

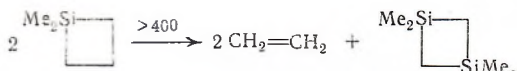
УДК 541.1

ХИМИЯ

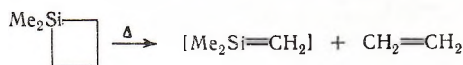
Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
Э. А. ВОЛНИНА, Е. Н. БУРДАСОВ, В. М. ВДОВИН

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ КРЕМНИЕВОГО АНАЛОГА ИЗОБУТИЛЕНА. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА И ПОЛИМЕРА

Ранее (^{1,2}) было показано, что при давлениях выше 2 тор в статическом и проточном реакторе термический распад 1,1-диметил-1-силациклобутана и других моносилациклобутанов протекает с образованием олефинов и 1,3-дисилациклобутана.



Исследование кинетики этой реакции (^{3,4}), а также пиролиза в присутствии таких соединений, как вода (^{3,4}), аммиак (^{3,4}), олефины (^{5,6}), диены (⁶) и др. привело нас к выводу, что процесс протекает через образование кремниевого аналога изобутилена — метиленсиладиметилсилана:



В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термического распада 1,1-диметил-1-силациклобутана в проточном реакторе при давлениях 10^{-1} — 10^{-3} тор, которые открывают подход к низкотемпературной стабилизации метилендиметилсилана.

Опыты проводились в реакторе, представляющем собой кварцевую трубку, по которой свободно могла перемещаться электропечь. При температурах 650—700°С конверсия 1,1-диметил-1-силациклобутана не превышала 25%.

Исходное вещество из емкости, в которой оно находилось в газовой фазе, подавалось в реактор через капилляр. При этом изменение давления в емкости от 50 до 10 тор обеспечивало проведение процесса при любом давлении в области 10^{-1} — 10^{-3} тор. Продукты реакции улавливались в охлаждаемой жидким азотом кварцевой ловушке, обеспечивающей постоянное расстояние между реактором и зоной конденсации, в течение опыта. Анализ летучих продуктов распада осуществлялся хроматографически на колонке Porapak Q длиной 35 см и диаметром 4 мм, с программированием температуры от 30 до 180° (6° в 1 мин) и пламенно-ионизационном детекторе. Площади пиков этилена, 1,1-диметил-1-силациклобутана и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана измерялись с помощью цифрового интегратора Kent Chromalog 2 и переводились в молярные концентрации по кривым абсолютной калибровки.

На рис. 1 приведены кривые зависимости отношения молярных концентраций этилена и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана от давления при двух положениях реактора. Обращает на себя внимание резкое

возрастание отношения $[C_2H_4]/[(Me_2SiCH_2)_2]$ (на два порядка) при понижении давления пиролиза до $1 \cdot 10^{-3}$ тор в опытах, проведенных с реактором, расположенным вблизи ловушки, и, соответственно, лишь небольшое возрастание этого отношения в случае, когда реактор удален от ловушки. Оказалось, что увеличение отношения $[C_2H_4]/[(Me_2SiCH_2)_2]$ связано с образованием полимера метилендиметилсилана.

Найдено %; C 49,87; H 11,13; Si 38,92
Вычислено %; C 50,00; H 11,11; Si 39,00

И.-к. спектр этого полимера, а также и.-к. спектр эталонного полидиметилсилметилена, полученного термической полимеризацией 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана, приведены на рис. 2. Как видно, и.-к. спектры обоих полимеров практически идентичны.

Таким образом, в приведенных выше экспериментах эффект от приближения реактора к ловушке состоит в том, что в продуктах реакции

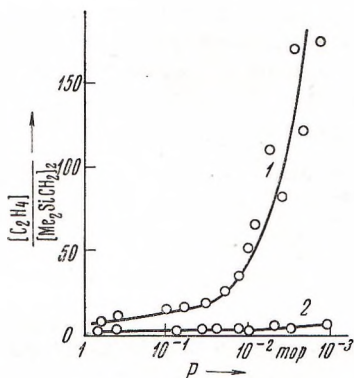


Рис. 1

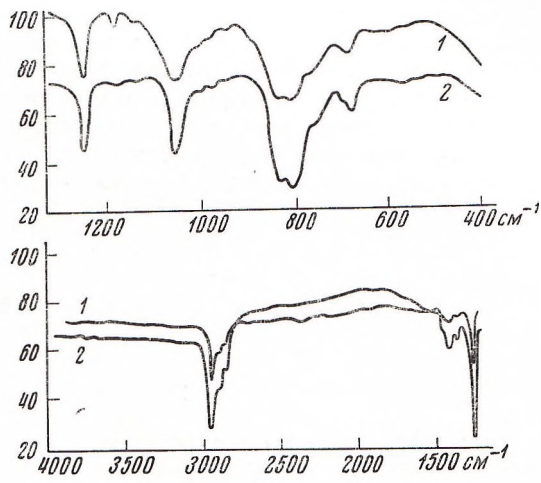


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[C_2H_4]/[(Me_2SiCH_2)_2]$ от давления при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в проточном реакторе. Расстояние между зонами пиролиза и конденсации 30 мм (1) и 250 мм (2)

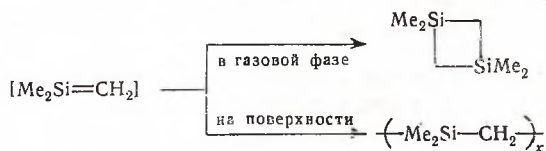
Рис. 2. И.-к. спектр полимера, полученного после размораживания пиролизата 1,1-диметил-1-силациклобутана (1) и и.-к. спектр эталонного полимера, полученного полимеризацией 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана (2)

уменьшается количество димера метилендиметилсилана и увеличивается количество его полимера. При повышении давления этот эффект уменьшается и практически полностью исчезает при давлениях выше 2 тор, где наблюдается стехиометрическое отношение $[C_2H_4]/[(Me_2SiCH_2)_2]=2$.

Отмеченные закономерности изменения состава продуктов пиролиза 1,1-диметил-1-силациклобутана можно интерпретировать на основе представлений об образовании короткоживущего промежуточного соединения — метилендиметилсилана. Действительно, понижение давления прежде всего уменьшает скорость бимолекулярной реакции циклодимеризации метилендиметилсилана, благодаря чему процессы образования и исчезновения короткоживущего соединения удается разделить.

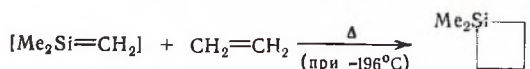
В результате метилендиметилсилан в мономерной форме конденсируется на охлаждаемой жидким азотом поверхности ловушки, если последняя находится непосредственно у реактора. При удалении ловушки от реактора метилендиметилсилан исчезает по реакции циклодимеризации, которая происходит в объеме между реактором и ловушкой, причем степень завершения этой реакции тем полнее, чем больше указанный объем. Ста-

билизированный низкой температурой мономерный метилендиметилсилан при нагревании образует полимер. Правда, образование полимера возможно и в момент конденсации мономерного метилендиметилсилана на охлажденной поверхности ловушки. Механизм конденсации метилендиметилсилана нами исследуется в настоящее время. Таким образом, вероятны два направления исчезновения метилендиметилсилана:



Отмеченное нами подавление реакции циклодимеризации и протекание полимеризации метилендиметилсилана согласуется с данными работ (^{7, 8}), в которых не отмечалось образования димеров метилендиметилсилана и метилендифенилсилана в процессе жидкофазного фотолиза*.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе данные не согласуются с результатами Бартона с сотрудниками (⁹), которые также исследовали возможность низкотемпературной стабилизации метилендиметилсилана, полученного пиролизом 1,1-диметил-1-силациклобутана. По мнению этих авторов, при размораживании продуктов термораспада происходит реакция метилендиметилсилана с этиленом



Образование циклического димера или полимера они не наблюдали.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 589.
² Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 171, 630 (1966). ³ L. E. Guse'nikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864. ⁴ M. C. Flowers, L. E. Guse'nikov, J. Chem. Soc. A, 1968, 419. ⁵ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1840. ⁶ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 201, 1365 (1971). ⁷ T. I. Barton, E. Kline, J. Organomet. Chem., 42, C21 (1972). ⁸ P. Boudjouk, J. R. Roberts et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 7926 (1972). ⁹ T. T. Barton, G. L. McIntosh, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 861.

* В этом случае образовался полимер.