Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ
и С. А. ПАВЛОВ

О ТЕРМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ АЛКИЛ(АРИЛ)АЦЕТОКСИСИЛАНОВ И АЛКИЛГИДРОКСИСИЛАНОВ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ И В ПОЛИОРГАНОМЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ

Из литературы известно, что полиорганосилоксаны образуются в результате гидролиза алкил(арил)галоидосиланов, алкил(арил)алкоксисиланов или других соединений, содержащих гидролизуемые группы в молекуле мономера (1). Наши исследования показали, что полиорганосилоксаны также легко получаются при нагревании алкил(арил)-ацетоксисиланов. Термическое превращение метилфенилдиацетоксисилана протекает с большой скоростью при температурах выше 200° по следующей схеме:

$$n\mathrm{CH_3 \cdot C_6H_5Si\,(OCOCH_3)_2} \rightarrow (\mathrm{CH_3C_6H_5SiO})_n + (\mathrm{CH_3CO})_2\mathrm{O}.$$

Изучение кинетики реакции показывает, что она протекает согласно уравнению, характеризующему реакцию первого порядка

$$K = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_t}{C_0},$$

где K — константа скорости реакции; C_t — содержание CH_3COO-групп в процентах в момент времени t; C_0 — исходное содержание CH_3COO-групп в процентах.

На рис. 1, 2 и 3 показаны экспериментальные данные по превращению метилфенилдиацетоксисилана при 226, 252 и 266°, которые хорошо согласуются с уравнением для реакции первого порядка.

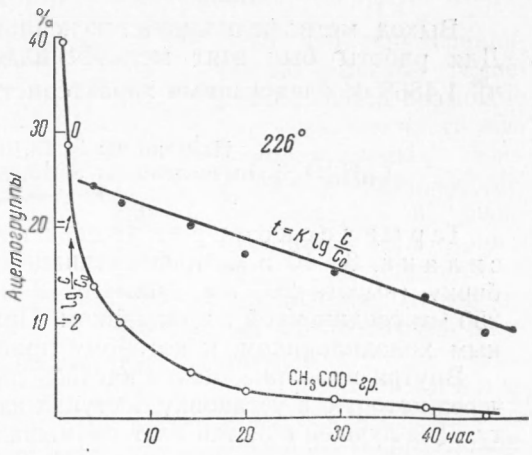


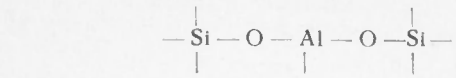
Рис. 1

Численные значения константы скорости термического превращения фенилметилдиацетоксисилана в полифенилметилсилоксан при различных температурах следующие:

Температура в °С	204	226	252	266
$K \cdot 10^2$ (среднее)	9,3	25,3	59,4	80,2

Ранее было показано (2), что полиорганосилоксаны, содержащие гидроксильные группы у атома кремния, способны при нагревании не только к реакции конденсации с образованием силоксанных связей, но могут также реагировать с металлами или гидратами окисей металлов

с образованием нового класса полимеров полиорганометаллосилоксанов со следующей структурой полимерной цепи:



Образование таких полимеров может протекать, например, по следующей схеме:

$$6HOSiR_2OSiR_2OSiR_2OH + 2Al \rightarrow 2\,[HOSiR_2OSiR_2OSiR_2O]_3\,Al + 3H_2.$$

Образующиеся полимеры по своему составу аналогичны силикатам, но отличаются от последних тем, что в их состав входят органические радикалы, которые придают им ряд характерных свойств.

Изучение этой реакции показало, что мономерные кремнийорганические соединения также реагируют при нагревании с металлами с образованием мономерных триалкилалюмосилоксанов по схеме:

$$6R_3SiOH + 2Al \rightarrow 2\,(R_3SiO)_3\,Al + 3H_2.$$

Диалкилдигидроксисиланы реагируют с алюминием по аналогичной схеме и образуют полиалкилалюмосилоксаны.

При взаимодействии триэтилсиланола с алюминием нами был получен и выделен нонаэтилалюмоокситорисилоксан — твердое кристаллическое вещество с т. пл. 159°.

Реакция образования нонаэтилалюмоокситорисилоксана и его свойства являются дополнительным доказательством образования группировок $\equiv Si-O-\underset{|}{Al}-O-Si\equiv$ в цепях молекул полиорганометаллосилоксанов.

Экспериментальная часть

Метилфенилдиацетоксисилан. Метилфенилдиацетоксисилан был синтезирован нами по методу, описанному ранее для фенилтриацетоксисилана ([3]), по схеме:

$$CH_3C_6H_5SiCl_2 + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3C_6H_5Si\,(OCOCH_3)_2 + 2CH_3COCl.$$

Выход метилфенилдиацетоксисилана составлял 80% теоретического. Для работы был взят метилфенилдиацетоксисилан с т. кип. 198,5°, n_D^{20} 1,4868 со следующими характеристиками:

Найдено %: Si 13,10; C 55,6; H 6,5; $OCOCH_3$ 49,8
$C_{11}H_{14}O_4Si$. Вычислено %: Si 13,33; C 55,6; H 6,68; $OCOCH_3$ 49,6

Термическое превращение фенилметилдиацетоксисилана. 8—10 г метилфенилдиацетоксисилана было помещено в пробирку (высота 290 мм, диаметр 12 мм) с отводной трубкой, на высоте 250 мм соединенной с приемником. Приемник на выходе снабжен воздушным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка.

Внутри пробирки, почти касаясь дна, проходила капиллярная трубка, через которую в установку поступал азот со скоростью 30—50 мл в минуту. Для лучшей очистки азот промывался раствором пирогаллола в едком натре и сушился серной кислотой. Температура опыта поддерживалась в пределах $\pm$ 0,3°.

Летучие продукты реакции собирались в приемнике, который охлаждался твердой углекислотой. В процессе нагревания из пробирки периоди-

чески отбирались пробы продукта, в которых определялось содержание ацетогрупп и коэффициент преломления. Опыты проводились при температурах 204, 226, 252 и 266°.

В процессе термической обработки метилфенилдиацетоксисилана собранные летучие продукты реакции имели температуру кипения, соответствующую уксусному ангидриду.

Таблица 1

Время от начала опыта в час.	Колич. летучих в г	Содерж. уксусн. ангидрида в %	n_D^{20}
0,58	0,3	95,3	1,4050
1,66	—	99,5	1,4054
3,83	0,54	100	1,3987
14,33	0,11	99,3	1,3969

В табл. 1 приведены характеристики собранных летучих продуктов, состав и свойства которых указывают на то, что побочным продуктом реакции термического разложения метилфенилдиацетоксисилана является уксусный ангидрид.

Изменение содержания ацетоксигрупп в полимере, образующемся в результате термического превращения метилфенилдиацетоксисилана, а также зависимость $t = K \lg \frac{C_t}{C_0}$ приведены на рис. 1—3. Во всех случаях можно видеть хорошую сходимость с уравнением, характеризующим реакцию первого порядка, за исключением опыта, проведенного при температуре 266°, в котором зависимость $t = K \lg \frac{C_t}{C_0}$ отклоняется от прямолинейной. Мы объясняем это тем, что при сравнительно высокой температуре опыта возможно улетучивание части низкомолекулярных продуктов реакции, удаление которых из реакционной смеси приводит к погрешности в определении содержания ацетоксигрупп в полимере.

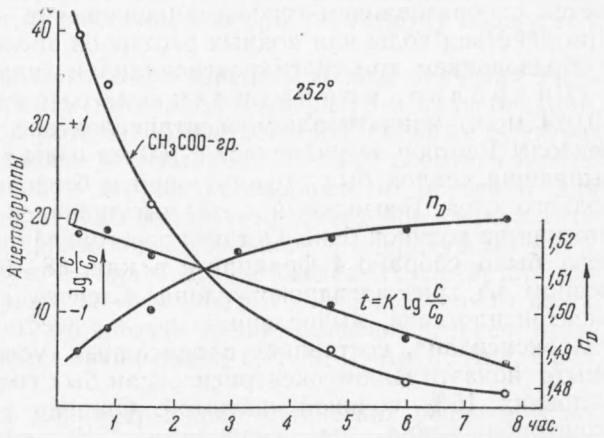


Рис. 2

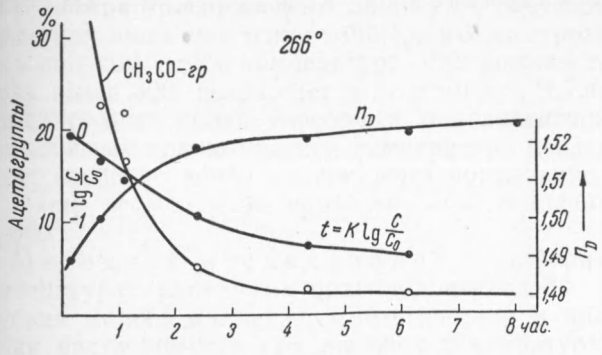


Рис. 3

Нонаэтилалюмоокситрисилоксан. В круглодонную колбу с обратным холодильником было помещено 2,7 г (0,1 мол.) тонкой алюминиевой стружки, 39,6 г (0,3 мол.) свежеперегнанного триэтилгидроксисилана и

0,005 г хлорной ртути. Смесь реагентов была нагрета до температуры 150—160°, после чего немедленно началось растворение алюминия. Реакция протекала весьма бурно, так что колбу приходилось охлаждать холодной водой. Для завершения процесса реакционная смесь нагревалась при 140° около 1 часа до почти полного растворения алюминия. После охлаждения продукт, представлявший собой сероватую кристаллическую массу, растворялся в бензоле, нерастворившиеся примеси отфильтровывались, и бензол отгонялся на кипящей водяной бане. Для удаления не вступившего в реакцию триэтилгидроксисилана отгонка под конец проводилась под вакуумом до 85° при 5 мм. В результате было получено 37 г вещества, что составляет 88% теоретического выхода.

Найдено %: Si 29,52; 19,13; Al 6,56; 6,56;
$C_{18}H_{45}O_2Si_3Al$. Вычислено %: Si 20,0; Al 6,7

Молекулярный вес (криоскопически в бензоле): найдено 424, вычислено 420.

Нонаэтилалюмоокситрисилоксан представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 159°. При перегонке под вакуумом разлагается с образованием гексаэтилдисилоксана и полимерных продуктов. При действии воды или водных растворов кислот частично гидролизуется с образованием триэтилгидроксисилана и гидроокиси алюминия.

Гидролиз нонаэтилалюмоокситрисилоксана. 10 г (0,024 мол.) нонаэтилалюмоокситрисилоксана было растворено в 50 мл бензола. Раствор встряхивался с 100 мл воды в течение 2 час., после чего выпавший осадок был отфильтрован и бензольный слой был отделен от водного слоя. Бензольный слой высушивался поташом, и бензол был отогнан на водяной бане. Остаток перегонялся под вакуумом, в результате чего было собрано 4 фракции с т. кип. 88—98°/9 мм, состоявшей в основном из триэтилгидроксисилана. Степень гидролиза нонаэтилалюмоокситрисилоксана, вычисленная по количеству выделившегося триэтилгидроксисилана, составляет в описанных условиях 42,2%. Во втором опыте нонаэтилалюмоокситрисилоксан был гидролизован в тех же самых условиях 15% соляной кислотой. Степень гидролиза нонаэтилалюмоокситрисилоксана при гидролизе 15% соляной кислотой составляла 42,1%.

Поступило
10 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Голубцов, М. В. Соболевский, Усп. хим., 18, 145 (1949). [2] К. А. Андрианов, Авт. свид. № 71115, 15 II 1947. [3] К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1033 (1954).