

(續)

分 子 式	按照Ф.С.自突	按照А.希托克	按照Р.О.辛烏埃爾	按照А.П.克萊希科夫
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	三甲基乙醇基硅甲烷	三甲基乙醇基硅烷	2-三甲基硅烷基乙醇	(三甲基乙醇基硅烷, 2-三甲基硅烷基乙醇
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\underset{1}{\text{O}}-\underset{2}{\text{SiH}_2}-\underset{3}{\text{O}}-\underset{4}{\text{SiH}_2}-\underset{5}{\text{O}}-\underset{6}{\text{Si}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2}-$ $\text{O}-\underset{7}{\text{SiH}_2}-\underset{8}{\text{O}}-\underset{9}{\text{SiH}_2}\text{OH}$	三甲基-二硅乙基-四 失水硅烷二醇	1,1,1-三甲基-3, 3-二二硅烷基-5-单 氧五硅氧烷	1,1,1-三甲基-3,3- 二二硅烷基五硅氧烷- 5-醇	1,1,1-三甲基-3,3- 二二硅烷基五硅氧烷- 5-醇
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{SiH}_2-$ $(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{SiH}_3)_2-(\text{CH}_2)_6-$ $\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$	—	—	—	1,1,1-三苯基-3,3- 二硅烷基六亚甲基-五 硅烷
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiH}_2-\text{O}-$ $-\text{SiH}-\text{O}-\text{SiH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{O}-\text{SiH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	—	—	3-三乙氧基二硅氧烷 基-六乙氧基-五硅氧烷	3-三乙氧基二硅氧基 -六乙氧基-五硅氧烷
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	二-(三乙基硅烷 基)-胺	六乙基二硅亚胺	六乙基二硅胺
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	六甲基二硅膦

* 名称中黑体字部分表示该化合物的性质和结构系从属于黑体字的一类化合物。——原作者注

硅有机化合物的名称

表 11

分子式	阿姆斯特丹的命名法	按照杜尔果夫和伏龙科夫	按照A. П. 克萊希科夫
$\text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_2)_2$ $\text{HSi}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$	二硅烷基甲基庚 1,1,1,5,5,5-六甲基-3-(三甲基硅 氧烷基)-三硅氧烷	2-甲基硅亚胺 Si-九甲基硅氧三硅氧烷	按照A. П. 克萊希科夫 二硅烷基-甲基庚 六甲基三甲基硅烷基三硅氧 烷
$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2$ $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_3((\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2)_2$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{O}((\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2)_2$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	1,1-二氯-1-硅环己烷 2,4,4-三甲基-2,4-二硅戊烷-2-醇 2,2,4,4,6,6-六甲基-2,4,6-三硅 庚烷 2,2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12, 14,14,16,16,16-十六甲基-3,9,15-三 氧-2,4,6,8,10,12,14,16-八硅十七烷 2,2,4,4,6,6,8,8-八甲基-1,5-二 氧-2,4,6,8-四硅环辛烷 2,2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12- 十二甲基-3,7,11-三氧-2,4,6,8,10, 12-六硅十三烷 2,2,3,3,4,4,5,5-八苯基-1-氧-2, 3,4,5-四硅环戊烷	Si-二氯硅环己烷 Si-五甲基二硅甲烷-1-醇 Si-八甲基三硅甲烷 Si-十八甲基-2,8,14-Si-三 氧八硅甲烷 Si-八甲基-1,5-二甲氧-环 四硅氧烷 Si-十四甲基-4,8-二甲氧 六硅氧烷 Si-八苯基-1-氧环戊硅烷	环五亚甲基二氯硅烷 五甲基亚甲基二硅醇 八甲基二亚甲基三硅烷 十八甲基-2,3,5,6-四亚甲 基-八硅三氧烷 八甲基环-1,3-二 甲基-四 硅二氧烷 十四甲基-2,4-二亚甲基-六 硅三氧烷 八苯基环四硅氧烷
$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ $\text{O}-)_2$ $((\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$	2,2,4,4-四甲基-3-氧-2,4-二硅戊 烷 2,2,6,6-四甲基-4,4-二氧甲基硅烷 基-氧庚烷 2,4,4,6-四甲基-2,4,6-硅-3,5-氧 -2,6氧庚烷	Si-六甲基二硅氧烷 Si-六甲基二硅氧烷 Si-十二甲基-3,3-二硅氧三 硅氧烷 Si-六甲基三硅氧烷-1,5-二 醇 Si-四甲基硅烷, 硅酸甲酯	六甲基二硅氧烷 六甲基二-(三甲基硅氧基) -三硅氧烷 六甲基三硅氧烷-1,3-二醇 四甲基硅烷
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-$ $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$ $\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{HOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	2,2,4,4,5,5,6,6-八苯基-1,3-二 氧-2,4,5,6-四硅环己烷 2,2,4,4-四甲基-3-氧-2,4-二硅戊 烷 2,2,6,6-四甲基-4,4-二氧甲基硅烷 基-氧庚烷 2,4,4,6-四甲基-2,4,6-硅-3,5-氧 -2,6氧庚烷	Si-八苯基二硅氧烷-1,5- 二醇 Si-六甲基二硅氧烷 Si-十二甲基-3,3-二硅氧三 硅氧烷 Si-六甲基三硅氧烷-1,5-二 醇 Si-四甲基硅烷, 硅酸甲酯	八苯基环四硅氧烷 八苯基环四硅氧二氧烷 八苯基四硅-2-氧烷-1,4-二 醇 六甲基二硅氧烷 六甲基二-(三甲基硅氧基) -三硅氧烷 六甲基三硅氧烷-1,3-二醇 四甲基硅烷

1953年, A·B·托普切夫和K·A·安特里阿諾夫对低分子的和高分子的硅有机化合物, 提出了他們建議的命名法和分类的原則〔149〕。

他們的建議为下列几点:

1) 氢氧基团称为“羟”;

2) 高分子硅有机化合物的名称由分子鏈的末端基团和原子团的名称所組成, 同时指出它們的数目。同样地, 共聚物的名称也如此組成。硅原子則称为“硅烷”。

分子主鏈的結構是他們提出的高分子硅有机化合物分类的基础。分类的起始物質用硅氢化合物的聚合物 $H_3Si(SiH_2)_xSiH_3$, 而所有其它的高分子硅有机化合物都看作它的衍生物。

例如:

$(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2]_xSi(CH_3)_3$ (1-n) 六甲基聚二甲基硅烷;

$(CH_3)_3Si[CH_2Si(CH_3)_2]_xCH_2Si(CH_3)_3$ (1-n) 六甲基聚二甲基-亞甲基硅烷;

$(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_xOSi(CH_3)_3$ (1-n) 六甲基聚二甲基-硅氧烷;

$[(CH_3)_2SiO]_x$ 聚二甲基硅氧烷;

$(CH_3)_3Si[C_6H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2]_xC_6H_4Si(CH_3)_3$
(1-n) 六甲基聚四貳甲基亞苯基二硅氧烷;

$(CH_3)_3Si[O-\underset{\text{O}-}{\underset{|}{Al}}-OSi(CH_3)_2]_xO\underset{\text{O}-}{\underset{|}{Al}}-OSi(CH_3)_3$

(1-n) 六甲基聚二甲基鋁硅氧烷;

$(CH_3)_3Si[NHSi(CH_3)_2]_xNHSi(CH_3)_3$

(1-n) 六甲基聚二甲基胺基硅烷。

为便于比較作者的命名法和 A·B·托普切夫及 K·A·安特里阿諾夫的命名法, 表12中列出若干硅有机化合物的名称。

既然还没有一种統一的硅有机化合物的命名法, 因此本書中仍旧遵循作者的命名法。正文中所附的硅有机化合物名称的

表, 可以有助于读者在必要的情况下比较由各种命名法所得的名称。

硅有机化合物的名称

表 12

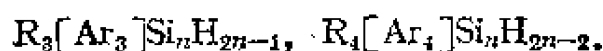
分 子 式	按照A. B. 托普切夫和 K. A. 安特里阿诺夫	按照A. П. 克萊希科夫
$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	二乙基二羟基硅烷	二乙基硅二醇
$(CH_3)(C_6H_5)Si(NH_2)_2$	甲基苯基二氨基硅烷	甲基苯基二氨基硅烷
$(CH_3)_3Si[CH_2Si(CH_3)_2]_nCH_2Si(CH_3)_3$	(1-n)六甲基聚二甲基亚 甲基硅烷	MeD_nMe -二甲基聚亚甲 基硅烷
$(CH_3)_3Si(OSi(CH_3)_2)_nOSi(CH_3)_3$	(1-n)六甲基聚二甲基硅 氧烷	MeD_nMe -二甲基聚硅氧 烷
$(CH_3)_3Si(C_6H_4Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2)_nC_6H_4Si(CH_3)_3$	(1-n)六甲基聚四二甲基 苯撑二硅氧烷	MeD_nMe -二甲基聚苯撑 二硅氧烷
$(CH_3)_3Si(O-Al-O-Si(CH_3)_2)_nO-Al-O-Si(CH_3)_3$	(1-n)六甲基聚二甲基铝 硅氧烷	MeD_nMe -二甲基聚铝硅 氧烷
$(CH_3)_3Si(NHSi(CH_3)_2)_nNHSi(CH_3)_3$	(1-n)六甲基聚二甲基胺 基硅烷	MeD_nMe -二甲基聚硅胺 基硅烷

§ 4 硅有机化合物的主要类型

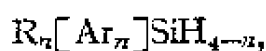
1. 硅氢化合物或烷基-和芳基硅烷

硅氢化合物或烷基-和芳基硅烷的分子, 按其结构而言, 系相当于硅烷分子中有一个或几个氢原子被碳氢基团所置换的情况。

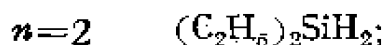
对于绝大多数被置换了的硅氢化合物, 其通式为:



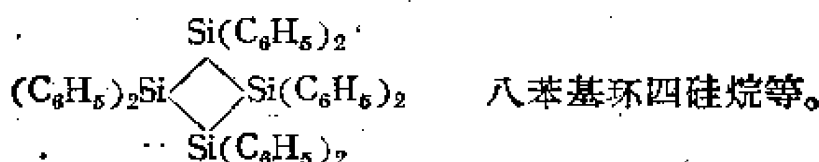
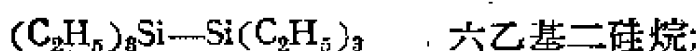
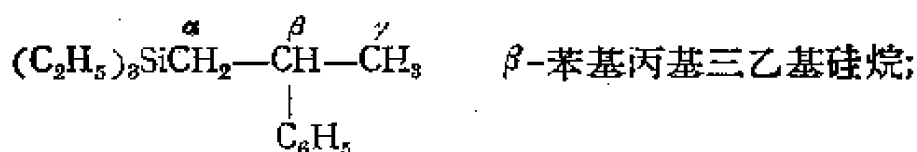
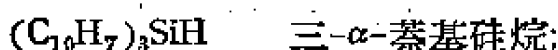
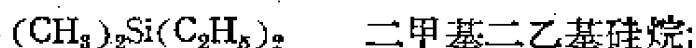
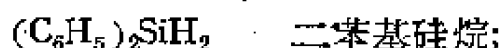
烷基-和芳基硅烷的通式可以用下式表示:



式中R和Ar为饱和的、不饱和的或芳香族碳氢基团。如果 $n=4$, 则分子式为 $R_4(Ar_4)Si$; 例如,



烷基-和芳基硅烷, 根据硅氢化合物中取代氢原子的数目, 可以称为一代、二代、三代、四代等。例如:



当硅烷分子中的氢原子被碳氢基团取代时, 生成硅原子和碳原子相联的键。由于这一点, 改变了硅有机化合物的稳定性; 当分子达到完全对称时, 分子的稳定性为最大。

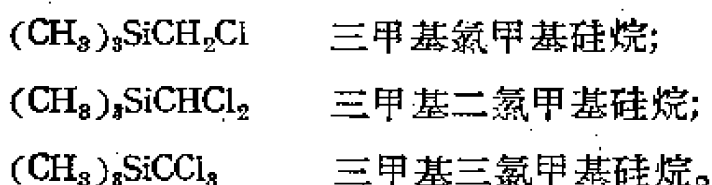
随着硅氢化合物中硅原子链长度的增加, 烷基-和芳基取代物的稳定性下降。因此, 含有未取代氢原子的高级烷基-和芳基硅烷, 是不稳定的。

目前, 已经知道有大量的组成中含有各种脂肪族和芳香族基团(直接和硅原子相联)的烷基-和芳基硅烷。

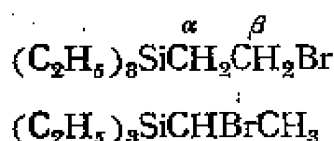
2. 硅氢化合物的卤代衍生物

硅氢化合物的卤代衍生物的分子，按其结构而言，系相当于烷基-和芳基硅烷中有一个或几个在碳原子上的氢原子被相应数量的氟、氯、溴、碘原子所取代的情况。根据有几个氢原子被卤原子所取代，分为一卤代、二卤代、三卤代和多卤代。

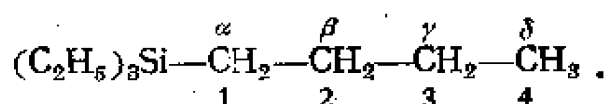
例如，当四甲基硅烷中一个甲基上有一个、二个或三个氢原子被氯原子所取代时，则相应地可制得下列化合物：



如果硅氢化合物中位于同一碳氢基团但在不同碳原子上的不同氢原子被卤原子所取代，则可以得到同分异构的化合物。例如：



卤原子的位置通常用指出碳原子和硅原子彼此位置的号码或希腊字母来表明：



因此，上述的四乙基硅烷的溴代衍生物就称为： β -溴乙基三乙基硅烷和 α -溴乙基三乙基硅烷。

这些硅氢化合物的卤代衍生物，其特点为组成中的卤原子，系直接和碳原子相联而不是和硅原子相联。因此，这些原子的性质和卤硅烷或烷基（芳基）卤硅烷中的卤原子的性质完全不同。

同时，在卤硅烷中，卤原子和硅原子的键具有卤酞特性（见下文）；而在硅氢化合物的卤代衍生物中的卤原子，在许多方面却和碳氢化合物的卤代衍生物中的卤素相似。

3. 烷氧基-和芳氧基硅烷 (正硅酸酯)

烷氧基 (芳氧基) 硅烷或正硅酸酯的分子, 按其结构而言, 系相当于正硅酸— H_4SiO_4 或 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 中的氢原子被碳氢基团所置换的情况:



正硅酸酯被分为简酯与混合酯。

下列各化合物属于简酯:

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 四甲氧基硅烷, 或正硅酸甲酯;

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 四乙氧基硅烷, 或正硅酸乙酯;

$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 四苯氧基硅烷, 或正硅酸苯酯。

属于混合酯的有:

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 二甲氧基二乙氧基硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 二乙氧基二苯氧基硅烷等。

烷氧基-和芳氧基硅烷能在水、酸和硷的作用下发生水解。它们的水解产物易于进一步缩合, 生成含有硅醚键的硅有机聚合物。

此时所得高分子硅有机化合物, 在性质上接近强烈脱水的多硅酸。这些化合物的性质, 视起始烷氧基硅烷的水解程度、缩合程度和反应初期产物的结构而定。

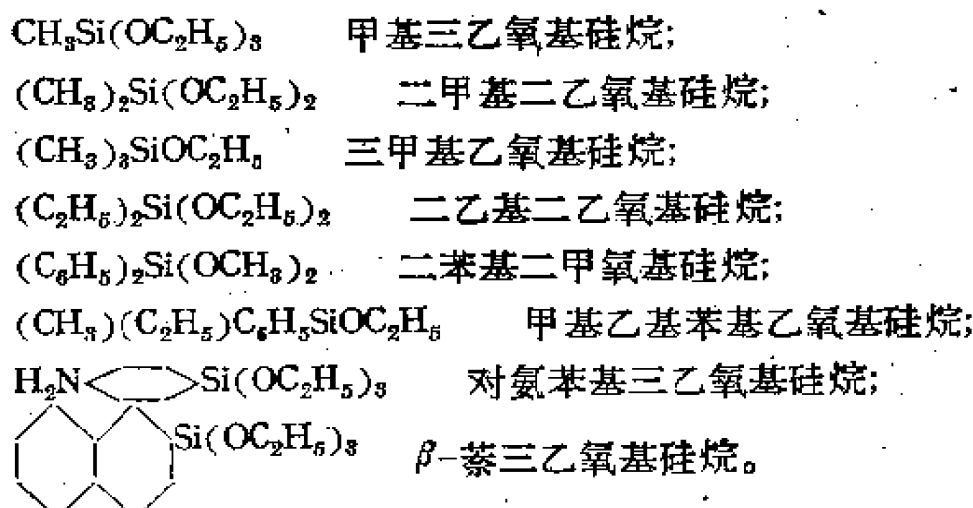
我们发现, 四烷氧基硅烷及其衍生物, 很容易和各种有机或无机的、在组成中含有活性官能团 (例如, OH 基) 的化合物发生反应。

4. 烷基-和芳基烷氧基硅烷

烷基-和芳基烷氧基硅烷的分子, 按其结构而言, 系相当于正硅酸酯中有一个或几个烷氧基团被碳氢基团所取代的情况。

对于正硅酸酯, 已经知道有三种类型的烷氧基取代物:

$\text{R}[\text{Ar}]\text{Si}(\text{OR}')_3$, $\text{R}_2[\text{Ar}_2]\text{Si}(\text{OR}')_2$ 和 $\text{R}_3[\text{Ar}_3]\text{Si}(\text{OR}')$, 其中 R、Ar 和 R' 可以是相同的或不不同的碳氢基团, 例如:

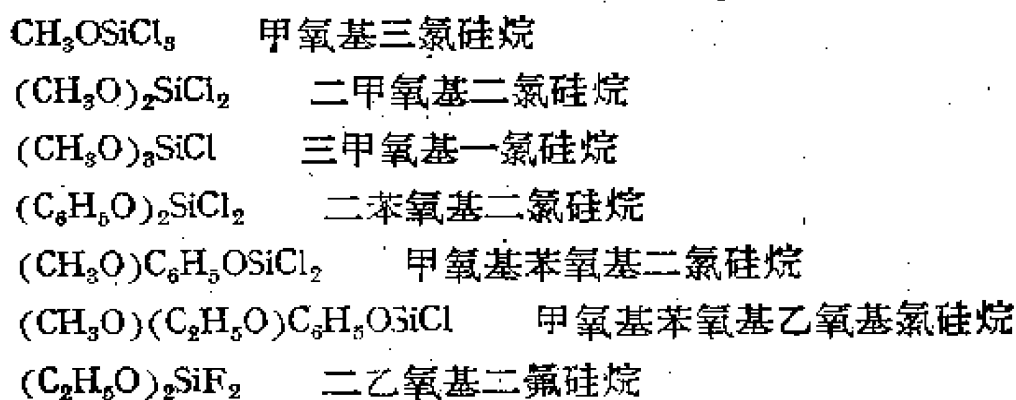


烷基-和芳基烷氧基硅烷的主要反应是水解和交换分解, 水解的同时所得的产物(烷基-和芳基硅醇)还会发生进一步缩合而成为烷基-和芳基硅氧烷。

单烷氧基硅烷在水解时生成硅醇 $\text{R}_3[\text{Ar}_3]\text{SiOH}$, 二烷氧基硅烷则生成硅二醇 $\text{R}_2[\text{Ar}_2]\text{Si}(\text{OH})_2$, 三烷氧基则生成硅三醇。这些情况具有重大的实际意义。

5. 烷氧基-和芳氧基卤硅烷

烷氧基-和芳氧基卤硅烷的分子, 按其结构而言, 系相当于卤硅烷分子中有一个或几个卤原子被相应数量的烷氧基-或芳氧基所取代的情况。根据取代卤原子的数目, 可分为: 单烷氧基-或芳氧基三卤硅烷—— $\text{R}[\text{Ar}]\text{OSiX}_3$; 二烷氧基-或二芳氧基二卤硅烷—— $(\text{R}[\text{Ar}]\text{O})_2\text{SiX}_2$; 三烷氧基-或三芳氧基卤硅烷—— $(\text{R}[\text{Ar}]\text{O})_3\text{SiX}$, 其中 R 和 Ar 为任意类型的碳氢基团, 例如:



$(C_4H_9O)_3SiF$ 三丁氧基氟硅烷

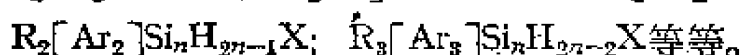
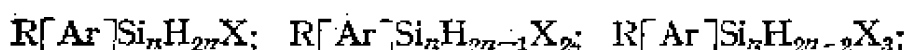
烷氧基-和芳氧基卤硅烷通常与正硅酸酯在一起。当把它们多次分馏可达到分离二者的目的。

烷氧基-和芳氧基卤硅烷容易被水水解,也易发生反映正硅酸酯和卤硅烷性质的各种反应(见下文)。

6. 烷基-和芳基卤硅烷

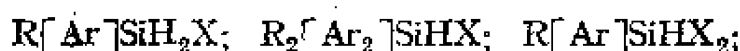
烷基-和芳基卤硅烷的分子,按其结构而言,系相当于硅烷分子中有二个或几个氢原子同时被碳氢基团和卤原子所取代的情况。

在绝大多数情况下,烷基-和芳基卤硅烷的通式为:

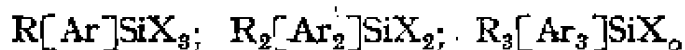


烷基-和芳基卤代硅烷可以有二种类型:

1) 含有氢原子的烷基-和芳基卤代衍生物:

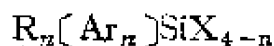


2) 不含氢原子的烷基-和芳基卤代衍生物:

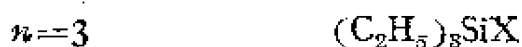


第一种类型的代表为数不多,第二种类型的化合物已经知道有很多。

不含氢原子的烷基-和芳基卤代硅烷,可以用下列式子来表示:



其中R和Ar为饱和的、不饱和的或芳香族碳氢基团。如果 $n=0$, 上述式子变为 SiX_4 。当 n 有不同数值时, 卤代物有下列形式:



相应地, 根据硅氢化合物中被取代的氢原子的数目, 烷基-和

芳基卤硅烷就称作一卤代、二卤代和三卤代的, 例如:

$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ 甲基氯硅烷;

$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 甲基二氯硅烷;


CH_3SiCl_3 甲基三氯硅烷;

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 三甲基氯硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 二乙基二氯硅烷;

$(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$ 甲基乙基二氯硅烷;

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ 三苯基溴硅烷;

 SiF_3 β -萘基三氟硅烷;

$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_3\text{SiF}$ 三- α -萘基氟硅烷。

在烷基-和芳基卤硅烷中, 直接和硅原子相联的卤原子, 活性大, 因此易于参加各种可能的反应(水解和交换)。

由于烷基-和芳基卤硅烷的卤原子具有较大的活动性, 因此广泛地应用它们来制取其它类型的硅有机化合物。

7. 烷基-和芳基氧硅烷(硅醇)

烷基-和芳基氧硅烷的分子, 按其结构而言, 系相当于烷基-和芳基硅烷中有一个或几个氢原子被氢氧基团所取代的情况; 因此, 硅醇在结构上和醇相似。

烷基-和芳基氧硅烷的通式可以由下式表示:



其中R和Ar为饱和的、不饱和的或芳香族碳氢基团。如果 $n=0$, 上式就变为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

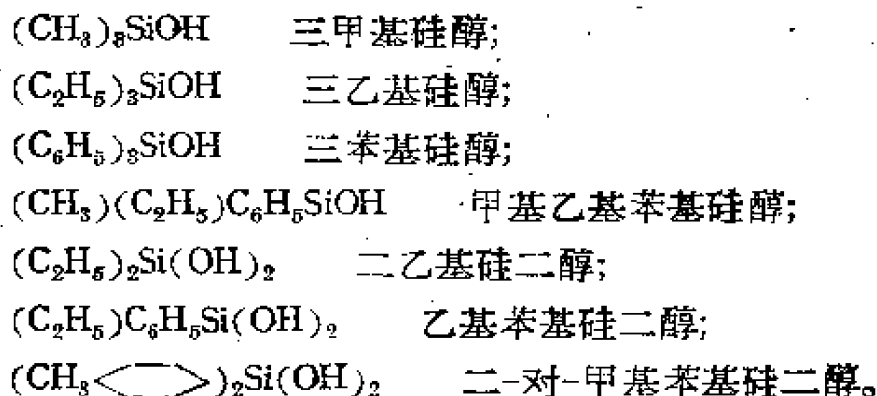
当 n 有不同数值时, 分子式有不同形式, 今举如下数例:

$n=1$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$;

$n=2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$;

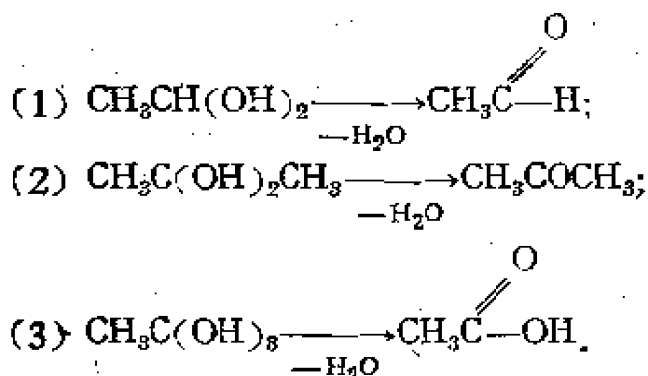
$n=3$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OH})$ 。

根据分子中所含羟基数目的不同, 可以分为一烷基(芳基)、二烷基(芳基)和三烷基(芳基)硅醇, 例如:



硅醇系不稳定的化合物，虽然它和相应的有机化合物比较起来，还是比较稳定的含羟基的化合物。

在同一个碳原子上含二个以上羟基的有机化合物，仅是假想的。因为它们生成时，立即脱去水并转变为醛（1）、酮（2）或羧酸（3）：



在同一个硅原子上含有二个羟基的硅醇，由于硅原子的正电性，可以以游离状态存在。它们和有机的相似体不同，倾向于发生缩合，同时放出水，而得到聚合物。近来文献上曾指出也存在硅三醇〔150〕。

硅醇缩合时生成硅氧烷。

8. 烷基-和芳基氧硅烷（硅醇）的复酯

烷基-和芳基氧硅烷的复酯分子，按其结构而言，系相当于硅醇分子中的羟基被酸根（醋酸根）所取代的情况。

醋酸根取代的这类通式，可以用下式来表示：



其中 R 与 Ar 为饱和的、不饱和的或芳香族碳氢基团, Ac 为醋酸根—— OCOCH_3 等。如果 $n = 0$, 则上式变为 SiAc_4 , 例如:

当	$n=0$	$\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$;
	$n=1$	$\text{R}[\text{Ar}]\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$;
	$n=2$	$\text{R}_2[\text{Ar}_2]\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$;
	$n=3$	$\text{R}_3[\text{Ar}_3]\text{SiOCOCH}_3$ 。

硅醇的复酯可分为由有机酸和无机酸所生成的两种:

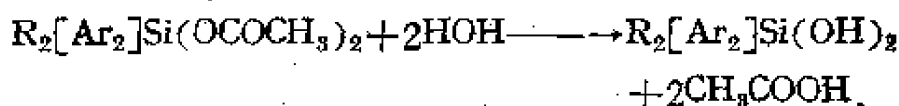
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$ 醋酸酯,

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$ 硫酸酯。

也有混合的化合物, 例如:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OCOCH}_3$ 乙基二乙氧基醋酸硅烷。

硅醇复酯的特点是它们能够水解, 生成硅醇:



此时生成的硅醇发生缩聚, 生成高分子化合物。

9. 硅氧烷 (硅醚)

硅氧烷是一类特殊的硅有机化合物, 在有机化合物中没有与之相类似的物质。它们的特点是在分子含有硅醚键:



硅氧烷的通式可以表示如下:

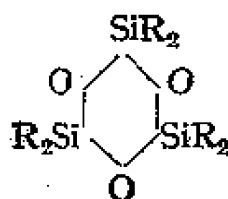
(1) 对于开链的硅氧烷:



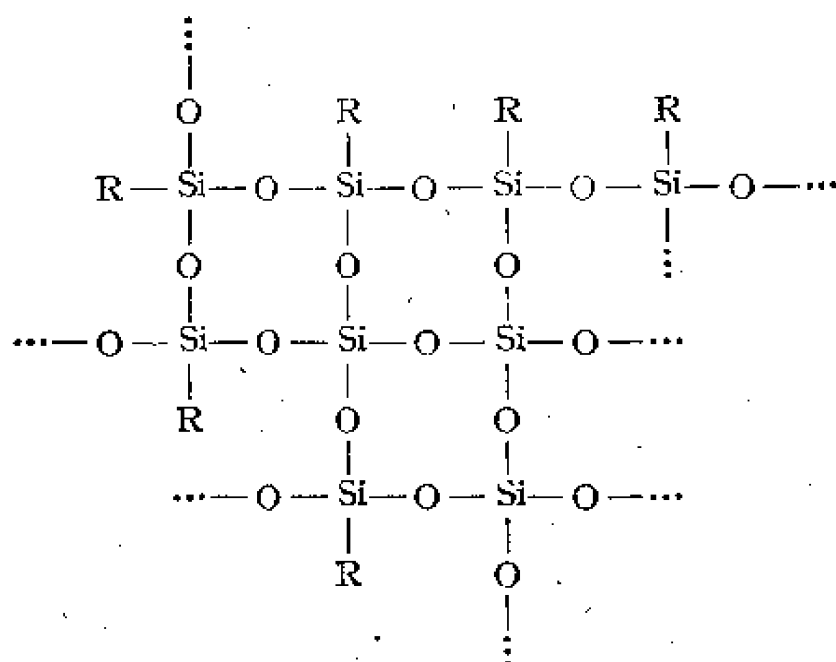
式中 R 可以是氢、烷基、芳基、烷氧基或其它基团;

(2) 对于环链结构的硅氧烷: $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ 。

例如:



(3) 对于网状结构的硅氧烷:



目前已经知道存在着不同组成和结构, 并且在分子中有不同数目硅醚键的硅氧烷:

例如:

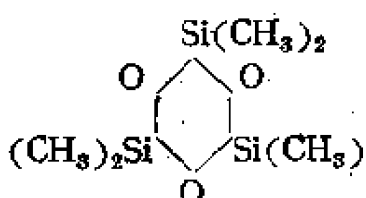
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ 六甲基二硅氧烷;

$(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ 六苯基二硅氧烷;

$(C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_3$ 六乙氧基二硅氧烷;

$(C_2H_5O)_3SiOSi(OC_2H_5)_2OSi(OC_2H_5)_3$ 八乙氧基三硅氧烷;

$(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ 三甲基三乙基二硅氧烷;

$[(CH_3)_2SiO]_3$ 或  六甲基环三硅氧烷;

$[(C_6H_5O)_2SiO]_4$ 八苯氧基环四硅氧烷;

$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ *MeD_nMe*-二甲基聚硅氧烷。

所得聚硅氧烷可以是液体、油、弹性体、树脂或固态物质, 视缩聚起始物质的性质和反应持续条件而定。

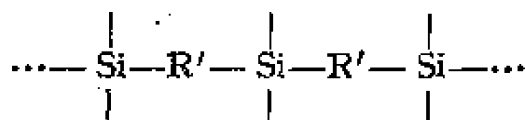
硅醚键的特点是强度高，难以破坏。硅醚键的键可以达到相当长度。

硅氧烷的分子在一定程度上和天然硅酸盐的分子相似；当后者的氢和金属原子被碳氢基团所取代时，即成为前者。

高分子量的硅氧烷具有十分重大的技术价值。

10. 亚甲基硅烷、苯撑硅烷、二苯撑硅烷

亚甲基硅烷、苯撑硅烷和二苯撑硅烷的特点是硅原子和碳原子交替成键。在这些化合物中，硅原子借助于二价基团而彼此联结起来：



其中R'为二价基团： $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—C}_2\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 等等。

可以用如下通式来表示这些化合物：



本类化合物的代表有：

$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 六丙氧基亚甲基二硅烷；

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$ 六己氧基亚乙基二硅烷；

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 六苯氧基亚乙基二硅烷；

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 六甲基六亚甲基二硅烷；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 六乙基苯撑二硅烷；

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 八甲基苯撑三硅烷。

11. 其它硅有机化合物

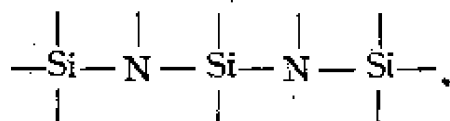
在其它各种硅有机化合物中，最有意义的是各式各样的高分子硅有机化合物（见下文）。

也应当指出含氮和含硫的硅有机化合物。

含氮的硅有机化合物可以分成二种类型：

1) 氨基硅烷，在结构上和有机胺相仿，例如： $\text{R}_3(\text{Ar}_3)\text{SiNH}_2$ ；

2) 硅胺, 其特点为含有硅氮原子相交替的键:



属于这类化合物的有:

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$ 三乙基氨基硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 二乙氧基二氨基硅烷;

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$ 三苯基氨基硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 六乙基二硅胺;

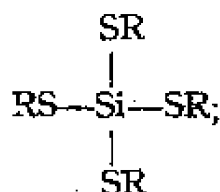
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 六苯基二硅胺;

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ β -胺乙基三苯基硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNHC}_2\text{H}_5$ 乙胺基三乙基硅烷。

含硫的化合物也分成二种类型:

1) 烷基-和芳基烃硫基化合物, 含有 C-S-Si 键:



2) 硅硫烷, 在结构上和硅氧烷相似, 不过后者的氧原子被

硫原子所取代: $\cdots-\text{Si}-\text{S}-\text{Si}-\text{S}-\text{Si}-\text{S}-\cdots$

例如:

$(\text{CH}_3\text{S})(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{Si}$ 甲硫基三丁硫基硅烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{Si}$ 乙氧基三丁硫基硅烷;

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 六甲基二硅硫烷;

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{S}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 八乙基三硅硫烷。

第三章 制取硅有机化合物的原料和方法

§ 1. 合成硅有机化合物的基本原料

合成最重要的硅有机化合物的基本原料是單質硅和 卤 硅烷〔58—64; 68—69; 151〕。

由上述原料制取硅有机化合物的图解，列于图13中。

由图可知，合成硅有机化合物最主要的起始物質实际上是硅石〔5, 6, 109, 152〕。由硅石所生成的物質和相应的有机化合物作用，可以制得各种硅有机化合物。例如，用四氯化硅、醇（ CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ 等）和酚（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 等）来制取烷氧基和芳氧基硅烷（正硅酸酯）；用四氯化硅、卤代烃（ CH_3Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 等）和金屬鎂（格里那方法）来制取烷基或芳基氯硅烷；用單質硅和卤代烃以直接法合成烷基或芳基氯硅烷等等。

下面介紹一些在硅有机化合物合成化学和化学工艺学中具有重要意义 的卤硅烷的特性。

四氯化硅是卤硅烷中最簡單的一个。卤硅烷的稳定性，由四氯化硅至四碘化硅而越来越差（与Д·И·門捷列夫周期表中卤素的位置相符）。

四氯化硅—— SiCl_4 ，或称四氯硅烷，是无色、易流动、有剧烈窒息臭味而在空气中冒烟的液体。它的比重为1.48，沸点 57.6°C 。水能使其分解，溶于許多有机溶剂中。

四氯化硅在空气中的冒烟是由于它的水解。此时析出二氧化硅（白烟）和細滴盐酸。四氯化硅易与許多有机的及无机的物質发生作用。因此，不仅把它看作是氯酐，而且它也能够发生交换作用、加合作用、脱水作用、縮合作用等。

四氯化硅的所有反应，可以如下地加以分类〔153〕。

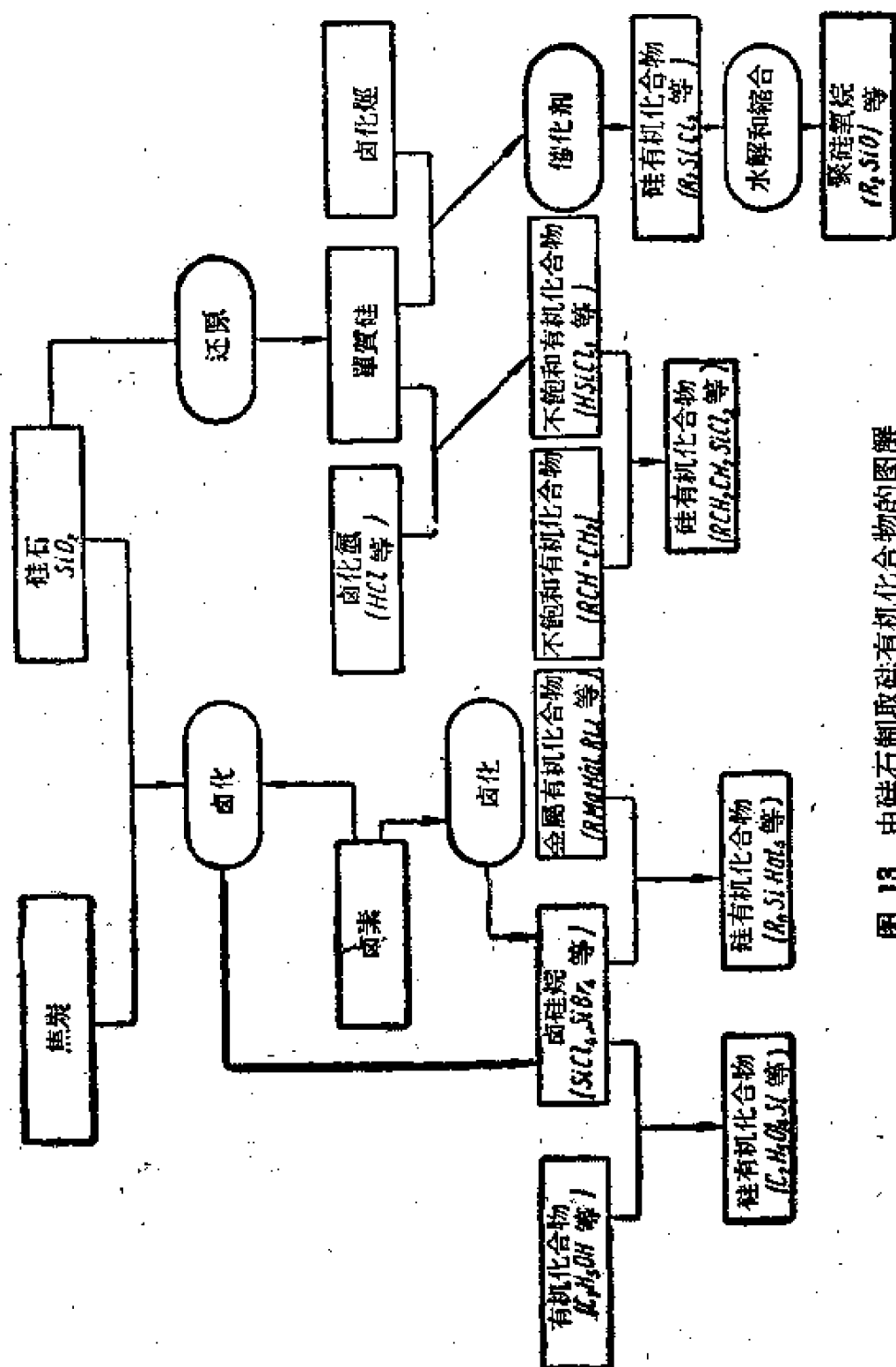
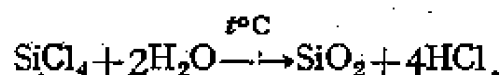
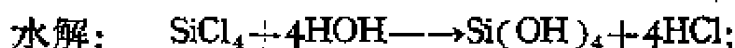
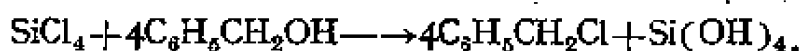
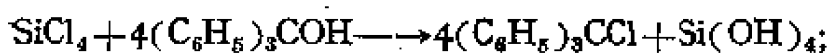


图 13 由硅石制取硅有机化合物的图解

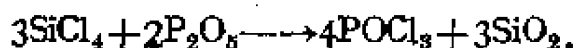
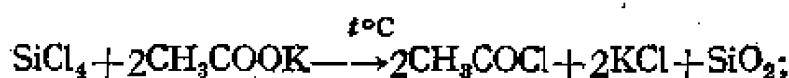
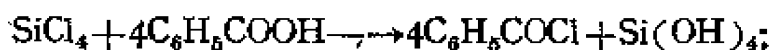
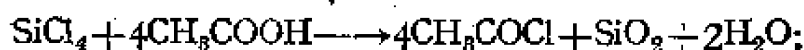
1) SiCl_4 作为卤酐的反应:



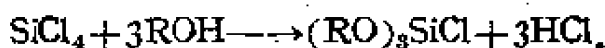
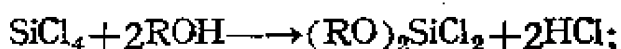
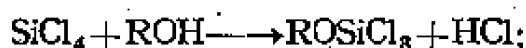
生成卤代物:



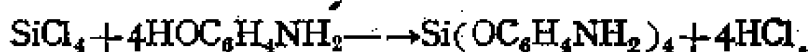
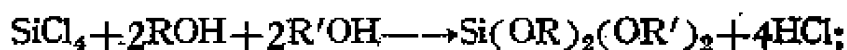
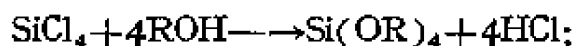
生成氯酐:



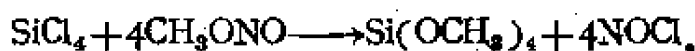
生成烷氧基氯硅烷:



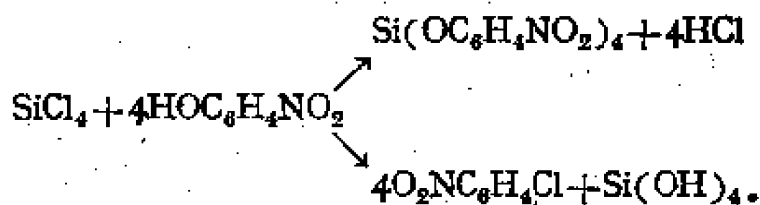
制取简单的和混合的正硅酸酯:



和无机酸的酯作用:



和硝基酚缩合:



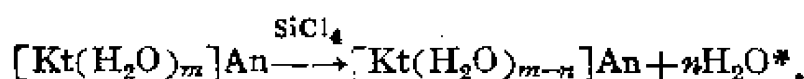
2) SiCl_4 作为脱水剂的反应:

含羟基的有机化合物的脱水作用:

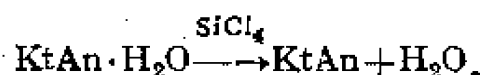




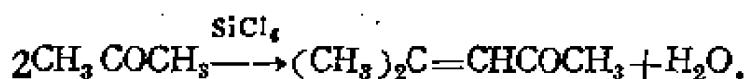
脫去結晶水:



脫去潮解水:



使酮縮合:

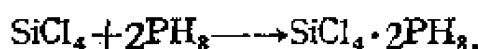
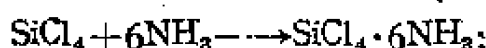


硫酸脫水:

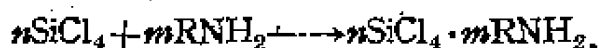


3) SiCl_4 的加合反应:

和氨或磷化氢的加合:



和胺的加合:

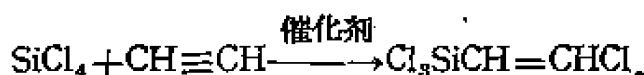
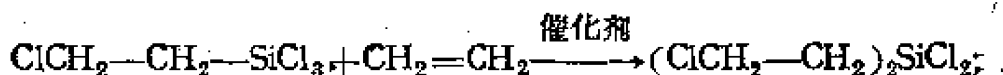
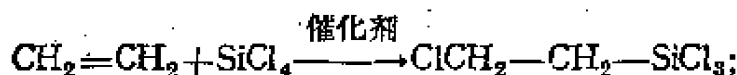


和喹啉或吡啶的加合:

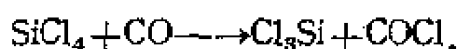


(或与吡啶生成 $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiCl}_4$).

和不飽和化合物的加合:



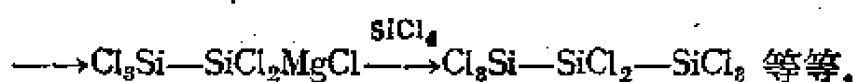
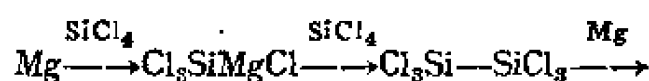
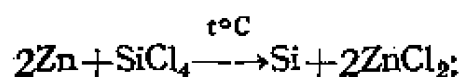
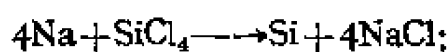
和一氧化碳的作用:



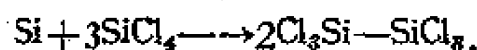
* Kt和An分別表示阳离子和阴离子。——譯者注

4) SiCl_4 作为氧化剂的反应:

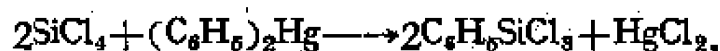
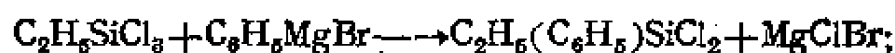
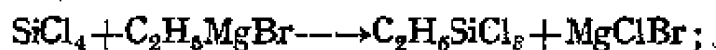
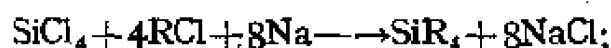
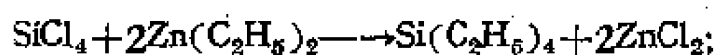
氧化金属:



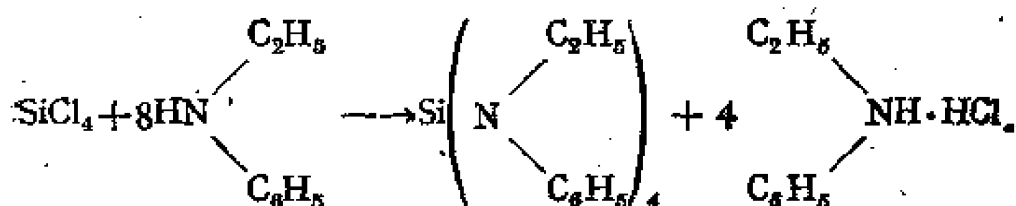
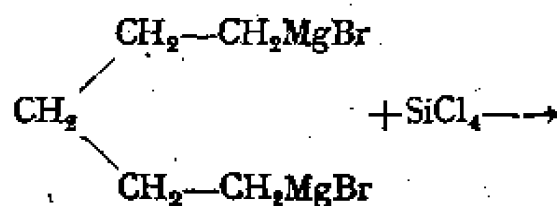
氧化非金属:

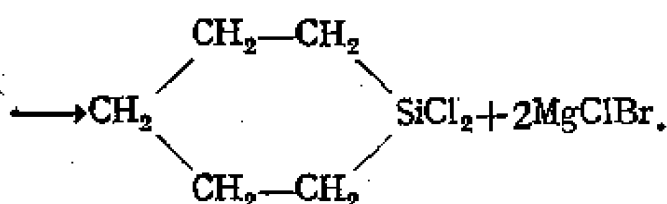


5) 双重交换反应:

制取 SiR_4 和 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$:

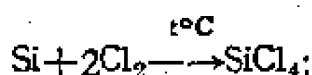
和胺的反应:

和 α, ω 二溴戊烷镁缩合:



已經知道有好几种制取四氯化硅的方法。例如，四氯化硅可以用下列方法制得：

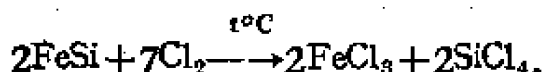
(1) 将氯气通至热的晶态硅或无定形硅上〔58, 64〕：



(2) 将混有炭的硅石以氯、二氯化硫或光气在700—1000°C的温度下加以处理〔50〕：



(3) 在几百度的温度下以氯作用于硅铁〔117〕：



第一种和第三种方法实际应用最多。

在实验室内制取四氯化硅，可以采用由管状电炉加热的、直径在20毫米以上的石英管。

图14中列出了这种实验室装置。

在石英管中，盛入100—200克粗碎了的硅铁（含硅50%到75%）。石英管的一端联以氯气钢瓶，另一端联以反应产物的接受系统。氯气应事先纯化并干燥，以250—300毫升/分钟的速率通入管中〔154〕。在冷凝管（以自来水冷却的）之前，安有第一个接受瓶；在冷凝管之后，再安一个用冰和水冷却的接受瓶。为了觉察过剩的氯，用一个盛有水或碘溶液的容器。接受瓶上安有可以取出 SiCl_4 而不影响氯化过程进行的装置。通氯的速度可根据石英管的粗细、硅铁的装入量等来确定。在氯气输路中，安有一个平衡气体压力的缓冲器和一个普通的玻璃流量计以控制通入氯气的速度。

硅铁的氯化反应在300°C以上开始，反应是放热的。

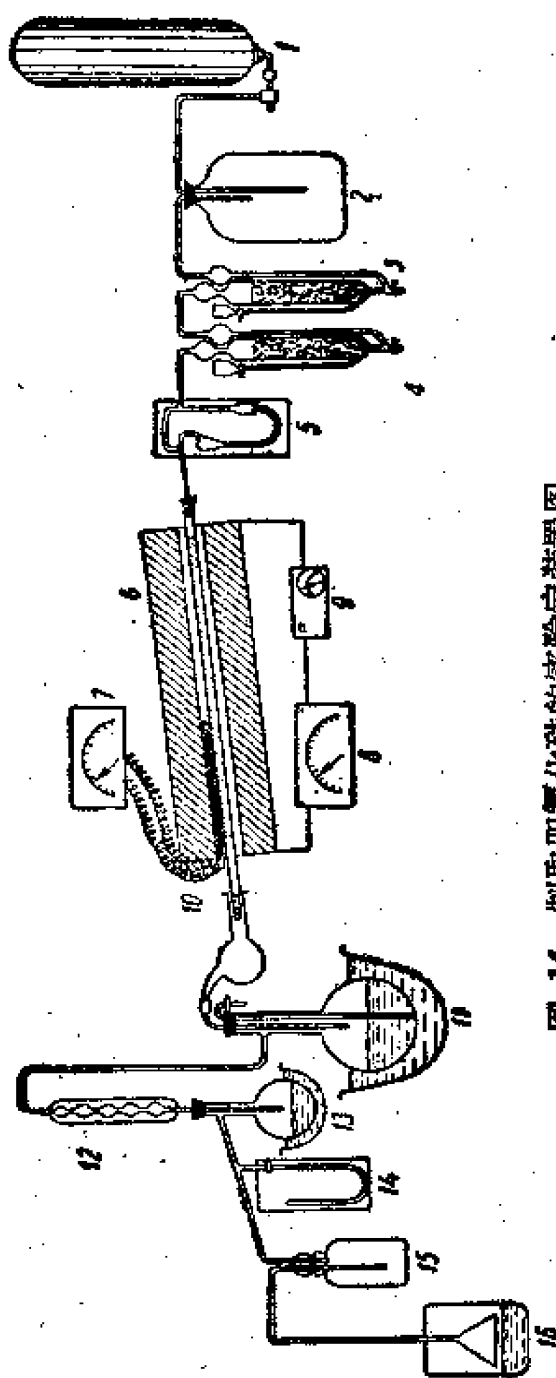


图 14 制取四氯化硅的实验室装置图

1—储氯钢瓶；2—缓冲瓶；3—通式水洗瓶；4—通式硫酸洗瓶；
5—流量计；6—管状电炉；7—毫伏计；8—可变电阻；9—安培计；10—
热电偶；11—接受瓶；12—冷凝器；13—第二接受瓶；14—压力计；15—
安全瓶；16—吸收气体的容器

* 测温度用，但原书为电流计（гальванометр）。——译者注

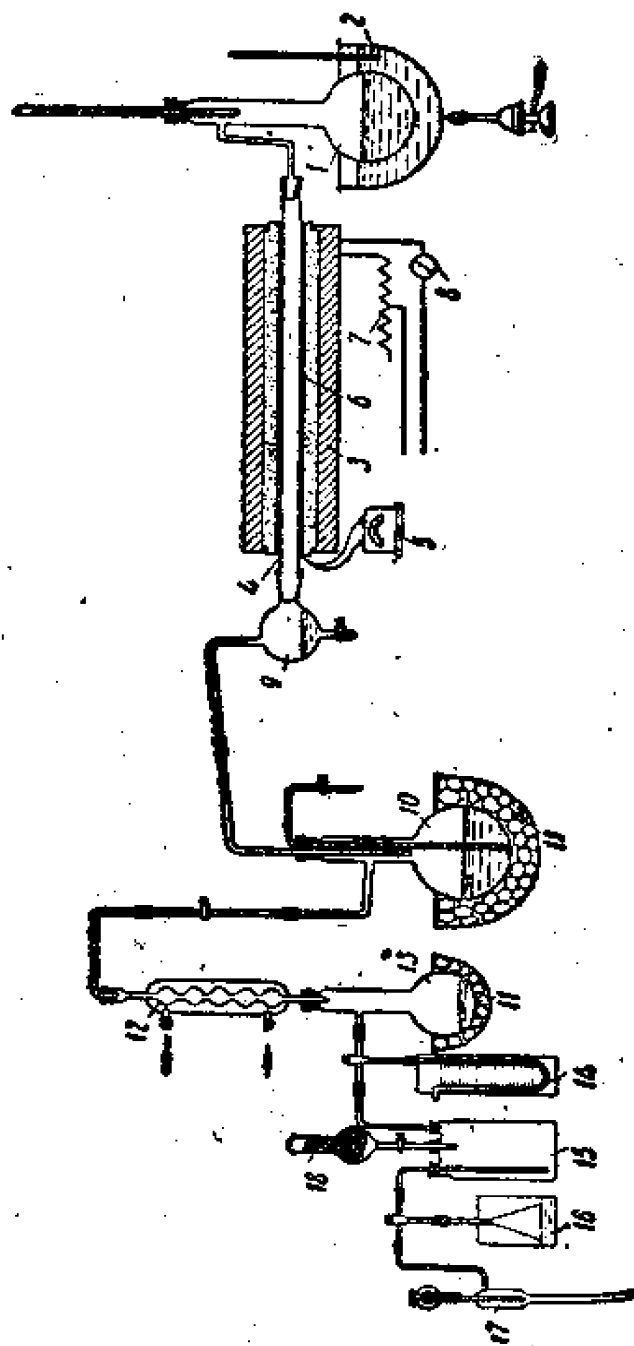


图 15 净化 SiCl_4 的实验室装置图

1—蒸馏瓶；2—甘肼浴；3—管状电爐；4—石英管；5—毫伏計；6—热电偶；7—可变电阻；8—安培計；9—用以放出 FeCl_3 的接受瓶；10—第一接受器；11—冷冻混合物浴；12—球形冷凝管；13—第二接受瓶；14—压力計；15—安全瓶；16—吸收逸出气体与蒸汽的容器；17—水力抽气泵；18—氯化钙管

对于合适的仪器装置，这个反应所放出的热量，完全足以维持氯化过程的进行而不需要额外加热。用控制氯气流速的方法来保持反应温度在所要求的范围以内。

硅铁氯化时除生成四氯化硅以外，还生成氯化铁和多氯多硅烷。氯化铁沉降于反应装置的冷处，主要是落在联接石英管和第一个接受瓶的玻璃球中。

多氯多硅烷 Si_2Cl_6 、 Si_3Cl_8 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 等系和四氯化硅一起冷凝下来。

如欲使四氯化硅在反应产物中的含量增加，必须将反应温度提高至 $500-600^\circ\text{C}$ 。提高反应温度可使起初生成的长链多氯多硅烷裂解。

所得的四氯化硅通以干燥空气并加以分级蒸馏以除去氯化铁、多氯多硅烷、微量的氯和氯化氢。纯 SiCl_4 的产率约在理论量的70%以上。如欲彻底除去杂质，可将混以氯的四氯化硅通入红热的石英管，然后蒸馏；再在几天内周期性地和金属汞震荡，以除去游离的氯并重新用精馏塔或分馏柱蒸馏。

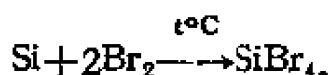
Г·Ф·雅基莫维奇〔155〕为了要得到化学纯的 SiCl_4 ，将蒸馏过的并以干燥氯饱和了的四氯化硅第二次通入在管状电炉中加热至 700°C 的石英管中。他的装置示于图15中。

四氯化硅的蒸汽起先进入石英管中，再进入用以放出三氯化铁的接受瓶中，然后进入串联的二个产物接受瓶中。 SiCl_4 通入的速度为0.4升/小时。这样处理过的四氯化硅置于装有分馏柱的瓶中蒸馏。微量的氯可用金属汞除去之。

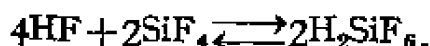
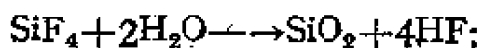
四氯化硅通常装于能充分塞紧并封以石蜡的瓶子中。

四溴化硅—— SiBr_4 ，系无色、在空气中冒烟的液体；比重（ 20°C ）为2.81；沸点 153°C ；熔点 5°C 。化学性质与 SiCl_4 相似。和醇作用生成正硅酸酯。

SiBr_4 的制取方法和四氯化硅相似。制法之一系将溴蒸汽和红热的晶态硅或无定形硅作用：

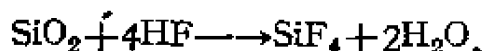
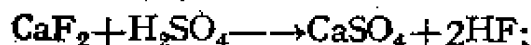


四氟化硅—— SiF_4 ，系无色气体，有强烈气味，在空气中生成云雾，其沸点为 -65°C ，熔点为 -95.7°C 。化学性质和 SiCl_4 相似。 SiF_4 和醇生成正硅酸酯。遇水水解，生成硅氟氢酸，后者系由于氟氢酸和氟化硅作用而生成：

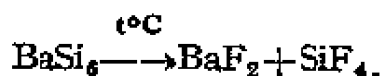


四氟化硅的制法有：

1) 将氟石（萤石）和石英砂同浓硫酸共热；此时由氟石起先生成氟化氢，后者再与石英砂作用，生成 SiF_4 ：

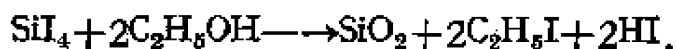


2) 煅烧氟硅酸钡：



四碘化硅—— SiI_4 ，系无色晶态物质，易溶于二硫化碳，其熔点 120.5°C ，沸点 290°C 。

SiI_4 的性质和它的同类 SiCl_4 、 SiBr_4 和 SiF_4 相似。但是它和它们不同的是： SiI_4 和醇作用时不生成正硅酸酯，因为此时发生下列反应：



§2 用来合成硅有机聚合物的起始单体化合物

除了上面一节叙述的主要用来制取单体硅有机化合物的原料以外，单体硅有机化合物在制取其它硅有机化合物，特别是在合成硅有机聚合物和硅有机高分子化合物方面，也具有重大的实际意义。

属于这一类单体化合物的有：烷氧基硅烷-烷基-和芳基烷氧基硅烷，烷基-和芳基卤硅烷及烷氧基氯硅烷。

下列这些化合物具有最重要的意义:

四甲氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$;

四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;

甲基-和二乙基三乙氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

二甲基-和二乙基二乙氧基硅烷 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$;

三甲基-和三乙基乙氧基硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 和
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$;

甲基-、二甲基-、三甲基氯硅烷 CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$;

乙基-、二乙基-、三乙基氯硅烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$
 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ 等。

下面我们简略介绍一下这些化合物中最重要的特性。

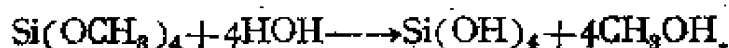
四甲氧基硅烷—— $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 或正硅酸甲酯，系无色、易流动的、稍具噁臭的挥发性液体。比重1.0232; 沸点121—122°C。对热稳定，易于蒸馏。当受热至750°C以上时，有转变为聚甲氧基聚硅氧烷的趋势。遇水水解; 和醇及醚可以任意比例混合。能溶于许多其它有机溶剂中。在化学上非常活泼。容易和各种有机的和无机的物质发生反应。

四甲氧基硅烷的典型反应如下:

1) 皂化反应

以水、酸和硷作用时，正硅酸四甲酯皂化(水解)。此时生成一系列的中間产物，后者互相反应的结果，生成甲氧基聚硅氧烷。

加水分解的最终产物是正硅酸:



在酸和硷存在时，四甲氧基硅烷的水解进行得更为剧烈; 而在pH值为10—12和1—3时就显著地发生。

2) 交换反应

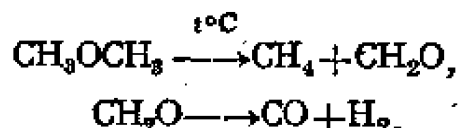
正硅酸酯的甲氧基，象其它的烷氧基一样，容易和带有活性官能团或活性原子的有机及无机化合物发生不同形式的交换反应(156—167)(詳見第四节)

3) 热分解反应

四甲氧基硅烷，如同A·M·沙姆索尼(168)的研究所指出，远較相应的正硅酸四甲酯的热稳定性为高。它只是在750—770°C时才进行热分解，按照下式生成六甲氧基二硅氧烷：



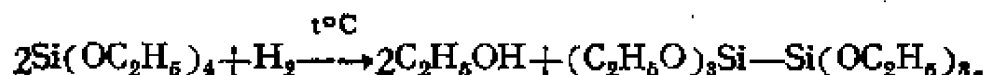
由于二甲醚在上述温度下并不稳定，因此四甲氧基硅烷热分解的同时，还生成甲烷、甲醛、一氧化碳和氢：



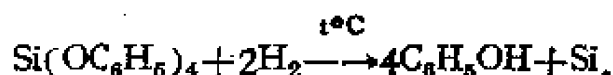
四甲氧基硅烷的热分解过程，和其它的正硅酸酯一样，就象我們在研究中所指出的，在技术上具有重大意义。烷氧基硅烷热分解而生成聚硅氧烷，系統过了它們加水分解和随后縮合的阶段。这使得有可能在特种瓷件、耐火物質、不透水材料、胶凝物質和防腐蝕材料、耐热漆、胶、塑料等生产方面都应用烷氧基硅烷和它們的衍生物。

四乙氧基硅烷—— $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 或正硅酸乙酯，系无色、易流动而微带醚臭的液体。它的比重为0.9676，沸点166°C，对热稳定而易于蒸餾。受热至700°C以上时，有轉变为乙氧基聚硅氧烷的傾向。遇水水解，和醇及醚可以任意比例混合并能溶于許多有机溶剂中。

它和四甲氧基硅烷相仿，也容易和各种有机的及无机的物質发生反应，也有进行水解反应、交换反应和热分解反应的傾向。四乙氧基硅烷在氫氛中和在100大气压的情况下受热至200°C时，脫去乙醇并轉变为六乙氧基二硅氧烷(111)：



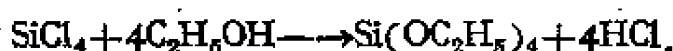
Б·Н·杜尔果夫和Ю·Н·伏里諾夫发现，四烷氧基硅烷中键的牢度随着硅烷分子中烷基分子量的增加而减弱。四芳氧基硅烷较四烷氧基硅烷为稳定，前者在380°C以上的温度下开始分解，生成酚和元素硅：



在温度200°C以上和氢氛中，四乙氧基硅烷分解，生成硅酸和聚乙烯：



用制取四甲氧基硅烷的方法或用其它方法〔169—171〕，都可制取四乙氧基硅烷。最重要的制取方法是将乙醇和四氯化硅作用：



水的存在会降低上述反应中四乙氧基硅烷的生成率并能生成若干量的硅氧烷。因此，在多数情况下，要求采用绝对酒精。允许利用未脱水酒精而仍有良好生成率来制取正硅酸乙酯的方法，往往费事得多。

М·Г·伏龙柯夫和Б·Н·杜尔果夫〔170、171〕曾经研究出一种合成四乙氧基硅烷的方法，这种方法系基于四氯化硅和含有百分之几水的酒精相作用，而水系借合成过程中作为脱水剂的四氯化硅的作用来除去〔153〕。

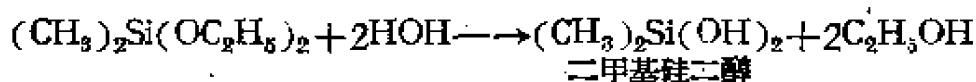
正硅酸乙酯不仅是用来制取其他硅有机化合物的最重要原料之一，而且也在其它各种技术方面获得应用。用它可合成含有硅碳直接结合键的硅有机化合物〔122，123，172—175〕和其它化合物〔58，60，61，64，151，156—167，186〕。

二甲基二乙氧基硅烷—— $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ，系无色液体，比重0.890，沸点111°C。

它的化学性质决定于分子中存在着硅碳直接结合的键，后者对许多试剂及能和乙氧基作用的试剂都是稳定的。能和四乙氧基

硅烷中乙氧基作用的物質，也能和二甲基二乙氧基硅烷作用，生成后者的衍生物。

例如：

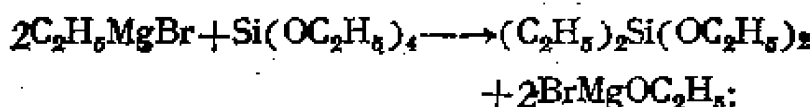


二甲基二乙氧基硅烷可用一般方法制取〔176—179〕。和正硅酸酯及其它烷基（芳基）烷氧基硅烷相仿，二甲基二乙氧基硅烷也用来合成各种硅有机化合物〔58, 60, 61, 64, 151, 156—167, 186〕。

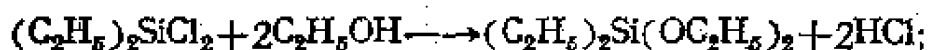
二乙基二乙氧基硅烷—— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ，系无色液体，比重0.8752（0℃），沸点155.5℃。在化学性質方面，它和正硅酸的全酯及二甲基二乙氧基硅烷相似。

制取二乙基二乙氧基硅烷的方法也是一般的〔178, 84, 85, 184, 185〕：

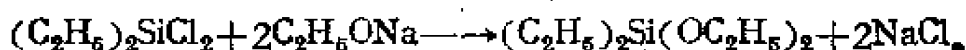
1) 借助于乙基卤化鎂的合成方法：



2) 以乙醇作用于二乙基二氯硅烷：



3) 在二乙基二氯硅烷和乙醇鈉之間的交換反应：



二乙基二乙氧基硅烷也和其它烷基（芳基）烷氧基硅烷一样，用来合成各种硅有机化合物〔58, 60, 61, 64, 151, 156—167, 186〕。

三甲基乙氧基硅烷—— $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ，系无色液体，比重0.7573，沸点75℃。在化学性質方面，它和正硅酸的全酯及二甲基二乙氧基硅烷相似。它的制取方法和二甲基二乙氧基的制法相似〔178—183〕。

三乙基乙氧基硅烷—— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ ，系无色液体，比重0.8414，沸点153℃。在化学性質方面，它和正硅酸的全酯

及三甲基乙氧基硅烷相似。它的合成方法也和前述相同〔178, 84, 184〕。

甲基三氯硅烷—— CH_3SiCl_3 ，系无色或微带浅黄色的易流动的液体，在空气中冒烟，比重1.273，沸点 66.5°C ，熔点为 -77.8°C 。能溶于各种有机溶剂中（烃类、醚类、卤代烃）。易被水、醇、硷和氨所分解。它的蒸汽刺激粘膜，落于皮肤上的作用如同强酸。因此，对甲基三氯硅烷的操作应当十分小心并在通风的条件下仔细地進行。

純甲基三氯硅烷中 CH_3SiCl_3 的含量达99.8%；工业用产品中約达95%。工业产品系麦褐色液体，比重在1.268到1.275之間。

下面所列为化学純 CH_3SiCl_3 在不同压力下的沸点。

压力(毫米汞柱)	54	89	140	212	450	760
沸点($^\circ\text{C}$)	0	10	20	30	50	66.5

因为直接和硅原子相联的卤原子有較大的活动性，故甲基三氯硅烷和所有的烷基卤硅烷一样，有发生各种交换反应和水解反应的趋向。

二甲基二氯硅烷—— $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ，系易流动的、无色或略带麦褐色的液体，在潮湿空气中冒烟，比重1.074，沸点 70.5°C ，熔点 -76.1°C 。能溶于各种有机溶剂中（烃类、醚、卤代烃）。易被水、醇、硷和氨所分解。落在皮肤上会引起灼伤。对二甲基二氯硅烷的操作也应非常小心并在通风的条件下仔细地進行。

二甲基二氯硅烷的沸点和熔点跟甲基三氯硅烷的沸点和熔点十分接近，因此这二种液体实际上就很难用蒸馏或结晶的方法使它們彼此分离。

下面介紹純 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 在不同压力下的沸点。

压力(毫米汞柱)	48	78	122	185	395	760
沸点(°C)	0	10	20	30	50	70.5

和甲基三氯硅烷一样，二甲基二氯硅烷也非常容易进行交换反应和水解反应。其中最典型的是水和硷的皂化作用、和醇及金属有机化合物的反应等等。二甲基二氯硅烷的合成方法和甲基三氯硅烷相同，当然也有若干其它方法〔178, 54, 187—197〕。二甲基二氯硅烷是用来合成各种硅有机化合物和最宝贵的硅有机聚合物，特别是硅橡胶的最重要的原料〔58, 60, 61, 64, 151, 156—167〕。

乙基三氯硅烷—— $C_2H_5SiCl_3$ ，系无色或微带淡黄色的易流动的液体，在潮湿空气中冒烟，比重1.242，沸点99.5°C，熔点-105.6°C。能溶于许多有机溶剂中（烃类、醚、卤代烃）。它的蒸汽刺激粘膜，落在皮肤上的作用如同强酸，因此操作时应非常小心并在通风的条件下仔细地進行。

純乙基三氯硅烷中 $C_2H_5SiCl_3$ 的含量达99.5%，工业产品中含95%。工业品为麦稽色液体，比重在1.238至1.245之間。

下面介绍化学純 $C_2H_5SiCl_3$ 在不同压力下的沸点。

压力(毫米汞柱)	8	14.8	26	44	120	760
沸点(°C)	0	10	20	30	50	99.5

在化学性質方面，乙基三氯硅烷和甲基三氯硅烷相似。乙基三氯硅烷性質中有趣的一点是，和其它烷基（芳基）卤硅烷一样，能够被氯化：

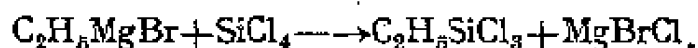


从上式所得产物中脫去一分子HCl，可以制取乙烯基三氯硅

烷 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$ 〔198〕。

乙基三氯硅烷的合成方法和甲基三氯硅烷一样，主要是用格里那试剂的反应〔77，199〕。

例如，等克分子的四氯化硅和乙基溴化镁所组成的混合物，主要系生成乙基三氯硅烷：



乙基三氯硅烷和其它烷基（芳基）卤硅烷一样，用来合成各种硅有机化合物〔58，60，61，64，151，156—167〕。

二乙基二氯硅烷—— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ，无色或浅黄色的易流动的液体，在空气中冒烟，比重1.053，沸点 130.5°C ，熔点 -96.5°C 。能溶于各种有机溶剂中（烃类、醚、卤代烃）。易被水、醇、硷和氨所分解。它的蒸汽对粘膜有毒害作用，落在皮肤上会引起灼伤，因此操作时应十分小心并应在通风的条件下仔细地进行。

純二乙基二氯硅烷中 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 的含量达99.5%，工业产品中达95%。工业品为黄色液体，比重为1.050—1.057。

下面介绍化学純 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 在不同压力下的沸点。

压力(毫米汞柱)	2	4	7.4	13	290	760
沸点($^\circ\text{C}$)	0	10	20	30	100	130.5

在化学性質方面，二乙基二氯硅烷和二甲基二氯硅烷相似。二乙基二氯硅烷的合成方法和二甲基二氯硅烷相同〔54〕。和其它烷基（芳基）卤硅烷一样，它也用来合成各种硅有机化合物〔53，60，61，64，151，156—167〕。

§3 制取单体硅有机化合物的一般方法

目前，已經研究出对单体和聚合物硅有机化合物不同的許多合成硅有机物的方法。

最有兴趣的无疑是那些能制取含有硅碳直接键 $\equiv \text{Si}-\text{C} \equiv$ 的硅有机化合物的方法。其中最重要的有：

1) 基于金属有机化合物和卤硅烷、烷基(芳基)卤硅烷、烷基(芳基)硅烷、烷氧基(芳氧基)硅烷以及烷基(芳基)烷氧基硅烷相作用的方法。

在金属有机化合物中最重要的是：镁、钠、钾、锂有机化合物；

2) 基于卤代烃和元素硅在高温下的接触反应的直接合成法。

在为此目的而用的催化剂中，铜具有最大意义。

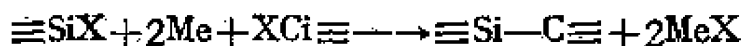
3) 基于卤硅烷或它们的衍生物和不饱和有机化合物加合的方法。

在为此目的而用的卤硅烷中， HSiCl_3 具有最大意义。

下面将详细地讨论上述合成硅有机化合物的方法。

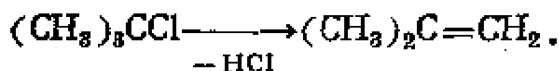
1. 用金属有机化合物合成 $\equiv \text{Si}-\text{C} \equiv$ 键

可以用下式来表示合成情况：



硅原子上的卤原子，和相应的卤代烃中卤素不同，而是有它自己的特性。照例， $\equiv \text{SiX}$ 不与金属作用生成金属硅的化合物，只有某些硅有机化合物，例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ (202—204) 是例外。卤代烃却相反，具有明显生成金属有机化合物的能力，这种金属有机化合物再按上式和硅烷的卤代衍生物相作用。 $\equiv \text{SiX}$ 中硅原子的正电荷，使含有 $\equiv \text{SiX}$ 的硅有机化合物在硷金属作用时不能脱去 HX 。

卤代烃却相反，能够脱去 HX ，生成不饱和化合物。例如，



正因为如此，硅有机化合物不仅可以按前式用锌-和镁-有机化合物来合成，也可以利用对与 R_3CX 反应情况下不适用的硷金属来合成。

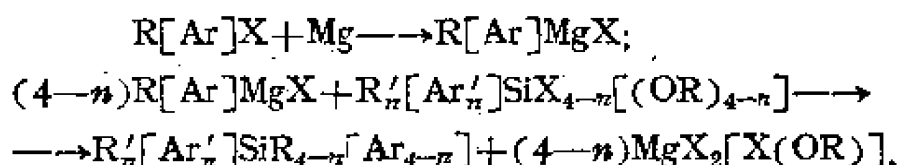
Ч·弗里台尔和И·克拉夫茨最早采用金属有机化合物来合成硅有机物质〔169, 205〕。А·鮑立斯則曾应用金属鈉来合成硅有机化合物〔206, 207〕。此时反应分成二个阶段进行就更为有效, 即: 先制备烷基鈉(芳基鈉), 再使后者和适当的硅有机化合物或 SiCl_4 相作用。

后来, 用格里那試剂($\text{R}[\text{Ar}]\text{MgX}$)和金属鈉以合成硅有机化合物的方法, 这在Ф·С·启宾〔199, 98, 208〕、Е·С·哈欽斯基和В·賽列席柯夫〔172〕、А·皮格登〔209—211〕等的工作中曾被广泛使用。

鋰有机化合物首先被K·А·柯切希柯夫和В·А·柴索沙夫〔212—214〕用来合成硅有机化合物。以后, Г·給尔曼〔215〕、А·И·彼得洛夫和他的同事〔136, 138〕等也成功地应用鋰有机化合物合成了硅有机化合物。

現在, 用鋅-或汞有机化合物来合成硅有机化合物的方法, 实际上已經不采用, 它們仅具有制备上和特殊科学上的意义。用鎂-、鈉-、鉀-、和鋰有机化合物的合成方法, 迄今尚广泛地用来制取各式各样的硅有机化合物。

用鎂有机化合物合成硅有机化合物可以用下式表示:



此时作为原料的是烷基-或芳基卤化物, 它和金属鎂作用生成鎂-烷基(芳基)卤化物和烷基(芳基)卤(或烷氧基)硅烷。

1904年, 启宾〔199〕提到乙基碘化鎂和四氯化硅可能生成四种产物: 乙基三氯硅烷、二乙基二氯硅烷、三乙基氯硅烷和四乙基硅烷。乙基三氯硅烷和苯基溴化鎂作用, 生成乙基苯基二氯硅烷。乙基苯基二氯硅烷和丙基碘化鎂又可生成乙基苯基丙基氯硅烷〔216—219〕。

В·迪尔賽和Ф·埃特阿尔道夫〔266〕以苯基溴化鎂作用于

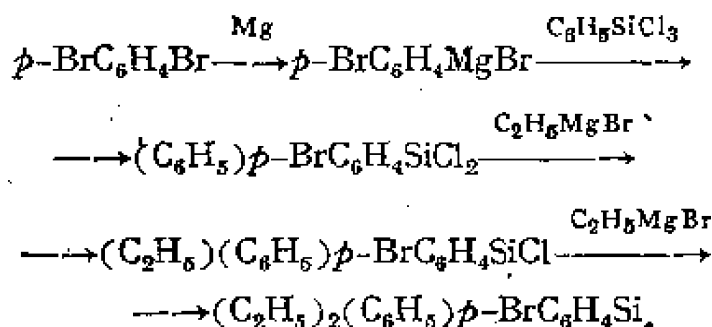
四氯化硅，制得苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷和三苯基氯硅烷。但是他們用这方法未能制得四苯基硅烷，即使把反应混合物沸騰三晝夜后也还不行。

1911年，皮格登(209)将相应的格里那試剂作用于四氯化硅，制得了四甲基-和四乙基硅烷。然后以甲基溴化镁和烷基氯硅烷作用，制得了混烷基取代的硅烷。例如：

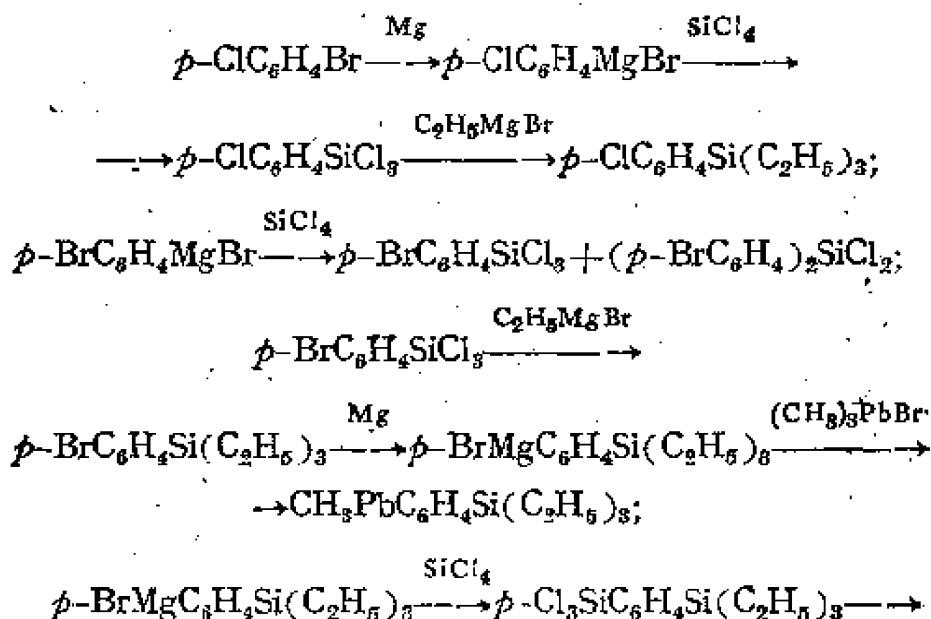


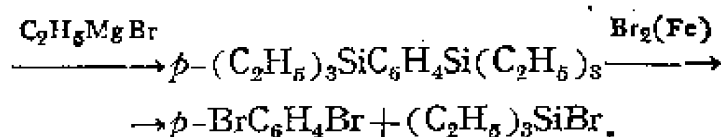
皮格登用这方法合成了丙基三甲基硅烷、二乙基二甲基硅烷、丁基三甲基硅烷、乙基丙基二甲基硅烷、i-戊基三甲基硅烷、異丁基三甲基硅烷。

他也用同样的方法制得了烷基芳基硅烷(210)：



1917年，G·格呂特納用格里那試剂实现了从对-卤苯基三氯硅烷轉变为其它硅有机化合物的反应(221, 222)：





后面三个反应最有意义，因为它们可以转变为含有 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键的化合物，并证实了这种化合物的结构。

K·A·安特里阿诺夫和O·И·格里巴诺娃〔64, 121, 123, 125, 127〕发现四乙氧基硅烷对镁有机化合物的生成具有十分有趣的催化作用，并据此研究出制取烷基-（芳基）烷氧基硅烷和烷基卤硅烷的方法。A·B·托普切也夫和H·C·纳密特金〔68, 173〕，Г·B·密道克斯和H·З·柯监尔柯夫〔223〕都曾经研究过苯基溴化镁和四乙氧基硅烷的反应，并且确定了，苯基溴化镁和 SiF_4 生成三苯基氟硅烷，而 SiF_4 和苯基氯化镁则生成三苯基氟硅烷〔224〕。

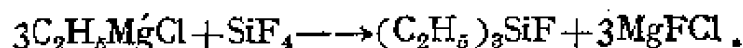
E·M·索歇斯温斯卡娅〔225—227〕用镁有机化合物和氟硅酸钠作用，制得了四乙基-、四苯基-和四苄基硅烷。

З·M·马努尔金〔267〕按照索歇斯温斯卡娅的方法由氟硅酸钠制得了四苄基硅烷、四苯基硅烷和四乙基硅烷，而生成率尚不低。

A·Д·彼得洛夫和他的同事用镁有机化合物制得了许多苯基-和萘基取代的硅烷〔134, 136—140, 230, 231〕。

A·Д·彼得洛夫和B·Ф·米罗诺夫指出，四烷基硅烷的 β -卤代衍生物适宜于用镁有机化合物来合成硅有机化合物〔132, 133, 232〕。

曾经以乙基卤化镁作用于三氯硅烷而制得了三乙基硅烷〔228〕。镁烷基卤化物和四氟化硅作用，可生成三烷基氟硅烷〔229〕：



所得化合物很稳定。与硅相联的氟原子，即使金属钠和液体氨也不与之发生作用。关于应用镁有机化合物以合成硅有机化合物的工作，还有其它一些〔184, 196, 233—236, 218〕。

镁有机化合物和由各种方法制得的卤硅烷相作用，是制取烷基-和芳基卤硅烷的常用方法之一(58, 60, 61, 64, 151)。讓我們叙述一下这一些具有最大实际用途的硅有机物单体中几个典型的制取方法。

作为合成乙基-和二乙基氯硅烷的原料，采用新蒸馏过的化学纯四氯化硅-、无水乙醚、溴乙烷和去掉了油的金属镁屑。如合成苯基-和二苯基氯硅烷，则采用四氯化硅、无水乙醚、溴苯和金属镁。

过程分两个阶段进行，开始按常法制取乙基溴化镁或苯基溴化镁，然后用它们合成乙基-和二乙基氯硅烷或苯基-和二苯基氯硅烷。制取乙基溴化镁和苯基溴化镁系在无水乙醚的介质中进行。为此，取12份重的无油镁屑、100份重的无水乙醚和少量晶体

碘于烧瓶中（碘用以加速反应）。然后由滴液漏斗滴加溴乙烷或溴苯在无水乙醚中的溶液（55份重的 C_2H_5Br 溶于100份体积的 $(C_2H_5)_2O$ 中，或80份重的 C_6H_5Br 溶于100份体积的乙醚中）至烧瓶中。由于镁有机化合物对潮气的敏感性，操作必须在仔细干燥过的并在冷凝管和滴液漏斗上装有氯化钙管的容器中进行。

反应开始时，将烧瓶置于水浴上加热；然后，随着溴乙烷或溴苯的加入，停止加热。当由于反应放热而反应混合物过热时，须将烧瓶用冷水冷却。加完溴乙烷或溴苯后，为使反应完成，将反应混合物置

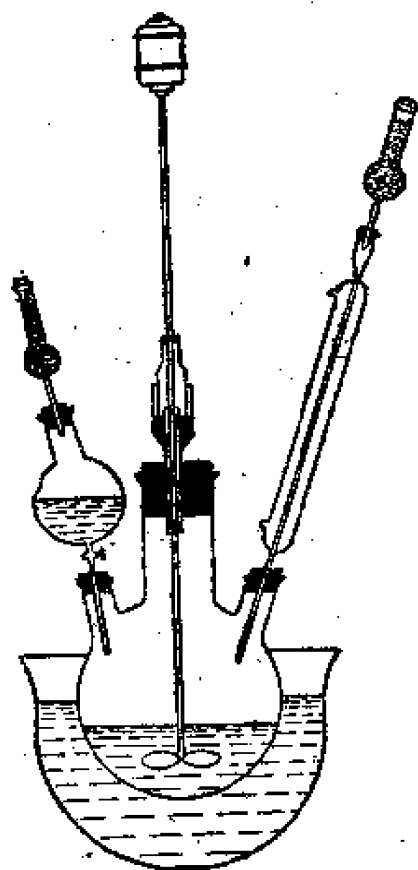


图 16 制取烷基-和芳基卤硅烷的实验室装置图

水浴上加热約 1—2 小时。將所得乙基-或苯基 溴化鎂与沉淀分离，保存在磨口塞子的深色瓶中，并用蜡封好。

为制取-烷基-、二烷基-或三烷基（芳基）氯硅烷，可对 1 克分子的四氯化硅相应地取 1.1、2.2 或 3.3 克分子的烷基-或芳基溴化鎂（換算为純物質，并非对其溶液而言）。

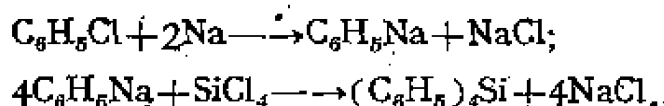
乙基-、二乙基氯硅烷或苯基-、二苯基氯硅烷的制取系在圓底三口燒瓶中进行，后者装有回流冷凝管、滴液漏斗和攪拌器。在冷凝管和滴液漏斗上装有氯化鈣管（图 16）。在三口瓶中，盛入計算过用量的四氯化硅（溶于三倍体积的无水乙醚中），并用冰將其冷却，然后由滴液漏斗中慢慢地逐滴加入需要量的上一步已經制好的烷基-或芳基溴化鎂的乙醚溶液，同时不断进行攪拌。加完后，將混合物剧烈攪拌 2—3 小时，再加热回流 3—4 小时。此时析出的鎂盐沉淀在冷却后用过滤或傾瀉方法加以分离，并用乙醚洗出或萃取出其中残留的烷基（芳基）氯硅烷。將洗液或萃取出液与早先分离出的乙醚母液合并，然后将溶液进行分餾。起先蒸出的是乙醚，此时通常得到的是乙基氯硅烷（ $C_2H_5SiCl_3$ ——沸点 $97.9^\circ C$ ， $(C_2H_5)_2SiCl_2$ ——沸点 $120^\circ C$ 和 $(C_2H_5)_3SiCl$ ——沸点 $143.5^\circ C$ ）的混合物，或苯基氯硅烷（ $C_6H_5SiCl_3$ ——沸点 $201.5^\circ C$ ， $(C_6H_5)_2SiCl_2$ ——沸点 $305.2^\circ C$ ， $(C_6H_5)_3SiCl$ ——沸点 $378^\circ C$ ）的混合物。为了最后 确知各餾 份的組成，宜將 它們进 行分析 [151]。

如不用乙醚为四氯化硅的溶剂，可以采用干燥的苯（苯三体积对一体积四氯化硅）并使反应在氮氛中进行。作为制取 乙基-和二乙基氯硅烷的催化剂，可以采用正硅酸 乙酯。反应 如下进行 [67]。

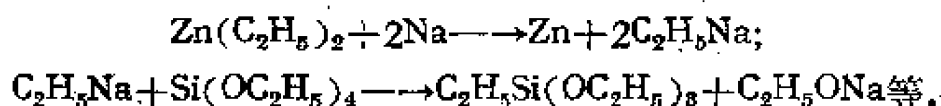
在燒瓶中盛入計算过用量的金屬鎂和正硅酸 乙酯（30 毫升）。然后为了引发反应，加入 50 毫升溴乙烷，同时加以攪拌。当温度升至 $50—55^\circ C$ 时，慢慢加入已經准备好的溴乙烷和苯的等量混合物（其中溶有 30% 的四氯化硅）至燒瓶中。在反应時間內，維持温度于 $55—65^\circ C$ 上下。將燒瓶內容物加热三至四小时。所得产物与

沉淀分离后, 进行分馏。

用砷金属的有机化合物合成硅有机化合物是基于前者在合成时能生成中间的金屬有机化合物。П. П. 蕭雷金〔237〕首先指出了存在这种情况。例如, 氯苯与四氯化硅在金属鈉存在时所发生的作用, 按照П. П. 蕭雷金的意見系如下进行:



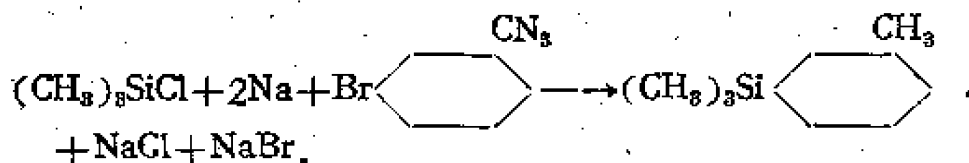
二乙基鋅和烷氧基硅烷或卤硅烷在鈉存在时的反应, 起初也同时生成中间产物——乙基鈉:



用金属鈉既可以制取烷基硅烷, 也可以制取芳基硅烷〔206, 238〕。

在文献上曾指出, 用金属鈉制取所需要的产品时, 生成率不大; 但是 $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{R}'''\text{Si}$ 类型的硅有机化合物, 还有 $\text{Si}(\text{ArX})_4$ 、 $\text{Si}(\text{ArNO}_2)_4$ 、 $\text{Si}(\text{ArCOOC}_2\text{H}_5)_4$ 等硅有机化合物, 在这种情况下却完全不可能〔29〕。然而这种說法和И. Я. 古萊茨基的报告中并不一致; 他曾由对二卤苯和四氯化硅在金属鈉存在下制得了 $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_4\text{Si}$ 〔239〕。

由 $\text{R}_3(\text{Ar}_3)\text{SiC}_6\text{H}_4\text{X}$ 和 Na 的作用可以較好的生成率(达90%), 并制得 $\text{R}_3(\text{Ar}_3)\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiR}_3(\text{Ar}_3)$ 类型的化合物〔240〕。同时也可以良好地合成混烷基和芳基的硅烷〔241〕:

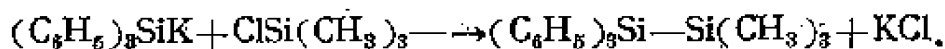


当以熔融鈉作用于二苯基二氯硅烷时, 可制得八苯基四硅烷〔93, 103, 220〕。

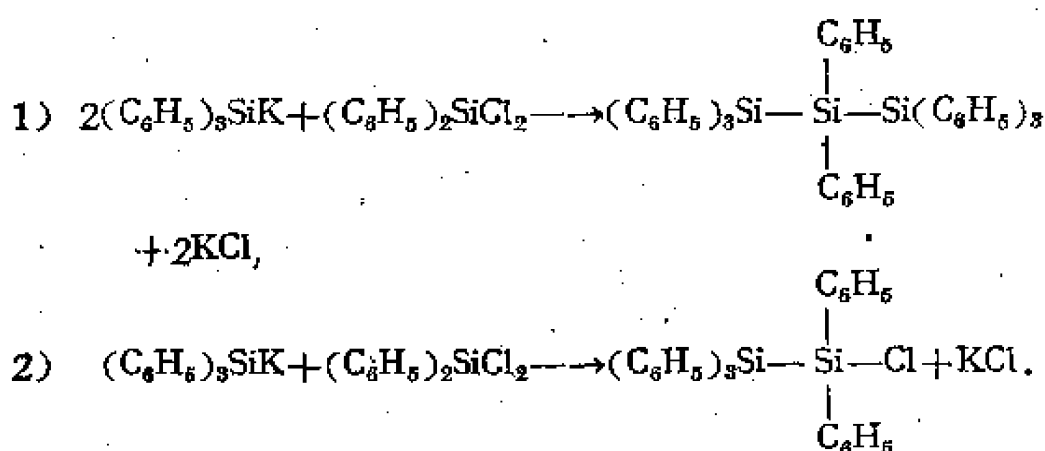
在許多場合中, 用金属鉀或鈉鉀的合金 Na-K 来代替金属鈉〔243, 244〕。鈉鉀合金作用于六苯基二硅烷、三苯基甲氧基硅烷和三苯基硅烷, 或作用于四苯基硅烷和三苯基氯硅烷等, 可以制

得鉀三苯基硅烷（或三苯基硅基鉀）等〔203、204、243〕。

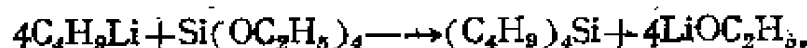
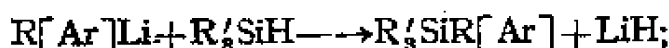
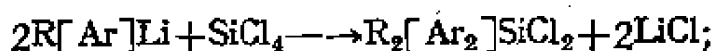
$(C_6H_5)_3SiK$ 和 $(CH_3)_3SiCl$ 及 $(C_2H_5)_3SiCl$ 可按下列式反应：



$(C_6H_5)_3SiK$ 若和 C_6H_5Br 作用，則生成 $(C_6H_5)_4Si$ （生成率 39%）；若和 HCl 作用則生成 $(C_6H_5)_3SiH$ （生成率 30%）；后者若和 CO_2 作用，生成 $(C_6H_5)_3SiCOOH$ ，該物受热时放出 CO 。若以 $(C_6H_5)_3SiK$ 和 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 作用，生成 1）八苯基三硅烷（生成率 29%）和 2）五苯基氯二硅烷〔244〕：



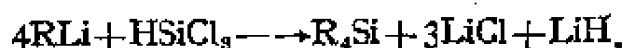
鋰有机化合物在硅有机化合物的合成方面，有着最广泛的应用：



这些反应通常在醚溶液中进行。将 SiH_4 通入 $ArLi$ 的醚溶液中（ Ar 为苯基、萘基或其它基团），就生成 Ar_4Si 。这个反应也可停留在生成 $ArSiH_3$ 、 Ar_2SiH_2 或 Ar_3SiH 的阶段。

三氯硅烷、四氯化硅和其它物质也可生成 $R_4(Ar_4)Si$ 。

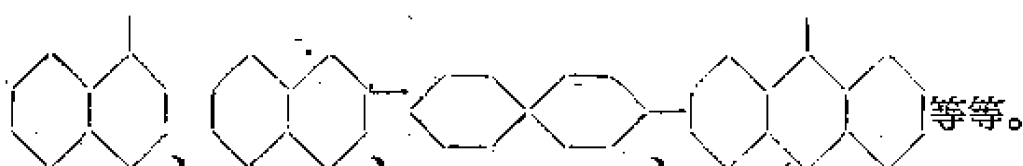
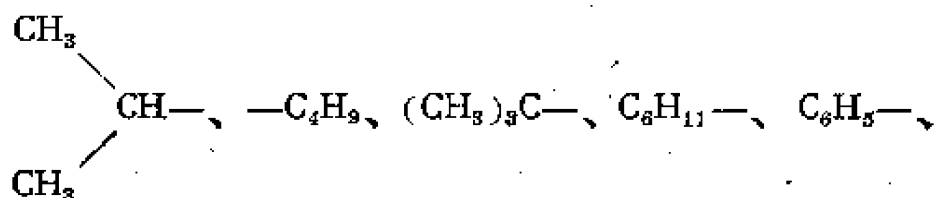
例如：



因此，可用鋰有机物来合成硅有机物时的原料可以采用：

SiH_4 、 $HSiCl_3$ 、 H_2SiCl_2 、 H_3SiCl 、 R_nSiH_{4-n} 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 SiF_4 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ 等。

卤代烃 $R(Ar)X$ 是第二种组份，式中 R 或 Ar 表示下列各种基团：



锂有机化合物的制备和应用方法和格里那试剂相仿，但是前者的活性较大，并特别适用于在格里那试剂所得不到较好生成率的情况下。因此，近来锂有机化合物在合成硅有机化合物方面获得广泛应用。

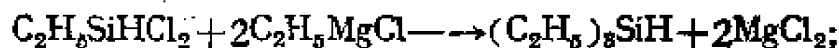
K·A·柯切希柯夫和B·A·柴索沙夫〔212—214〕首先用锂有机化合物制得四苯基硅烷、三苯基-对-溴苯硅烷、三乙基-对-溴苯硅烷、二乙基-二对溴苯硅烷。用锂有机化合物还可以合成不能用钠制得的一些化合物〔245—247〕。

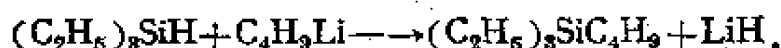
Г·给尔曼和P·克拉克〔215〕以锂有机化合物作用于硅的化合物，制得了四烷基硅烷和四芳基硅烷：



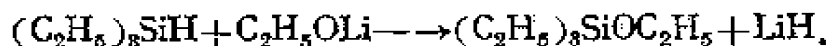
以后，他们又合成了异丙基硅烷〔248〕。

P·H·米尔斯〔32〕用格里那反应制得了三乙基硅烷，然后以丁基锂与之作用。结果以58%的生成率制得了三乙基丁基硅烷。用类似的方法制得了三乙基丙基硅烷（生成率74.5%）和三乙基苯基硅烷（生成率81%）：





用乙醇鋰 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ 来代替丁基鋰，則生成三乙基乙氧基硅烷（生成率74%）：



上述反应可以清楚地說明直接与硅相联的氢具有負电性。

在1950—1953年中，給尔曼〔247—249〕完成了一系列硅碳氢化合物的合成。

不仅卤硅烷和烷氧基硅烷的衍生物可以和鋰有机化合物发生作用，而且不完全取代的烷基（芳基）硅烷也可以和它反应：



例如， $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ 和相应的烷基（芳基）鋰作用，可生成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ 等，其生成率达90%。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ 在无水乙醚的介質中，它的三个氢原子能够全部被取代为碳氢基团〔247〕。

因此，当必須制取含有直接与硅相联的氢原子的化合物时，就应当用不与 Si-H 键作用的鎂有机化合物。

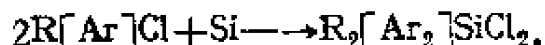
A·П·彼得洛夫和他的同事們用鋰有机化合物合成了大量的硅碳氢化合物和它們的衍生物〔136, 138〕。T·И·切尔納雪娃〔242〕根据許多实验事实指出，在反应中应用金屬鋰和有机氟硅烷，可以制取帶有引起空間位阻的基团的四代硅烷。她完成了四異丁基硅烷、四異丙基硅烷、四環己基硅烷和四- α -萘基硅烷的合成工作。同时她又首先完成了鋰有机化合物和四氟化硅的反应，并指出，在这种情况下可以生成四代硅烷，即使应用引起空間位阻的基团仍然是可以的。

关于应用鋰有机化合物来合成硅有机化合物的工作，还有其他一些〔242〕。

2. 直接合成 Si-C 键的方法

直接法合成的原則是以卤代烃蒸汽通入在管中加热并有接触

剂存在的單質硅层中，此时即生成烷基（芳基）卤硅烷：



作为接触剂通常采用銅，也有用硅和某些金屬（Cu、Al、Sb、Sn、Ni等）的合金。生成的烷基（芳基）卤硅烷蒸汽冷凝后，将它们进行分餾以分离为各个产品。照例，低温时生成烷基（芳基）卤硅烷（主要为 $R_2[Ar_2]SiX_2$ ），故低温最适于进行合成反应。温度升高，反应速度也增大，但由于碳氢基团的热分解，引起反应主要产物的生成率降低。因此，反应产物的生成率与組成，主要决定于温度、反应物質的性質、蒸汽通入的速度、接触剂的特性和使用方法等等。

对于低級的烷基氯化物和溴化物，适宜的合成温度在 275—375°C 之間〔61〕。

硅有机化合物的直接法合成，在实际方面是最重要的。一般認為发现这种合成方法的优先权是属于 E·Γ·洛邱〔54〕的，因为他曾指出單質硅在銅存在时和卤代烃作用可生成烷基氯硅烷。但是，A·И·彼得洛夫和B·Φ·米罗諾夫公正地指出〔70〕，在 E·Γ·洛邱之前的繆勒，比洛邱早七年就曾指出單質硅在銅存在时和氯化氢作用而生成氯硅烷（ $HSiCl_3$ 、 H_2SiCl_2 ，和 H_3SiCl ）。

在直接法中作为起始的卤代烃，用饱和的或不饱和的化合物都可以〔60，61〕。这个方法最大的缺点是所用的催化剂——銅的价值高而来源少。因此只有在制取二烷基-和二芳基二氯硅烷时才是最經濟的。在必要的情况下，二烷基-和二芳基氯硅烷也可以用鏷有机化合物通过烷基化或芳基化来轉变为三烷基（芳基）氯硅烷或四烷基（芳基）硅烷。

在直接法中乙烯基-和丙烯基氯硅烷的生成率是不大的，这是由于不飽和卤代烃热分解的緣故。因此，有用其它方法来制取它們的。例如，按照烏沙柯夫〔250〕，制取乙烯基三氯硅烷系将乙基三氯硅烷氯化后再由氯化产物中脫去HCl而完成的。

A·B·托普切也夫和他的同事們〔251—253〕研究了甲基溴硅烷的直接合成，并指出这种化合物的最佳生成率系在 $335 \pm 15^\circ C$

时获得，苯基溴硅烷则为410—420°C。如以二氯甲烷在320—350°C时作用，生成的是六氯亚甲基二硅烷—— $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ 。

K·A·安特里阿诺夫和Д·А·科契金〔200〕建议一种制取烷基（芳基）氯硅烷的方法，这种方法是基于卤代烃对硅铁和铜的混合物的作用。Ю·Г·馬梅达里也夫和他的同事们也曾经研究过直接法〔201〕。

硅和烷基（芳基）卤化物之间的反应是放热的。由于大量热的释出，使得接触物料过热，致使有机化合物发生强烈的热分解，从而所要求的产物的生成率随之下落。有时温度可能比开始时增高达几百度。例如，烷基氯化物和单质硅的反应温度可从300°C升至500—600°C。因此，要求将卤代烃蒸汽用惰性气体（例如氮）来稀释。这种措施可以使反应过程在严格控制温度的情况下进行，以降低由热分解所引起的损失并提高烷基（芳基）氯硅烷的生成率。

接触剂在直接法中具有重大意义，没有它，反应进行得极慢。例如，没有接触剂时，氯化苯在530°C时和硅实际上不作用。当温度升至680°C时，反应速度增加，但此时氯化苯发生强烈的热分解，同时在反应管壁上沉积出单质碳，因此苯基氯硅烷的生成率也不大。

在有接触剂存在时，这个反应在430°C时就已开始，苯基氯硅烷的生成率达33%。

提高烷基（芳基）氯硅烷的生成率，也可以通过其它方面例如将接触物料磨细至一定程度。当硅—铜合金的混合比为9:1时，它们磨细的程度和二甲基二氯硅烷生成率的提高关系如下：颗粒大小为105—144微米时生成率为2.5%；74—105微米时69.8%；44—74微米时18.2%；小于44微米时9.8%。

可见太细和太粗的接触料粒子，都能使二甲基二氯硅烷的生成率下降。

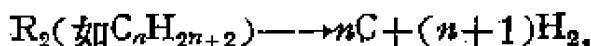
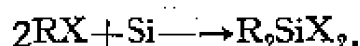
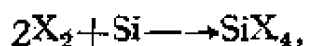
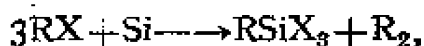
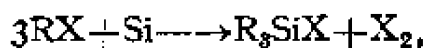
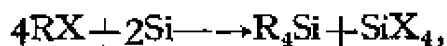
当以粉末态的硅和铜（接触剂）操作时，则需要磨得更细一些。此时直径小于44微米的颗粒数量，对硅应超过50%，对铜应

为100%。

为提高接触剂的活性，以氢来对它们进行特殊的处理（在700—1000°C时），同时加入某些盐类（ Cu_2Cl_2 、 CuCl_2 等）、氧化物（ CuO 等）和金属（ Zn 、 Al ）。在合适的条件下，直接法可使70%的 RX 转变为 R_2SiX_2 ，同时生成 R_3SiX 、 RSiX_3 和少量的 R_4Si 及 SiX_4 。如有热分解，也生成一系列的分解产物，例如， RSiHX_2 ：



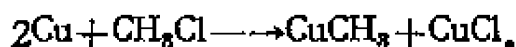
其它反应可以用下列式子表示：



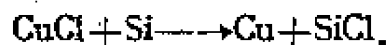
至于说到反应进行的机理，此处有必要作下列的说明。

按照E·Γ·洛邱(61)的意见，催化剂（ Cu ）和烷基（芳基）卤化物生成 CuCH_3 ，而 CuCH_3 在反应温度下是不稳定的，它很快分解成为金属铜和游离基（ CH_3 ）。

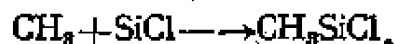
因此，在反应的第一阶段，E·Γ·洛邱认为，氯甲烷和铜的反应过程可以用下式来表示：



所生成的 CuCl 被硅所还原：



过程中的第三阶段是游离的甲基和 SiCl 的加合：

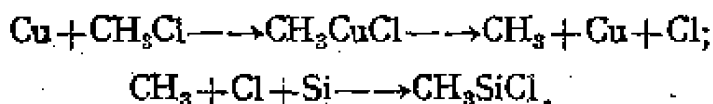


元素硅在此不与游离的甲基发生反应。

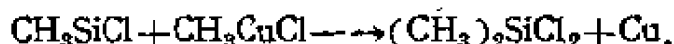
CH_3SiCl 还可进一步和其它基团或原子加合，生成 $(\text{CH}_3)_n\text{SiX}_{4-n}$ 类型的化合物，其中 n 由0到4。

按照K·A·安特里阿诺夫和M·B·索鲍莱夫斯基(64)的意

見，在过程中的第一阶段，氯甲烷和銅生成甲基氯化銅，甲基氯化銅又分解生成游离的甲基和卤素，而卤素又与元素硅发生反应：



过程又如下地繼續进行：



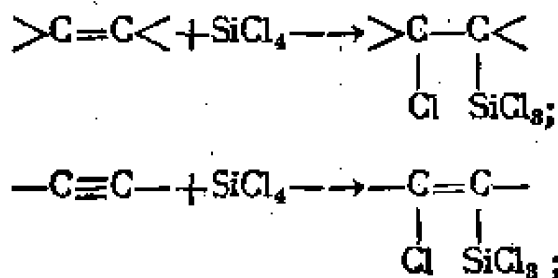
上述由 CH_3SiCl_2 制得二烷基（芳基）二卤硅烷的式子和E·Γ·洛邱的式子是一样的，所不同的則是：按照E·Γ·洛邱的說法，过程中的第一阶段生成 CuCH_3 ，而按照K·A·安特里阿諾夫則为 CH_3CuCl 。

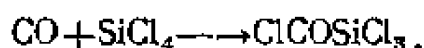
两种說法都說明了生成 R_2SiX_2 的某些概念，但是用来解釋其它化合物的合成，也都不足以令人信服。这两种說法都是基于一些与已知事实相矛盾的理論来假設，同时把全部事情一起归結为在銅影响下所发生的游离基的形成。因此，二种說法都令人怀疑，而且是不一定真实的。

3. 基于卤硅烷和不飽和羣的加合作用以合成Si—C鍵

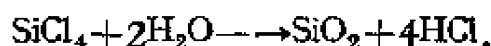
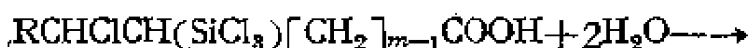
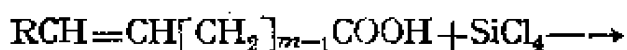
在硅有机化合物化学中，发现不飽和化合物有与卤硅烷加合的能力，是一樁重要的事情。用这种方法来合成Si—C鍵，系首先由苏联学者И·И·希坦监尔〔254〕所建議。

И·И·希坦监尔反应中的催化剂是氯化鋁或氯化鋁和下列氯化物的混合物：汞、銅、鎂、鋅、鎳、鉄等。在这些催化剂的存在下，乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、乙烯基乙炔、一氧化碳等都可和 SiCl_4 发生反应。



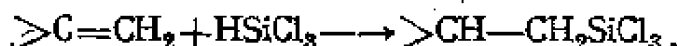


四氯化硅也可在含氧酸脱水生成不饱和化合物时和后者发生加合作用。这种作用看来是如下进行的：



И·И·希坦监尔的合成方法具有重大意义，因为它使得有可能将卤硅烷简单地加合到有双键和叁键的有机化合物上，从而方便地制得硅有机化合物。在И·И·希坦监尔报导这种方法之后不久，也有人曾提出三氯硅烷和不饱和烃接触加合的方法(36、255)。

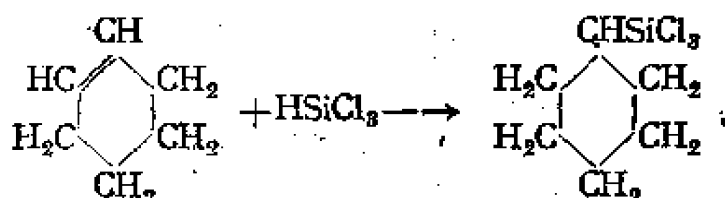
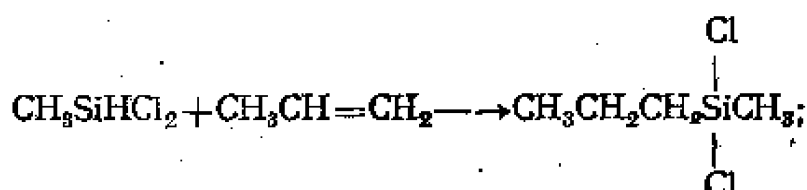
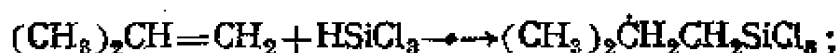
在这种方法中作为起始的硅化合物，除了 SiCl_4 和 SiHCl_3 以外，还可采用 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 等；而起始的不饱和有机化合物可以采用： $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 。反应依下式进行：



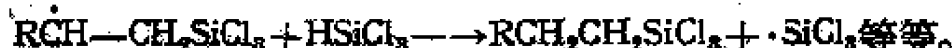
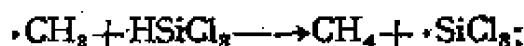
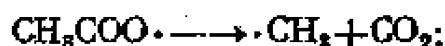
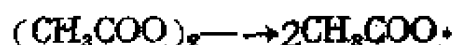
它们中有一些如戊烯、环己烯、异丁烯等在加压下和 HSiCl_3 加合，相应地生成戊烷基三氯硅烷、环己烷基三氯硅烷和异丁基三氯硅烷。另外一些在沸点时和在有机过氧化物（过氧化苯甲酰或过氧化酯）*或紫外线照射的影响下发生化合。最后，也有许多硅有机化合物系在沒有催化剂和紫外线的情况下由卤硅烷简单的加合而制得(36、255、256)。下面所引反应表示这个方法的概念：



* 此处原文有誤，原文为过氧化乙炔，今改正为过氧化酯。——譯者注



催化剂的作用可以表示如下:

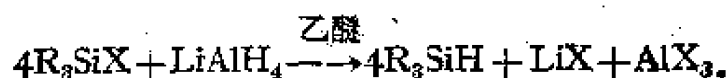


因此, 三氯硅烷和不饱和化合物的加合作用, 看来是连续反应。

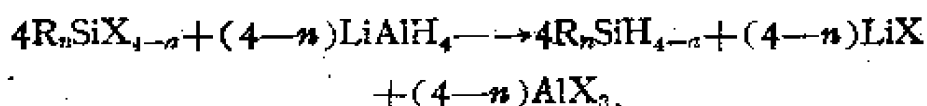
接触合成法是有很大大意义的, 因为它有可能使原料不经过复杂反应的阶段而制得极有价值的硅有机化合物。

三氯硅烷和不饱和烃的加合, 还伴随着不饱和烃的聚合反应(并行发生)。因此, 加合反应的速度应当超过聚合反应的速度。在相反的情况下, 例如苯乙烯, 只生成聚合产物。在硅原子上的卤原子, 能使Si—H键进行加合反应的能力增强。

由上述方法或其它方法制得的烷基(芳基)卤硅烷, 可以容易地转变为烷基(芳基)硅烷, 只要把它们用锂—铝的复合氢化物(四氢铝酸锂——铝氢酸锂 LiAlH_4 , [257], 对氢化作用有很重要的意义, [258])在醚溶液中加入还原:



这个反应的一般形式表示如下:



为此目的也可不用四氢铝酸锂而用氢化锂——LiH。用这种方法曾制得下列物质：乙基硅烷、二乙基硅烷、丙基硅烷、二丙基硅烷、丁基硅烷、苯基硅烷等。

用LiAlH₄来还原可以保证所要求的产物有较高的生成率，同时反应进行起来也并不复杂。

复合氢化物——LiAlH₄ (258)的制法如下：1克分子的AlBr₃ (267克)分小量溶于750毫升的乙醚中（同时进行冷却）。取4.1克分子（33克）粉碎的氢化锂和250毫升乙醚，盛于装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的二升烧瓶中并加热至沸腾。将AlBr₃溶液在1—2小时内逐滴加至上述溶液中。所得混合物继续加热约3—4小时。随着瓶中内容物的冷却，部分地析出LiBr，同时有些未作用的LiH小粒熔结于乙醚溶液表面上。将瓶中溶液通过塞有玻璃棉的漏斗倾泻后，得到被溴化锂所饱和的四氢铝酸锂的溶液，其中含LiAlH₄达37—38克。

4. 制取烷氧基-和芳氧基硅烷（正硅酸酯）的方法

在不含Si—C直接键的硅有机化合物中，正硅酸酯（四烷氧基-和四芳氧基硅烷）的实际应用最多。

正硅酸酯组成一类单体硅有机化合物。它们在不同技术部门中有着独立而广泛的应用，同时在合成重要的高分子硅有机化合物方面也用来作为原料。

正硅酸酯早在1844年就被制得。制取正硅酸酯的几种最重要的方法有：

1) 以无水醇作用于卤硅烷。

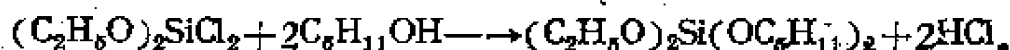
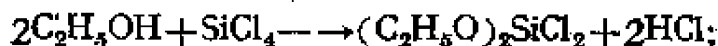
这个方法是制取各种正硅酸酯的通用方法，可以得到不同产品。各种反应产物的生成率首先决定于反应物质的相对量（卤硅烷和醇），其次是温度和其它因素。

如果起始的醇干燥得不好而含有水，那末除了得到酯以外，

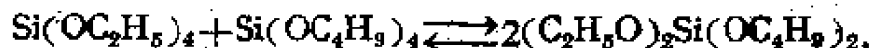
也会得到硅有机聚合物——烷氧基-或芳氧基聚硅氧烷。

作为本反应的起始卤硅烷，通常采用新蒸馏过的四氯化硅，很少用四溴化硅或四碘化硅。四碘化硅和醇作用时得不到正硅酸酯。

正硅酸的混酯也可由不同方式制得。方法之一是依次加入計算量的不同的醇至四氯化硅中，再将所得产物进行分馏：

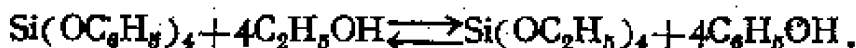


混酯也可以将不同的正硅酸酯进行交换反应而制得：



2) 芳氧基硅烷和醇的交换反应。

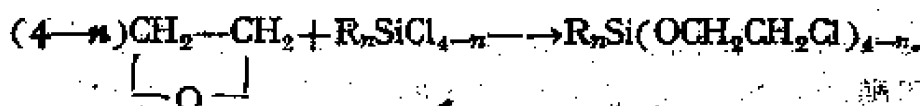
以芳氧基硅烷和醇共热时，发生双重交换反应：



由于芳氧基和烷氧基与硅原子間鍵的牢固度不同和反应物質濃度影响的緣故，上述平衡往右边轉移(259)。

3) 以环氧乙烷和卤硅烷作用。

正硅酸的氯代酯可由环氧乙烷和四氯化硅或烷基卤硅烷的作用而制得：



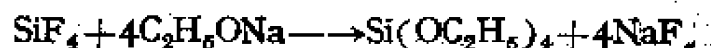
4) 以四氯化硅作用于硝酸酯。

当四氯化硅作用于硝酸酯时，可以制得烷氧基硅烷和氯化硝酸：



5) 以四氟硅烷和醇作用。

四氟硅烷和醇的作用如下进行：



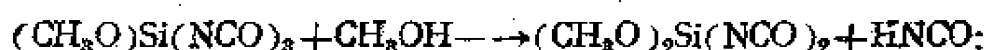
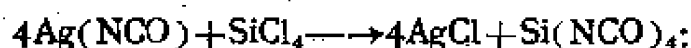
这个反应的意义在于生成的反应产物不参加交换作用。由于这一点，酯的生成率提高了。但是采用四氟化硅来合成硅有机化合物，往往由于发生 SiF_4 的设备中氟氢酸对设备的强烈腐蚀而复

杂化。

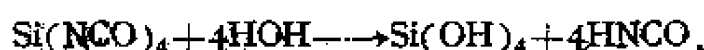
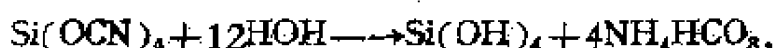
6) 以无水甲醇和三卤硅烷, 例如和三氟硅烷作用(260):



7) 以甲醇和由異氰酸銀(262)制得的四異氰酸硅烷(261)作用:



水的存在将降低四甲氧基硅烷的产率, 这是由于氰酸硅烷和異氰酸硅烷遇水分解的缘故:



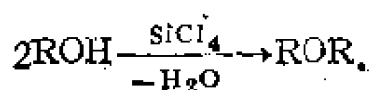
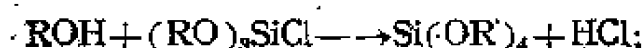
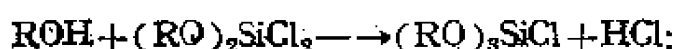
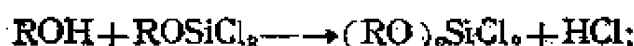
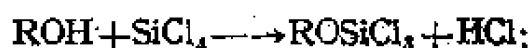
5. 制取正硅酸甲酯和乙酯的方法

如同上节所指出的, 正硅酸酯, 最重要而常用的制取方法是以醇和酯作用于卤硅烷。

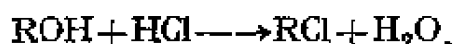
作为合成正硅酸甲酯和乙酯的起始物质, 可采用无水的新蒸馏过的甲醇和乙醇, 以及净化 and 蒸馏多次的化学纯四氯化硅。

对四氯化硅和甲醇或乙醇作用后的反应产物进行研究后确定: 除了正硅酸酯以外, 也生成烷氧基氯硅烷、卤代衍生物、醚、氯化氢和烷氧基聚硅氧烷(263)。

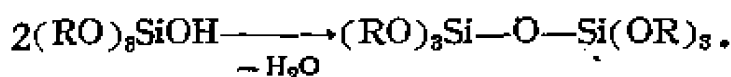
上述产物的生成, 可以由下列方程式说明:



此时生成的氯化氢和醇作用，生成卤代烃：



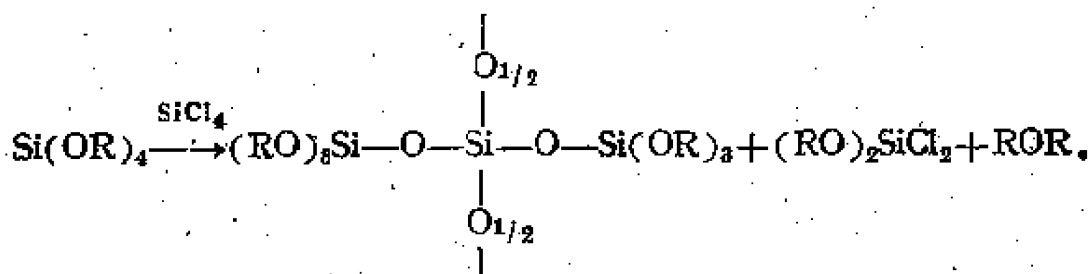
含于脱水不够的醇中的水或者由于上述反应过程所生成的水，引起烷氧基硅醇的生成： $(\text{RO})_3\text{SiCl} + \text{HOH} \rightarrow (\text{RO})_3\text{SiOH} + \text{HCl}$ ，而硅醇在进一步缩聚的作用下，生成烷氧基聚硅氧烷：



在存在大量水的情况下，四氯化硅完全水解，而它和醇反应的产物，同时生成了多聚硅酸。

在制取正硅酸全酯时，常常有人使用过量的四氯化硅，实际上这是没有好处的，因为正硅酸酯和四氯化硅在受热时可以生成烷氧基氯硅烷：

$\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2(\text{RO})_2\text{SiCl}_2$ 或生成酯-卤代衍生物和聚合物：



许多情况下发生的烷氧基硅烷生成率的低下，可由下列诸原因来解释：

由四氯化硅和醇不同方向的作用所引起的副反应，生成了烷氧基氯硅烷；

由于生成了卤代烃，在采用甲醇或乙醇的情况下主要是气态产物（ CH_3Cl 的沸点为 -23.7°C ，而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的沸点为 $+13^\circ\text{C}$ ）；

由于烷氧基硅烷和卤硅烷的水解和水解产物的缩合，同时也生成了高沸点的聚合产物；

由于过量四氯化硅和正硅酸酯的作用，生成了烷氧基氯硅烷、卤代烃、酯等；

由于挥发性产物所引起的反应产物的损失，损失的起因在于放热反应使反应混合物过热或在合成終了时人为的加热（许多作者常要求这样做）；

由于形成了多元的难以分离的共沸混合物，后者系由醇、正硅酸酯、烷氧基氯硅烷、氯化氢等所組成。

下面介紹一下提高正硅酸酯产率的制法，其原則如下：

- 1) 使过程在反应混合物强烈的人为冷却的条件下进行；
- 2) 以干燥氮气或空气通入反应混合物以除去所生成的氯化氢；
- 3) 加四氯化硅至醇中时不仅用滴液漏斗，而且借助于毛细管使四氯化硅加至燒瓶底处。

在实验室中制取酯的方法如下：取容量为 500 毫升的三口燒瓶，装上攪拌器、带有氯化鈣管的回流冷凝管、出口拉成毛细管的滴液漏斗、溫度計和用以通入干燥冷空气或氮气的毛细管（图 17）。

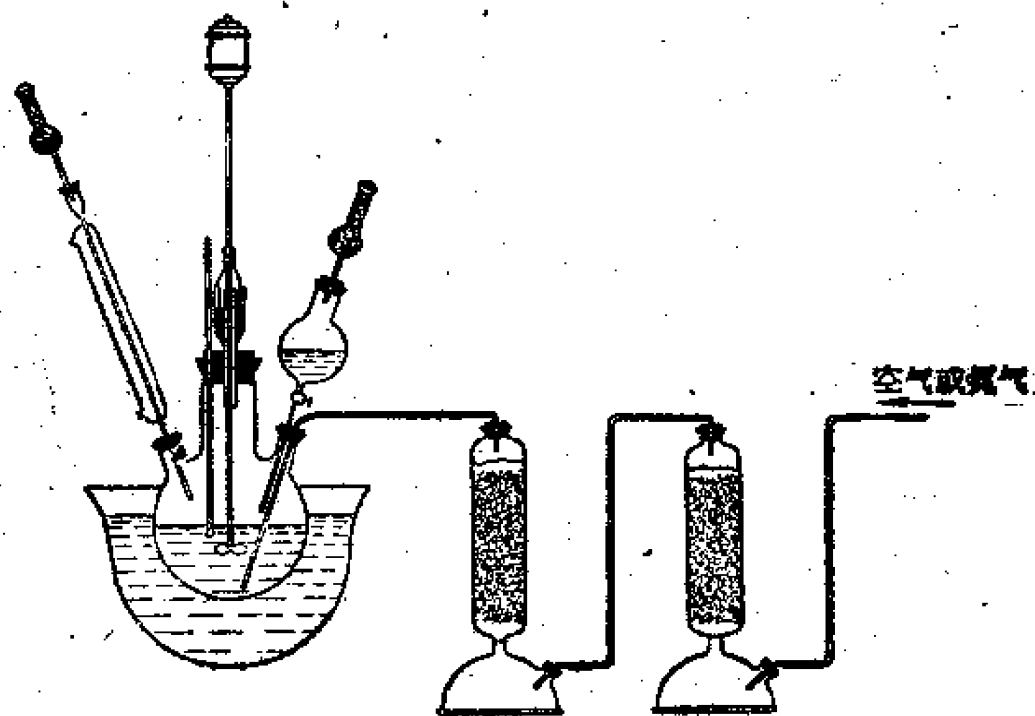


图 17 制取正硅酸酯的实验室装置图

无水醇稍取过量，約4.4克分子对1克分子四氯化硅。开始时往瓶中加入計算量的甲醇或乙醇，并以固体二氧化碳(或冰)冷却之。然后由滴液漏斗通过紧靠瓶壁的毛細管慢慢加入四氯化硅。反应进行后，为了除去此时所生成的氯化氢，由第二根毛細管鼓入預先用无水氯化鈣和磷酸酐仔細干燥过并除去了二氧化碳的氮气或空气。反应終了时，停止冷却，将混合物繼續攪拌1.5—2小时，通常最后还加热以使反应完成。但是加热最好避免；要更好一些的話，还应繼續通气以除去残余的氯化氢。

反应終了后，将混合物进行分餾。采用上述方法时正硅酸酯的生成率要比用一般方法时高出10—15% (表13)。

用不同合成方法时正硅酸酯的生成率

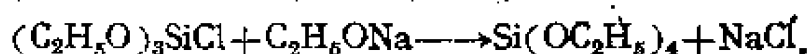
表 13

实验序号	用普通合成方法并在反应終了时将反应混合物加热，酯的平均生成率(%)		合成时强烈冷却，最后不再加热的，酯的平均生成率(%)		合成时强烈冷却，最后不再加热，而加料时由醇的下层加入，酯的平均生成率(%)	
	甲 醇	乙 醇	甲 醇	乙 醇	甲 醇	乙 醇
1	40	60.7	61.5	74.0	67.4	79.4
2	40	63.2	62.0	76.2	66.5	78.5
3	40	61.0	60.8	77.8	68.1	80.0
平 均	40	61.6	61.4	76.0	67.3	79.3

为了最后查明所得产物的組成，可对它們进行分析[151]。

分餾后瓶中残余物是硅有机聚合物的高沸点級份，后者系由副反应所生成。作为合成过程的副产物而得到的烷氧基氯硅烷以及过量的醇，由分級蒸餾从酯中分出；它們以后还可以用来制取烷氧基硅烷。

为了使所得的正硅酸酯，最后除去所含的烷氧基氯硅烷，可用乙醇鈉在无水乙醇中的溶液来处理酯：



然后倾出酯，使与此时所生成的氯化鈉分离，重新在166°温

度下蒸餾。

如果一次合成时并不要求提高正硅酸酯的生成率，那末可省略反应瓶的人为冷却。

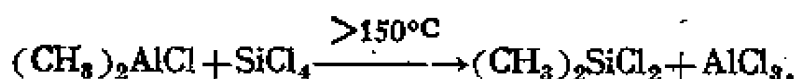
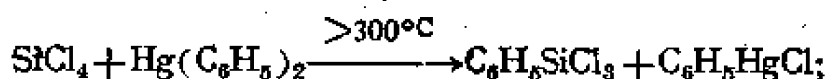
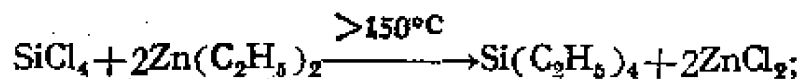
如果想从正硅酸酯进一步制取烷氧基聚硅氧烷，那末可以采用未脱水的醇；这样合成时除了得到正硅酸酯以外，还得到烷氧基聚硅氧烷。后者的生成率决定于醇中的含水量。

在这种情况下，先往燒瓶中加入醇，再由漏斗慢慢地逐滴加入計算过的四氯化硅。將瓶中內容物攪拌1.5—2小时，然后再加热1—2小时以完成反应。为了除去反应过程中生成的氯化氢，以干燥空气通至瓶內反应物質中。所得产物隨即加以分級蒸餾。

6. 不常用的合成硅有机物的方法

除了上述最常用的合成單体硅有机物的方法以外，还应用一些其它方法，特別是在研究工作方面。这些方法有：

1) 鋅、汞-和鋁有机化合物与四氯化硅的互换反应：

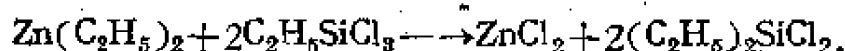
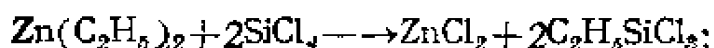
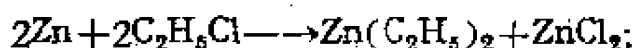


这些反应系在封閉管子中，溫度高于 150°C 或在蒸汽相中进行。交换反应是分段进行的，故可以用来接一个到四个有机基团至硅原子上。也可用四乙氧基硅烷、三氯硅烷等来代替四氯化硅。

2) 在气-蒸汽相中使卤硅烷或烷基卤硅烷烷基化。

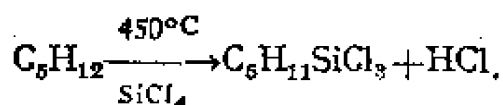
烷基化通常系在金屬鋅或鋁的存在下借助于氯甲烷、氯乙烷和溴甲烷等进行。

在这种情况下單体硅有机化合物的合成，系由于鋅或鋁和卤代烷的作用。然而开始时生成的是金屬有机化合物，后者再与四氯化硅或其它卤硅烷作用。可以用下列方程式来表示这个过程：



3) 在高温时脂肪烃和四氯化硅的作用(264)。

将四氯化硅和相应的脂肪烃混合物通入加热至450°C以上的石英管中, 脂肪烃的烷基就能转到卤硅烷的分子中, 可得到含有烷基卤硅烷的混合产物。例如:



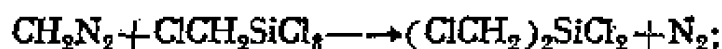
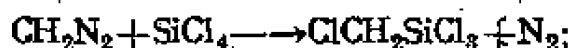
将所得产物加以冷却并进行蒸馏。当以丁烷蒸汽同四氯化硅混合后通至红热的石英管中时, 可得到丁基三氯硅烷。芳香烃用类似的方法在高温下也可和四氯化硅发生反应。

在上述条件下, 由苯可制得苯基三氯硅烷。此时提高温度能导致下列结果: 在840°C时生成二苯基三氯硅烷, 980°C时生成三苯基氯硅烷。甲烷在这些条件下于960°C时生成甲基三氯硅烷。作为接触剂, 通常可采用铁、铜、银。电荷放电作用和以紫外线照射能促进反应的进行。

这种方法无疑地是有意义的。

4.) 借助于偶氮化合物合成硅有机化合物。

在常温下, 卤硅烷容易分解脂肪族偶氮化合物。例如, 如以卤硅烷分解偶氮甲烷, 可使氮釋出并得到聚甲烯 $(\text{CH}_2)_n$; 此时并不生成硅有机化合物。在低温时(约为-60°C)偶氮甲烷和卤硅烷反应, 生成硅有机化合物单体(265):



在这种情况下, 通常生成各种产物的混合物。

偶氮法合成元素有机化合物(开始时以汞有机化合物为例)是在1920年由苏联学者A·H·涅斯米揚諾夫研究出来的(268—

§ 4 制取硅有机聚合物的一般方法

制取硅有机聚合物有好几种方法。生成硅有机聚合物的最重要而熟悉的反应是硅醇缩聚成为聚硅氧烷。

另外一种形成硅有机聚合物的方法是基于某些硅有机化合物（如烷氧基化合物）热处理时所发生的缩合现象。硅有机聚合物也可由起始物质先聚合而后使所得聚合物再缩聚的方法制得，或者相反地，由缩聚同时又有聚合的方法来制取〔例如，用 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 〕。这些过程称为聚合—缩聚作用。

基于单体硅有机化合物和高分子物质或和普通有机化合物初期缩聚产物之间作用的方法，以及基于正硅酸酯和烷基（芳基）烷氧基—硅烷或卤硅烷之间的互换反应或基于正硅酸酯和带有高分子有机化合物官能团的卤硅烷衍生物之间互换反应的方法，均具有重大意义。

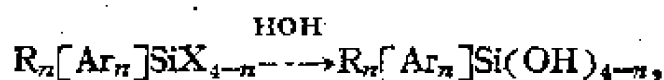
所有这些过程都同时生成含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的硅有机化合物。

最后，烯基硅烷的聚合方法，烯基硅烷和不饱和化合物的共聚合方法，这些导致生成含有 $\text{Si}-\text{C}_n-\text{Si}$ 键高分子化合物的方法也都是已知的。

下面简述一下上述制取高分子硅有机化合物的一般方法：

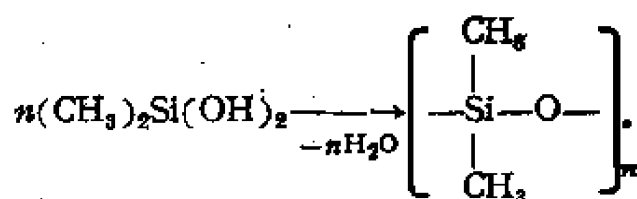
1) 烷氧基硅烷或烷基（芳基）烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷的水解，再将所得硅醇进行缩聚。

烷氧基硅烷、烷基（芳基）烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷和水作用时，生成硅醇：

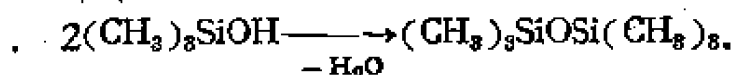


式中X或OR为卤素（通常为 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ）。

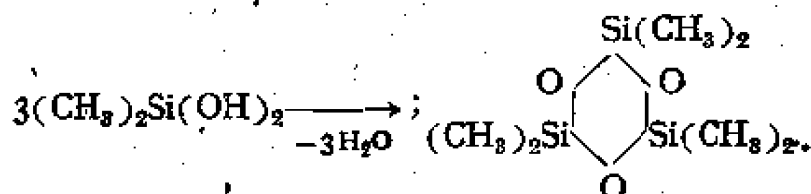
将得到的硅醇进行缩聚，同时脱去硅醇羟基所形成的水，即生成硅氧烷，例如：



三烷基（三芳基）硅醇缩合时，生成二硅氧烷：



二烷基（二芳基）硅二醇缩合时，生成链型的和环状结构的硅氧烷，例如：

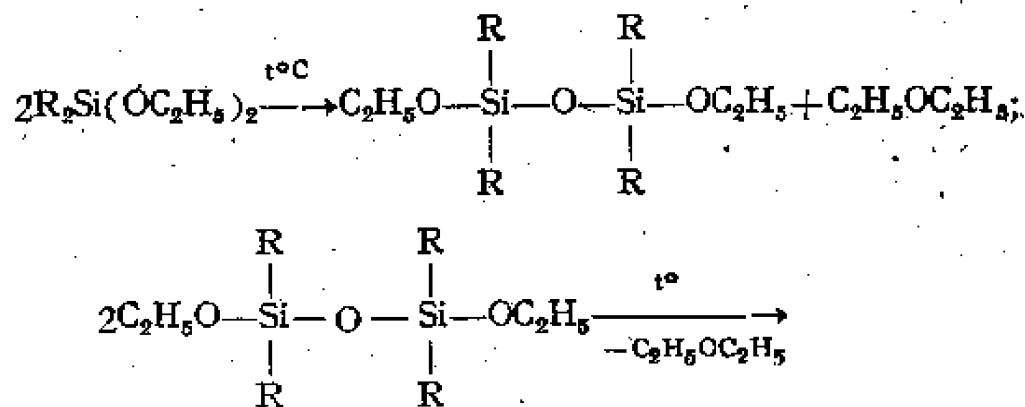


烷基（芳基）硅三醇缩合时，生成具有空间网状结构的高分子化合物。

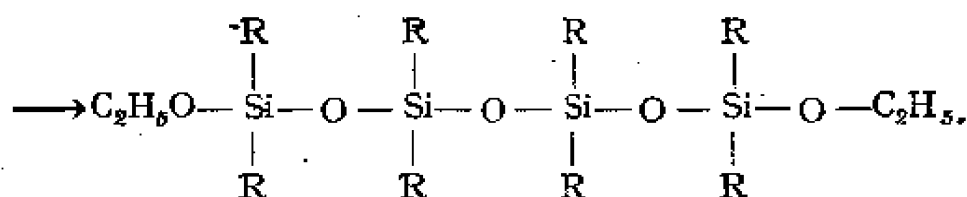
烷基（芳基）硅醇， $\text{R}_2(\text{Ar}_2)\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{R}_2'(\text{Ar}_2')\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{R}_3(\text{Ar}_3)\text{SiOH}$ 、 $\text{R}(\text{Ar})\text{Si}(\text{OH})_3$ 彼此间进行共缩合，可生成 MD_nM 、 D_mT_n 、 MD_mT_n 和其它聚硅氧烷（例如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 即为 MD_nM ）*。

2) 烷氧基硅烷或烷基-（芳基）烷氧基硅烷在高温下的缩合。

烷氧基化合物热分解时也能生成硅有机聚合物：

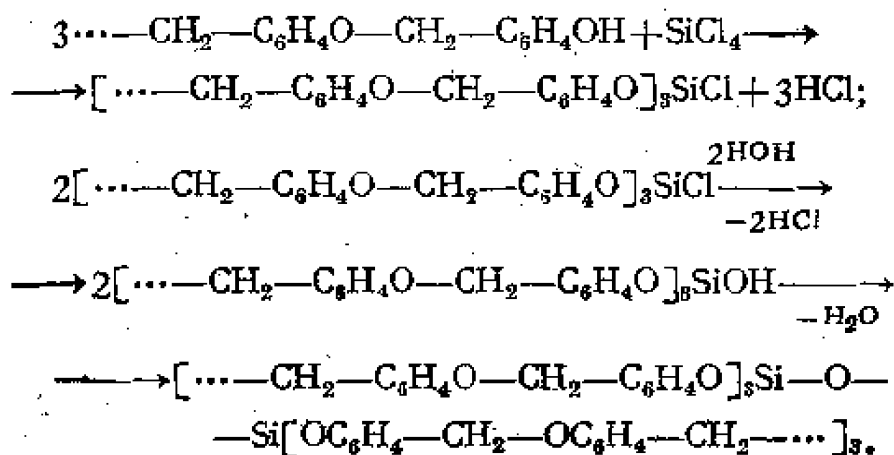


* 此处 M 、 D 和 T 相应地指单、双和三官能团的硅醇。——译者注

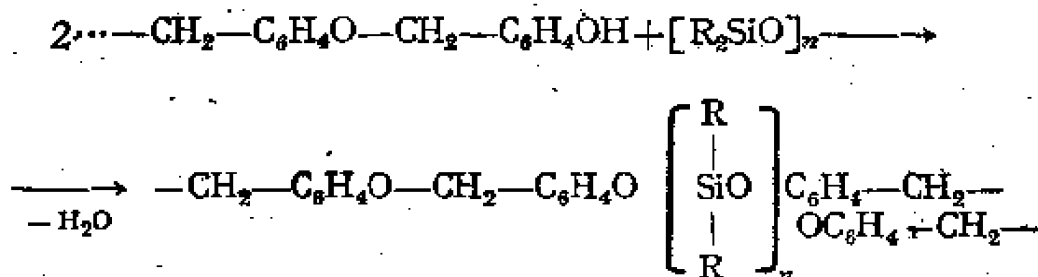


3) 四氯化硅和分子化合物的作用:

以四氯化硅处理含有活性官能团 (例如, $-\text{OH}$ 基) 的高分子有机化合物时, 在活性基团上硅就结合上去, 同时脱出氯化氢:

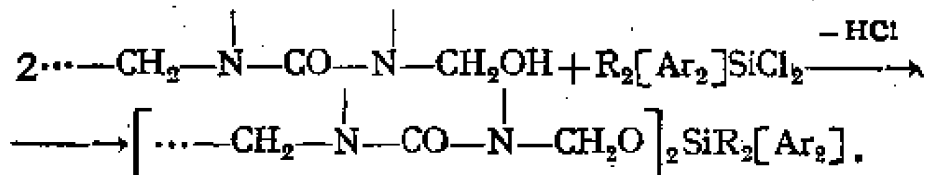


4) 烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷和它们的衍生物对单体有机化合物缩聚产物的作用:

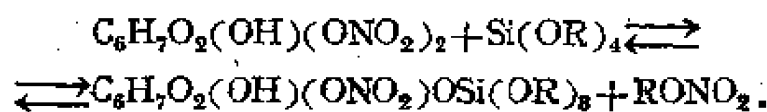


5) 高分子化合物的官能团和一烷基、二烷基、三烷基或芳基卤硅烷之间的互换作用。

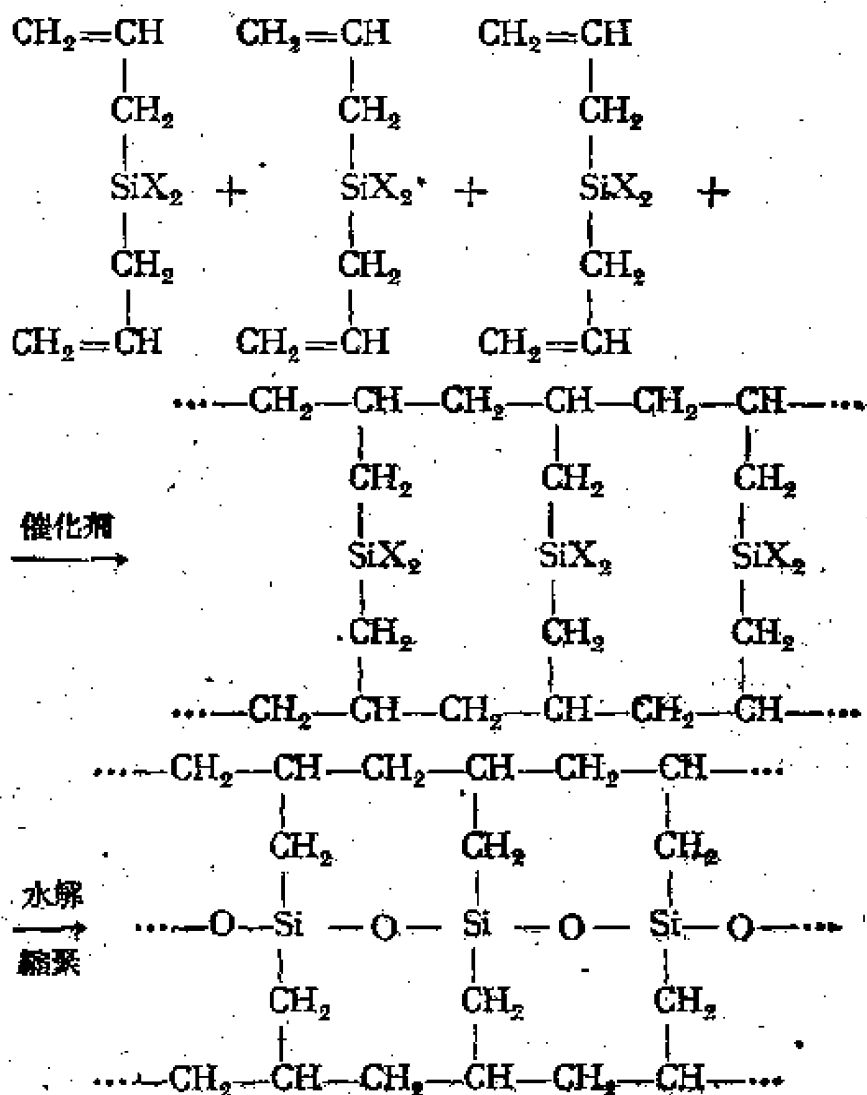
例如:



6) 高分子酯类化合物和正硅酸酯或它的衍生物之间的作用。



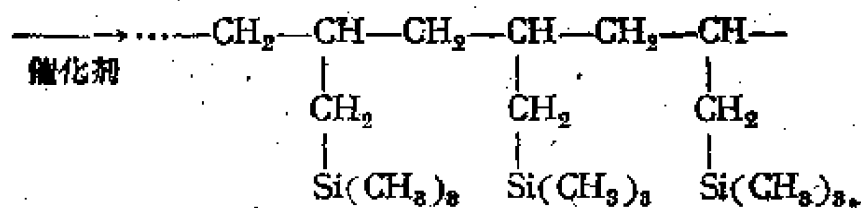
7) 聚合作用——缩聚作用。



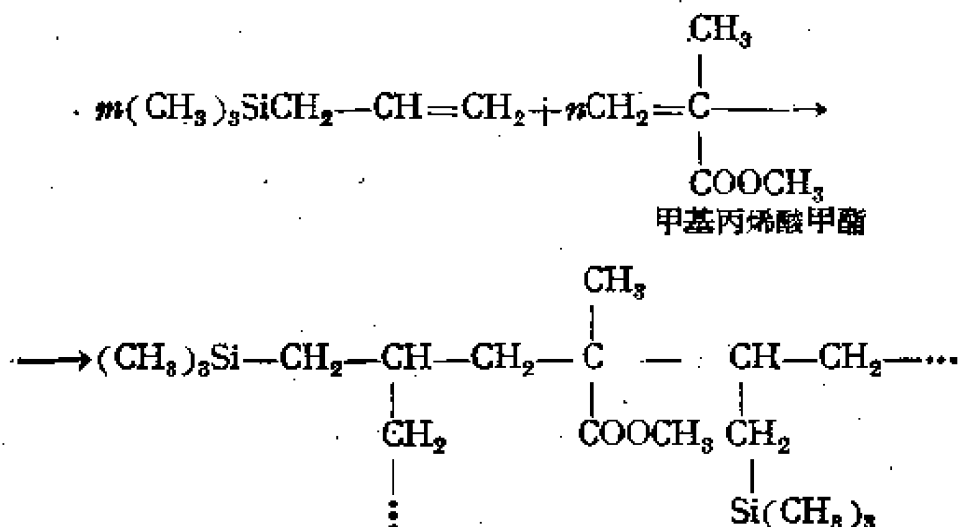
8) 烯基硅烷的聚合。



三甲基丙烯基硅烷



9) 烯基硅烷和不饱和化合物的共聚合:



基于烷基(芳基)卤硅烷的水解和随后使所得烷基(芳基)硅醇缩聚的方法,在实际上意义最大。由直接法合成所得的烷基(芳基)卤硅烷用作起始原料,在经济上比较合算。借助于金属镁按照格里那反应制取烷基-(芳基)卤代硅烷或烷代正硅酸酯,并以此为原料的方法就比较不经济。

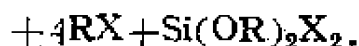
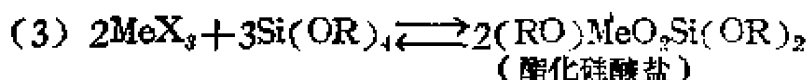
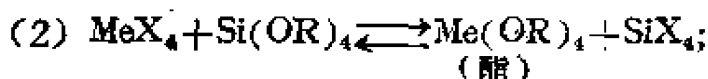
由于这些原因,我们研究出一些比较经济的制取各种硅有机化合物的方法。这些方法是基于烷氧基硅烷、烷氧基卤硅烷、烷基(芳基)烷氧基硅烷、烷基(芳基)卤硅烷、烷基(芳基)硅烷以及其它单体硅有机化合物和含有活性原子、活性原子团及活性官能团的有机或无机的物质相作用。这些方法中的若干种,上面已经叙述了它们的实质(方法3、4、5和6)。

随着起始原料的浓度、比例和本性的不同,以及反应持续条件的差异,可以制得各式各样的硅有机化合物。

硅有机化合物和其它化合物间化学作用的一般规律,决定于组成该化合物的元素在Д·И·门捷列夫周期表中的位置,尤其是和该元素的离子的电荷和半径有关[166]。

因此,周期表中第一类元素的化合物,若和烷氧基硅烷作用时,生成硅酸盐(1);对周期表后面的几类元素,反应的产物是由这些元素生成的酸的酯(2);中间几类元素则生成硅酸盐

或酯，还可以有混合类型和混合性质的化合物（3）：



上述諸类型的反应仅是一部分，是单体硅有机化合物作用中最可能而且最简单的情況。如果也注意到氧化还原过程（例如，和金属氢化物的反应）和硅有机聚合物跟无机的或有机的化合物相互作用，那末就明显地可以看出，利用硅有机化合物的化学转变有着无限可能性。然而Φ·启宾却曾经认为这种可能性是十分有限的。

导致制取新型高分子化合物的这些作用，可以拿我們所研究出来的下列反应作为例子。这些反应是：正硅酸酯、烷氧基（芳氧基）卤硅烷、烷基（芳基）烷氧基硅烷、烷基（芳基）卤硅烷以及它們化学转变后的产物和脲素-甲醛缩聚产物、苯酚-甲醛缩聚产物、苯胺-甲醛缩聚产物、多元醇-多元酸缩聚产物、纖維素簡醚与复醚、聚蓖酸、蓖酸、癸二酸和甘油所得的酯等等的作用〔156—167〕。

我們所指出的規律性为上述反应奠定了理論基础，并可以預見反应可能的方向和这些反应在实际中的应用。

§ 5 用烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷制取高分子硅有机化合物的方法

为了补充上节所述的制取硅有机聚合物的一般方法，下面說明一下合成具有实际应用的高分子硅有机化合物的方法特点。

在一般情况下，制取高分子硅有机化合物的过程有下列几个阶段：

第一阶段——制备烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷；

第二阶段——将所得单体硅有机化合物水解；

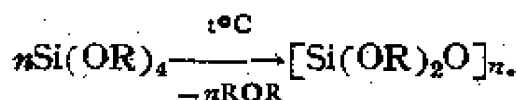
第三阶段——使烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷的水解产物缩聚；

第四阶段（在特殊情况下采用）——使起先制得的单体或聚合物硅有机化合物和含有活性官能团的普通高分子有机化合物进行配合反应。

制取硅有机化合物的第一阶段，可以采用不同方法，视所选原料而定。第二和第三阶段，总是用同一种方法，和起始原料无关。因此，合成某一种高分子硅有机化合物在其第一部分主要是制取烷氧基硅烷、烷基（芳基）烷氧基硅烷或烷基（芳基）卤硅烷。

在许多情况下，合成高分子硅有机化合物的第二和第三阶段被省略。

有时，单体（主要是烷氧基硅烷）的水解和它的水解产物的缩合，用热分解来代替；此时起始物质按照下式缩合成为高分子化合物：



一般來說，高分子硅有机化合物的合成通常采用下列方法。

1) 用烷氧基硅烷来合成高分子硅有机化合物系如下进行：

烷氧基硅烷的水解和此时所得反应产物的缩聚；

烷氧基硅烷的热分解，同时发生单体的缩合；

烷氧基硅烷的烷氧基卤硅烷、烷基（芳基）烷氧基卤硅烷或由此所得的聚合物和普通高分子有机化合物或和它们初期的缩合产物进行配合反应。

为了用上述方法合成高分子硅有机化合物，作为起始的烷氧基硅烷，最常用由四氯化硅和乙醇作用所得的四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 。由图18中所示总的合成过程中可以看出，制取高分子硅有机化合物的起始原料是四氯化硅和乙醇。如果此时烷氧基硅烷或由此所得的聚合物用来和普通的高分子有机化合物相配

合，那末额外地，应用高分子有机化合物或它们的初期缩聚产物作为起始物质〔158〕。

为使合成的工艺过程合理地进行，醇（在所论情况下为 C_2H_5OH ）可以回收。

除了相当于通式 $[Si(OR)_2O]_n$ 的聚合物以外，苏联学者用这种方法制得了硅有机的脲-甲醛〔164〕、苯胺-甲醛〔160〕、纤维素〔162〕、醇酸树脂〔161〕及其它的高分子化合物。

由于利用价廉而易得的原料，这种方法在采用硅有机化合物以制取硅酸盐建筑材料的生产方面，具有特殊意义。

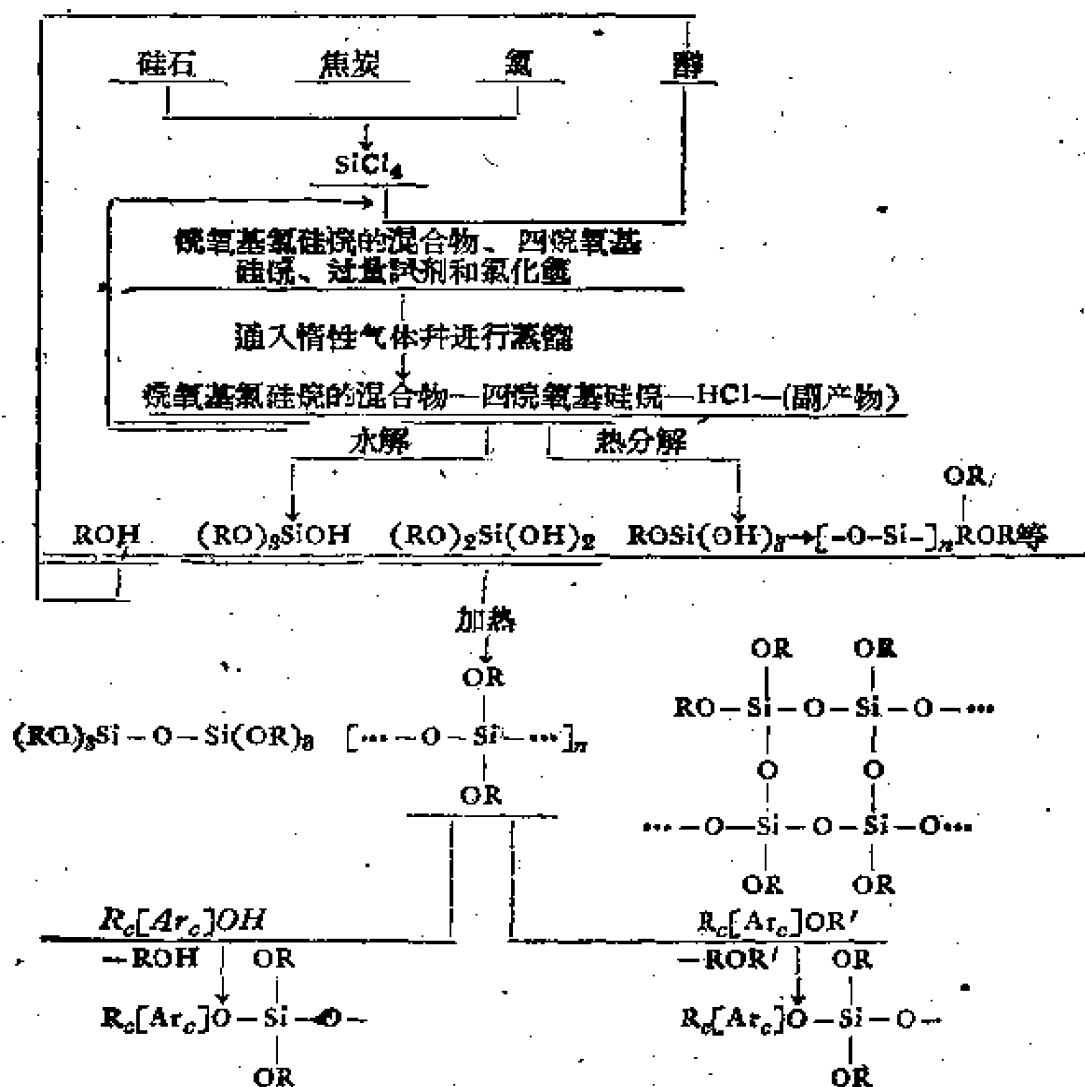


图 18 用四氯化硅和普通高分子有机化合物制取高分子硅有机化合物的图解

2) 用烷基-或芳基卤硅烷来合成高分子硅有机化合物, 系先将烷基(芳基)卤硅烷水解, 然后将所得反应产物加以缩聚。

除此以外, 这种合成也可以通过烷基(芳基)卤硅烷或由此所得的聚合物和普通的有机高分子化合物或它们的初期缩聚产物进行配合反应来实现。

作为合成高分子硅有机化合物的起始的烷基(芳基)卤硅烷, 最常用的有: 二甲基-、二乙基-或二苯基二氯硅烷(由四氯化硅和镁有机化合物制得, 图19, 或由单质硅和有机卤代烃及四氯化硅和烃类制得, 图20)。

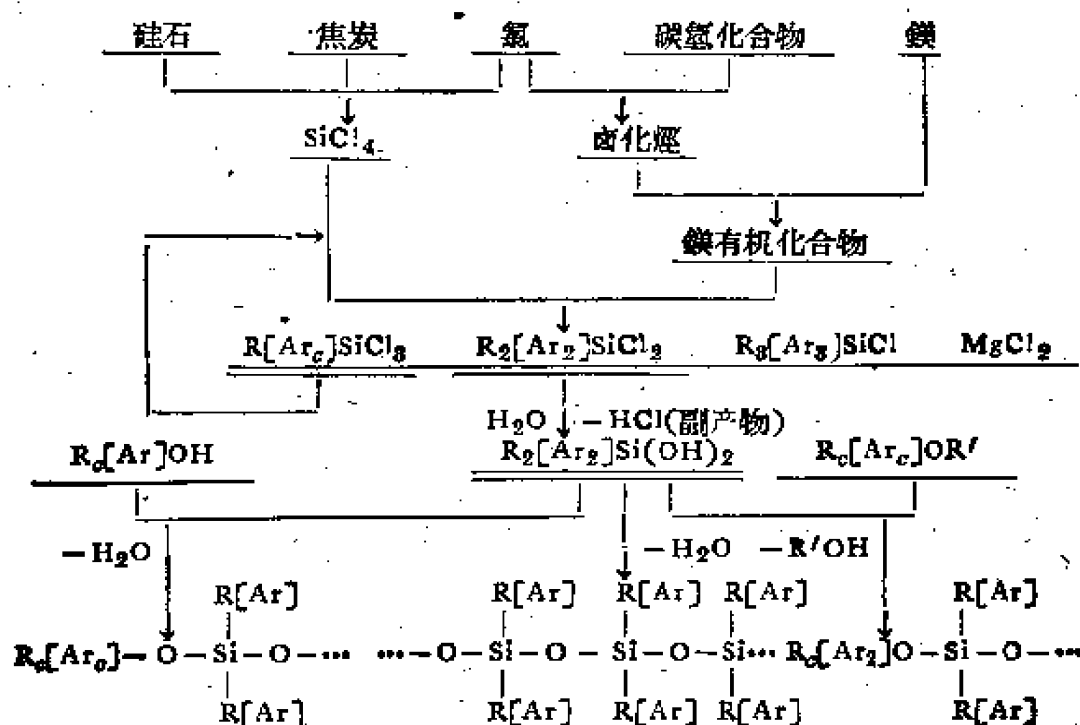


图 19 用单质硅和有机卤代烃以及四氯化硅和碳氢化合物制取高分子硅有机化合物的图解

由上列图中可以看出, 如果将烷基-或芳基卤硅烷或由它们制得的聚合物来和普通的高分子有机化合物或它们的初期缩聚产物配合反应, 那末上述有机化合物也附加地作为起始材料。

如果上述情况的合成工艺过程正常地进行, 格里那反应所用的有机溶剂可以回收。

如按图20中所示情况制取高分子硅有机化合物，那末采用格里那试剂和其它镁有机化合物的必要性一般就不存在了。此时所得合成产物的价格可以大大减低。

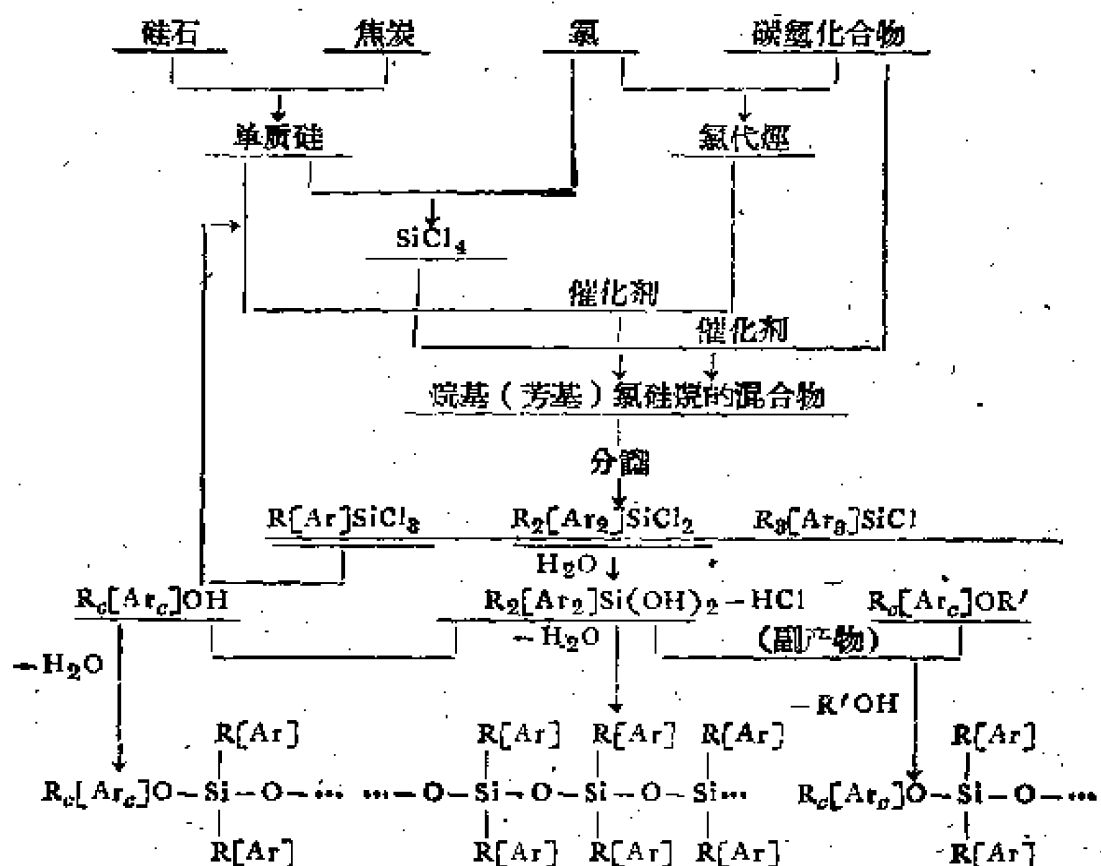


图 20 用单质硅和有机氯代烃以及四氯化硅和
碳氢化合物制取高分子硅有机化合物的图解

作为合成高分子硅有机化合物的典型例子，下面叙述一下实际制取某些聚硅氧烷的方法。

在实验室制取聚甲氧基-或聚乙氧基聚硅氧烷，系基于四甲氧基-或四乙氧基硅烷的水解，水解可以用蒸馏水、硷或酸的稀溶液，或者用潮湿空气。水解速度和所得产物的性质，随所选的水解剂而改变。当采用酸或硷的水溶液或醇溶液时，四乙氧基硅烷的水解很快。快速水解时，通常只得到具有较短硅氧链的化合物。除了得到开链的硅氧链化合物以外，也生成环链的化合物。

让我们讨论一个由四烷氧基（甲氧基或乙氧基）硅烷的湿空

气水解以制取相应的烷氧基聚硅氧烷的实验室制法。

在容量为500毫升的反应瓶中，取约100克的四甲氧基-或四乙氧基硅烷盛入其中。反应瓶的一孔用带有玻璃毛细管的塞子塞住，其它孔装有回流冷凝管与温度计，通过回流冷凝管再与真空相联。为了使空气净化并加以部分干燥，毛细管应与装有氯化钙和钠石灰的管子相接。将反应瓶置于油浴、甘油浴中或电炉上，接上真空，加热，同时使瓶中内容物不致强烈起泡。温度尽可能高些（多少要引起泡沫）。瓶中液体逐渐变稠，这是由于经毛细管通入的湿空气的作用，使四烷氧基硅烷发生水解。随时取样测定产物的粘度。当瓶中内容物具有所需的粘度时（依所制的硅氧烷是何目的而定），反应即可停止。

为最后查驗所得产物的組成，可对它們进行分析〔151〕。所得甲氧基-或乙氧基聚硅氧烷，可直接用于不同目的，或和其它材料混用（参閱第六章）。

3) 由乙基三氯硅烷和二乙基二氯硅烷的混合物制取高分子硅有机化合物，还是基于它們的水解，实验室中系如下进行。取三口圆底烧瓶，装上攪拌器、回流冷凝管和玻璃管，傾入100份重的75%乙醇和100份重的乙基三氯硅烷和二乙基二氯硅烷的混合物（由前述方法制得）。将烧瓶置油浴中或电炉上，开动攪动器，将反应混合物开始慢慢加热。

此时乙基三氯硅烷的水解系由于乙醇中所含的水而进行的。温度愈高和醇中的水愈多，乙基三氯硅烷的水解过程也愈快。

反应进行的同时，将干燥空气通至反应混合物中以除去生成的氯化氢，并取样测定所得产品的粘度。当瓶中内容物具有所需的粘度时（視产物的用途而定），停止加热。残留的氯化氢和乙醇在終了时用減压除去之。

为最后查驗所得产物的組成，可对它們进行分析〔151〕。

所得合成产物用来生产各种漆和塑料。为了制取后者，应混入填料；为了制取前者，則应加入溶剂和增塑剂。

第四章 硅有机化合物的性質

§ 1 硅有机化合物和有机化合物物理常数的比較

硅有机化合物中最簡單的 代表是气体 或易揮发的液体 (表 14)。

最簡單的硅有机化合物的沸点

表 14

化 合 物 的 名 称	化 学 式	沸 点 (°C)
甲基硅烷	CH_3SiH_3	-57
二甲基硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	-20
三甲基硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	+9
四甲基硅烷	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	+26.5
乙基硅烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	-14
甲基三氟硅烷	CH_3SiF_3	-30.2
二甲基二氟硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	+ 2.7
三甲基氟硅烷	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	+16.4
乙基三氟硅烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$	- 4.2

由上表中看出, 随着被取代的硅烷分子中碳原子含量百分率的增加, 它們的沸点也跟着提高。

較复杂的硅有机化合物, 在多数情况下是液体, 甚至是固体晶态物質。例如, 二甲基二乙基硅烷—— $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 是沸点为 95.8°C 的液体; 甲基三苯基硅烷—— $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 是熔点为 67°C 的晶体物質; 四苯基硅烷—— $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ 是熔点为 233°C 的晶体物質。

在高级的和較复杂的硅有机化合物中, 特别是在高分子硅有机化合物中, 已經知道有油、树脂状产物、类似橡胶的化合物和固体物質 [58, 60, 61, 64, 151]。具有四个不同取代基的硅烷衍生物, 是光学活性的化合物。

把各种硅有机化合物的物理常数和相应的碳化合物的物理常

数加以比較，在理論上和实际上都有重大的意义。

在比較了約 20 种硅有机化合物和类似的 碳化合物的 密度指数后，发现有十分明显的 綫性关系，这种关系服从下列 公式 [55]：

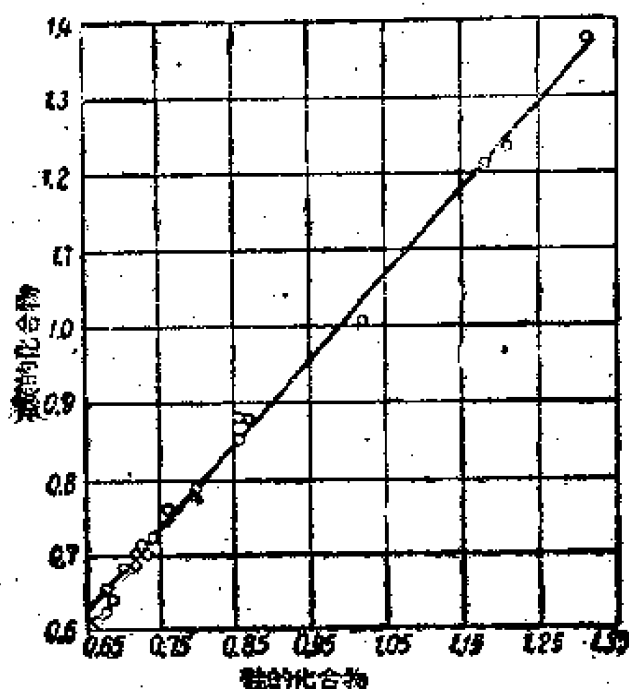


图 21 硅有机化合物和与相似的有机化合物密度之間的关系

$$D=0.118+0.878C,$$

式中 D 为硅有机化合物的密度；

C 为类似的有机化合物的密度。

图 21 表示了硅有机化合物和相似的碳有机物密度之間的关系。

把硅有机化合物和它們的碳有机相似体的沸点加以比較，也得出了存在某些規律性的結論。曾經发现，这种規律性可以用下列公式来表示：

$$T_s=19.8+0.878C,$$

式中 T_s 为硅有机化合物的沸点；

C 为相应的有机化合物的沸点。

借助于这个公式，可以計算出沸点（准确至 5°C ）。

例如：

(1) CH_3-CH_3 的沸点为 -88.6°C 。

按照上述公式計算甲基硅烷的沸点为：

$$T_{\text{CH}_3\text{SiH}_3}=19.8+0.878(-88.6)=-57.99^\circ\text{C}.$$

根据实验方法所求得的沸点为 -57°C 。

(2) 異丁烷 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ 的沸点为 -11.7°C 。

按照上述公式計算三甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 的沸点为：

$$T_{(\text{CH}_3)_3\text{SiH}} = 19.8 + 0.878(-11.7) = +10.27^\circ\text{C}.$$

根据实验方法所求得的沸点为 $+9^\circ\text{C}$ 。

硅有机化合物和有机化合物熔点之间的关系比较复杂，并且没有准确的换算关系。这是因为，即使是分子的尺寸和形态很少改变，也会引起晶体结构很大的改变，因而也就影响到熔点。

曾经建议用下列公式来计算硅有机化合物的熔点：

$$T_n = -13 + 0.878C,$$

式中 T_n 为硅有机化合物的熔点；

C 为相应的有机化合物的熔点。

借助于这个公式，可以计算出硅有机化合物的熔点（准确至 17°C ）。

把硅有机化合物和它们的有机相似体的折光指数加以比较，可以发现有着比较复杂的关系。

曾经发现，这个关系首先要看某原子和那一个原子相联接，是和碳原子呢还是硅原子。例如，对于含 $\text{Si}-\text{C}$ 键、 $\text{Si}-\text{O}$ 键、 $\text{Si}-\text{H}$ 键的化合物，这些关系就彼此不同，此可由图22中看出。

把硅有机化合物和它们的有机相似体的表面张力加以比较，得到的结论是：在这种情况下，这种关系比它们在密度和沸点上的关系更为复杂。

研究硅有机化合物的粘度具有十分重要的意义。对于聚硅氧烷的粘度曾经予以极大的注意。已经肯定〔233〕，聚硅氧烷的粘度不仅与聚合物的分子量大小有关，并且也和起始单体的纯度及水解方法有关。在 $200-300^\circ\text{C}$ 的温度下将空气通入聚合物时，可以观察到它的粘度增加。当烷基聚硅氧烷氧化时，生成的产物中烷基被氧化。这样，在乙基聚硅氧烷氧化时，可以观察到乙醛释出〔278〕。此时粘度也跟着增加。

许多聚硅氧烷液体的粘度，一般并不随温度而改变。同类的硅有机化合物，在炎热和寒冷的气候条件下仍能保持一定的粘度。

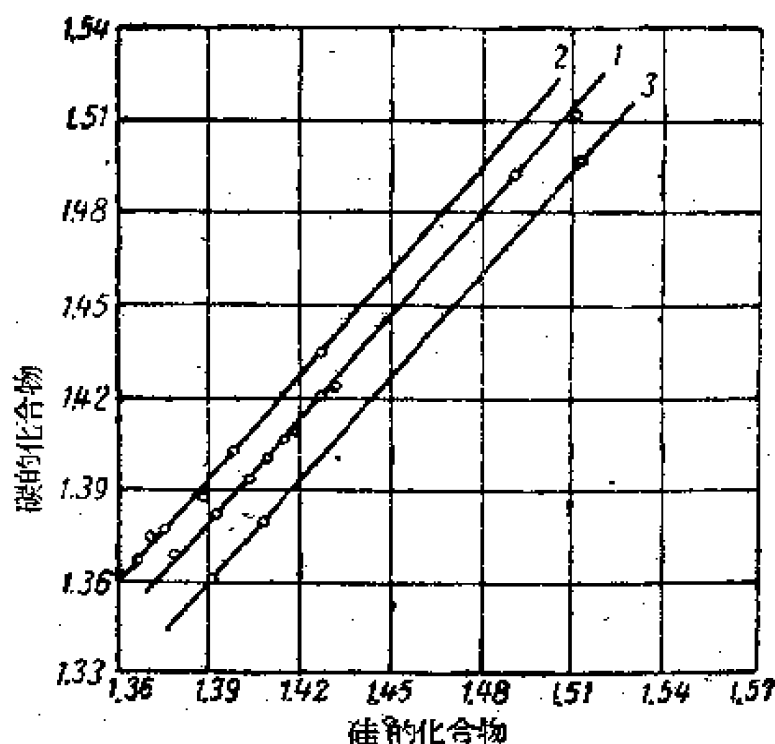
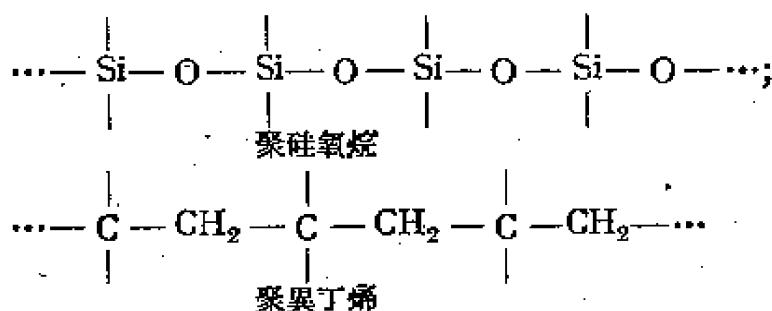


图 22 硅有机化合物和与它们相似的有机化合物
折光指数间的关系

1—硅只与碳相联的化合物的曲线；2—一个Si—C键被Si—O键取代的化合物的曲线；3—一个Si—C键被Si—H键取代的化合物的曲线

因为聚硅氧烷在有机化合物中没有相类似的化合物，所以把聚硅氧烷和同它结构相似的聚异丁烯来比较，研究它们之间在粘度上的关系。



比较了二种化合物的结构之后可以看出，在聚异丁烯中，碳原子处在硅原子的位置上，而亚甲基处在氧原子的位置上。

许多研究证明：聚硅氧烷的最突出的性质是它的粘度系数远较聚异丁烯和其它该类型的高聚物为小。很多研究者〔60, 61,

64)用聚硅氧烷分子的鏈結構来解釋聚硅氧烷的粘度 在高溫下不大改变的性質。由于这种結構, 聚硅氧烷的末端基团在加热时不致封合, 因此通常在这种情况下发生的粘度降低, 对它們来說不致太甚。

下面將論述最重要各类的硅有机化合物的物理性質。

§ 2 烷基硅烷与芳基硅烷的物理性質

烷基硅烷与芳基硅烷(最簡單的气态甲基硅烷和乙基硅烷不在內)是无色液体, 少数是晶态物質, 不溶于水和酸, 但易溶于芳香族碳氢化合物中。它們的比重都小于1。烷基硅烷和芳基硅烷对热十分稳定, 可以正常地蒸餾而不分解。在空气中燃燒时发出明亮的火焰, 生成 SiO_2 ; 如氧混合后的硅烷蒸汽在着火时发生爆炸。

烷基硅烷与芳基硅烷的物理常数列于表15中。

一些烷基硅烷和芳基硅烷的物理常数*

表 15

化合物的名称	溫度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	*熔点		
CH_3SiH_3	-57	-157	0.62(-57)	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	-20	-150	0.68(-80)	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	9	—	—	—
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26.5	—	0.646(20)	—
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	77.2—77.6	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiH}$	73—74	—	—	—
$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}$	126.8—127.2	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_3$	-14	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	53—57	—	0.6832(20/4)	1.3918
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	107	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	153.154	—	0.7662(20/4)	1.4268
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	152(4毫米)	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SiH}_3$	110—116	—	0.6434(20/0)	1.3759
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}_2$	23	—	0.7194(20/4)	1.4112

(續)

化合物的名称	溫度(°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔点		
$(n-C_3H_7)_3SiH$	107	—	0.7621(15/4)	—
$(i-C_3H_7)_3SiH$	64—65(4毫米)	—	0.7726(20/4)	1.4358
$C_4H_9SiH_3$	55	—	0.6764(20/4)	1.3929
$(i-C_4H_9)_3SiH$	205	—	—	—
$(i-C_5H_{11})_3SiH$	245	—	—	—
$C_6H_5SiH_3$	120	—	0.8681(20/4)	1.5125
$(C_6H_5)_3SiH$	—	202	—	—
$(C_6H_5CH_2)_3SiH$	—	91	—	—
$(CH_3)_3SiC_2H_5$	62	—	0.6849(20/4)	1.3820
$(CH_3)_2Si(n-C_3H_7)$	90	—	0.7020(20/4)	1.3929
$(CH_3)_2Si(n-C_4H_9)$	115	—	0.7181(20/4)	1.4030
$(CH_3)_2Si(i-C_4H_9)$	108	—	0.7322(15/4)	—
$(CH_3)_2Si(n-C_5H_{11})$	139	—	0.7313(20/4)	1.4096
$(CH_3)_2Si(i-C_5H_{11})$	131.5	—	0.7322(15/4)	—
$(CH_3)_2Si(n-C_6H_{13})$	163	—	0.7422(20/4)	1.4154
$(CH_3)_2SiC_6H_5$	171.6	—	0.878(15/4)	—
$(CH_3)_2SiCH_2C_6H_5$	191	—	0.872(15/4)	—
$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	95.8	—	0.7214(15/4)	—
$(CH_3)_2Si(n-C_3H_7)_2$	141.5	—	0.7414(17.5/4)	—
$(CH_3)_2Si(C_6H_5)_2$	177(45毫米)	—	—	—
$(CH_3)Si(C_2H_5)_3$	127	—	0.7437(20/4)	1.4160
$CH_3Si(C_6H_5)_3$	—	67	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	146	—	—	—
$(C_2H_5)_3Si(n-C_3H_7)$	173	—	0.7724(20/4)	1.4308
$(C_2H_5)_3Si(n-C_4H_9)$	192	—	0.7786(20/4)	1.4348
$(C_2H_5)_3Si(i-C_4H_9)$	187	—	0.784(15/4)	—
$(C_2H_5)_3Si(n-C_5H_{11})$	211	—	0.7835(20/4)	1.4377
$(C_2H_5)_3Si(i-C_5H_{11})$	205	—	0.785(5/4)	—
$(C_2H_5)_3Si(n-C_6H_{13})$	230	—	0.7880(20/4)	1.4400
$(C_2H_5)_2SiC_6H_5$	239	—	0.906(15/15)	—
$(C_2H_5)_2SiCH_2C_6H_5$	268	—	—	—
$p-(C_2H_5)_2SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$	196(16.5毫米)	—	0.8967(20/4)	—
$(C_2H_5)_2Si(C_6H_5)_2$	297	—	—	—

(續)

化合物的名称	溫度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔点		
$(n-C_8H_7)_4Si$	212	—	0.7883(15/4)	—
$(n-C_9H_9)_4Si$	157(22毫米)	—	0.8008(20/4)	1.4465
$(n-C_{11}H_{11})_4Si$	318	—	0.8252(15/15)	1.4510/15
$(i-C_8H_{11})_4Si$	275	—	—	—
$(C_6H_5)_4Si$	428	233	—	—

* 关于硅有机化合物更詳尽的物理常数，可以在下述书中找到：A. П. 克萊希科夫、B. A. 波尔克、Л. B. 牟希略也娃、Г. Д. 涅松諾娃所著“硅有机化合物的分析”苏联国营化学出版社 1954。

§ 3 烷氧基（芳氧基）硅烷和烷基（芳基）

烷氧基（芳氧基）硅烷的物理性質

烷氧基硅烷和芳氧基硅烷，以及許多它們的衍生物，一般是无色液体，极少数是固体物質，并具有醚的嗅味。它們在水中不溶解，但溶于許多有机溶剂中（石油醚、芳香族碳氢化合物、四氯化碳、四氯乙烷、氯苯、二乙醚、醋酸乙酯等等）。烷氧基和芳氧基硅烷遇水分解，但烷基（芳基）烷氧基硅烷就較难分解。它們的比重接近 1；对于同类中較低級的成員，比重小于 1；高級的成員，通常比重大于 1；当然这个規則并不完全如此。大部分的烷氧基和芳氧基化合物对热相当稳定，可以不分解地进行蒸餾；但也有些化合物有热分解的傾向，需在減压下進行蒸餾。烷氧基和芳氧基硅烷着火时发出明亮的火焰，生成 SiO_2 。

本类硅有机化合物中最重要的代表者，在表 16 中列出了它們的物理常数。

烷氧基(芳氧基)硅烷和烷基(芳基)

烷氧基(芳氧基)硅烷的物理常数

表 16

化合物的名称	温 度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔点		
$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	121—122	—	1.0232(20/4)	1.3683
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	166.5	—	0.933(17/4)	1.3852
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	225—227	—	0.918(20/4)	1.40159
$(i\text{-C}_8\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	78—80(50毫米)	—	—	—
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	115—116(12毫米)	—	0.9842(17)	1.4329
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	163(20毫米), 273—277	—	0.913(25/4)	1.1431
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	256—260	—	0.953(15)	—
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	148—148.5(18毫米)	—	—	—
$(i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_4\text{Si}$	322—325	—	0.8854(20/4)	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	415—420	47—48	—	—
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	425—427(130毫米)	—	—	—
$(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{O})_4\text{Si}$	430(133毫米)	—	—	—
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	133—135	—	1.023(20/4)	—
$(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	155—157	—	0.989	—
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)$	70.5(34毫米)	—	—	1.3919
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	95(34毫米)	—	—	1.4110
$(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	116(34毫米)	—	—	1.4252
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)$	83.5(34毫米)	—	—	1.4003
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	115(34毫米)	—	—	1.4156
$(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	128(18毫米)	—	—	1.4320
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	108(34毫米)	—	—	1.4098
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	128(32毫米)	—	—	1.4010
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	116(18毫米)	—	—	1.4200
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Si}(i\text{-OC}_5\text{H}_{11})_2$	248—250	—	0.915(20/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	302—304	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	57.2	—	—	1.3679
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	75	—	0.7573(20/4)	1.3741
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	111	—	0.890(20/4)	1.3839
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	151	—	0.938(20/4)	1.3869
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$	153	—	0.8414	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	155	—	0.8752(0°)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	150—152(4—5毫米)	—	—	—

(續)

化合物的名称	溫度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔点		
$C_2H_5Si(OCH_3)_3$	126	—	0.9747(0°)	—
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159	—	0.9407	1.3853
$C_2H_5Si(OC_3H_7-n)_3$	203	—	—	1.4017(43°)
$C_2H_5Si(OC_4H_9-n)_3$	237	—	—	1.4128(24°)
$C_2H_5Si(i-OC_4H_9)_3$	102(8毫米)	—	—	—
$C_2H_5Si(OC_5H_{11})_3$	285	—	0.891	1.4210(23°)
$C_2H_5Si(i-OC_6H_{11})_3$	153(17毫米)	—	—	—
$(i-C_3H_7)_3Si(OC_2H_5)$	198—200(738毫米)	—	0.8657(20/4)	1.4560
$n-C_5H_7Si(OC_2H_5)_3$	180	—	0.852	1.4076
$i-C_5H_7Si(OC_2H_5)_3$	178	—	0.9194	—
$CH_2=CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	175	—	0.9229	1.3952
$n-C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	191	—	0.895(29/4)	1.3976(29°)
$i-C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$	186	—	0.9104	1.3908
$i-C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$	198	—	0.8955	1.3982
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	303	—	—	—
$(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$	—	70—71	—	—
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	233	—	1.0133(0°)	—
$C_6H_5Si(OC_3H_7)_3$	192(7毫米)	—	1.036(20/4)	1.5025
$C_6H_5Si(i-OC_4H_9)_3$	156(10毫米)	—	—	—
$C_6H_5Si(OC_6H_5)_3$	250(13毫米)	40	—	—
$C_6H_5CH_2Si(OC_2H_5)_3$	248	—	0.9864	—
$C_6H_5C\equiv CSi(OC_2H_5)_3$	142(6毫米)	—	0.986(23/23)	1.4898(23°)
$(C_6H_5C\equiv C)_2Si(OC_2H_5)_2$	185(12毫米)	—	1.0001(9/9)	1.529(9°)
$\alpha-C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	294	—	—	—
$\beta-C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$	272	—	—	—

§ 4 烷基-和芳基卤代硅烷的物理性質

最簡單的烷基-和芳基氟硅烷是气态物質。在大多数情況下，烷基和芳基卤代硅烷是液体，少数是固体物質（图23和24）。它們不溶于水，但易被水、鹼和酸所分解。它們大多溶于有机溶剂

中（石油醚、芳香族碳氢化合物和它们的卤代衍生物、四氯化碳、四氯乙烷、二乙醚、醋酸乙酯等）。它们的比重一般都大于1。在干燥空气流中可被蒸馏而不分解。在受热时分解的化合物，在减压下蒸馏。

烷基-和芳基卤代硅烷的物理常数列于表17中。

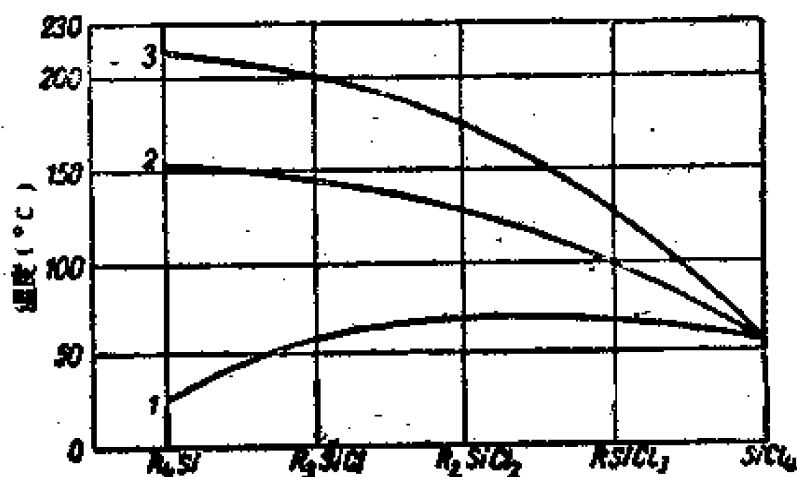


图 23 随着 $SiCl_4$ 分子中氯原子被烷基的取代，烷基氯硅烷沸点的变化情况：甲基(1)，乙基(2)和 n -丙基(3)

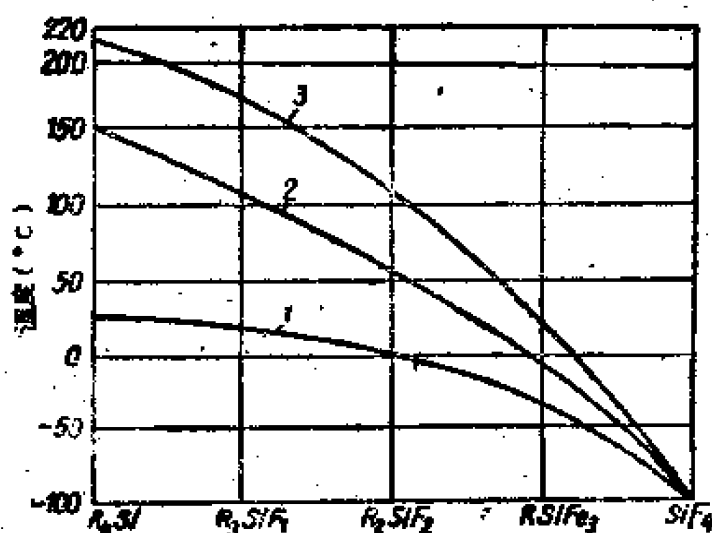


图 24 随着 SiF_4 分子中氟原子被烷基的取代，烷基氟硅烷沸点的变化情形：甲基(1)，乙基(2)和 n -丙基(3)

烷基和芳基卤代硅烷的物理常数

表 17

化合物的名称	温 度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔 点		
CH_3SiF_3	-30.2	-72.8	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	2.7	-87.5	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	16.4	-74.3	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$	-4.2	-113.3	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	60.9	-78.7	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$	109	—	0.8354(25/4)	1.3900(25)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	102	—	1.201	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$	247	—	1.155	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiF}$	205(10毫米)	64	—	—
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$	—	-134	0.835(-80)	—
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	41	-92.5	1.105(27/27)	—
CH_3SiCl_3	65.7	-77.8	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	116.5(750毫米)	—	1.4776	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70.0	-76.1	1.06(25/25)	—
$(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$	57.5(16毫米)	—	1.4624	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57.3	-57.7	0.8536(27/27)	—
$(\text{ClCH}_2)_3\text{SiCl}$	70(4毫米)	—	1.4377	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	97.9	-105.6	1.2388(19.4/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	129	-96.5	1.106(15)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	143.5	—	0.9249	—
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	152	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$	138	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	230	—	1.159(15/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	207(50毫米)	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	92	—	1.264(27/27)	—
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$	119	—	1.088(27/27)	—
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$	122.7	—	1.1967(20/4)	—
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SiCl}_2$	175	—	1.035(15/4)	—
$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SiCl}_3$	119.4	-87.7	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$	117.5	—	1.211(15/4)	—
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{SiCl}_2$	166(83毫米)	—	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$	148.9	—	1.1623(8.8/4)	—
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$	141	—	1.154(20/4)	—

(續)

化合物的名称	溫度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔 点		
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	107(120毫米)	—	—	—
$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	46(9毫米)	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	201.5	—	1.3256(18.8/4)	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	305.2	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	378	88.9	—	—
$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{SiCl}_2$	146—147(8毫米)	59.5	—	—
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$	123(15毫米)	—	—	—
$(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$	239(21毫米)	—	—	—
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiCl}_3$	168(22毫米)	—	1.3760	—
CH_3SiBr_3	133.5	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	112.3	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	80	—	1.189(20/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$	66.5(24毫米)	—	—	—
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiBr}$	213	—	—	—
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiBr}$	245	—	—	—
$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiBr}$	279	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiBr}_2$	180(12毫米)	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$	—	119	—	—
CH_3SiI_3	229±1	—	2.946(29/4)	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiI}_2$	170±1	—	2.203(29/4)	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiI}_3$	251±1	—	2.748(29/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiI}_2$	221±1	—	2.009(29/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiI}$	193±1	—	1.333(29/4)	—

§ 5 烷基和芳基氧硅烷(硅醇)的物理性质

在烷基芳基硅醇中没有气态物质。最简单的烷基芳基硅醇是液体。即使是三甲基硅醇—— $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ——也是沸点为 100°C 的液体[($\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 的沸点为 9°C 、($\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 的沸点为 16.4°C ，而 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 则为 57.3°C]。二烷基和二芳基硅醇照例是固态物质。它们在水中不溶，但溶于酒精和乙醚。它们的比重小于1。因此，将烷基和芳基卤代硅烷或烷基(芳基)烷氧基硅烷进行加

水分解来制取它們时，它們能漂浮在水面上。在室溫或低溫下，它們还比較穩定，可以被分离出来加以鑑定，但是在受热时就容易发生縮合作用。

有些硅醇在蒸餾时 不分解，但大多数 硅醇务須 在减压下蒸餾，因為它們能够縮合，生成硅氧烷。

烷基和芳基硅醇的物理常数列于表18中。

某些烷基硅醇和芳基硅醇的物理常数

表 18

化 合 物 的 名 称	溫 度 (°C)		比 重	折光指数
	沸 点	熔 点		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	100	—	0.8112(20/4)	1.3880
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	153.5	—	0.8647(20/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	140	96	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOH}$	154.9	—	0.8709(0/4)	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$	165(60毫米)	—	—	—
$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_3\text{SiOH}$	207	—	—	—
$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	100	—	—
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	97	—	—
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiOH}$	—	65.5—66	—	—
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	99—101	—	—
$(i\text{-C}_8\text{H}_{11})_3\text{SiOH}$	270	—	—	—
$(\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	140—145, 164—165	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	—	155	—	1.1777
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	—	132, 148, 155	—	—
$\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{H}$	—	113—114	—	—
$\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3\text{H}$	—	111—112	—	—
$\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_4\text{H}$	—	128.5	—	—

§ 6 硅氧烷的物理性質

最簡單的硅氧烷 是双硅氧烷—— $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ 。将双硅氧烷分子中的氢原子代以碳氢基团或烷氧基、芳氧基团后，就可以制得相应的取代了的双硅氧烷 $\text{R}_2(\text{Ar}_2)\text{SiOSiR}_2(\text{Ar}_2)$ 。如果类似的取