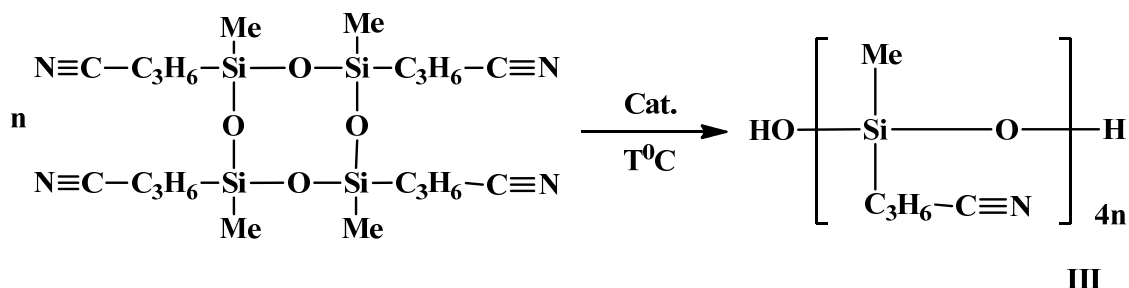


სქემა 22. D₄^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან.



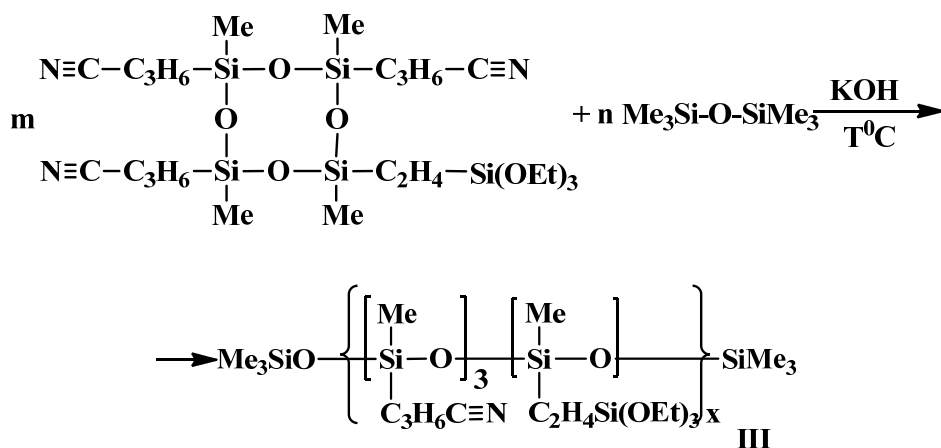
სქემა 23. D₄^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

ავტორთა მიერ შესწავლილია I და II ნივთიერებების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის (ჩამკვეთ აგენტის ჰექსამეთილდისილოქსანის თანაობისას) რეაქციები ნუკლეოფილური კატალიზატორის კალიუმის ტუტის თანაობისას, რეაქცია ტარდებოდა გამხსნელში (C=0.8606 მოლი/ლ) 60-80°C ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ ციკლური ნაერთის პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ძალიან ნელა, 80-100 სთ-ის განმავლობაში. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სქემა 24. I ნივთიერების პოლიმერიზაციის რეაქცია.

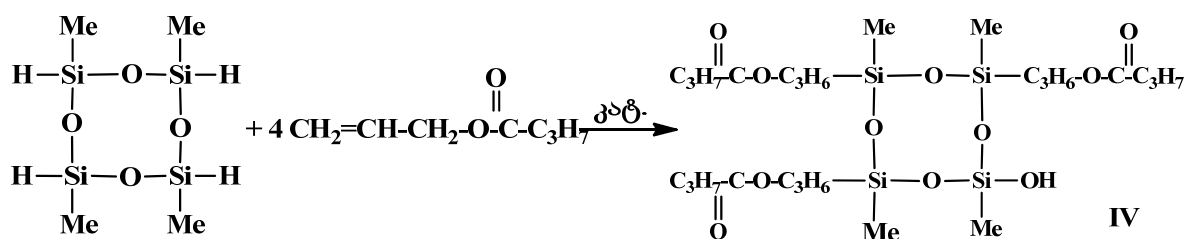
ასევე იქნა II ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჰექსამეთილდისილოქსანის თანაობისას, სხვადასხვა თანაფარდობით და შესწავლილ იქნა მარეგულირებელი აგენტის გავლენა ოლიგომერის მოლეკულურ მასაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 25. II ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან.

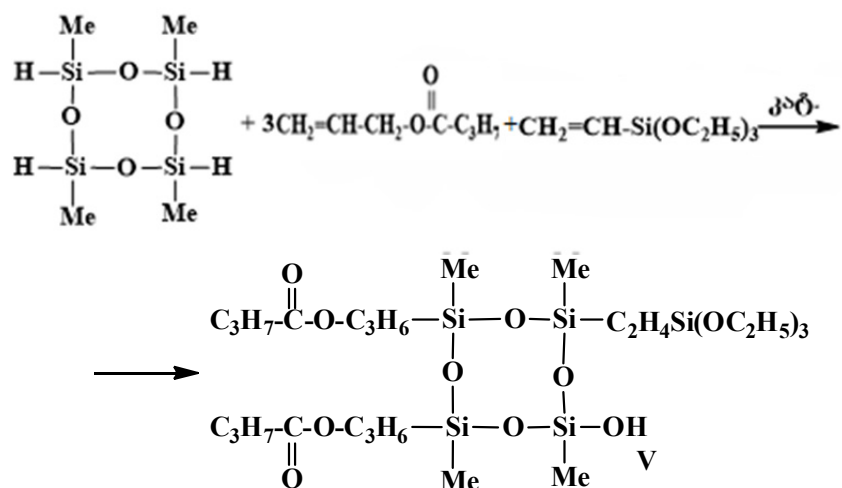
მიღებული D_4^{R} და $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები, რომელთა შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით, მოლეკულური რეფრაქციით და მოლეკულური მასების განსაზღვრით. ოლიგომერების დოპირებით ლითიუმის ტრიფლატით და -ლითიუმბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდით დადგენილია, რომ მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონგამტარებლობა ოთახის ტემპერატურაზე იცვლება ზღვარში 1×10^{-4} და 6×10^{-8} ს.სმ.

ავტორთა მიერ ჩატარებულ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, 2.4.6-ტრიპროპილბუტირატ-8-ჰიდროქსი-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის წარმოქმნით, შემდეგი სქემის მიხედვით:



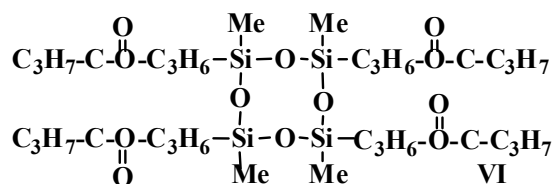
სქემა 26. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან.

ანალოგიურად ჩატარებულ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:3:1 თანაფარდობით, კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციის პირველ სტადიაზე სარეაქციო არეში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანს და კატალიზატორს უმატებდნენ ალილბუტირატს და მოგვიანებით 3 სთ-ის შემდეგ უმატებდნენ ვინილტრიეთოქსისილანს. ზოგადად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

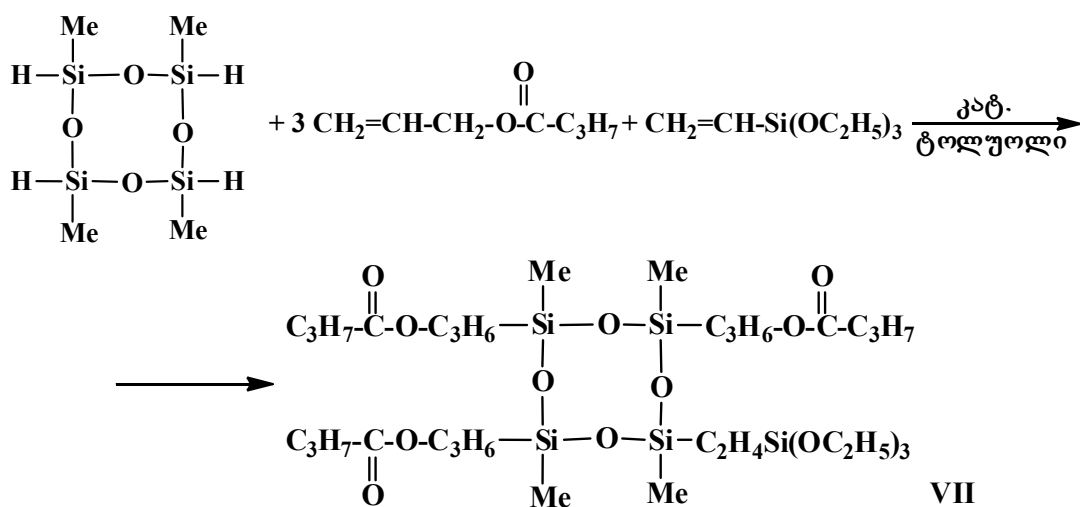


სქემა 27. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

ავტორთა მიერ შესწავლილ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან (1:4.2 თანაფარდობით) და ვინილტრიეთოქსისილანთან 1:3:1 თანაფარდობით აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში 50°C ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 28. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტოლუოლში ალილბუტირატთან.

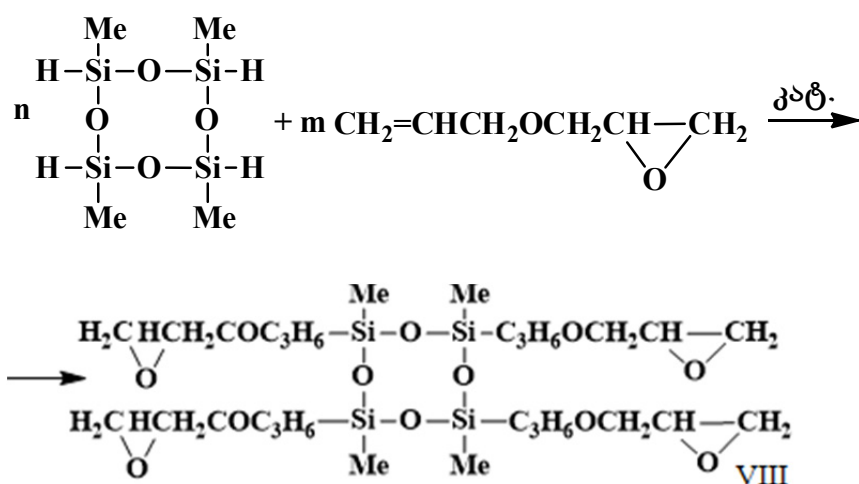


სქემა 29. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტოლუოლში ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

მიღებული ნივთიერებები წარმოადგენენ ოდნავ მოყვითალო, გამჭვირვალე, ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. ნივთიერებები იდენტიფიცირებული იქნენ მოლეკულური მასების განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, იწ და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრებით.

ახალი ეპოქსი შემცველი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები დასინთეზებულ იქნა ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციებით ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინის კატალიზატორის თანაობით. ეპოქსი ჯგუფების ჯაჭვის გახნის რეაქცია ჩატარებულია პირველად და მეორად ამინებთან და მიღებულია ამინოჰიდროქსილ წარმოებულები. ზოლ-გელური პროცესებით ლითიუმის მარილების დოპირებით დამზადებულია პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანები. S_2 მარილის სხვადასხვა კონცენტრაციების დოპირებით დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტები ხასიათდებიან უფრო მაღალი იონური გამტარობით ვიდრე S_1 მარილის შემთხვევაში.

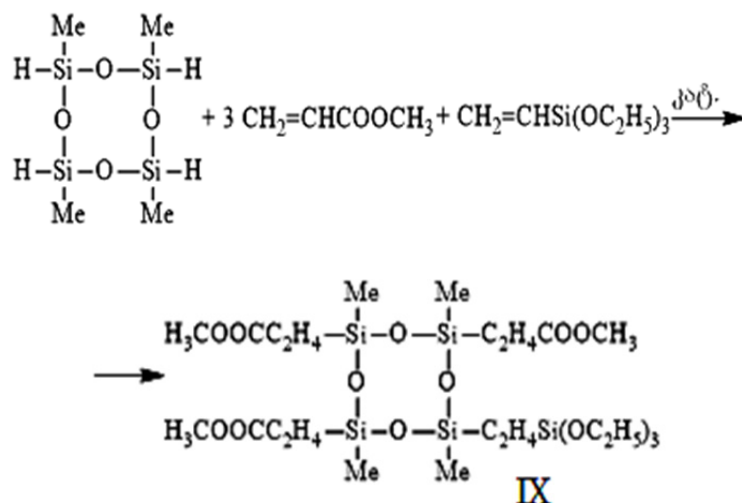
ავტორთა მიერ შესწავლილია ხაზოვანი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერები პროპილგლიციდილის გვერდითა ჯგუფებით. ამ მიზნით ჩატარებულია DH^4 ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინის კატალიზატორის თანაობით ($Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3$), (0.1 M ხსნარი ტჰფ). რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 30. DH^4 ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან.

სინთეზირებული ოლიგომერიდან VIII გამხსნელის მოშორების შემდეგ მიიღება უფერო ან მოყვითალო გამჭვირვალე პროდუქტი, რომელიც იხსნება ორგანულ გამხსნელში.

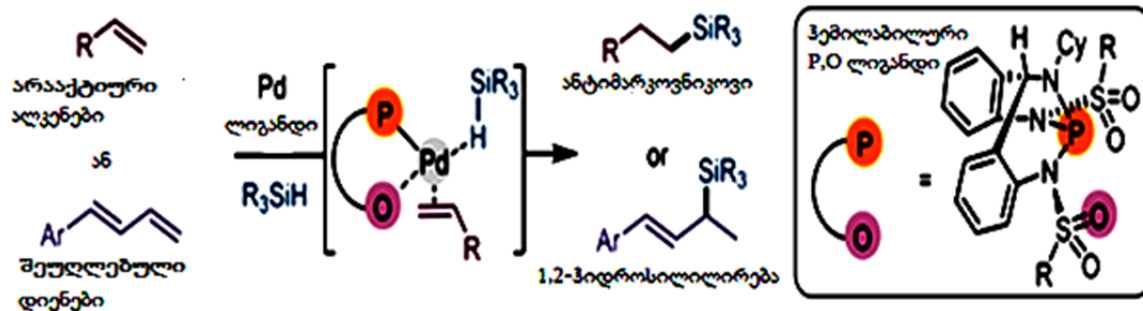
საწყისი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების მიღების მიზნით შესწავლილია ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევის 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^H) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისმჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან 1:3:1 თანაფარდობით პლატინის ოჯახის კატალიზატორების თანაობით. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით¹⁸⁹:



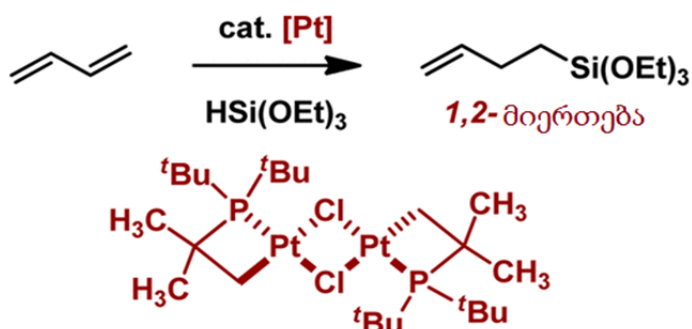
სქემა 31. D₄^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსი-სილანთან.

რეაქციის შედეგად მიღებული ნივთიერება წარმოადგენს გამჭვირვალე ბლანტ სითხეს, რომლებიც კარგად იხსნება ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. განსაზღვრულია მიღებული ნივთიერების, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე და მოლეკულური რეფრაქცია. IX ნივთიერებისთვის: $n_D^{20} = 1.4389$; $D_4^{20} = 1.1185$; თეორიული - $MR_D = 153.36$; ნაპოვნი $MR_D = 152.67$. აღნიშნული ნაერთის შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, ²⁹Si, ¹H, ¹³C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.

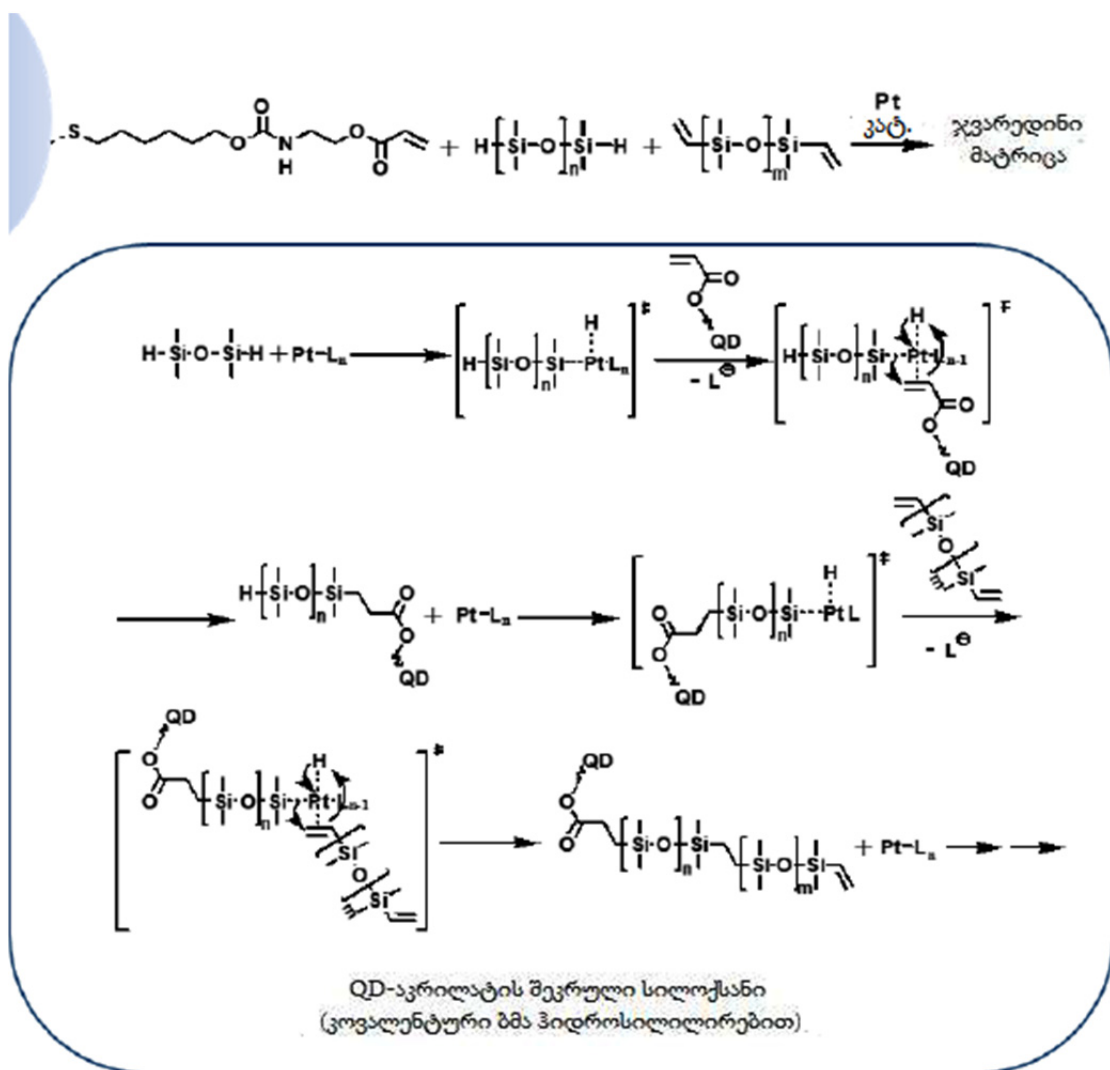
ავტორთა მიერ ²³⁶ სინთეზირებულია P,O-ტიპის ახალი ლიგანდები, N-დისულფონილბი-ციკლური ფოსფორის ტრიამიდის ხიდებით, რომელიც გამოიყენება Pd-ით კატალიზურ ჰიდროსილილირებაში, მესამეული სილანების არააქტივირებული ალკენების და შეუღლებული დიენებისთანაობისას. ლიგანდმა აჩვენა რეაქციის უნარიანობის შესანიშნავი ხარისხი ალკენების ჰიდროსილილირებისთვის მესამეული სილანებით და მისმა გამოყენებამ განაპირობა დიენის ჰიდროსილილირების რეგიოსელექტურობის მნიშვნელოვანი გაუმჯობესება 1,2-ჰიდროსილილირებასთან მიმართებაში. რენტგენოგრაფიულმა ანალიზმა დაადასტურა ლიგანდის ბიდენტატური ბუნება ფოსფორისა და ჟანგბადის კოორდინაციასთან. საკონტროლო ცდებმა დაადასტურა Pd0 სახეობების წარმოქმნა და რეაქციის მექანიზმში Pd-H-ის ჩანერგვისას შეცვლადობის შესახებ. სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიულმა (DFT) გამოთვლებმა დაადასტურა ჰემილაბილური P,O ლიგანდის მნიშვნელობა როგორც Pd-H-ის ჩანერგვის სიჩქარის, ასევე აღდგენითი ელიმინირების გარდამავალი მდგომარეობის სტაბილიზაციაში, რომელიც განსაზღვრავს რეგიოსელექტურობას.



1,3-დიენების შერჩევითი 1,2-ჰიდროსილილირება რთული პრობლემაა გარდამავალი ლითონების კატალიზში. ბუტადიენი, ნაწილობრივ იქნებოდა სასარგებლო სუბსტრატი, რადგან 3-ბუტენილსილანის პროდუქტები არიან შესანიშნავი შემაკავშირებელი რეაგენტები ჰიბრიდული ორგანული/არაორგანული მასალების სინთეზისთვის. ავტორთა მიერ პირველად იქნა შესწავლილი ²³⁷ შეუღლებული დიენების შერჩევითი 1,2-ჰიდროსილილირება, ბუტადიენის ჩათვლით. ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს Pt(II/IV) ციკლით და სელექციურობა წარმოიქმნება ჰექსაკოორდინირებულ Pt(IV) კომპლექსში, რაც ხელს უწყობს η^2 -დიენის კოორდინაციას და იცავს მას π -ალილის კომპლექსის წარმოქმნისგან.



რეაქტიული ქვანტური წერტილები, CdZnSeS/ZnS, აკრილატური დაბოლოებით (QDs) მიღებულ იქნა ეფექტური სინთეზით სილოქსანის მატრიცასთან ჰიდროსილილირების გზით დასაკავშირებლად ²³⁸. ჩვეულებრივი ქვანტურ წერტილებს (ქწ) ოლეინის მჟავას ლიგანდებით არ გააჩნიათ რეაქციის უნარიანობა, ამიტომ ქწ-ები ფუნქციონალიზირებულ იქნა რეაქციისუნარიანობის მისანიჭებლად ორსაფეხურიანი რეაქციების შედეგად ლიგანდის მოდიფიცირებით. ოლეინის მჟავას ქწ ჩანაცვლდა ლიგანდებით ჰიდროქსილის დაბოლოებით, როგორც შუალედური პროდუქტი. ქწ-ები კიდურა ჰიდროქსილის ჯგუფით და აკრილატის შემცველი იზოციანატები გაერთიანდა ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციის მეშვეობით ურეთანული ბმებისა და ბოლოში აკრილატური ჯგუფების წარმოქმნით. ქვანტური გამოსავლიანობის გაუარესება არ დაფიქსირებულა არც ლიგანდის მიმოცვლისა და არც ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციის შემდეგ. ლიგანდების მოდიფიკაციის რეაქციები რაოდენობრივად კონტროლდებოდა, ხოლო მათი მოლეკულური სტრუქტურები დადასტურდა FTIR და ¹H-ბმრ სპექტრული გამოკვლევებით. შემდგომ აკრილატური ლიგანდების შემცველი ქწ ურთიერთქმედებენ ჰიდრიდული ჯგუფების მქონე (H-PDMS) პოლიდიმეთილსილოქსანთან ქწ-თან მატრიცის შექმნის მიზნით თერმული გამყარების გზით. კოვალენტურმა ბმამ ქწ და სილოქსანის მატრიცას შორის მიგვიყვანა დაჟანგვისა და ტენიანობისადმი მდგრადობის გაუმჯობესებამდე. ფირებისათვის სილოქსანური ქწ სტაბილურობა 85°C და 85% ფარდობითი ტენიანობით გაუმჯობესებულ იქნა 22%-ით ჩვეულებრივ პოლიმედილმეტაკრილატის შემცველ ფირებთან შედარებით.



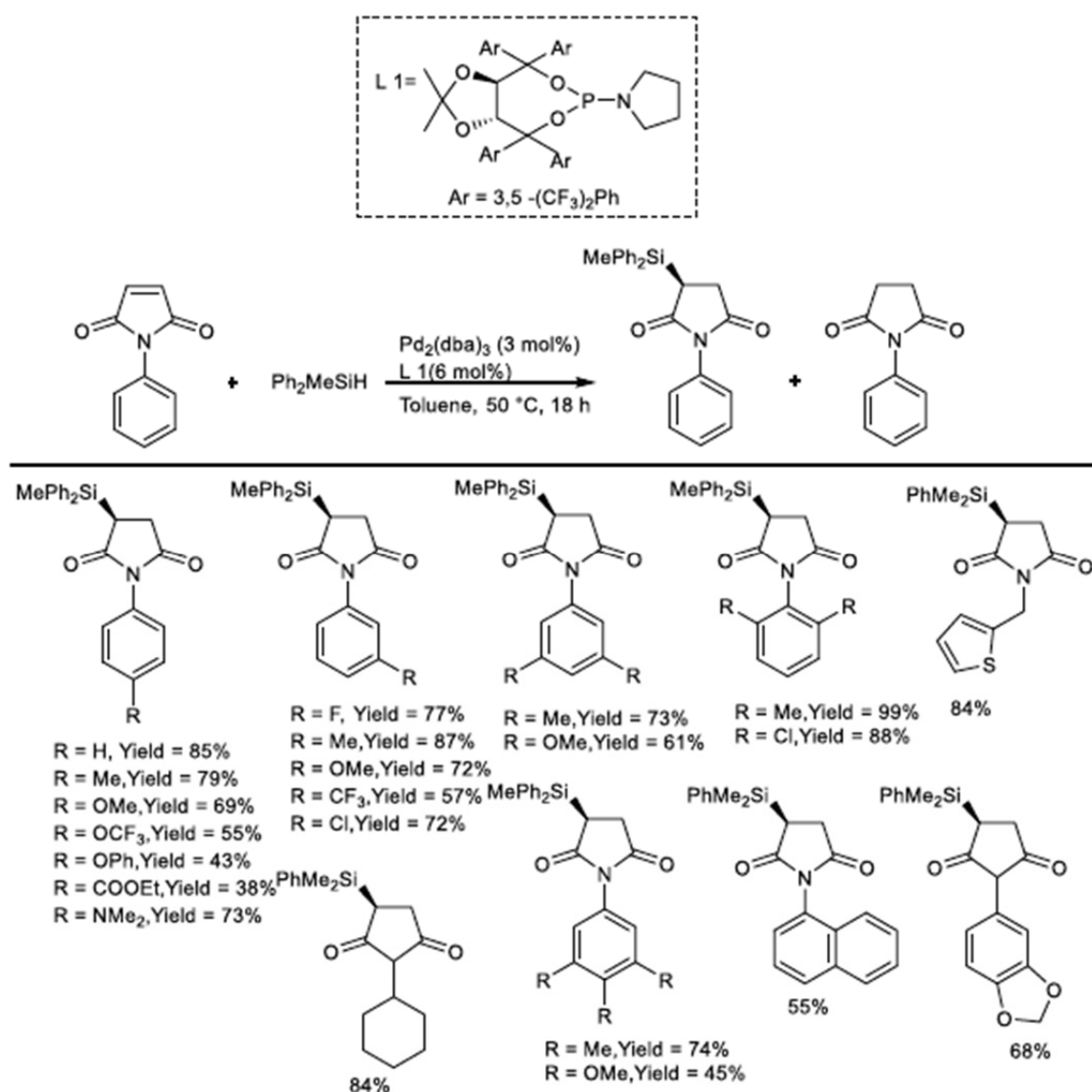
სქემა 32. ჰიდროსილირების რეაქციის სქემატური დიაგრამა
ფუნქციონირებულ ქე-ებსა და სილოქსანს შორის პლატინის
კატალიზატორის თანდასწრებით.

ჰიდროსილირება არის უნიკალური რეაქცია სილიციუმის ჰიდრიდების მრავალჯერადად განმეორებად C-C ბმების გასწვრივ ჩანერგვისათვის, რომელიც წარმოადგენს სულიციუმორგანული ნაერთების მიღების ეფექტურ მეთოდს. სილიციუმის ჩანაცვლებამ ფართო ყურადღება მიიპყრო ქიმიის სხვადასხვა სფეროში მისი დაბალი ტოქსიკურობის, გამოყოფისა და შენახვის სიმარტივის, მრავალსაფეხურიან სინთეტიკურ თანმიმდევრულ რეაქციებში სტაბილურობის გამო დეგრადაციის გარეშე.

ჰიდროსილირება ძირითადად ხორციელდება მრტსლური კატალიზატორების თანაობისას, როგორიცაა Pd, Ru და Pt. კარსტედტისა და სპაიერის კატალიზატორები მიღებულია ამ სფეროში გამოიყენება ათეული წლების მანძილზე. კვლავაც საჭიროა მეტად სელექტიური, იაფი და ეფექტური კატალიზური სისტემების გაუმჯობესება ნაკლებად ძვირი, საუკეთესო თვისებების მქონე სილიციუმორგანული მასალების წარმოებისათვის.

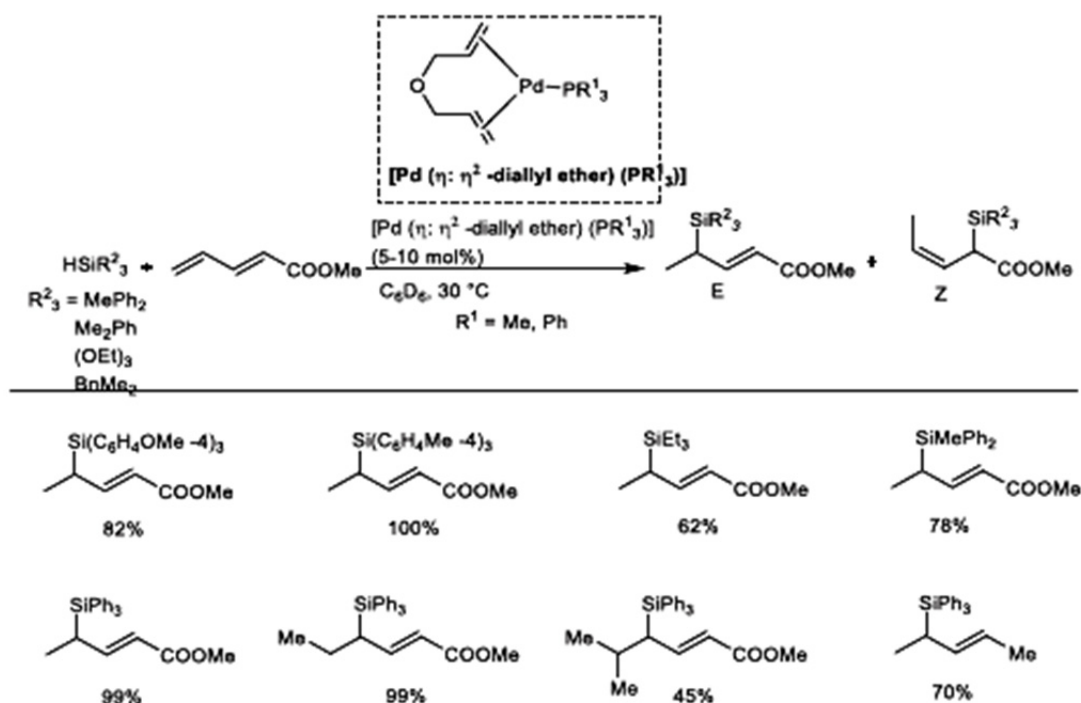
პალადიუმის კატალიზატორების სფეროში, უკანასკნელი ოცი წლის მანძილზე ფართო კვლევები იქნა განხორციელებული მათი სრულყოფის და სელექტიურობის მიზნით.

ვეიმ და სხვებმა შემოგვთავაზეს კარბონილით გააქტიურებული ალკენების, განსაკუთრებით მალეიმიდების ჰიდროსილილირების ახალი მეთოდი Pd-ის კატალიზატორის თანაობისას, TADDOL-ისგან მიღებული ქირალური ფოსფორამიდიტის ლიგანდის გამოყენებით. ისინი რეაგირებდნენ N-ფენილმალეიმიდსა და კომერციულად ხელმისაწვდომ დიფენილმეთილ სილანთან 3 მოლ% კატალიზატორის $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ თანაობისას, 6 მოლ% ქირალური ფოსფორამიდიტის ლიგანდით და TADDOL (L1)-დან ერთად რეაქცია ჩატარდა 50°C -ზე 18 საათის განმავლობაში, სუბსტრატის სრული კონვერსიამდე 68% გამოსავალით. (სქემა 33). ავტორთა მიერ ²³⁹ შეაფასებულ იქნა არილის ჯგუფების შემცველი მალეიმიდების სერია, რომელიც შეიცავს ელექტრონაქცეპტორულ ან დონორულ ჩამნაცვლებელს, რაც ჰიდროსილანთან რეაგირებისას გვაძლევს სასურველ პროდუქტებს 99%-იან გამოსავლიანობით. N-ალკილმალეიმიდები, N-არილმალეიმიდი, N- ან S-ჰეტეროციკლი და ბენზოფურანის შემცველი N-არილმალეიმიდის ჰიდროსილილირებისას მიიღება პროდუქტი 38-99% გამოსავალით. მათ ასევე ჩატარეს რეაქცია გრამების რაოდენობით და მიიღეს შესანიშნავი მოსავალი.



სქემა 33. მალეიმიდების ჰიდროსილილირება პალადიუმის კატალიზატორის თანაობისას

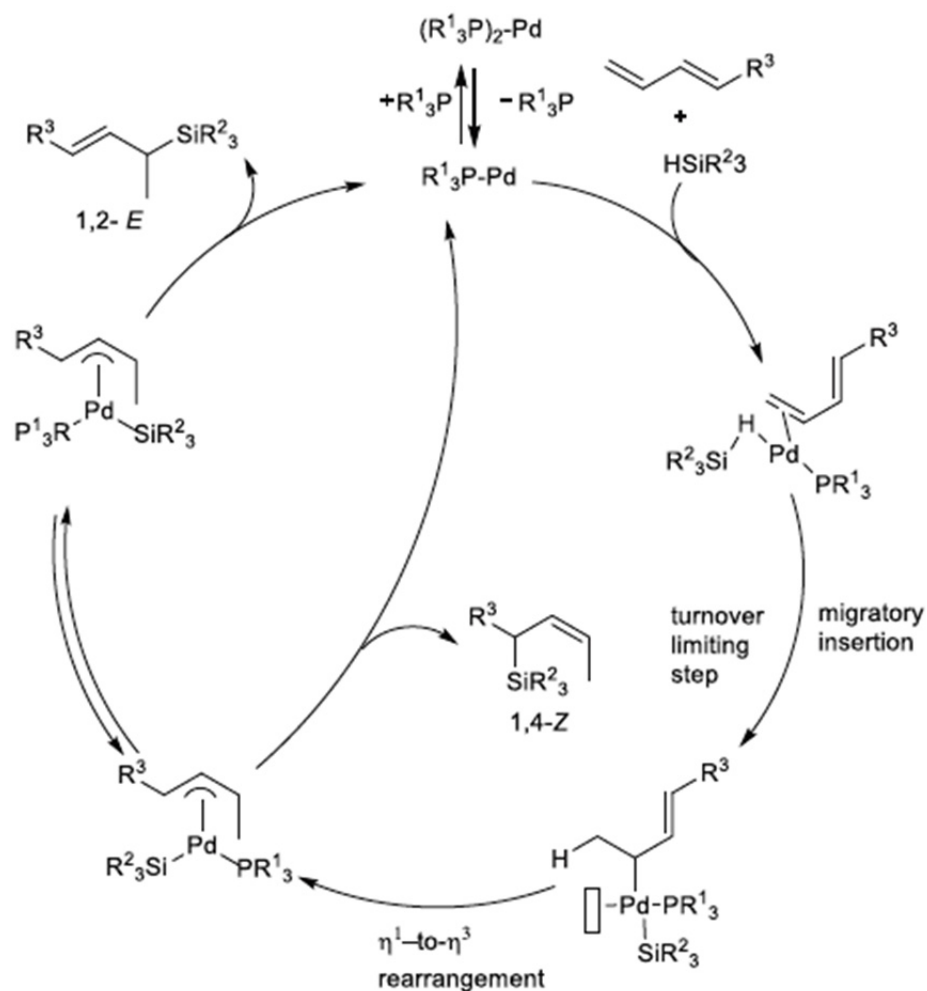
ელექტრონის დეფიციტის მქონე შეუღლებული დიენების ჰიდროსილირების ახალი მეთო-
დი შეიმუშავა კომინმა და სხვებმა²⁴⁰. მეთილპენტა-2,4-დიენატის ჰიდროსილირება ტრი-
ფენილსილანით, რომელიც კატალიზირებულია მონო(ფოსფინ)პალადიუმით(0) სპეციალურად
[Pd(η²:η²-დიალილის ეთერი) (PR₃)] (R = Me, Ph) განხორციელდა C₆D₆-ში 30°C, რამაც პროდუქტს
მისცა 1,2-E შესანიშნავი მარკოვნიკოვის სელექტიურობა და განსაკუთრებით კარგი შედეგები
(სქემა 2). ისინი ასევე იკვლევენ ჰიდროსილირების შესაძლებლობას Pd კატალიზატორით
[Pd(dba)₂] 1 ექვ. ფოსფორის ლიგანდის თანაობისას. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ [Pd(η²:η²-
დიალილეთერი) (PR₃)] (R = Me, Ph) უფრო ეფექტურია ვიდრე [Pd(dba)₂]/PMe₃. კვლევებიდან
ირკვევა, რომ ტრიარისილანის ელექტრონული თვისებები დამოკიდებულია რეაქციის
რეგიოსელექტივობაზე. მათ შეაფასეს, რომ რეაქცია შეიძლება წარიმართოს სხვადასხვა
სილანებთან, როგორცაა ტრიარისილანი, ფენილ- და დიფენილსილანი. ასევე რეაქციაზე
დადებითი რეაგირება მოახდინა სხვადასხვა შეუღლებულ დიენმაც.



სქემა 34. მეთილპენტა-2,4-დიენატის ჰიდროსილირება ტრიფენილსილანთან

[Pd(η²:η²-დიალილეთერი) (PR₃)] კატალიზატორის თანაობისას

ავტორთა ჯგუფმა²⁴⁰ რეაქციის მექანიზმი გამოსახა ჩაღვ ჰაროდის მექანიზმით (η³-ალილ)-
(სილილ)პალადიუმის(II) რედუქციური ელიმინაციის გამოყენებით. (სქემა 35). თავდაპირვე-
ლად შეუღლებული დიენი და სილანი კოორდინირებულია მონო-(ფოსფინ)პალადიუმის(0)
სახეობებთან პალადიუმის კომპლექსის წარმოქმნით. მექანიზმი ძირითადად მიმდინარეობდა
სამი შესაძლო გზით, როგორცაა დისოციაციური მექანიზმი, ასოციაციური მექანიზმი და
შემდგომი თანმიმდევრული იზომერიზაცია η³- დან η¹. მოსვენებულ მდგომარეობაში აქტიური
ნაწილაკები PMe₃-თან მოგვცემენ ბის(ფოსფინ)პალადიუმს (0). საბოლოოდ ცისოიდი-1,3-დიენის
ნახშირბად-ნახშირბადის ორმაგი ბმა კოორდინირებულია Pd ცენტრში.



სქემა 35. კატალიზატორის $[Pd(\eta^2:\eta^2\text{-დიალილეთერი}) (PR_3)]$ სავარაუდო მექანიზმი, რომელიც გამოყენებულია მეთილპენტა-2,4-დიენოატის ჰიდროსილილირებისას ტრიფენილსილანთან

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

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. "Silicon-Containing Polymers". Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 2000, p. 79-112.
2. Gray G.W., Hawthorne W.D., Lacey D., White M.S., Semlyen J.A. "²⁹Si NMR Investigations of polysiloxanes". Liquid Cryst., 1989, vol. 6, №5, p. 503-513.
3. Richard H., Mauzac M., Si gaud G., Achard M.F., Hardouin F. "Side-Chain Liquid Crystalline Polymers". Liquid Cryst. 1991, vol. 9, №6, p. 679-688.
4. Hu J.Sh., Zhang B.Y., Liu ZJ., Zang B.L. "Synthesis and phase behavior of chiral side-chain liquid-crystalline polysiloxanes containing two mesogenic groups". Journ. Appl. Polym. Sci., 2002, vol. 86, №11, p. 2670-2676.
5. Zhu Z., Einset A.G., Yang C.Y., Chen W.X., Wnek G.E. "Synthesis of Polysiloxanes Bearing Cyclic Carbonate Side Chains. Dielectric Properties and Ionic Conductivities of Lithium Triflate Complexes". Macromolecules, 1994, vol. 27, №15, p. 4076-4079.
6. Bisberg J., Cumming W.J., Gaudiana R.A., Hutchinson K.D., Ingwall R.T.; Kolb E. S., Mehta P. G., Minns R.A., Petersen C.P. "Excimer Emission and Wavelength Control from Light-Emitting Diodes Based on Side-Chain Polymers". Macromolecules, 1995, vol. 28, №15, p. 386-389.
7. Belfield K.D., Chinna C., Najjar O. "Synthesis of Novel Polysiloxanes Containing Charge Transporting and Second-Order Nonlinear Optical Functionalities with Atom Economical Constructs". Macromolecules, 1998, vol. 31, №9, p.2918-2924.
8. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. "Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity". Journ. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem., 2003, vol. 41, №19, p. 2939-2948.
9. Hazziza-Laskar J., Helarry G., Sauvet G. "Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups". Journ. Appl. Polym. Sci., 1995, vol. 58, № 1, p. 77-84.
10. Bratcher M. S., DeClue M. S., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B. R., Moerner W. E., Siegel, J. S. "Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain: Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization". Journ. Am. Chem. Soc. 1998, vol. 120, № 37, p. 9680-9681.
11. Chang-Chien G.P., Kuo J.F. "Synthesis, characterization and thermotropic properties of side-chain liquid crystalline polysiloxane polymers with an oligo (ethylene oxide) unit in the side chain". Journ. Appl. Polym. Sci., 1995, vol. 57, № 10, p. 1183-1204.
12. Finkelmann H., Kock Yans J., Rehage G. "Investigation on Liquid Crystalline Polysioxanes, liquid Crystalline Elastomers - A New Type of Liquid Crystalline Material". Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981, vol. 2, № 2, p. 317-322.
13. Rindsdorf H., Schneller A. "Liquid Crystalline Side Chaim Polymers With Low Glass Transition Temperatures". Macromol. Chem .Rapid. Commun. 1982, vol.3, №3, p. 557-562.
14. Kawatsuki N., Sakashita Si., takatani K., Yamomoto T., Sangan O. "Synthesis, Characterization and Photoreaction of Side Chaim Liquid Crystalline Polymers Comprising Cinnamoyl Biphenyl Mesogen". Macromol. Chem. Phys. 1996, vol. 197, № 12, p. 1919-1935.
15. Godovsky Iu. K., Mamaeva I.I., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Influence of Molecular Weight on the Thermotropic Mesophase Behaviour of Polydipropylsiloxane". Macromol. Chem., Rapid Commun., 1985, vol. 6, p. 797-801.
16. Godovsky Iu. K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Crystalline Phases and a Mesophase Poly(dipropylsiloxane)", Macromol. Chem., Rapid Commun., 1985, vol. 6, p. 443-450.
17. Marciniac B. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press, Oxford, 1994, p. 1-792.
18. Ojima I., Patai S. "In The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Vol. 2, Rappaport, Z. Eds.; Wiley Interscience: N.Y., 1989, chapter 25, p. 1479-1526.
19. Marciniac B., Guli J., Maciejewski H. "Encyclopedia of Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., 2002, p.1-28.
20. Marciniac B. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation. Pergamon Press, Oxford, 1992, 1-766.
21. Marciniac B., Guli J., Maciejewski H. Encyclopedia of Catalysis. John Wiley & Sons Inc., 2004, 4-32.

22. Lewis L.N. "On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis". *Journ. Am. Chem. Soc.* 1990. vol. 112. p. 5998-6004.
23. Brook, A. G., in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 1" (Ed: Patai, S.; Rappaport, Z.), Wiley, Chichester, 1989, p. 965-1005.
24. Brook, M. A. "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 2000.
25. Rich J., Cella J., Lewis L., Rubinsztajn S., Stein J., N. Singh, J. Wengrovius, in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology". 1996. Wiley, New York.
26. Lewis, L.N., Lewis, N., Uriarte, R. "In Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions". American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p. 541-546.
27. Karstedt B. D., U.S. Patent 3,775,452 (1973).
28. Speier, J.L., Stone, F.G.A.; West, R., "In Advances in Organometallic Chemistry". Eds., Academic Press: NY, 1979, Vol. 17, p 407-447.
29. Armitage D.A., Stone G., Abel F.A. "Palladium-catalyzed reductive coupling of aromatic acid chlorides with disilanes". In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds E.W., Pergamon: Oxford, Wilkinson, 1982, Vol. 2, p. 117-120.
30. Lukevics E., Belyakova Z.V., Pomeransteva M.G., Voronkov M.G. "The chemistry of fumarate and maleate inhibitors with platinum hydrosilylation catalysts". *Journ. Organomet. Chem.* 1977, vol. 5, #1, p. 221-227.
31. Harrod J.F., Chalk A.J. "Theoretical analysis on mechanisms implied in hybrid integrated circuit building In Organic Synthesis via Metal Carbonyls". 1977. Vol. 2, Wender, I.; Pino, PP., Eds., Wiley: New York, p. 673-703.
32. Lewis L.N., Uriarte R.J., Lewis N. "Highly dispersed rhodium particles on silicon dioxide" *Journ. Molecular. Catalyses.* 1991, vol. 66, p. 105-111.
33. Lewis L.N.; Colborn R.E.; Grade H.; Bryant, G. L.; Sumpter, C. A.; Scott, R. A. "Mechanism of formation of platinum (0) complexes containing silicon – vinyl ligands". *Organometallics* 1995, vol. 14, p. 2202 - 2213.
34. Qian Jiang Miao, Zheng-Ping Fang , Guo Ping Cai . Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions. *Catalysis Communications*, 2003, 4, 637–639;
35. Larry N. Lewis, Judith Stein, Yan Gao, Robert E. Colborn and Gudrun Hutchins. Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation. *Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry. Platinum Metals Rev.*, 1997, 41(2), 66-75;
36. Vekki de D.A., Skvortsov N.K. "Metal Complex Catalyzed Hydrosilylation of Vinyl-Ethyl Hydrosiloxanes". *Review Chemistry and Chemical Technology • Technology of Organic Substances*, 2010.
37. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Warhurst N.J.W. "Synthesis and structure of a rac tris (divinyl-disiloxane) diplatinum (0) complex and its reaction with maleic anhydride". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, vol. 30, p. 438 – 440.
38. Stein, J.; Lewis, L. N.; Smith, K. A.; Lettko, K. X. "Mechanistic studies of platinum – catalyzed hydrosilylation" *Journ. Inorg. Organomet. Polym.*, 1991, vol.1, p. 325 - 336.
39. Green M., Spencer J.L., Gordon F., Stone A. "Hydrosilylation of Olefins Catalysed by trans-Di-μ-hydrido-bis(tricyclohexylphosphine)bis(silyl)diplatinum Complexes", *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, vol. 16, №9, p. 1519-1525.
40. Sprengers J.W., Mars M.J., Duin M.A., Cavel K.J. Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityl-dihydroimidazol-2-ylidene) catalyst. *J. Organomet. Chem.*, 2003, 679(2), 149-152;
41. Toshiaki M., Takehiko S., Shinzi K. Cobalt Carbonyl Catalyzed Hydrosilylation of Nitriles: A New Preparation of N,N-Disilylamines. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 449-453;
42. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A. A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene. *J. of Molecular Structure Theochem*, 2003, 623(3), 277-288;
43. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Marciniak B.,// Pergamon Press, Oxford, 1992, p.1-766.
44. Fontaine F.G., Nguyen R.V., Zargarian D. "Hydrosilylation of Alkenes and ketones catalysed by nickel(II) indenyl complexes". *Canadian journal of chemistry*, 2003, vol. 81, №11, p. 1299-1306.
45. Yamamoto K., Hayashi T., Zembayashi M., Kumada M. "Catalytic Asymmetric Hydrosilylation Catalysts". *Journ. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 118, №2, p. 161-181.
46. Marciniak B., Foltynowicz Z., Urbaniak W., "Aminoorganosiloxane-silicate-supported rhodium complexes as catalysts for hydrosilylation of alkenes and vinylsilanes"// *Journal of Molecular Catalysis*, 1987, Vol. 42, № 2, p. 195-203.

47. Drake R., Dunn R., Sherrington D. C., Thomson S. J., "Polymethacrylate and polystyrene-based resin-supported Pt catalysts in room temperature, solvent-less, oct-1-ene hydrosilylations using trichlorosilane and methyldichlorosilane"// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, vol. 177, № 1, p. 49-69.
48. Tsuji J., Hara M., Ohno K., "Organic synthesis by means of noble metal complexes—XCIV : Palladium catalyzed hydrosilylation of monoenes and conjugated dienes", // *Tetrahedron*, 1974, vol. 30, № 14, p. 2143.
49. Chengyou Kan, Xiangzheng Kong, Deshan Liu. «Poly(styrene-divinyl-benzene) bound Platinum complex in hydrosilylation of unsaturated hydrocarbons». // *Polymer Preprints*, 2000, v.41, №2, p.1243-1244.
50. Buriak J.M., Stewart M.P., Geders T.W., Allen M.J., Choi H.Ch., Smith J., Raftery D. and Canham L.T., "Lewis Acid Mediated Hydrosilylation on Porous Silicon Surfaces",// *J. Am. Chem. Soc.* 1999, vol.121, № 49, p. 11491-11502.
51. Holland J.M., Stewart M.P., Allen M.J. and Buriak J.M., "Metal Mediated Reactions on Porous Silicon Surfaces",// *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, vol. 147, № 1, p. 251-258.
52. Stewart M.P, Buriak J.M., "Exciton-mediated hydrosilylation on photoluminescent nanocrystalline silicon",// *J Am Chem Soc.* 2001; vol. 123, №32, p. 7821-7830.
53. Schmeltzer J.M., Porter Jr.L., Stewart M.P., Buriak J.M. "Hydride Abstraction Initiated Hydrosilylation of Terminal Alkenes and Alkynes on Porous Silicon",// *Langmuir* 2002, vol. 18, № 8, p. 2971-2974.
54. Buriak J.M., Allen M.J., "Photoluminescence of porous silicon surfaces stabilized through Lewis acid mediated hydrosilylation",// *J. Luminescence* 1998, vol. 80, № 15, p. 29-35.
55. Lewis F.D., Salvi G.D., "Platinum(II) bis(β -diketonates) as photoactivated hydrosilation catalysts". // *Inorganic Chemistry*, 1995, vol. 34, № 12, p. 3182-3189.
56. Cornish A.J., Lappert M.F., Filatovs G.L., Nile T.A., "Homogeneous Catalysis VI. Hydrosilylation using tris(pentanedionato)rhodium(III) or tetrakis(μ -acetato)dirhodium(II) as catalyst", // *J. Organometal. Chem.*, 1979, vol. 172, № 2, p. 153-156.
57. Kiso Y., Kumada M., Maeda K., Sumitani K., Tamao K., "Silicon hydrides and nickel complexes : II. Mechanism of the hydrosilylation catalyzed by nickel-phosphine complexes", // *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 50, №1, p. 311-318.
58. Chandra Grish "Silicon-Containing Complexes". // 17 Jan. 1973 – 2 Aug. 1973, DE.P. 2302231, (Dow Corning Ltd); C.A. 1973, vol. 79, p. 105400q.
59. «Реакция Гидросилилирования Олефинов», Юрьев В.П., Салимгарева И.М.,// Издательство «Наука», Москва, 1982, с. 1-224.
60. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Тартаковская Л.М., "Арил(алкил)гидридсиланы в реакциях с м-нитростиро́лом".// *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1971, № 5, с. 1118-1119.
61. Рейхсфельд В.О., Астраханов М.И., "Исследование гомогенного гидросилилирования в присутствии платиновых катализаторов. III Влияние природы ненасыщенного соединения и кремнийгидрида". // *Журн.Общ.Хим.*, 1977, т. 47, №7, с. 1493-1497.
62. Королева Г.Н., Рейхсфельд В.О., "Исследование в Области моноорганосиланов. XIII. Присоединение моноорганосиланов к ненасыщенным соединениям". // *Журн.Общ.Хим.*, 1967, т. 37, №11, с. 2559-2564.
63. Yamamoto K., Hayashi T., Uramoto Y. et al. "Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Olefins. II. Chiral Phosphine-Nickel(II) and -Rhodium(I) Complex-Catalyzed Reaction", // *J. Organometal. Chem.*, 1976, vol. 118, № 3, p. 331-348.
64. Yamamoto K., Hayashi T., Kumada M., "Asymmetric Homogeneous Hydrosilylation with Platinum (II) Complexes of Chiral Phosphines",// *J. Am. Chem. Soc.* 1971, vol. 93, № 20, p. 5301-5302.
65. Kiso Y., Yamamoto K., Tamao K., Kumada M., "Asymmetric Homogeneous Hydrosilylation with Chiral Phosphine-Palladium Complexes",// *J. Am. Chem. Soc.* 1972, vol. 94, № 12, p. 4373-4374.
66. Bogdan Marciniak "Catalysis of Hydrosilylation of Carbon-carbon Multiple Bonds". // *Silicon Chemistry*, 2002, №1, p. 155-175.
67. Larry N. Lewis "On the Mechanism of Metal Colloid Catalyzed Hydrosilylation: proposed Explanations for Electronic Effects and Oxygen Cocatalysis".// *J. Am. Chem. Soc.* 1990, vol. 112, № 16, p. 5998-6004.
68. Sprengers J.W., Mars M.J., Duin M.A., Cavell K.J., "Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityl-dihydroimidazol-2-ylidene) catalyst"// *J. Organometal. Chem.*, 2003, vol. 679, № 2, p. 149-152.

69. Hopf A., Dötz K.H., "Quinone platinum complex catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes", // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 164, № 1-2, p. 191-194.
70. Guo X.-X., Xie J.-H., Hou G.-H., Shi W.-J., Wang L.-X., Zhou Q.-L., "Asymmetric Palladium-catalyzed Hydrosilylation of Styrenes Using Efficient Chiral Spiro Phosphoramidite Ligands", // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, vol 15, № 14, p. 2231-2234.
71. Chalk A.J., Harrod J.F. «Homogeneous Catalysis. The mechanism of the Hydrosilation of olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes». // *Journ., of the Amer., Chem., Soc.*, 1965, v.87, p.16-21.
72. 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, vol. 6, № 4, p. 18-24.
73. Гвердцители И.М., Доксопуло Т.П., Чиковани Е.И. "Взаимодействие 1,4-бис(диметилсилил)бензола с акриловой и метакриловой кислотами и некоторые их производные". // *Журн. Общ., Химии*, 1977, т.47, с.352-355.
74. Андрианов К.А., Абхазава И.И., Хананашвили Л.М., Багратишвили Г.Д., Доксопуло Т.П., Чагелишвили В.А. "Синтез олигомеров диметилсилоксанового ряда с концевыми гидридсилильными и карбоксильными группами". // *Журн., Общ., Химии*, 1971, т.41, №3, с.606-609.
75. Жданов А.А., Астапова Т.В. "Синтез и свойства карбосилоксановых полимеров циклолинейного строения". // *Высокомолек., Соед.*, 1981, т.23А, № 3, с. 626-631.
76. Ляшенко Г.С., Медведева А.С., Язовцев И.А., Албанов А.И., Делина М.М, Воронков М.Г. «Гидросилилирование терминальных арилацетиленов α -ацетиленовыми гидросиланами». // Тезисы докладов Всероссийская конференция Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. // Москва, 2000, С 6.
77. Youngim N., Sukbok Ch. "Highly Stereoselective and Efficient Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ ". // *Organic Letters*, 2000, vol. 2, №13, p.1887-1889.
78. Rivera-Claudio M., Rozell J., Ramirez-Oliva E., Cervantes J., Parmell K. H., "Hydrosilylation of acetylenes using a $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CO}$ catalytic system; significantly enhanced yields of α -products". // *Journal of Organomet. Chem.* 1996, vol. 521, №1-2, p. 267-270.
79. Lee S. J., Park M.K., Han B.H., "Selective Hydrosilylation of 1-Alkynes with Alkylsilanes Catalyzed by Rhodium in a Carbon Monoxide Atmosphere"// *Silicon Chemistry*, 2002, vol.1, № 1, p. 41-46.
80. Michalska Z.M., Strzelec K., Sobczak J.W., "Hydrosilylation of phenylacetylene catalyzed by metal complex catalysts supported on polyamides containing a pyridine moiety",// *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 156, №1-2, p. 91-102.
81. Takeuchi R, Tanouchi N., "Solvent-controlled Stereoselectivity in the Hydrosilylation of Alk-1-yne Catalysed by Rhodium Complexes",// *J.Chem.Soc.Perkin Trans.1*, 1994, vol. 20, № 12, p. 2909-2914.
82. Takeuchi R, Ebata I., "Cationic Rhodium Complex Catalyzed Highly Selective Hydrosilylation of Propargylic Amine Derivatives",// *Organometallics*, 1997, vol. 16, №16, p. 3707-3710.
83. Chauhan M., Hauck B.J., Keller L.P., Boudjouk P., "Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon",// *J. Organomet. Chem.*, 2002, Vol. 645, №1-2, p. 1-13.
84. Green M., Spencer J.L., Gordon F., Stone A. "Hydrosilylation of Alkynes Catalysed by trans-Di- μ -hydrido-bis(tertiaryphosphine)bis(silyl)diplatinum Complexes",// *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, vol. 16, № 9, p. 1525-1530.
85. Stewart M.P., Robins E.G., Geders T.W., Allen M.J., Choi H.Ch., Buriak J.M., "Three Methods for Stabilization of Porous Silicon via Hydrosilylation and Electrografting Reactions"// *Phys. Stat. Sol.*, 2000, vol. 182, №1, p. 109-115.
86. Захаркин Л.И., Писарева Т.Б., Агаханова Ц.В., "Гидросилилирование олефинов и ацетиленов катализируемое гидриродийкарборанами"// *Изв. АН СССР. сер.хим.*, 1977, т. 12, с. 2389-2393.
87. Пухнаревич В.Б., Копылова Л.И., Чапка М., Гетфлейш И, Сацук Э.Н., Сигалов М.В., Хваловский В., Воронков М.Г., " Гидросилилирование фенилацетилена в присутствии родиевых катализаторов",// *Журн. Общ., Химии*, 1980, т.50, № 7, с. 1554-1558.
88. Katayama H., Taniguchi K., Kobayashi M., Sagawa T., Minami T., Ozawa F., "Ruthenium-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes: stereodivergent synthesis of (*E*)- and (*Z*)-alkenylsilanes", // *J. Organomet. Chem.*, 2002, Vol. 645, №1-2, p. 192-200.

89. Carey F.A., Toler J.R., "Formation of Vinylsilanes and Allylsilanes in Thermal Elimination Reactions of Esters of b-Hydroxyalkyltrimethylsilanes". // J. Org. Chem., 1976, vol. 41, № 11, p. 1966-1971.
90. Reddy P.N., Yayashi T., Tanaka M., Itoh M. "Synthesis and Thermal Properties of New Thermoresisting Polysiloxanes Containing Si-H and C≡C Moieties on the Silicon Atom"// Polymer Preprints, 2000, vol. 41, №2, p. 1594-1596.
91. Poreddy Narsi Reddy, Teruyuki Hayashi, Masato Tanaka, Masayoshi Itoh. «Synthesis and Thermal Properties of New Thermosetting Polysiloxanes Containing Si-H and C≡C Moieties on the Silicon Atoms». // Polymer Preprints, 2000, v.41, №2, p. 1594-1595.
92. Цетлина Е.О., Пухнаревич В.Б., Лукевиц Э.Я., Воронков М.Г., "Необычное направление реакции гидросилилирования диметилпропаргиламина"// Журн. Общ. Химии, 1976, т.46, № 9, с. 2155-2156.
93. Caporussi A.M., Barontini S., Pertici P., Vitulli G., Salvadori P., "Unusual Pt-catalyzed stereo and regioselective intramolecular hydrosilylation of propargyl alcohols to (E,E)-1,6-dioxo-2,7-disila-3,8-ecidienes". // J. Organometal. Chem., 1998, vol 564, № 1-2, p. 57-59.
94. Гвердцители И.М., Гелашвили Е.С., "Изучение реакций гидросилилирования 3-метил-5-метоксипентин-1-ола-3", // Журн. Общ. Химии, 1971, т.41, № 9, с. 2061-2066.
95. Черкезишвили К.И., Кублашвили Р.И., Гвердцители И.М., "Гидросилилирование ацетиленовых α-гликолей в присутствии катализатора спейера"// Журн. Общ. Химии, 1971, т.41, вып. 9, с. 2051-2055.
96. Maifeld S.V., Tran M.N., Lee D., "Hydrosilylation of alkynes catalyzed by ruthenium carbene complexes ", // Tetrahedron Letters, 2005, vol. 46, № 1, p. 105-108.
97. Лукевиц Э.Я., Ерчак И.П., "Элементорганические производные фурана. XXI гидросилилирование этиленовых и ацетиленовых соединений фурилгидридаланинами"// Журн., Общ. Химии, 1977, т.47, вып. 4, с. 809-819.
98. Нестеров Н.И., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д., Петров А.А., "Стереонаправленный синтез и окисление органических и кремнийорганических γ-замещенных аллиловых спиртов"// Журн. Общ. Химии, 1976, т. 47, №6, с. 1366-1371.
99. Matsumoto H, Hoshino Y., Nagai Y., "Hydride Addition Reactions of Hydridesilanes with Unsaturated Organic Compounds"// Chem. Lett., 1982, vol 65, №7, p 1663-1668.
100. Ярош О.Г., Комаров Н.В., Иванова З.Г., " Гидросилилирование оргоаноалкоксисилилацетиленов и оргоаноэтинилдисиоксанов", // Изв. АН СССР. сер.хим., 1972, т. 12, с. 2751-2755.
101. Гвердцители И.М., Мелуа М.С., Доксупуло Т.П., "Синтез непредельных кремнеорганических соединений на базе 9,10-дигидроантрацена", // Журн. Общ. Химии, 1972, т.42, № 9, с. 2022-2026.
102. Л.И. Накаидзе. Синтез и реакции превращений алкил (арил) – гидридсилосанов. Дисертация на сосск. учен. степ. Кандидата химических наук. Тбилиси 1968.
103. Ногаидели А.И., Ткешелашвили Р.Ш., Накаидзе Л. И., Мукбаниани О.В. «О реакции каталитической дегидроконденсации кремнийорганических олигомеров с концевыми Si-H и Si-OH группами». //Труды Тбилисского Государственного Университета, 1976, т 167, с. 69.
104. Khananashvili L., Mukbaniani O., Inaridze I., Porckhidze G., and Koberidze Kh. «Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-like Structures». // Intern. J. of Polymeric Materials, 1992, v.12, №3-4, p. 143-153.
105. Андрианов К.А., Абхазава И.И., Хананашвили Л.М., Багратишвили Г.Д. «Исследование реакции гидридного присоединения α,ω-дигидродиметил-силоксанов к акриловой кислоте». // Журн., Общ., Химии 1973, т. 43, с. 1505-1507.
106. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadzhiev-Shengelia D.K., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M. «Methylsiloxane Oligomers with Alkylthioethane Fragments in the Side Chain». // Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1998, N3, p. 58-61.
107. Chachua E.I., Mukbaniani O.V., Gadzhiev-Shengelia D.K., Karchkhadze M.G., Khananashvili L.M., Samsonia A.Sh. «Methylsiloxane Oligomers with Thioalyl Fragments in the Side Chain". //Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1998, N2, p. 82-85.
108. ჭაჭუა ე. საკანდიდატო დისერტაცია, "გოგირდ- და სილიციუმზემცველი ზოგიერთი ეთერის სინთეზი და მაღალმოლეკულური ნერთები მათ ბაზაზე". თბილისი 1998 წ., თბილისის სახელმწიფო უნი-ვერსიტეტი.

109. Есартия И.Г. "Полиорганосилоксаны линейного строения с циклическими фрагментами в боковой цепи". // Диссертация на соискании ученой степени кандидата химических наук, Тбилиси 1993.
110. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Esartia I. G., Khaduri S.D. "Ethylsiloxane Oligomers Containing Organocyclosiloxane Fragments as a Lateral Groups". // Internat. Journal of Polymeric Materials 1994, v.24, N1, p. 131-139.
111. ინარიძე ი.ა. «ორგანოციკლოსილოქსანური და ორგანოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზი და კვლევა». // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 1994.
112. 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, N3/4, p. 581-584.
113. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Koberidze Kh.E. "Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-like Structure". // Internat. Journal of Polymeric Materials, 1994, v.24, p. 111-121.
114. Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I. A. "Syntesis of the Ladder Polymers by the Reaction of Catalytic Dehydrocondensation". // Journ. of Polymeric Materials, 1994, N2, p. 221-222.
115. მაცაბერიძე მ. "ციკლური ფრაგმენტების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი და ბლოკ-თანაპოლიმერები მათ ბაზაზე". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 2001.
116. Mukbaniani O.V., Karchkhadze M.G., Matsaberidze M.G., Achelashvili V.A., Khananashvili L.M., Kvelashvili N.G. "Silarylenecyclohexasiloxane-polydi-methylsiloxane Block-copolymers" // Intern. J. of Polymeric Materials, 1998, v.41, p. 103-112.
117. სამსონია ა. «სილაოქსადიჰიდროფენანტრენ- და ციკლოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი ოლიგომერების და ბლოკ-თანაპოლიმერების სინთეზი და კვლევა». // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2001.
118. Samsonia A.Sh., Mukbaniani O.V., and Karchkhadze M.G. «Dehydrocondensation Reactions of 1,1-Dihydroxy-1-sila-2-oxadihydrophenantrene with 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzene». // Georgian EGINEERING News, 2000, No 2, p. 142-143.
119. Хананашвили Л.М., Гургенидзе Г.Н., Меладзе С.М. «Реакции гидросилилирования и каталитической дегидроконденсаций метилгилридсилоксанов с пропаргиловым спиртом». // Тез. докл. Всероссийская конф. Кремнийорганические соедин. синтез, свойства, применение//. 2000, Москва, с.75.
120. ტიტვინიძე გიორგი. საკანდიდატო დისერტაცია, "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრისილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ზოგიერთ უჯერი ბმის შემცველ ნერთთან". თბილისი 2005 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
121. Dewar M.I.S., Zeobish E.G., Healy E.F., Stewart J.S. «Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model». // J. Am. Chem. Soc., 1985, vol.107, №13, p. 3902-3909.
122. გურგენიძე გ.ნ. "სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა". // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
123. თათრიშვილი თ. «პოლისილილენური, პოლისილილენსილოქსანური ოლიგომერების და თანაპოლიმერების სინთეზი და კვლევა». // დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2002.
124. Tatrishvili T.N., Meladze S.M., Chachua E.I., Mukbaniani O.V. «Methylsiloxane Copolymers with Rigid Oligophenyl-α-naphthylsilylene Fragments im the Side Chain». // Georgian Engineering News, 2000, No4, p. 129-132.

125. O.V. Mukbaniani, G.N. Gurgenidze, S.M. Meladze and L.M.Khananashvili. «Dehydrocondensation and Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Allyl Alcohol». In the Book, «Radical and Ion Reactions, Problems and Ways of their Solution», Editor G.E.Zaikov, 2001, Nova Science Publishers, Inc, p. 79-93.
126. ფირცხელიანი ნ. « α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან». საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი.
127. Mukbaniani O., Khananashvili L., Koiava N., Porchkhidze G., Tolchinski Ya. «Carbosiloxane Copolymers with Cyclosiloxane Fragments in the Chain». //Intern. Journal. of Polymeric Materials, 1992, v.17, № 3-4, p. 113-119.
128. Чернявский А.И., Пряхина Т.А., Котов В.М., Завин Б.Г. «Синтез линейных и циклолинейных поликарбосилансилоксанов». // Тез. докл. Всероссийской конференции: Кремнийорганические соединения синтез, свойства, применение//. 2000, Москва, с. 58.
129. Khananashvili L., Mukbaniani O., Inaridze I., Porchkhidze G., and Koberidze Kh. «Organosilicon Polycyclic Copolymers of Bead-like Structures». // Intern. J. of Polymeric Materials, 1992, v.12, №3-4, p. 143-153.
130. Чумаевский Н.А. «Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB группы». //Книга, Москва, Изд., Наука, 1971.
131. O.Mukbaniani, G. Zaikov, N. Pirtskheliani, T.Tatrishvili, S.Meladze, Z.Pachulia, M.Labartkava «Hydrosilylation and Dehydrocondensation Reactions of Methylhydridesiloxane to Acrylic and Methacrylic Acids», Journal of Applied Polymer Science, vol.103, Issue 5, 2007, pp.3243-3252.
132. Manners I. "Polymers and the Periodic Table: Recent developments in inorganic Polymer Science".Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, vol. 35, p. 1602-1621.
133. Cofer C.G., and Economy J., Chapter 2 "In Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals", Brostow, W. (Ed.), Chapman & Hall, London, 1998.
134. Kricheldorf H.R. (Ed.), Silicon in Polymer Synthesis, Springer, Berlin, 1996.
135. Li R., Ye L., Mai Y.-W., "Application of Plasma Technologies in Fibre-reinforced Polymer composites: Review of recent developments".Composites part: A. Applied Science and Manufacturing. 1997, Issue 1, vol. 28. p. 73-86.
136. Bajpai M., Shukla V. "Firdous Habib Progress in Organic Coatings". 2005, p. 239-245.
137. Ackerman W.C., Vlachos M., Rouanet S., Fruendt J. "Use of surface treated aerogels derived from various silica precursors in translucent insulation panels". Journ. Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 285, №1-2, p. 264-271.
138. Blumshtein A. «Liquid Crystalline Order in Polymers». //In the book edited by Academic Press, New York 1978, translated into Russian, Mir, Moscow 1981, p. 352.
139. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. «Синтез, Фазовые Переходы и Мезоморфное Состояние в транс-Тактических Циклолинейных Органосилоксановых Сополимерах». // Высокомолек., Соед., 1993, т.35, №2, с. 190-194.
140. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. «The Cycloliner Polyorganosiloxanes - A New Class of Mesomorphic Polymers». //Macromol., Chem., Macromol., Symp., 1989, v. 26, p. 91-109.
141. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Матухина Е.В., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. «Формирование Термотропных Мезофаз в Циклолинейных Органосилоксановых Гомо- и Сополимерах с Гексаалкилциклотетрасилоксановыми Фрагментами». // Высокомолек., Соед., 1997, т. 39, № 10, с. 1616-1624.
142. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волкова Л.М., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. «Жидкокристаллические олиго[окси(декаорганосилоксан-2,8-диил)]ы». //Высокомолек., Соед., 1993, т. 35А, №2, с.136-144.
143. Revunova K., Nikonov G.I. "Base-catalyzed hydrosilylation of ketones and esters and insight into the mechanism", Chem. Eur. J. 2014, 20, 839–845.
144. Жданов А.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. "1,2-Бициклосилоксанилэтанов", // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. N 1. с. 241-244.
145. Андрианов К.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. "Синтез органоциклотетрасилоксанов с карбосилоксановыми группами", // Изв. АН СССР Сер. хим. 1975, N 1. с. 129-131.
146. Андрианов К.А., Жданов А.А., Родионова Е.Ф., Василенко Н.Г. "Синтез органоциклосилоксанов, содержащих силоксанэтиленовые группы у одного атома кремния" // Ж. общей химии. 1975. Т. 45, Вып. с. 2444-2448.

147. Siska David P. And Shriver D. F. "Li⁺ Conductivity of polysiloxane-trifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes". Chem. Mater. 2001, 13, 4698-4700.
148. O.Mukbaniani, G. Zaikov, N. Pirtskheliani, T.Tatishvili, N. Mukbaniani «Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Acrylate and Methacrylate», «Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes», Nova Science Publishers, Inc. New Yor, Chapter 4, 2007, pp. 57-75.
149. O.Mukbaniani, N. Pirtskheliani, T.Tatishvili « Hydrosilylation Reactions of Methylhydridesiloxane to Trimethylsilylated and Triethoxysilylated», «Modification Reactions of Oligomethylhydride-siloxanes», Nova Science Publishers, Inc. New Yor, Chapter 3, 2007, pp. 37-56.
150. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh. «Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie». //Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979, p. 1-480.
151. Платэ Н.А., Шибаев В.П. «Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы». // Москва, «Химия», 1980, с. 17-30.
152. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Чудакова В.А., Костриков И.Н. "Термический распад кремнийсодержащих полиакрилатов". // Высокомолек. Соед., 1978, т.20А, №6, с. 1282-1288.
153. Pirtskheliani N.A., Meladze S.M., Chachua E.I. and Mukbaniani O.V. «Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to Trimethylacryloxysilane». //Georgian Engineering News, 2002, №1, p. 87-89.
154. Laikov D.N., Ustynyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2005, 54, 820-826.
155. ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება”, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია ISSN 0132-6074, 2014 წ., №1, ტომი 40, გვ.62-64.
156. ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება”, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია ISSN 0132-6074, 2010 წ., №2, ტომი 36, გვ.153-155.
157. ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიმეთაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება”, სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები, საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა სერია, 2008, ტომი VI, გვ.52-56.
158. ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი “ α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიეთოქსიალილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება”, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია ISSN 0132-6074, 2011 წ., № 1-2, ტომი 37, გვ. 38- 40.
159. ფაცაცია ს. “ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა”. საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, 2011 წ.
160. მუკბანიანი О.В., Пирцхელიანი Н.А., Татришвили Т.Н., Пацაცია С.Г. “Реакции гидридного присоединения α,ω -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к алилокситриэтоксисилану”. Химический Журнал Грузии, 2006, т. 6(3), с. 254-255.
161. Mukbaniani O.V., Tatishvili T.N., Mukbaniani N.O., Titvinidze G.G., Patsatsia S.G. "Synthesis comb-type methylsiloxane oligomers with functional groups". Abstracts of Communications of 7th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers", France, Polytech'Montpellier, Universite Montpellier 2, S.T.L., 2005, May 9-11, PVI.
162. Peppard D.F., Brown W.G., Jonson W.C."Preparation and Synthetic Applications of alkyl chlorosilikates". Journ. Am. Chem. Soc, 1946, vol. 68, p. 70-72.
163. Козликов В.Л., Федотов Н.С., Миронов В.Ф. “Взаимодействие алкенокситриметилсиланов с Диметилхлорсиланом”. Журн. Общей Химии, 1969, т. 39, с. 2284-2288.

164. Kazmierski, K.; Hurdac, N.; Sauvet, G.; Chojnowski, J.; "Polysiloxanes with chlorobenzyl groups as precursor of new organic silicone materials". *Journ. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.* 2004, issue 7, vol. 42, p. 1682-1692.
165. Chauhan B.P.S., Rathore J.S., Gllloxhani N.; "First example of palladium-nanoparticle-catalyzed selective alcoholysis of polyhydrosiloxane: a new approach to macromolecular grafting". *Appl. Organometal. Chem.* 2005, issue 4. vol.19, p. 542-550.
166. Mukbaniani O. V., Tatrishvili T. N. and Zaikov G. E. The book, "Modification Reactions of Oligomethylhydrosiloxanes". Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007, p. 1-228.
167. მუკბანიანი ო., თათრიშვილი თ., ფაცაცია ს.. "მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი უჯერი ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში". *საქართველოს ქიმიური ჟურნალი*, 2005, ტ. 5, №6, გვ. 576-578.
168. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Patsatsia S.. "Synthesis of thermoreactive polysiloxanes with cyclic fragments in the side chain". *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, v. 114, Issue 2, pp. 892 – 900.
169. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Patsatsia S. "Synthesis and characterization of polysiloxanes with pendant bicyclic fragments". *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, v.120, Issue 3, p.1572-1582.
170. Lecamp L., Vaugelade C., Youssef B., Bunel C. "Polydimethyl Siloxane Photoreticulable Par Voie Cationique – I. Synthese et Photoreticulation De Polydimethyl Siloxane A Greffons Epoxy Norbornene". *Eur. Polym. Journ.*, 1997, vol. 33(9), p. 1453-1462.
171. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т "Спектрометрическая идентификация органических соединений".. Изд. Мир, Москва 1977.
172. Pukhnarevich V.B., Voronkov M.G., Kopylova L.I. "Dehydrocondensation Reaction of Organysilanes with the Formation of Si-Si Bond". *Usp. Khim.*, 2000, vol. 69, N 2, 150-165.
173. Ki Hong Min, Dae Beom Kim, Yong Ku Kang, Dong Hack Suh. "Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane- γ -allyl cyanide)". *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, v. 107, p. 1609–1615.
174. 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.
175. Toshiaki M., Takehiko S., and Shinzi K. "Cobalt Carbonyl Catalyzed Hydrosilylation of Nitriles: A New Preparation of N,N-Disilylamines". *Journ. Org. Chem.* 1990, v. 55, p. 449-453.
176. თათრიშვილი თ., ფაცაცია ს., მუკბანიანი ო. "ჰიდროსილილირების მოდელური რეაქციები ალილ-ციანიდთან". *საქართველოს ქიმიური ჟურნალი*. 2010, ტ. 10, №3, გვ. 312-315.
177. Mukbaniani O., Zaikov G., Tatrishvili T., Titvinidze G., Phatsasia S.. "Synthesis of New Methylsiloxane oligomers with Pendant Trialkoxysilylethyl Groups for Preparation of Silicon Hard Coatings". *Abstracts of Communications of III International Conference on Times of Polymers (TOP) & Composites, Italy, Ischia, 2006, 18-24 June*, 177.
178. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G. "Hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane to n-Hexene-1". *Georgia Chemical Journal*, 2003, v. 3, № 3, p. 214-215.
179. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani. "Hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane to styrene and α -methylstyren". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, v. 101, Issue 1, p. 388–394.
180. Mukbaniani O., Tatrishvili T., Titvinidze G., Mukbaniani N., Lezhava L., Gogesashvili N. "Hydrosilylation Reaction of Methylhydridesiloxane to Phenylacetylene". *Journ. Applied Polymer Science*, 2006, v. 100, p. 2511-2515.
181. 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, p. 267-293.
182. Angelone R., Caste C., Castelvetro V., Ciardelli F., Colligiani A., Greco F., Mazzotta A., Ruggeri G. "synthesis and electrooptical characterization of polysiloxanes containing indolyl groups acting as photoconductive substrates for photorefractive materials". *e-Polymers*, 2004, №75, p. 1-15.
183. Touloukhonova I., Bjerke-Kroll B., West R. "Synthesis and photophysical properties of novel fluorescent silicones". *Journ. Organometal. Chem.*, 2003, Vol.686, №1, p. 101-104.
184. Wermter H., Finkelmann H. "Liquid crystalline elastomers as artificial muscles". *e-Polymers*, 2001, № 13, p. 1-13
185. Finkelmann H., Rehage G. "Investigation on Liquid Crystalline Polysiloxanes, 1 Synthesis and Characterization of Linear Polymers". *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, vol. 1, №1, p. 31-34.

186. Li Zh., Li J., Qin J., Qin A., Ye Ch. "Synthesis and characterization of polysiloxanes containing carbazolyl and sulfonyl-indole based chromophore as side chains". *Polymer*, 2005, vol. 46, № 2, p. 363-368.
187. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Ryan West. Khalil Amine & Robert West. "Synthesis and ionic conductivity of mixed substituted polysiloxanes with oligoethyleneoxy and cyclic carbonate substituents". *Silicon Chemistry*, 2005, vol. 3, p. 259–266.
188. Min K.H., Kim D.B., Kang Y. K., Suh D. H., "Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane-g-allyl cyanide)". *Journ. Appl. Pol. Science*, 2008, v. 107, p. 1609–1615.
189. ჯალაღონია ნ. "მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება სავარცხლისებური აღნაგობის სილოქსანური მატრიცების ბაზაზე". საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, 2017 წ.
190. Zhang H.B., Ling Y., Fu R.N., Wen Y.X., Gu J.L. "A new gas chromatographic stationary phase: polysiloxane with β -cyclodextrin side chain for the separation of chiral and positional isomers". *Chromatographia*, 1997, 46, 1/2, 151-165.
191. Рейхсфельд В.О., Астраханов М.И., Каган Е.Г. "Томогеннокаталитическое гидросилилирование в присутствии платиностирольных комплексов". // *Журн. Общ. Химии*, 1970, т. 40, с. 699-704.
192. Лукевиц Э.Я. "Новейшие исследования реакции гидросилилирования". // *Успехи химии*, 1977, 46, с. 507-521.
193. Померанцова М.Г., Белякова З.В., С.А., Шварц Н.С. "Получение карбофункциональных органосиланов по реакции присоединения". *РИИТЕХИМ*, М, 1971, с. 85-95.
194. Ногаидели Г.А. "Синтез и превращение некоторых кремнийорганических соединений на основе дициклопентадиена". Канд. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1977.
195. Чоговадзе Т.В. "Синтез и исследование свойств дициклопентадиенилсиланов и – силосанов". Кан. дисс. ТГУ, Тбилиси, 1979.
196. Магомедов Г.К.И., Школьник О.В., Хананашвили Л.М., Накаидзе Л.И., Кацитадзе М.Г. "Катализ карбонилами кобальта реакции гидросилилирования дициклопентадиена хлорсиланами". // *Металлоорг.хим.*, 1988, вып. 1, с. 232-234.
197. 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.
198. 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.
199. 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.
200. 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.
201. Юрьев В.П., Салимгариева И., Каверин В.В., Толстиков Г.А. «Гидросилилирование циклоолефинов». // *Журн. Общ. Химии*, 1977, 47, с. 355-359.
202. Юрьев В.П., Салимгариева И.М., Жебаров О.Ж., Каверин В.В., Рафиков С.Р. «О гидросилилировании ненасыщенных соединений трихлорсиланами». // *Докл. АН СССР*, 1976, т. 229, №4, с. 892-895.
203. Kumada M., Kiso Y., Umeno M. "Nickel(II) complexes as catalysts in the hydrosilylation of olefins ". // *Chem.Commun.*, 1970, №3, pp. 611-617.
204. Максимова Л.Н., Кошутин В.И. "Гидросилилирование аллилциклопентадиена". // *Ж. Общ. Хим.*, 1974, т. 44, №10, с. 2180-2182.
205. US Patent, 6245925, 2001; Endo Mikio, Tonomura, Yoichi, Kubota, Tohru, " Hydrosilylation of 4-vinyl-1-cyclohexene".
206. Mukbaniani O.V., Zaikov G.E., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh. "Hydride addition of methylhydrosiloxanes to cyclohexa-1,3-diene", Chapt. 11, p. 163-178, in the book O.V. Mukbaniani, T.N. Tatrishvili and G.E. Zaikov. «Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes». Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2007, p. 1-228.
207. Mukbaniani O., Zaikov G., Tatrishvili T., Mukbaniani N., Koberidze Kh. "Modification Reactions of Methylhydrosiloxanes with Tricyclodecadiene". *Macromolecular Symposia*, 2007, v. 247, p. 411-419.

208. თათრიშვილი თ., კობერიძე ხ., ქოიავა ნ., მუკბანანი ო. “მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენთან”. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2009, ტ. 35, №3, გვ. 302-306.
209. მუკბანანი ო., კობერიძე ხ., ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ. “ოლიგომერული მეთილჰიდრიდ-სილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები 1.3-ციკლოპექსადიენთან”. ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სოხუმის ფილიალი, მოამბე 2005, №3, გვ. 58-60.
210. Pryakhina T.A., Chernyavskii A.I., Strelkova T.V., Pertsova N.V., Zavin B.G. //Abstracts of XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, France, Montpellier, 1-6 Sep-tember, 1996, PA 39.
211. Uchimarru Y., Kaifu Y., Koda N., Suda H., Sugawara Y. //Abstracts Book, XIII International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2002, P1-21, p.109.
212. Glazer P., Tilley D. “Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by a Ruthenium Silylene Complex. Evidence for a New Hydrosilylation Mechanism”. Journ. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (45), p 13640–13641.
213. Пат. 2601913 (США), 1976. “2-(4-Циклогексенил)этилпроизводные Кремнийорганические соединения”. С.А., 1977, vol. 86, 43809.
214. Jurjev V.P., Salimgareeva I.M., Kaverin V.V. “The dimethylsilane hydrosilylation of functional olefins”. Journ.Organometal. Chem., 1978. vol. 171, №2, p. 23-27.
215. Grutzner I. B., Iautelat M., Dence J.B., et al. “Nuclear magnetic Resonance spectroscopy. Carbon 13. chemical shifts in norbornyl derivatives”. Journ. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, №24, p. 7107-7120.
216. Tomislav I., Gountchev and Don Tilley T. “Hydrosilylation Catalysis by C2-Symmetric Bis(silylamido) Complexes of Yttrium”. ChemInform 2000, vol 31, issue 11. p. 125-131.
217. 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.
218. Реутов О.А. “Теоретические проблемы органической химии ”. Изд. МГУ, с. 50-55.
219. Rutnakornpituk M. “Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization”. European Polymer Journal 2005, v.41, p. 1043–1052.
220. Min K.H., Kim D.B., Kang Y. K., Suh D. H., “Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane-g-allyl cyanide)”. Journ. Appl. Pol. Science, 2008, 107, 1609–1615.
221. Thomas E. Ready, Bhanu P. S. Chauhan, Philip Boudjouk. „Facile and Effective Synthesis of Siloxane-Based Polyamines“. Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 654–657.
222. Boonlorn Thavornnyutikarn, Rutchanee Nonthabenjawan, Paradorn Ngamdee, Wanida Janvikul. Synthesis, Characterization and Crosslinking of Dual-Curable Siloxane Copolymers. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2008, 18(2), 213-218.
223. Young Sik Lee, Gi Sang Song, Yongku Kang, Dong Hack Suh. The polymer electrolyte based on polysiloxane containing both alkyl cyanide and oligo ethylene oxide pendants. Electrochimica Acta 2004, 50, 311–316.
224. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Jay J. Jin, Khalil Amine, Robert West. Synthesis and ionic conductivity of cyclosiloxanes with ethylenoxy-containing substituents. Chem. Mater. 2005, 17, 5646-5650.
225. Kosher et al. Use of Bis(Fluoroaliphaticsulfonyl)imides in polymerization of United States Patent organocyclosiloxanes. 1981, 4, 247674.
226. Hongwei Wanga, Junjie Oua, Hui Lina, Zhongshan Liua, Guang Huang, Jing Donga, Hanfa Zou. Chromatographic assessment of two hybrid monoliths prepared via epoxy-amine ring-opening polymerization and methacrylate-based free radical polymerization using methacrylate epoxy cyclosiloxane as functional monomer. Journal of Chromatography A, 2014, 1367, 131-140.
227. Kress J. D., Leung P. C., Tawa G. J., Hay P. J. Calculation of a Reaction Path for KOH Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane. *J.Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(8), 1954-1960.
228. Pu Yan, Qiusheng Song, Bin Fei, Yuhu Zhang. Kinetics of Emulsion Polymerization of Octamethylcyclotetra-siloxane/Tetraethylorthosilicate. (School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui 230009, China); Petrochemical Technology; 2010-02.

229. Kricheldorf R. Hans. Cyclic Polymers: Synthetic Strategies and Physical Properties. *J. Polym. Chem.*: 2010, 48 , 251-284.
230. Rutnakornpituk M. "Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization". *European Polymer Journal* 2005, 41, 1043–1052.
231. David Makharadze. "Polymer-electrolyte membranes on the basis of 2.2.3.3.4.4.5.5-octafluoropentyl acrylate". BA thesis, Tbilisi, Georgia, 2019.
232. Aleksander Tlashadze. „Polymer Electrolytic Membranes Containing Ether Groups of Propyltrifluoric Acid“. BA thesis, Tbilisi, Georgia, 2018.
233. Doroshenko, Mikheil; Koynov, Kaloian; Tatrishvili, Tamara; Mukbaniani, Omari. "Organosilicon Polymers with Photoswitchable Fragments in the Chain". //Abstracts of Communications of International Workshop on Organosilicon Polymers, ISPO-10, 27-30 June, 2010, Lodz, Poland, P-6.
234. O.Mukbaniani, M. Doroshenko, T. Tatrishvili. "Synthesis and investigation of polysiloxanes with functional groups in the side chain". //Abstracts of Communications of XI Andrianov Conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications", Moscow, Russia, 26-30 September, 2010, P-26.
235. N. Jalagonia, T. Tatrishvili, E. Markarashvili, J. Aneli, J. Grazulevicius, O. Mukbaniani. Synthesis and Ionic Conductivity of Siloxane Based Electrolytes with Propyl Butyrate Pendant Group. *Korean Chem., Eng. Res.*, 54(1), 33-43, 2016.
236. Sanghyup Seo, Joonho Jung, Prof. Dr. Hyunwoo Kim "Palladium-Catalyzed Hydrosilylation of Unactivated Alkenes and Conjugated Dienes with Tertiary Silanes Controlled by Hemilabile Hybrid P,O Ligand", *Angewandte Chemie: Volume 135, Issue 28*, 2023.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303853>
237. Sarah E.Parker, Jonas Borgel, Tobias Ritter "1,2-Selective Hydrosilylation of Conjugated Dienes", *Journal of the American Chemical Society*, Cite this: *J. Am. Chem. Soc.* 2014, vol.136, Issue 13, 4857- 4860, Published March 20, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja5008596>
238. Changmin Lee, Eunhee Nam, Woosuk Lee and Heeyeop Chae "Hydrosilylation of Reactive Quantum Dots and Siloxanes for Stable Quantum Dot Films", *Polymers* 2019, 11, 905; doi:10.3390/polym11050905
239. G.X. Wei , Y.L. Sun , J.L. Xie , X.B. Wang , Z. Xu , G.W. Yin , L. Li , K.F. Yang , L.W. Xu , W. Li , *Nat. Commun.* 11 (2020) 2904, "Palladium-catalysed hydrosilylation of unsaturated compounds", Salahudeen Shamna, Jaleel Fairoosa, CMA Afsina, Gopinathan Anilkumar School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarsini Hills P O, Kottayam, Kerala 686560, India, "Hydrosilylation of alkenes", p.2.
240. N. Komine, T. Mitsui, S. Kikuchi, M. Hirano, *Organometallics* 39 (2020) 4510, Palladium-catalysed hydrosilylation of unsaturated compounds", Salahudeen Shamna, Jaleel Fairoosa, CMA Afsina, Gopinathan Anilkumar School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarsini Hills P O, Kottayam, Kerala 686560, India, "Hydrosilylation of alkenes", p.2-3.

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის გამომცემლობა

თბილისი, 2025

0128 თბილისი, ილია ჭავჭავაძის გამზ. 1
1, Ilia Tchavtchavadze Ave., Tbilisi 0128
Tel 995(32) 225 04 84, 6284/6279
<https://www.tsu.ge/ka/publishing-house>

