

УДК 678.63:539.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКОКСИГРУПП
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИФЕНИЛБУТОКСИСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ
АТОМОВ****А. И. Сиднев**, **Р. М. Парамонов**, **А. С. Телешева**,
А. Н. Праведников

Процесс термоокислительной деструкции полифенилбутоксисилоксанов (ПФБС) начинается развиваться с заметной скоростью при температуре около 180°, при этом происходит окисление буюксигрупп и образование гидроксильных групп у атома кремния [1, 2]. В работе [2] было показано, что реакция имеет автокаталитический радикальный характер, причем агентами, ответственными за вырождение разветвления, могут быть перекиси и альдегиды.

Однако полученные данные не дают ответа на вопрос, каким образом происходит разрыв по Si—O—C-связи? В литературе на этот счет имеются противоречивые данные. Так, авторы [3] пришли к выводу, что в процессе термоокислительной деструкции фенилэтоксисилоксана разрыв связи Si—O—C происходит с отрывом алкильной группы, и, таким образом, образование новых силоксановых связей в процессе дальнейшего структурирования происходит за счет кислорода алкоксигруппы без участия свободного кислорода воздуха.

В [4] было показано, что в процессе гидролиза тетраэтоксисилоксана в присутствии тяжелоизотопной воды происходит разрыв связи Si—OC₂H₅, т. е. распад происходит с отрывом алкоксигрупп. Механизм, предложенный в [4], находится в соответствии с нуклеофильной схемой с пятивалентным кремнием в переходном состоянии [5]. К аналогичному заключению пришли авторы работы [6], которые показали, что кислотный гидролиз диметилди-*D*-2-бутоксисилана дает *D*-2-бутанол с той же самой оптической активностью, что и 2-бутанол, использованный для получения алкоксисилана. Указанный факт свидетельствует о сохранении связи C—O. Однако в данных случаях речь идет о щелочном или кислотном гидролизе, условия проведения которого существенно отличаются от условий проведения термоокислительной деструкции. Следовательно, вопрос о характере распада Si—O—C-связи при окислении ПФБС требует дополнительного уточнения.

В настоящей работе изучен механизм распада алкоксигрупп у атомов кремния в процессе термоокислительной деструкции ПФБС с использованием в качестве оксиданта кислорода, обогащенного тяжелым изотопом O¹⁸.

Методика эксперимента

Тяжелозотопный кислород был получен по методу [7]. Деструкцию проводили в запаянных ампулах калиброванного объема при 200° и $P_{O_2} = 140$ мм рт. ст. Анализ кислорода и продуктов деструкции осуществляли масс-спектральным методом [7].

Свойства полифенилбутоксисилоксана описаны в работе [1] под индексом ПФБС-1. Отношение содержания буюксигрупп к числу атомов кремния в полимере составляло 1,7, молекулярный вес 540 и вязкость 1,9 сст.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и на рис. 1 и 2 представлены результаты изучения расхода кислорода и накопления газообразных продуктов деструкции ПФБС-1.

Во всех без исключения случаях отношение изотопного содержания O¹⁸

Изменение содержания свободного кислорода и газообразных продуктов в процессе деструкции полифенилбутоксисилоксанов,
200°, $P_{O_2} = 145$ мм рт. ст.; навеска 0,2 г

m/g	Ион	Содержание * свободного кислорода и газообразных продуктов за время деструкции, мин.															
		0		30		45		60		75		90		120		180	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
28	(CO ¹⁷) ⁺	—	—	25,5	4,18	36,8	5,93	45,0	7,11	50,4	7,86	55,4	8,10	55,3	8,15	55,3	8,15
30	(CO ¹⁸) ⁺	—	—	7,4	1,21	10,1	1,63	12,5	1,98	12,4	1,93	13,7	2,00	13,6	2,01	13,7	2,02
	Сумма (CO ¹⁸) + (CO ¹⁸)	—	—	32,9	5,39	46,9	7,56	57,5	9,09	62,8	9,79	69,1	10,10	68,9	10,16	69,00	10,17
	Отношение CO ¹⁸ /CO ¹⁶			0,290		0,275		0,277		0,246		0,247		0,246		0,250	
32	(O ¹⁶ O ¹⁸) ⁺	22,0	3,62	10,4	1,71	6,3	1,01	3,8	0,60	2,0	0,31	—	—	—	—	—	—
34	(O ¹⁶ O ¹⁸) ⁺	44,2	7,35	20,4	3,35	12,0	1,93	7,4	1,17	3,7	0,57	—	—	—	—	—	—
36	(O ¹⁸ O ¹⁸) ⁺	33,8	5,63	16,0	2,62	9,2	1,48	4,2	0,66	2,8	0,44	—	—	—	—	—	—
	Сумма (O ¹⁶ O ¹⁸) + (O ¹⁷ O ¹⁸) + (O ¹⁸ O ¹⁸)	100,0	16,6	46,8	7,68	27,5	4,42	15,4	2,43	8,5	1,32	—	—	—	—	—	—
	Отношение O ¹⁸ /O ¹⁶	1,267		1,271		1,235		1,055		1,210		—		—		—	
44	(CO ¹⁶ O ¹⁶) ⁺	—	—	8,9	1,46	11,6	1,87	12,3	1,94	13,0	2,02	14,0	2,05	14,2	2,09	14,0	2,06
46	(CO ¹⁶ O ¹⁸) ⁺	—	—	9,0	1,48	11,4	1,84	12,0	1,90	12,9	2,01	13,8	2,02	13,9	2,05	14,0	2,06
48	(CO ¹⁸ O ¹⁸) ⁺	—	—	2,4	0,39	2,6	0,42	2,8	0,44	2,8	0,45	3,1	0,45	3,0	0,45	3,0	0,41
	Сумма (CO ¹⁶ O ¹⁶) + (CO ¹⁶ O ¹⁸) + (CO ¹⁸ O ¹⁸)	—	—	20,3	3,33	25,6	4,13	27,1	4,28	28,7	4,48	30,9	4,52	31,1	4,59	31,0	4,53
	Общее содержание:	100,0	16,6	100,0	16,4	100,0	16,11	100,0	15,79	100,0	15,59	100,0	14,62	100,0	14,75	100,0	14,70

* A — в %, B — в г-молях·10⁴.

и O^{18} в свободном кислороде по ходу реакции сохраняется практически неизменным (табл. 1 и рис. 1, а), что свидетельствует об отсутствии изотопного эффекта в процессе деструкции.

Как видно из полученных результатов, реакция характеризуется одновременным интенсивным поглощением кислорода и газовой выделением, причем последний процесс идет с более низкой скоростью, вследствие чего наблюдается общее понижение содержания газообразных продуктов в системе (рис. 2, кривая 4).

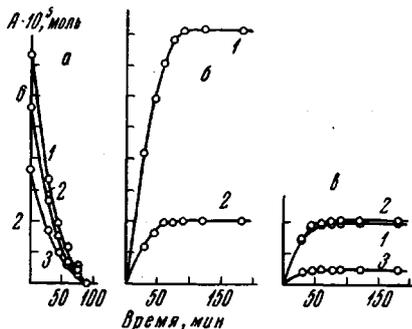


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания газообразных продуктов (A) различного изотопного состава в процессе термоокислительной деструкции ПФБС-1 при 200° и $P_{O_2} = 145$ мм рт. ст.; навеска 0,2 г:

а — расход кислорода: 1 — $O^{16}O^{18}$; 2 — O^{18} ; 3 — O_2^{16} ; б — накопление окиси углерода: 1 — CO^{16} ; 2 — O^{18} ; в — накопление двуокиси углерода: 1 — $CO^{16}O^{18}$; 2 — CO_2^{16} ; 3 — CO_2^{18}

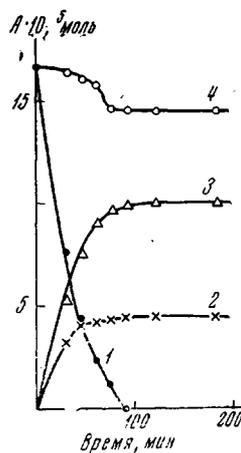


Рис. 2

Рис. 2. Изменение суммарного содержания кислорода (1), накопления CO_2 (2), CO (3) и общего изменения содержания газообразных продуктов (4) в процессе термоокислительной деструкции ПФБС-1 при 200° и $P_{O_2} = 145$ мм рт. ст.; навеска 0,2 г

Процесс характеризуется высокой степенью окисления — за 90 мин. реакции кислород полностью расходуется на окисление.

Судя по литературным данным [8], реакция изотопного обмена $CO^{16} + CO^{18} \rightleftharpoons CO^{18} + CO^{16}$ в условиях проведения эксперимента практически не имеет места, поэтому отношение CO_o / CO_p (где CO_o — окись углерода, образовавшаяся при окислении алкильных групп, а CO_p — при распаде алкоксигрупп) должно соответствовать отношению скоростей указанных реакций. В этом случае, если распад алкоксигруппы $\equiv SiOC_nH_n$ идет по связи $O-C$, отношение CO^{18} / CO^{16} должно соответствовать отношению O^{18} / O^{16} , поскольку CO будет являться продуктом единственной реакции — реакции окисления алкильных групп. И, наоборот, если CO образуется за счет распада алкоксигруппы, то отношение CO^{18} / CO^{16} будет меньше отношения O^{18} / O^{16} в свободном кислороде. Как видно из полученных результатов (табл. 1), действительно, отношение CO^{18} / CO^{16} значительно ниже отношения O^{18} / O^{16} в процессе всего времени реакции, что свидетельствует о частичном образовании CO по реакции распада алкоксигрупп полимера. Для определения CO_p было определено количество CO_o из соотношения

$$CO_o^{16} = CO_o^{18} \cdot \frac{O^{18}}{O^{16}}$$

и CO_p из соотношения

$$\text{CO}_p = \text{CO}_{\text{общее}}^{16} - \text{CO}_0^{16}$$

Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3, а.

Исходя из общего содержания конечных продуктов окисления CO_0 и CO_{20} , легко оценить количество кислорода, затраченное на полное окисление бутокси групп, образование силанольных групп и воды. При расчете авторы исходили из следующих предположений.

1. В процессе реакции на каждый акт окисления алкильной части бутокси группы происходит разрыв по связи $\equiv\text{Si}-\text{O}$ и в образовании силанольной группы или новой силоксановой связи участвует свободный кислород. Предположение о том, что на две алкокси группы один из атомов кислорода остается у атома кремния и принимает участие в образовании новой силоксановой связи, тогда как другой атом кислорода в конечных продуктах распада, в частности в CO_p , маловероятно. Этот случай теоретически может быть реализован, например, при бимолекулярном отрыве бутокси групп с образованием бутилового эфира или продуктов его распада.

В этом случае бимолекулярный процесс отрыва бутокси-

групп должен быть первичным, что противоречит литературным данным: процессы окисления протекают с энергиями активации гораздо более низкими (12—25 ккал/моль), чем реакции без участия кислорода. В работе [9] показано, что энергия активации термического распада бутокси групп ПФБС составляет 47 ккал/моль.

2. Частичное структурирование полимера в результате конденсации $2\equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{SiOSi}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ не влияет на определение общего количества кислорода, поглощенного полимером, на образование силанольных групп и воды, поскольку суммарное содержание кислорода в этих продук-

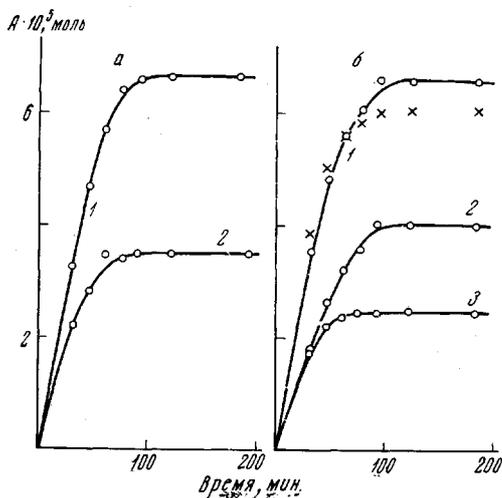


Рис. 3. Кинетические кривые:

а — накопления CO_p (1) и CO_0 (2); б — расхода кислорода: 1 — общего, 2 — поглощенного полимером и 3 — израсходованного на образование CO и CO_2 . Условия проведения эксперимента указаны в подписи к рис. 1 и 2; крестиками обозначены расчетные значения общего расхода кислорода

Таблица 2

Баланс расхода кислорода в процессе окисления ПФБС

Кислородсодержащее соединение	Метод определения	Расход кислорода (г-атомы · 10 ³) на образование кислородсодержащих соединений за время реакции, мин.						
		30	45	60	75	90	120	180
Сумма $\text{CO}^{16}_0 + \text{CO}^{18}_0$	Вычислено	2,21	2,98	3,62	3,53	3,66	3,68	3,70
	Найдено	6,66	8,26	8,56	8,96	9,04	9,18	9,06
$\text{Si}-\text{OH}$ (по CO_p)	Вычислено	3,18	4,58	5,47	6,26	6,44	6,48	6,47
	Вычислено	7,40	9,48	10,52	10,68	10,92	11,04	10,96
Общий расход кислорода	Вычислено	19,45	25,30	28,17	29,43	30,06	30,38	30,19
	Найдено	17,84	24,36	28,34	30,56	33,20	33,20	33,20

тах не изменяется. По этой же причине не влияет смещение равновесия в ту или иную сторону обратимой реакции изотопного обмена $\equiv\text{SiO}^{18} + \text{HO}^{16}\text{H} \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^{16}\text{H} + \text{HO}^{18}\text{H}$, которая имеет место в условиях проведения эксперимента. Известно, что соединения кремния проявляют тенденцию к реакциям нуклеофильного замещения. Эта тенденция в силанолах может привести к кислородному обмену. Нуклеофильное замещение обычно идет через промежуточный комплекс [4, 5], образующийся при взаимодействии воды или гидроксила с положительным углеродом или иным центральным атомом.

В спиртах, в противоположность карбонильным и карбоксильным соединениям, положительный характер углерода выражен слабо, что объясняет затруднения кислородного обмена в гидроксиле. В силанолах положительный характер кремния, являющийся следствием значительной поляризации $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -связи, выражен достаточно сильно для возможного обмена нуклеофильным замещением.

Так, в работе [4] было показано, что триэтилсиланол при 100° полностью обменивает свой кислород за 5 час. Основания и кислоты не препятствуют обмену. Кислород трифенилсиланола при 100° обменивается лишь на $\sim 40\%$.

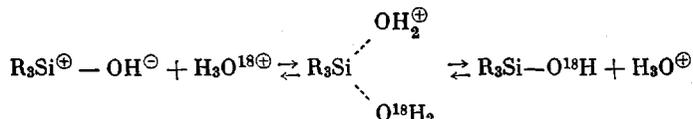
Обмену путем нуклеофильного замещения благоприятствует склонность кремния к достройке своей электронной оболочки добавочными электронами.

Ряд факторов свидетельствует о невозможности обмена по ионизационному механизму с образованием силиконий-иона



К их числу относится отсутствие заметного торможения обмена в щелочной среде и полное отсутствие сдвига максимума поглощения света в УФ-области для π -диметиламинофенилсиланола при переходе от нейтральных к кислым растворам [10].

Анализ кислотности продукта окисления ПФБС-1 по окончании реакции показал, что pH жидкости заметно падает. Указанный факт свидетельствует об образовании кислых продуктов, следовательно, можно сделать вывод, что в условиях термоокислительной деструкции ПФБС изотопный обмен кислорода в системе вода — силанол протекает по схеме



по аналогии с механизмом обмена триэтилсиланола [4].

Поскольку реакция $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ является вторичной по отношению к реакции образования силанольных групп, можно предположить, что изотопный обмен предшествует образованию новых силоксановых связей, а, следовательно, распределение тяжелоизотопного кислорода в системе вновь образованные силоксановые связи — силанол — вода является равновесным.

3. Окисление бутоксигрупп в статических условиях идет практически до конечных продуктов, т. е. до CO_0 , CO_{20} , H_2O и $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ с образованием одной молекулы CO при распаде одной бутоксигруппы. В результате окисления одной бутоксигруппы может образоваться одна силанольная группа у атома кремния, один моль CO по реакции распада алкоксигруппы, в сумме три моля CO и CO_2 , соотношение которых определяли из вышеприведенных экспериментальных данных (табл. 1), и, наконец, 4 моля воды из 8 атомов водорода.

В табл. 2 приведены результаты по определению содержания кислорода в продуктах окисления, общий расход кислорода, рассчитанный из содержания продуктов окисления и определенный экспериментально.

На рис. 3, б приведены кинетические кривые общего расхода кислорода, кислорода, поглощенного полимером и затраченного на образование газообразных продуктов. Как видно из полученных результатов, расчетные значения расхода кислорода удовлетворительно коррелируют с экспериментальными результатами, что подтверждает приемлемость гипотезы об основных направлениях развития деструктивного окисления алкоксигрупп.

Таким образом, в выбранных условиях проведения реакции происходит окисление алкоксигрупп до конечных продуктов с разрывом связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, образованием силанольных групп и новых силоксановых связей за счет свободного кислорода.

Выводы

1. С использованием тяжелоизотопного кислорода изучена реакция термоокислительной деструкции полифенилбутоксисилоксана.

2. Показано, что в процессе термоокислительной деструкции полифенилбутоксисилоксана происходит окисление алкоксигрупп, сопровождающееся разрывом $\equiv \text{Si}-\text{O}$ -связи. Бутоксигруппы окисляются по алкоксикислородной схеме с отрывом окиси углерода.

3. Показано, что между расчетными и экспериментальными результатами по определению расхода кислорода наблюдается удовлетворительная корреляция, что свидетельствует о правильности предполагаемого механизма реакции.

Министерство химической
промышленности

Поступила в редакцию
25 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Сиднев, Ф. Н. Вишневский, А. Ф. Моисеев, И. А. Зубков, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 99, 1970.
2. А. И. Сиднев, Ю. В. Хващевская, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 106, 1970.
3. Т. Н. Миллер, У. А. Цнелен, А. Я. Вайвад, *Кремнийорганические соединения*, изд-во НИИТЭХим, 1966, вып. 4, стр. 9.
4. И. Г. Хаскин, *Сб. статей по общей химии*, т. 2, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1530; *Ж. органич. химии*, **23**, 32, 1953.
5. Л. Соммер, *Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений*, изд-во «Мир», 1966.
6. Q. H. Kriebel, C. A. Burkhard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2689, 1947.
7. А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **B9**, 134, 1967.
8. E. Ingerson, *Bulletin of The Geolog. Soc. of Amer.*, **64**, 301, 1953.
9. А. И. Сиднев, Ю. В. Хващевская, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 1233, 1970.
10. H. Gilman, G. Dunn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2178, 1950.

A TRACER ATOM INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF ALKHYDROXY GROUP TRANSFORMATION DURING THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPHENYLBUTYLHYDROXYSILOXANES

A. I. Sidnev, R. M. Paramonov, A. S. Teleshova, A. N. Pravednikov

Summary

The mechanism of oxidative decomposition of butylhydroxy groups attached to the silicon atom was studied during thermooxidative degradation of polyphenylbutylhydroxysiloxanes. By oxidizing the polymer with a heavy isotope of oxygen it was shown that Si—O bond rupture in alkhydroxy groups brings about the formation of end oxidized products of the aliphatic substituted part of the molecule; CO, CO₂ and H₂O as well as CO were formed during butylhydroxy decomposition. The silanol groups and new siloxane bonds at the silicon atoms are formed with the participation of free molecular Oxygen. The possibility in the conditions of thermooxidative degradation of isotope-exchange between silanol groups in the polymer and water formed during oxidation was noted.