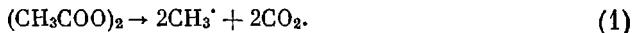


УДК 678.01 : 54 + 678.84

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНОГО МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА
С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ*С. И. Бейлин, Н. А. Покатило, Б. А. Долгоплоск*

В настоящей работе изучены реакции свободного метильного радикала с кремнийорганическими соединениями, имеющими различные органические группы у атома кремния (метильные, фенильные, винильные, аллильные и трифторметильные). Определена относительная активность этих групп в реакции присоединения метильного радикала и отрыва атома водорода.

В работе использованы преимущественно циклические соединения типа $(R_1R_2SiO)_4$, моделирующие полисилоксановую цепь. В качестве источника свободных радикалов применена перекись ацетила, распадающаяся при нагревании в растворе по уравнению:



При взаимодействии метильного радикала с кремнийорганическими соединениями возможно протекание двух конкурирующих реакций: 1) отрыв атома водорода



2) присоединение к ароматическому ядру или двойной связи



Количественную оценку реакций (2) и (3) проводили на основе определения выхода метана при распаде перекиси ацетила в растворе в $[(CH_3)_2SiO]_4$.

Добавление ненасыщенных или ароматических кремнийорганических соединений к такому раствору приводит к уменьшению выхода метана. Реакция (2) протекает с константой скорости k_1 , а реакция (3), ответственная за присоединение радикала к кремнийорганическим соединениям, с константой скорости k_2 .

Отношение указанных констант дается уравнением [1]

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[BCH_3]}{[CH_4]} \cdot \frac{x_{AH}}{x_B}, \quad (4)$$

где x_{AH} и x_B — соответствующие молярные доли компонентов AH и B, $[CH_4]$ — количество метана, образовавшегося в реакции (2), и $[BCH_3]$ — количество метильных радикалов, расходующихся в реакции (3).

Уравнение (4) можно переписать в виде

$$\frac{k_2}{k_1} = \left\{ \left(\left[\frac{CH_4}{CO_2} \right]_{AH} - \left[\frac{CH_4}{CO_2} \right]_B \right) / \left[\frac{CH_4}{CO_2} \right]_B \right\} \cdot \frac{x_{AH}}{x_B}, \quad (5)$$

где $[\text{CH}_4 / \text{CO}_2]_{\text{AH}}$ выражает отношение продуктов, получающихся в чистом октаметилциклотрасилоксане (ОМЦТС), $[\text{CH}_4 / \text{CO}_2]_B$ — отношение тех же продуктов, получающихся в присутствии ароматического или непредельного кремнийорганического соединения. Уравнение (5) применимо только в случаях, когда молярная концентрация ОМЦТС и ароматического (непредельного) соединения остается в процессе реакции без изменения. Это реализуется, когда компонент В находится в значительном избытке по отношению к перекиси ацетила.

Реакции метильного радикала с кремнийароматическими соединениями. В табл. 1 приведены результаты, полученные при разложении перекиси

Таблица 1
Реакции метильного радикала с кремнийароматическими соединениями
при 95°

Опыт, №	Соединения	Молярное отношение		Наполнение пе- рекиси ацетала, $M \cdot 10^3$	Концентрация перекиси, моль/л	Количество раз- ложившейся пе- рекиси, $M \cdot 10^3$	$\frac{1}{2} \text{CO}_2$ разложившаяся перекись	$\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}}{\text{CO}_2}$	
		повторяющихся звеньев смеси растворителей	$\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_5}$							
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$			0,925	0,102	0,857	0,94	0,750	0,049	
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 + [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 10:1	10	0,720	0,090	0,641	0,92	0,490	0,057	
3	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 + (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO} -$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ 10:2	11	0,830	0,092	0,762	0,99	0,515	0,052	
4	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$			1	0,895	0,099	0,845	0,97	0,120	0,072
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$			3	1,00	0,110	0,925	0,98	0,284	0,085
6	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 + (\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_4]$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ 3:1	7	0,278	0,092	0,229	0,94	0,431	0,054	
7	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 + (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 3:1	9	0,921	0,092	0,740	0,97	0,620	0,052	
8	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 10:1	0,180	0,820	0,082	0,710	0,93	0,675	0,055	
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$			1	0,850	0,085	0,723	0,96	0,724	0,068
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{C}_6\text{H}_4$ 1:1	0,5	0,938	0,0938	0,80	0,94	0,640	0,050	
11	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 20:1	0,91	0,915	0,0915	0,778	0,95	0,604	0,051	

ацетила в растворе в ОМЦТС в присутствии кремнийорганических соединений. В растворе в $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (опыт 1) образуются метан, этан и CO_2 в соотношениях $(\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6) : (\text{CO}_2) = 0,850$. Отклонение этого отношения от теоретического, равного единице, по-видимому, объясняется рекомбинацией метильного радикала с другими активными центрами. По мере увеличения доли фенильных групп в системе отношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ падает. Если способность к отрыву атома Н от метильной группы у кремния и способность фенильной группы у атома кремния улавливать метильные радикалы существенно не зависят от взаимного расположения указанных групп в исходном кремнийорганическом соединении, то зависимость, вытекающая из уравнения (5), должна иметь прямолинейный характер.

Из рис. 1 видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую, котангент угла наклона которой к оси абсцисс представляет собой отношение $k_2 / k_1 = 5,2$. Это означает, что в силоксановых соединениях вероятность присоединения метильного радикала к фенильной группе у атома кремния в 5 раз больше вероятности отрыва водорода от группы CH_3 (опыты 1—6 табл. 1).

Представлялось интересным сравнить акцепторную способность к метильным радикалам бензола и фенильного ядра, связанного с атомом кремния. С этой целью было проведено разложение перекиси ацетила в чистом толуоле, растворе бензола в толуоле и растворе октафенилциклотрасилоксана (ОФЦС) в толуоле.

В первых двух случаях полученные нами результаты (опыты 9 и 10) хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [2].

Отношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ для 5 мол.-%-ного раствора ОФЦС в толуоле (опыт 11) меньше, чем для 50 мол.-%-ного раствора бензола в толуоле (опыт 10), что указывает на значительно большую способность к поглощению свободных метильных радикалов фенильным ядром ОФЦС по сравнению с бензоловым. Отношение правых частей уравнения (5) для системы ОФЦС — толуол к раствору бензола в толуоле означает отношение $k_2(\text{ОФЦС}) : k_2(\text{бензола}) = 16$ (в расчете на одну фенильную группу).

Из последнего соотношения следует, что фенильная группа в силоксановых соединениях, связанная непосредственно с атомом кремния, в 16 раз активнее в реакции присоединения метильного радикала, чем бензол. Следует также отметить, что относительная реакционная способность фенильных и метильных групп в реакции с метильными радикалами заметно изменяется при переходе к кремний-органическим соединениям, не содержащим атомов кислорода у кремния.

Реакция метильного радикала с винилилсиликанами и винилилсиланами. В табл. 2 приведены данные о взаимодействии метильного радикала с кремнийорганическими соединениями, содержащими винильную группу у атома кремния. Поскольку в этих случаях могут развиваться полимеры-

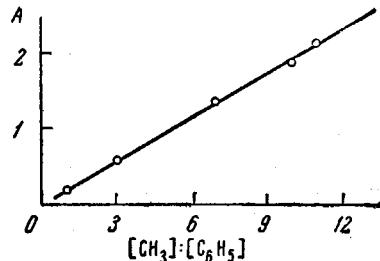


Рис. 1. Зависимость отношения $([\text{CH}_4 / \text{CO}_2]_{\text{B}}) / ([\text{CH}_4 / \text{CO}_2]_{\text{AH}} - [\text{CH}_4 / \text{CO}_2]_{\text{B}})$ (A) от молярного соотношения метильных и фенильных групп в силоксанах при 95°

Таблица 2
Реакции метильного радикала с винилилсиликанами и винилилсиланами при 80°

Опыт №	Раствор в	Молярное отношение повторяющихся звеньев смеси растворителей	Концентрация перекиси ацетида, моль/л	Отбор проб газов за период времени, мин.	$\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}$	
					$\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]}{19:1}$	$\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]}{99:1}$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{Si}-\text{O}-\text{Si} < \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{CH}_3 > \text{Si}-\text{O}-\text{Si} < \text{CH}_3 \end{array}$		0,107	0—5 0—19 27—37 38—48 50—80 0—150	0,090 0,100 0,162 0,191 0,230 0,163	
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{Si}-\text{O}-\text{Si} < \text{CH} \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{CH}_3 > \text{Si}-\text{O}-\text{Si} < \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]}{99:1}$	0,117	0—5 0—19 30—40 0—150	0,300 0,373 0,650 0,514	
3	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	$\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)]}{19:1}$	0,111	0—5 0—19 27—37 38—48 50—80 0—150	0,132 0,137 0,136 0,133 0,137 0,136	

зационные процессы, приводящие к уменьшению содержания двойных связей, мы анализировали газообразные продукты реакции по ходу эксперимента, используя для расчетов только отношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$, полученное в первые 5 мин. от начала опыта.

В условиях опыта 1 винилсилоксаны полимеризуются с образованием полимера с молекулярным весом, определенным криоскопическим методом в CCl_4 , равным 2500. В связи с уменьшением концентрации винилсилоксана, как это видно из табл. 2, наблюдается постепенное увеличение выхода метана (опыты 1 и 2). В отличие от винилсилоксанов, триметилвинилисилан (опыт 3) практически не полимеризуется, в связи с чем количество поглощенного метана остается неизменным с глубиной процесса.

Если для оценки активности в реакции «улавливания» метильных радикалов винильными группами воспользоваться уравнением (5) и результатами, приведенными в табл. 2, то мы получим следующее значение констант в расчете на звено ОМЦТС

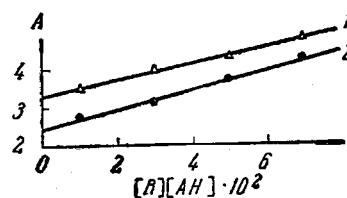


Рис. 2. Зависимость $(k_2 / k_1)_{\text{опытное}}^{-1} \cdot 10^2$ (A) от молярной концентрации аллилсиланов и аллилсилоксанов в $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ при 80° : 1 — триметилаллилсилан, 2 — метилаллилсилоксан

$$\frac{k_2 \left(\begin{array}{c} \text{---O} \\ | \\ \text{---O} \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)}{k_1 \left(\begin{array}{c} \text{---O} \\ | \\ \text{---O} \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{---CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)} = 140$$

$$\text{и } \frac{k_2 \left(\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si} \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{---O} \end{array} \end{array} \right)}{k_1 \left(\begin{array}{c} \text{---O} \\ | \\ \text{---O} \end{array} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)} = 86.$$

Реакции метильного радикала с аллилсиланами и аллилсилоксантами. Аллильные кремнийорганические соединения представляют интерес в том отношении, что наряду с наличием двойной связи — акцептора свободных радикалов, они содержат реакционноспособную группу CH_2 с подвижным «аллильным» атомом водорода. В этом случае метильные радикалы участвуют по меньшей мере в трех конкурирующих реакциях. Кроме реакций (2) и (3), протекает реакция (6) отрыва водорода от аллильной группы



где B — концентрация аллильных групп.

В работе Шварца [3] показано, что для оценки вероятности протекания указанных реакций применимо уравнение

$$\left[\frac{\left[\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} \right]_{\text{AH}} - \left[\frac{\text{CO}_4}{\text{CO}_2} \right]_{\text{B}}}{\left[\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} \right]_{\text{B}}} \cdot \frac{x_{\text{AH}}}{x_{\text{B}}} \right]^{-1} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-1} + \frac{k_5}{k_2} \left(\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{AH}}} \right). \quad (7)$$

Левая часть уравнения (7) представляет собой обратную величину выражения, ранее использованного при расчете отношения k_2 / k_1 , и обозначается теперь как (k_2 / k_1) опытное. Из этого уравнения видно, что зависимость обратной величины (k_2 / k_1) опытного от отношения $x_{\text{B}} / x_{\text{AH}}$ должна быть прямолинейной. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $(k_2 / k_1)^{-1}$, а наклон прямой дает отношение k_5 / k_2 , т. е. показывает отношение вероятности отрыва водорода к присоединению метильного радикала к двойной связи аллильного типа.

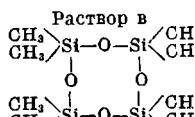
В табл. 3 приведены экспериментальные данные о взаимодействии метильного радикала с аллильными кремнийорганическими соединениями. По данным табл. 3 построена зависимость обратной величины k_2 / k_1 опытного от $x_{\text{B}} / x_{\text{AH}}$ для аллилсиланов и аллилсилоксанов при 80° (рис. 2).

Из графика рассчитаны отношения констант, приведенные в последней графе табл. 3.

Из приведенных данных следует, что вероятность присоединения метильного радикала к аллильной двойной связи в 33—43 раза больше вероятности отрыва водорода от метильных групп исследуемых соединений (k_2/k_1) и только примерно в 4 раза больше вероятности отрыва водорода от соответствующего соединения, включая отрыв от метиленовой группы у двойной связи (k_2/k_5). Эти данные указывают на решающую роль α -метиленовых групп в реакции отрыва атома водорода, что иллюстрируется также значениями k_5/k_1 .

Таблица 3

Реакции метильного радикала с аллилсиланами и аллилсилоксанами при 80°

Раствор в 	Концентрация моноксира, мол. %	$\frac{CH_4}{CO_2}$	$\frac{k_2}{k_1}$ опыт- ное	Отношение констант
$(CH_3)_3SiCH_2-CH=CH_2$	1	0,585	28	$k_2/k_1 = 33$
	3	0,430	25	$k_5/k_2 = 0,23$
	5	0,350	23	
	7	0,308	20,5	$k_5/k_1 = 7,6$
$CH_3>Si-O-Si<CH_2-CH=CH_2$	1	0,545	37,4	$k_2/k_1 = 43,5$
	3	0,380	32,3	$k_5/k_2 = 0,28$
$CH_2=CH-CH_2>Si-O-Si<CH_3$	5	0,310	28,2	
	7	0,283	23,6	$k_5/k_1 = 12,2$

Как было показано выше, в винилсиланах и винилсилоксанах отношение k_2/k_1 составляет соответственно 86 и 140, что указывает на значительно более высокую реакционную способность винильных групп в реакции со свободными радикалами (сравнительно с аллильными).

Из всех приведенных данных следует также, что реакционная способность двойных связей винильного и аллильного типов в силоксанах заметно выше, чем в силианах.

Реакции метильного радикала с винилсилоксантами в присутствии фторкремнийорганических соединений. Экспериментальные данные о взаимодействии метильного радикала с винилсилоксановыми соединениями в присутствии фторкремнийорганических соединений приведены в табл. 4.

Из этих данных видно, что замена ОМЦТС на тетра- γ -трифторпропилтетраметилциклотрасилоксан существенно не влияет на закономерности протекания реакций. В присутствии трифторпропилсилоксановых звеньев полимеризация винилсилоксанов протекает обычным образом, что приводит к изменению выхода метана в ходе проведения опыта (опыты 2 и 3).

Выход метана примерно такой же, как и в случае применения окта-метилциклотрасилоксана в качестве растворителя.

Экспериментальная часть

Соединения, используемые в работе, перегоняли непосредственно перед употреблением; их физические константы соответствовали литературным данным. Предварительно было установлено, что ни одно из исследуемых соединений не содержит перекисных групп и не влияет на определение перекиси. В опытах, где одновременно применялось несколько силоксановых соединений, нерастворимых или ограниченно растворимых одно в другом, проводили реакцию диспропорционирования в присутствии 0,01% KOH при нагревании до получения гомогенного раствора. Реакцию диспропорционирования проводили для следующих соединений: ОМЦТС — ОФЦТС,

Таблица 4

Реакции метильного радикала с винилсилоксанами в присутствии фторкремнийорганических соединений при 80°

Опыт, №	Раствор в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O})_2-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$	Молярное отношение повторяющихся звеньев смеси растворителей	Концентрация перекиси ацетила, мол/л.	Отбор пробы газов за период времени, мин.	$\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}$
1	$[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4$		0,0905		0,684
2	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO} = 19$	0,0998	0—5	0,090
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO} = 1$		0—19	0,095
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			38—48	0,162
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			50—80	0,200
3	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO} = 19$	0,1005	0—5	0,272
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO} = 1$		0—19	0,318
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			27—37	0,400
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			38—48	0,425
	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			0—150	0,390

ОМЦС — гептаметилвинилциклотетрасилоксан, тетра- γ -трифторпропилтетраметилциклотетрасилоксан — гептаметилвинилциклотетрасилоксан. Синтез перекиси ацетила осуществлялся по методу [4]. Содержание перекиси в растворе определяли йодометрически [5]. Глубину разложения перекиси определяли как по количеству выделившегося CO_2 , так и йодометрически.

Реакции разложения перекиси в кремнийорганических соединениях изучали при 80 и 95°. Опыты проводили на установке, схематически представленной на рис. 3.

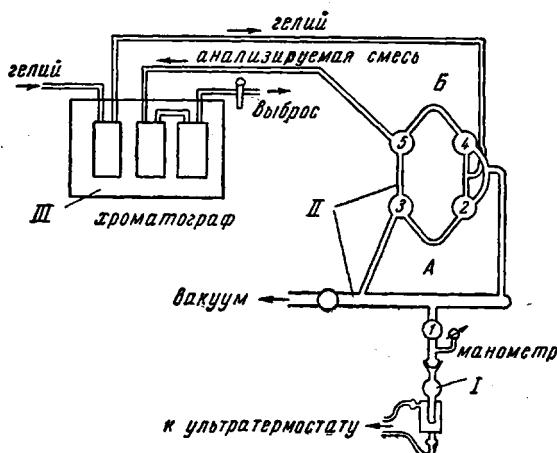


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Установка состояла из следующих трех основных частей: реактора I, представляющего собой ампулу с шарообразной средней частью, присоединенного непосредственно к вакуумной линии, вакуумной системы II, включающей краны и мерники для отбора проб выделяющихся газов и последующего их анализа, и хроматографической установки для анализа газов III, непосредственно соединенной с вакуумной системой и реактором.

Методика проведения опытов. В реактор загружали раствор перекиси ацетила в сухом чистом изопентане и исследуемые соединения. Изопентан отгоняли на холоду, предварительно установив режим его полной отгонки. После этого из реактора отбирали пробу (1 мл) для определения исходной концентрации перекиси ацетила. Реактор охлаждали жидким азотом, дегазировали и откачивали до остаточного давления 10^{-3} — 10^{-4} мм.

Нижнюю узкую часть реактора, содержащую раствор исследуемых соединений, после достижения комнатной температуры помещали в ультратермостат, где поддерживалась заданная температура с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли следующим образом: устанавливали рабочий поток гелия в хроматограф через кран 4, мерник B и кран 5. Отбирали пробу газа из реактора в вакуумированный мерник A через краны 1 и 2 и затем соответствующим переключением кранов 2, 3, 4 и 5 анализируемую смесь потоком гелия отправляли в хроматограф. Режим анализа: скорость газа-носителя (гелия) — 2 л/час; твердая фаза — силигакель марки МСМ Ф (0,3—0,4 мм); хроматографическая колонка длиной 2 м и диаметром 8 мм; температура колонки 60°.

Предварительно на искусственных смесях CH₄, CO₂ и C₂H₆ было показано, что указанная методика обеспечивает получение достаточно точных результатов.

Выводы

1. Количественно изучены конкурирующие реакции отрыва атома водорода и присоединения свободного метильного радикала при его взаимодействии с кремнийорганическими соединениями, содержащими метильную, фенильную, винильную, аллильную и трифторметильную группу у атома кремния.

2. Показано, что акцепторная способность фенильных групп в силоксанах по отношению к метильному радикалу в 16 раз выше акцепторной способности бензола. Показана также высокая акцепторная способность винильных и аллильных групп в силоксанах и силанах.

3. Показано, что акцепторная способность фенильных и винильных групп в силоксанах существенно выше, чем в соответствующих силанах.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1949, 1955.
2. M. Levy, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5981, 1954.
3. R. P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5557, 1956.
4. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3686, 1953.
5. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд. ин. лит., 1961, стр. 115.

REACTION OF THE FREE METHYL RADICAL WITH ORGANOSILICON COMPOUNDS

S. I. Beilin, N. A. Pokatilo, B. A. Dolgoplosk

Summary

The competing abstraction of a hydrogen atom by a free methyl radical and addition of the radical radical on reaction of the latter with organosilicon compounds containing a methyl, phenyl, allyl or trifluoropropyl group at the silicon atom has been quantitatively investigated. It has been shown that the methyl acceptor capacity of the phenyl and vinyl groups attached to the silicon atom is much greater than that of the corresponding aromatic and unsaturated hydrocarbons. Data have been obtained on the relative activities of the allyl organosilicon compounds.