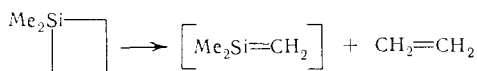


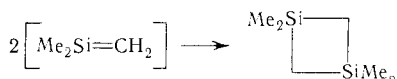
УДК 547.305+547.311.2+547.441

ХИМИЯЧлен-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
К. С. КОНОБЕЕВСКИЙ, Э. А. ВОЛНИНА, Е. Н. БУРДАСОВ, В. М. ВДОВИН**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМОРОЖЕННЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
1,1-ДИМЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОБУТАНА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что термический распад 1,1-диметил-1-силациклобутана (ДМСЦБ)



в проточном реакторе при давлениях ниже 1 тор характеризуется протеканием стадии циклодимеризации нестабильного кремниевого аналога изобутилена ⁽²⁾



за зоной пиролиза. При этом оказалось, что относительное содержание продуктов — этилена и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана (ТМДСЦБ) существенно зависит как от давления, при котором проводится пиролиз, так и от расстояния между реактором и охлаждаемой жидким азотом ловушкой для продуктов пиролиза и обусловлено образованием полимера — $(-\text{Me}_2\text{SiCH}_2-)_n$ —, который наблюдался на поверхности ловушки после размораживания. Имея в виду вытекающую из этих данных возможность низкотемпературной стабилизации кремниевого аналога изобутилена, мы предприняли попытки прямого наблюдения замороженных промежуточных продуктов термического распада ДМСЦБ. В настоящей работе приводятся результаты исследования этих продуктов методом электронного парамагнитного резонанса. ДМСЦБ был очищен от примесей с помощью препаративной газожидкостной хроматографии; чистота продукта 99,5%.

Опыты проводили в проточной установке, изображенной на рис. 1. Перед опытом вся система, кроме 5, откачивалась до давления 10^{-4} тор. Затем реактор-ловушку 4, представляющую собой кварцевый сосуд Дьюара, внутренний стакан которого оканчивался пальцем, помещенным в резонатор радиоспектрометра РЭ-1301, и ловушку 3 охлаждали жидким азотом, включали обогрев печи и устанавливали необходимую температуру пиролиза (580—700°С). Поток ДМСЦБ с помощью крана тонкой регулировки 6 дозировался так, чтобы давление поддерживалось на уровне $6 \cdot 10^{-2}$ тор. С момента пуска паров ДМСЦБ в реактор-ловушку 4 начиналась регистрация спектра э.п.р. По окончании опыта система отключалась от насоса, включалась печь, и жидкий азот выдувался потоком теплого воздуха из 4, продукты реакции вымораживались в ловушку 3, а затем в емкость 7, после чего анализировались хроматографически, как описано ранее ⁽¹⁾.

Типичный спектр э.п.р. продуктов термического распада ДМСЦБ, замороженных при 77°К, приведен на рис. 2а. Он представляет собой неразрешенный триплет с наложением в центре одиночной узкой линии. Спектр

полностью исчезает при повышении температуры холодного пальца до 90° К. На рис. 2б приведено отношение интенсивностей линии спектра при различных уровнях мощности с.в.ч. Как видно, линии 1, 3 и 2 насыщаются различным образом, что должно быть связано с наличием по крайней мере двух парамагнитных центров.

Рис. 1. Установка для исследования промежуточных продуктов распада ДМСЦБ методом э.п.р.: 1 — форвакуумный насос; 2 — диффузионный насос; 3 — ловушка; 4 — реактор-ловушка; 5 — емкость с ДМСЦБ; 6 — кран тонкой регулировки; 7 — емкость сбора продуктов реакции; 8 — манометр. Лампа ЛТ-2; 9 — печь пиролитическая

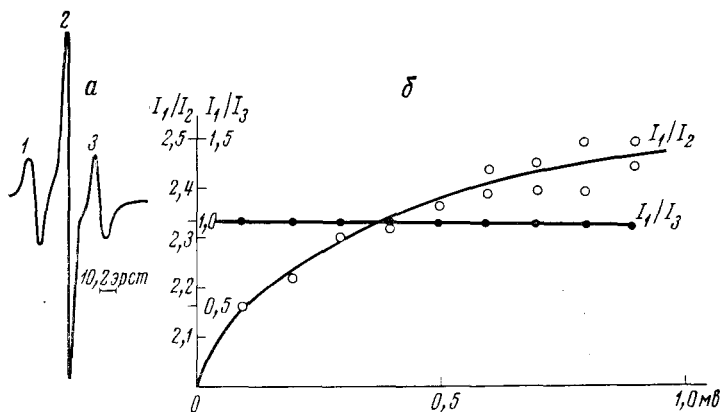
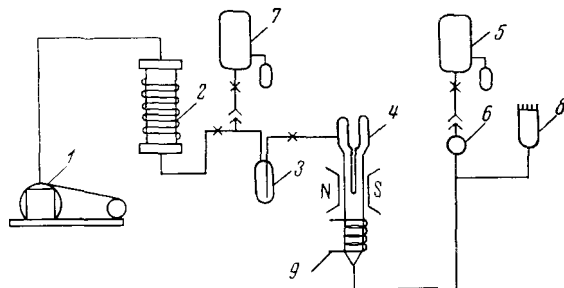
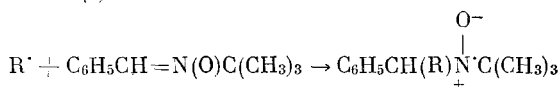


Рис. 2. Пиролиз ДМСЦБ при $6 \cdot 10^{-2}$ тор. а — спектр э.п.р. продуктов термического распада ДМСЦБ, замороженных при 77° К; б — отношение интенсивностей линий в спектре э.п.р. продуктов термического распада ДМСЦБ при различных уровнях мощности с.в.ч.

Количество радикала, накапливаемое на находящейся в резонаторе части холодного пальца, линейно зависит от числа молей разложившегося ДМСЦБ лишь на начальном участке. Далее кривые стремятся к насыщению, уровень которого тем выше, чем выше температура пиролиза. Наличие плато, характеризующего насыщение кривой, связано, вероятно, с гибелью радикала на поверхности пальца и соответствует, по-видимому, равенству скоростей генерирования и гибели радикала. Рис. 3 иллюстрирует накопление и гибель радикала при 77° К. С целью проведения корреляции между количеством накапливаемого в результате опыта радикала и количеством разложившегося за то же время ДМСЦБ был исследован начальный (линейный) участок кривой, аналогичный проведенной на рис. 3. Оказалось, что число замороженных в зоне резонатора спинов составляет 10% от числа молекул ДМСЦБ, претерпевших термический распад.

Образование промежуточных продуктов радикального типа в процессе пиролиза ДМСЦБ при низком давлении вытекает также из результатов, полученных нами при использовании метода перехвата спинов фенол-N-трет.-бутилнитроном (³):



Синтезированный по методике (⁴), кристаллический фенол-N-трет.-бутилнитрон (ФБН) был нанесен на поверхность кварцевой трубки из

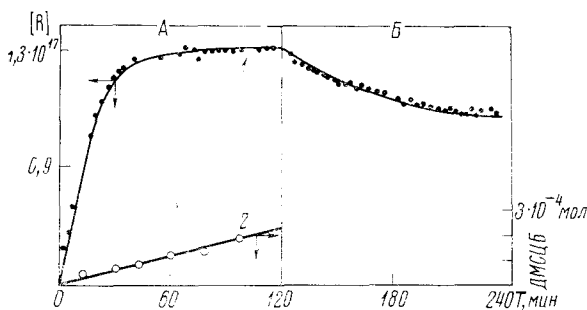


Рис. 3. Зависимость абсолютного количества радикальных продуктов (1), замороженных при 77° К в зоне резонатора, и числа молей пропущенного через реактор ДМСЦБ (2) от времени. А — область пиролиза ДМСЦБ, В — область гибели радикала после прекращения пиролиза

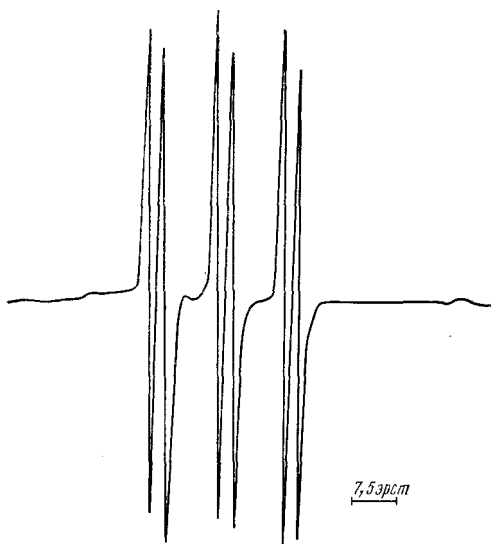


Рис. 4. Спектр э.п.р., полученный при перехвате радикальных продуктов термического распада ДМСЦБ фенил-N-трет-бутилнитроном (бензольный раствор, 20° С).

по крайней мере двух видов парамагнитных центров, например $\equiv\text{Si}$ (одиночная линия в спектре) и $-\text{CH}_2\cdot$ (триплет). Вместе с тем представляется преждевременным на основе этих данных идентифицировать наблюдаемые радикальные частицы. Исследование парамагнитных частиц нами продолжается, наряду с другими подходами к изучению природы промежуточных продуктов термораспада 1,1-диметил-1-силациклубутана.

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

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельникова и др., ДАН, т. 214, 818 (1974). ² Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Усп. хим., т. 43, 1317 (1974). ³ Edward G. Janzen, J. G. Lorr, J. Phys. Chem., v. 76, № 14, 2056 (1972). ⁴ W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., v. 79, № 24, 5739 (1957).