

- {11} *Drew D. A., Haaland A., Weidlein J.* — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1973, vol. 396, p. 241.  
 {12} *Owens R. M.* — *J. Organometal. Chem.*, 1973, vol. 55, p. 237.  
 {13} *Бочкарев В. П., Белокопъ А. И., Корнеев Н. Н., Мизалев А. В., Левина О. Г.* — *ЖОХ*, 1980, т. 50, p. 1547.  
 {14} *Белокопъ А. И., Бочкарев В. Н., Гавриленко В. В., Белик Г. И., Данина Т. Д.* — *ЖОХ*, 1983, т. 53, с. 2042.

Государственный  
 научно-исследовательский институт  
 химии и технологий  
 элементорганических соединений  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 2 июля 1983 г.

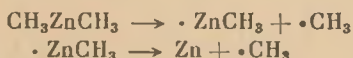
УДК 547.254.7 : 541.127.3

*Журнал общей химии*, т. 54, вып. 11

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛЦИНКА

*А. Е. Соколовский, А. К. Баяв*

Пиролиз диметилцинка в присутствии толуола [1, 2] и циклогексана [3] изучен достаточно подробно. Установлено, что термораспад протекает по радикальному механизму и определены основные кинетические параметры реакций:



Значительно меньше работ относится к исследованию термораспада в отсутствие ингибиторов. В работе [4] изучено термическое разложение диметилцинка в жидкой фазе. Определен химический состав образующихся продуктов. Термораспад в токе аргона исследован в работе [6], однако эта работа имела характер предварительного изучения возможности применения масс-спектрометра в кинетических исследованиях. Результаты изучения разложения диметилцинка в вакууме приведены в работе [6], но применяемые в ней методики определения степени разложения и анализа продуктов реакции отгонкой газов при различных температурах недостаточно точны.

В настоящей работе изучен термораспад диметилцинка в вакууме в интервалах температур 554.0—611.0 К и концентраций 0.0027—0.0188 моль/л. Исследования проводились статистическим методом с мембранным нуль-манометром, существенным достоинством которого является возможность непосредственного определения давления в реакционной камере при полном отсутствии контакта диметилцинка с воздухом и ртутью.

В первой серии опытов (рис. 1) изучалось влияние исходной концентрации на разложение диметилцинка при температуре 598 К. Из графиков видно, что разложение сопровождается увеличением давления. Относительный прирост давления при полном разложении навески практически не изменялся и составлял соответственно для концентраций 0.0027 моль/л — 22.5, 0.0063 моль/л — 27.5, 0.01 моль/л — 27.0, 0.0153 моль/л — 26.5, 0.0188 моль/л — 28.1%. Необходимо также отметить весьма низкую скорость разложения в конце опытов. Практически полное разложение навески диметилцинка протекало за 20—50 суток. В результате термораспада на стенках мембранной камеры происходило образование темно-коричневого осадка. Визуальное изучение показало, что осадок состоит из отдельных кристаллов цинка, покрытых слоем смолообразных соединений. Образование цинкового зеркала, как в работе [4], не наблюдалось.

В работах [1-3] было установлено, что на разложение диметилцинка в отсутствие окиси цинка поверхность реакционной камеры и металлический цинк не оказывают существенного воздействия. Поэтому дополнительных исследований по этому вопросу не проводилось. При охлаждении

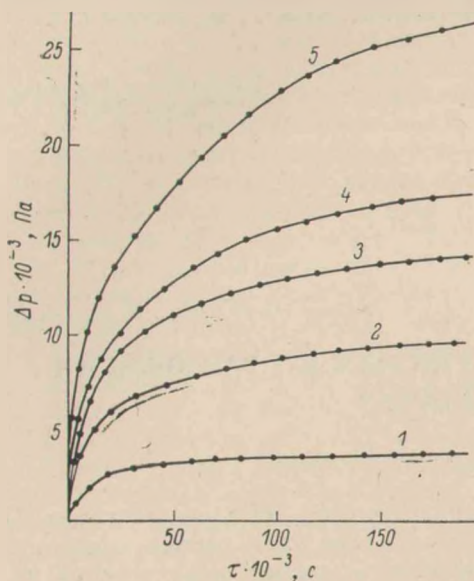


Рис. 1.

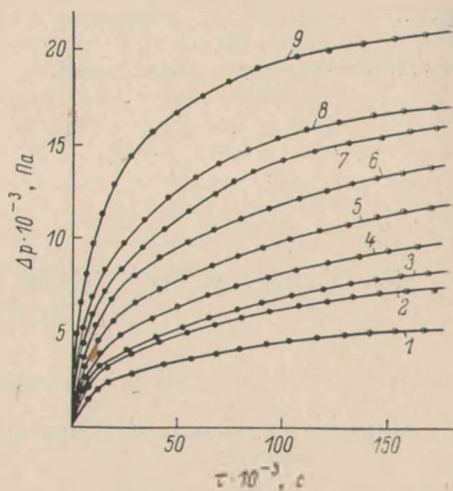


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость  $\Delta p$  от  $\tau$  при различных исходных концентрациях диметилцинка: 1 — 0.0027 моль/л, 2 — 0.0063, 3 — 0.01, 4 — 0.0153, 5 — 0.0188 моль/л.

Рис. 2. Кинетические кривые термораспада диметилцинка при исходной концентрации 0.0153 моль/л: 1 — 554.2 К, 2 — 561.2, 3 — 569.2, 4 — 573.2, 5 — 581.2, 6 — 585.2, 7 — 591.2, 8 — 598.2, 9 — 611.2 К.

пуль-манометров уменьшение давления в них происходит по закону Гей-Люссака, что указывает на отсутствие высших углеводородов в составе продуктов разложения. Давление при температуре кипения жидкого азота составляло 1060—1200 Па, что соответствует давлению насыщенных паров метана и указывает на отсутствие водорода в продуктах термораспада.

Результаты хроматографического изучения состава газовой фазы приведены в табл. 1. В интервале исходных концентраций 0.01—

ТАБЛИЦА 1

Влияние исходной концентрации на химический состав (мас%) газообразных продуктов термораспада диметилцинка ( $T$  598.2 К)

Продукт реакции	$c_0$ 0.0027 моль/л	$c_0$ 0.0063 моль/л	$c_0$ 0.010 моль/л	$c_0$ 0.0153 моль/л	$c_0$ 0.0188 моль/л
$\text{CH}_4$	91.55	87.10	87.00	86.0	87.94
$\text{C}_2\text{H}_6$	4.50	4.76	4.83	5.51	4.48
$\text{C}_2\text{H}_4$	0.62	0.68	0.46	0.38	0.30
$\text{C}_3\text{H}_8$	1.54	3.81	4.20	4.64	3.95
$\text{C}_3\text{H}_6$	1.02	1.50	1.30	1.04	0.84
изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.08	0.22	0.23	0.25	0.24
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.22	0.80	1.06	1.23	1.12
1-Бутен	0.13	0.26	0.22	0.21	0.22
Транс-2-бутен	0.17	0.33	0.25	0.21	0.26
Цис-2-бутен	0.03	0.06	0.06	0.06	0.07
изо- $\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.02	0.09	0.12	0.15	0.18
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.02	0.08	0.11	0.14	0.14
$\Sigma \text{C}_5\text{H}_{10}$	0.07	0.17	0.10	0.13	0.18
$\Sigma \text{C}_6$	0.03	0.14	0.06	0.05	0.08

0.0188 моль/л содержание основных продуктов разложения (метан, этан, пропан) практически не изменяется, тогда как при концентрации 0.0027 моль/л несколько уменьшается выход пропана. Исследование зависимости скорости разложения от температуры проводилось для исходных концентраций 0.01, 0.0153 и 0.0188 моль/л. Кинетические кривые разложения диметилцинка при концентрации 0.0153 моль/л приведены на рис. 2.

При обработке результатов по уравнениям 0.5-, 1-, 1.5- и 2-го порядков полученные данные не ложились на прямые. Константы скорости, рассчитанные из этих уравнений для различных степеней разложения, имели

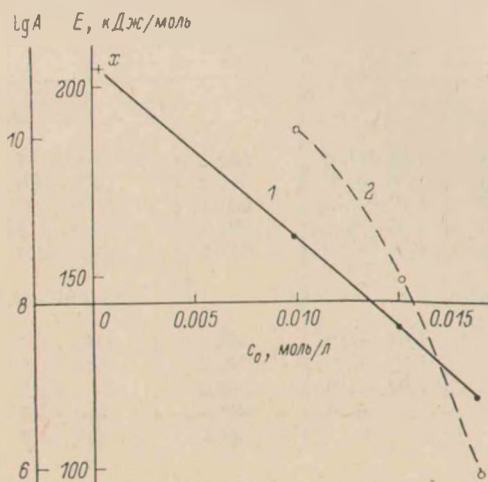


Рис. 3. Зависимость энергии активации (1) и  $\lg A$  (2) от исходной концентрации (точка  $x$  отвечает величине  $E$ , полученной экстраполяцией к нулевому давлению).

тенденцию к уменьшению с увеличением глубины термораспада. Поэтому обработка полученных результатов проводилась по уравнению Динцеса и Фроста [7, 8] для самотормозящейся реакции 1-го порядка:

$$da/d\tau = k(1-a)/1 - \beta(1-a),$$

где  $\alpha$  — распавшаяся часть диметилцинка к моменту времени  $\tau$  вычислялась как  $\Delta p_{\tau} / \Delta p_{\text{общ}}$ .

Расчеты показали, что полученные данные описываются этим уравнением до степеней разложения 80—95%. Параметры  $k$  и  $\beta$  вычислялись как «ордината в начале» и угловой коэффициент, полученные в координатах  $1/\tau \lg(1/1-a) - \alpha/\tau$ , соответствующих интегральной форме уравнения Динцеса и Фроста. Полученные значения  $k$  и  $\beta$  представлены в табл. 2, из которой видно, что значения констант скоростей при различных исходных концентрациях не совпадают и максимальны при концентрации 0.01 моль/л. Однако здесь не обнаруживается никакой закономерности, так как для концентрации 0.0188 моль/л они выше, чем для 0.0153 моль/л. С другой стороны, коэффициент самоторможения  $\beta$  практически не зависит от условий разложения и приблизительно равен 1, что характерно для реакций крекинга углеводородов [9].

Найденные графические зависимости константы скорости от температуры описываются уравнениями:

$$\lg k = 10.1 \pm 0.2 - \frac{170300 + 6000}{2.3RT} (c_0 0.01 \text{ моль/л}),$$

$$\lg k = 8.2 \pm 0.1 - \frac{146500 \pm 6500}{2.3RT} (c_0 0.0153 \text{ моль/л}),$$

$$\lg k = 5.9 \pm 0.2 - \frac{125700 \pm 60001}{2.3RT} (c_0 0.0188 \text{ моль/л}).$$

На рис. 3 приведены зависимости эффективной энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от концентрации диметилцинка в мембранной камере. Из графика видно, что с ростом концен-

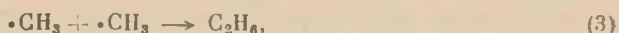
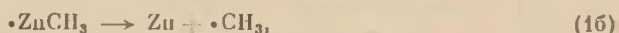
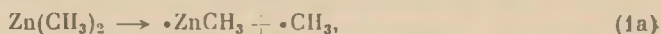
ТАБЛИЦА 2  
Значения  $k$  и  $\beta$  разложения диметилцинка

Температура, К	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$\beta$	Температура, К	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$\beta$
$c_0 0.010 \text{ моль/л}$			$c_0 0.015 \text{ моль/л}$		
559.2	14.3 $\pm$ 1.0	1.02 $\pm$ 0.01	581.2	24.5 $\pm$ 1.7	1.03 $\pm$ 0.01
567.2	27.2 $\pm$ 1.5	1.06 $\pm$ 0.01	585.2	35.3 $\pm$ 2.0	1.06 $\pm$ 0.01
579.2	54.5 $\pm$ 1.5	1.07 $\pm$ 0.02	591.2	48.0 $\pm$ 2.0	1.07 $\pm$ 0.01
589.2	110.2 $\pm$ 1.5	1.05 $\pm$ 0.02	597.2	60.4 $\pm$ 1.9	1.07 $\pm$ 0.01
598.2	170.3 $\pm$ 2.5	1.09 $\pm$ 0.01	611.2	145.3 $\pm$ 2.3	1.01 $\pm$ 0.02
$c_0 0.015 \text{ моль/л}$			$c_0 0.019 \text{ моль/л}$		
554.2	6.7 $\pm$ 0.8	1.02 $\pm$ 0.01	558.2	12.6 $\pm$ 1.0	1.01 $\pm$ 0.01
561.2	9.0 $\pm$ 1.0	1.02 $\pm$ 0.01	568.2	20.0 $\pm$ 1.8	1.03 $\pm$ 0.02
569.2	12.5 $\pm$ 1.0	1.02 $\pm$ 0.01	578.2	31.5 $\pm$ 1.8	1.04 $\pm$ 0.02
573.2	20.2 $\pm$ 1.5	1.04 $\pm$ 0.01	589.2	49.0 $\pm$ 1.2	1.05 $\pm$ 0.01
			598.2	79.7 $\pm$ 1.9	1.06 $\pm$ 0.01

традии они существенно снижаются. Липейная графическая экстраполяция энергии активации к нулевому давлению дает величину, близкую к приведенной в работах [1, 3].

Состав газообразных продуктов термораспада диметилцинка при различных температурах приведен в табл. 3. Анализ данных таблицы показывает, что температура мало влияет на соотношение продуктов реакции. Можно только отметить незначительное увеличение содержания непредельных углеводородов (пропена) и уменьшение содержания бутанов и пентанов с ростом температуры. Основными продуктами реакции являются метан, этан и пропан. При этом выход метана значительно выше других компонентов. Это указывает на взаимодействие образующихся при реакции метильных радикалов с диметилцинком. Весьма интересным является то, что выходы этана и пропана практически одинаковы. Это не привлекло во внимание при составлении схем процесса в предыдущих работах.

Наиболее подробно механизм разложения диметильных производных металлов IIb группы описан в работе [10]. В ней обсуждается следующая схема:



Очевидно, что для объяснения всего многообразия продуктов термораспада необходимо рассмотреть также реакции (6—12).

ТАБЛИЦА 3  
Состав газобразных продуктов разложения диметилцинка, мас%

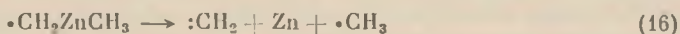
Компонент	$c_1$ 0,01 моль/л				$c_2$ 0,0153 моль/л							$c_3$ 0,0188 моль/л				
	559,2 К	567,2 К	579,2 К	589,2 К	551,2 К	561,2 К	569,2 К	573,2 К	581,2 К	585,2 К	591,2 К	611,2 К	558,2 К	568,2 К	578,2 К	598,2 К
	$\text{CH}_4$	84,03	87,60	88,00	90,00	86,40	88,06	85,29	85,95	84,63	88,13	87,30	85,02	87,80	90,65	88,53
$\text{C}_2\text{H}_6$	5,04	4,60	4,32	3,85	4,45	4,26	5,12	4,97	5,16	4,54	4,80	5,53	3,88	3,22	4,20	4,48
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,17	0,10	0,17	0,22	0,25	0,18	0,26	0,22	0,27	0,22	0,30	0,60	0,19	0,16	0,18	0,30
$\text{C}_3\text{H}_8$	5,62	3,90	4,12	3,23	4,78	4,00	5,37	4,98	5,90	4,09	4,34	4,59	4,29	3,18	3,92	3,95
$\text{C}_3\text{H}_6$	0,79	0,64	0,75	0,78	0,93	0,51	0,77	0,70	0,84	0,72	0,84	1,49	0,54	0,46	0,52	0,84
изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	0,27	0,24	0,22	0,19	0,25	0,20	0,27	0,30	0,28	0,21	0,25	0,40	0,19	0,18	0,20	0,24
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	2,42	1,56	1,20	0,80	1,75	1,48	1,66	1,68	1,73	1,20	1,20	1,21	1,65	1,10	1,32	1,12
1-Бутен	0,32	0,26	0,29	0,29	0,17	0,20	0,23	0,23	0,24	0,21	0,22	0,32	0,17	0,17	0,20	0,22
Транс-2-бутен	0,23	0,20	0,23	0,13	0,25	0,22	0,24	0,32	0,25	0,21	0,24	0,40	0,19	0,15	0,17	0,26
Цис-2-бутен	0,13	0,12	0,09	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07	0,05	0,04	0,05	0,03	0,07	0,06	0,07	0,07
изо- $\text{C}_3\text{H}_{12}$	0,40	0,22	0,17	0,12	0,33	0,31	0,32	0,29	0,25	0,18	0,17	0,13	0,36	0,22	0,21	0,18
$\text{C}_4\text{H}_{12}$	0,28	0,17	0,15	0,09	0,26	0,20	0,24	0,20	0,24	0,15	0,15	0,12	0,30	0,18	0,17	0,14
$\Sigma\text{C}_3\text{H}_{10}$	0,20	0,20	0,19	0,16	0,10	0,19	0,12	0,06	0,12	0,07	0,11	0,14	0,24	0,20	0,20	0,18
$\Sigma\text{C}_6$	0,10	0,10	0,10	0,07	0,02	0,17	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,13	0,07	0,11	0,08



Даже если считать радикалы  $\cdot\text{CH}_2\text{ZnCH}_3$  достаточно стабильными, скорость реакции (4) должна быть ниже, чем скорость реакции (3), из-за стерических затруднений. Кроме того, если допустить, что реакция (4) имеет существенное значение, то следует учитывать рекомбинацию радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{ZnCH}_3$  с этильными, пропильными и другими радикалами, что приведет к выводам, аналогичным сделанным ранее для зависимости выхода углеводородов от их молекулярной массы.

Реакция (5), которая, по данным работы [10], является основной, не может иметь существенного значения, так как в случае ее протекания отношение метан/этан было бы значительно меньшим.

Наиболее вероятен, по нашему мнению, распад радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{ZnCH}_3$  по схеме (16) с дальнейшим внедрением радикала  $:\text{CH}_2$  в молекулу диметилцинка (17) и распадом метилэтилцинка по реакции (15). Очевидно, в этом случае будут идти и другие реакции метиленового радикала, которые, по-видимому, являются причиной образования смолистого осадка на стенках.



Высокий выход метана в сравнении с другими компонентами указывает на то, что реакция (2) играет важную роль в процессе термораспада диметилцинка. Полученные значения констант скоростей брутто-процесса термораспада в  $10^{2.5} - 10^3$  раз больше, чем константы скорости реакции (1а), полученные в работе [2]. Это, а также более низкие значения энергий активации и наличие самоторможения указывают на то, что процесс протекает по радикальному цепному механизму. Наиболее вероятной реакцией развития цепи является реакция (2) с последующими реакциями (16, 17). Причиной самоторможения, аналогично подобным реакциям цепного термораспада углеводородов [9], по-видимому, является реакция присоединения метильного радикала по кратной связи (9), что ведет к образованию менее активных радикалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилцинок был приготовлен через цинк-медную пару и иодистый метил [12]. Его очистку проводили по способу [3], а также длительным (2—3 мес) выдерживанием диметилцинка с цинк-медной парой в запаянной ампуле. Чистоту диметилцинка проверяли хроматографически [13], а также проводили пробу на отсутствие иода в твердых продуктах термораспада.

Диметилцинок тщательно дегазировали вымораживанием газов при охлаждении жидким азотом и затем перегоняли на специальной гребенке в предварительно взвешенные ампулы переконденсацией жидким азотом. Соединение ампул с гребенкой производили при помощи индивидуально притертых на алмазной пасте шлифов с применением силиконовой вакуумной смазки. Навеска диметилцинка определялась как разность веса отпаянной ампулы и шлифа и веса ампулы, припаянной к шлифу. Определенная концентрация диметилцинка в мембранной камере обеспечивалась за счет подбора навесок к объемам мембранных камер. Точность подбора дополнительно проверяли по молекулярной массе диметилцинка, вычисленной из данных по давлению пара в области насыщенного пара по уравнению Менделеева—Клапейрона. Разброс концентраций по такой методике не превышал 3%.

Заполнение мембранных камер производили в вакууме 0.13 Па в цельнопаянной системе переконденсацией жидким азотом. В течение всего времени разложения (20—50 суток) в мембранной камере поддерживали постоянную температуру с помощью воздушного термостата. О прекращении разложения навески судили по прекращению изменения давления

в системе. Измерение давления производили с точностью  $\pm 13.3$  Па, а температуры  $\pm 0.1$  К. Обработку результатов производили методом наименьших квадратов на ЭВМ.

Анализ газов проводили на хроматографе ЛХМ-72, детектор пламенно-ионизационный, колонки длиной 5 м, неподвижные фазы — 18% динонилфталата, на носителе Chromaton-N и 20% 2 М. раствора  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле (1 : 3) на носителе Chromaton-N-AB, температура колонок комнатная. Хроматограммы обрабатывались с помощью интегратора И-02.

### Выводы

1. Термическое разложение диметилцинка в вакууме протекает по радикально-цепному механизму с самоторможением. Коэффициент самоторможения  $\beta$  не зависит от давления и температуры.

2. Эффективная энергия активации уменьшается при увеличении концентрации диметилцинка в реакционной зоне.

3. Состав газообразных продуктов разложения практически не зависит от температуры.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F. — Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, N 9, p. 1208—1213.
- [2] Dunlop A. N., Price S. J. W. — Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, N 20, p. 3205—3208.
- [3] Lambert J. — J. chim. phys., 1965, vol. 62, N 5, p. 516—526.
- [4] Разуваев Г. А., Галушина Р. Ф., Петузов Г. Г. — ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 1, с. 3—7.
- [5] Topor D. C. — J. chim. phys., 1966, vol. 63, N 3, p. 348—349.
- [6] Genesan R., Yeddapanalli L. M. — J. Madras Univ., 1961B, vol. 31, N 2, p. 127—132.
- [7] Динцес А. И., Фрост А. В. — ЖОХ, 1933, т. 3, вып. 5, с. 747—754.
- [8] Динцес А. И., Фрост А. В. — Докл. АН СССР, 1934, т. 3, вып. 7, с. 510—512.
- [9] Степузович А. Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. — Саратов: изд. Саратовск. унив., 1965, ч. I, с. 106—159.
- [10] Genesan R. — Z. phys. Chem. N. F., 1962, Bd 31, N 5, S. 328—340.
- [11] Степузович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. — М.: Химия, 1975. 256 с.
- [12] Renshaw R. R., Greenlaw C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1920, vol. 42, N 11, p. 1472—1480.
- [13] Philipp B. J., Mudry W. L., Watson S. — Anal. Chem., 1973, vol. 45, N 13, p. 2296—2301.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова  
Минск

Поступило в Редакцию  
31 октября 1983 г.

УДК 547.245'246'258.11'81'491.8

Журнал общей химии, т. 54, вып. 11

## СИНТЕЗ ВАНАДИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Гордецов, В. Н. Латяева, В. В. Перешейн,  
В. А. Алферов, Т. Н. Конкина

Ранее нами были синтезированы первые представители ванадийсодержащих сим.-триазинов — бис( $\gamma^5$ -циклопентадиенил)ванадийдиаллил-изоцианурат (I) и -дицианэтилизоцианурат (II), причем найдено, что бис( $\gamma^5$ -циклопентадиенил)ванадий ( $\text{Cr}_2\text{V}$ ) не расщепляет C—N связей аллильных или цианэтильных групп с пзациануратным кольцом [1, 2]. Однозначные выводы о строении соединений (I, II) в работах [1, 2] приведены не были, однако рентгеноструктурные исследования, подробные