

矽有機化合物

K. A. 安德里阿諾夫等著

陳演漢譯

科學出版社

1954年6月

內 容 介 紹

矽有機化合物的化學，是化學科學中最新的生長點之一。由於以 K. A. 安德里阿諾夫爲首的蘇聯矽有機化學學派的創造性的貢獻，矽有機化合物在工業上已經獲得重要的地位。

本書共收專論七篇，曾於 1949—1953 陸續發表於蘇聯化學期刊，作者都是蘇聯研究矽有機化合物的最著名學者。

“矽有機化合物”一文，把矽有機化合物作了全面性的介紹，並着重地敘述了高分子矽有機化合物的原料、單體、聚合物的製法及其在工業上的應用。“單體矽有機化合物的化學”一文，對矽有機化合物單體的許多合成方法和化學性質作了詳盡的分析。在“聚矽醚液體”文中除了闡明單體矽有機化合物的水解、縮合反應的規律之外，並介紹了水解縮合反應液體產物的物理性質。矽有機化學中重要的化學反應，“矽有機化合物化學領域中的成就”一文有詳細的敘述。至於這一門科學最近的發展趨勢，則可以在“矽化烴的合成和性質”文中得到一些了解。最後，K. A. 安德里阿諾夫和 A. B. 托布契也夫所提出的關於矽有機化合物的分類和命名原則的兩篇文章，則是有助於矽有機化合物化學進一步發展的重要文獻。

矽 有 机 化 合 物

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ

К. А. Андрианов 等著

陈 演 汉 譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

1954 年 6 月第 一 版

书号: 0034 字数: 189,000

1959 年 4 月第二次印刷

开本: 850 × 1168 1/32

(京) 3,201—4,400

印张: 9 3/8

定价: (10) 1.70 元

序 言

矽有機化合物的化學，是最近 30 年來在化學科學中發展起來的一個新的領域。矽有機化合物在現在能够應用於電機以及其他工業，首先應該歸功於以 K. A. 安德里阿諾夫爲首的蘇聯矽有機化學學派。

恩格斯說過，“科學的發生和發展，是由生產所決定的”。只有在社會主義經濟制度之下，科學才能够得到不斷的發展，科學才有可能爲國民經濟服務，科學才能真正爲廣大的勞動人民謀福利。

遠在十九世紀中葉，矽有機化合物就已經開始被注意。這首先應該歸功於俄羅斯偉大的科學家 Д. И. 門捷列也夫和 А. М. 布特列洛夫。他們根據矽與碳在週期表內屬於同族，而它又具有與碳不同的特點，從而提出矽有機聚合物的結構及其生成歷程。直至 1900 年，英國化學家 F. S. 柯平也開始了矽有機化合物的研究，但他對矽有機化合物的獨特性能並未加以重視。俟 1933 年，蘇聯矽有機化學研究的先導者 Б. Н. 多爾果夫教授出版了他的名著“矽有機化合物化學”。他在這書中指出：“由於社會主義建設進行的規模，以及蘇聯工業上的適應，矽有機化合物將有廣濶的用途”。不久之後，K. A. 安德里阿諾夫和 M. M. 戈通製得了一系列高分子矽有機化合物，並證明了它們具有獨特的性能，可以在工業上解決許多問題。此後矽有機化合物首

先在蘇聯電機工業上得到了廣泛的應用。

我們這一時代是金屬時代、電氣時代和原子能時代，但還應該說是塑膠時代，因為人工合成的高分子化合物已逐漸代替了天然的高分子化合物的一部份，並逐漸的代替了一部份有色金屬和黑色金屬。它的發展前途正方興未艾。在這個塑膠時代中，高分子矽有機化合物是塑膠中最新的成員之一。矽樹脂塗料對於高度絕緣、高度防潮都非其他樹脂所及。此外，液體矽有機物在廣闊的溫度範圍內（由 -70°C $\sim$ $+250^{\circ}\text{C}$ ）其黏度改變極不顯著，這對於低溫和高溫困難條件下的操作是非常有利的。

陳演漢同志為適應祖國偉大建設，於工作之暇，努力選譯蘇聯有關矽有機化合物的文獻七篇，並編輯成冊。這七篇文獻，是著名的蘇聯矽有機化合物研究工作者 K. A. 安德里阿諾夫、A. B. 托布契也夫、A. Д. 彼得洛夫等所分別執筆的，對於矽有機化合物有扼要而詳盡的敘述。例如對原料製備方面、單體合成方面、水解聚合方面，以及化學性質、物理性能、工業應用等等，都重點扼要地加以闡明和總結，使讀者對於矽有機化合物有了全面的具體的認識。此外對於低分子及高分子矽有機化合物的分類和命名也提出原則性的意見，為矽有機化學研究的發展樹立了基礎。

閱讀這些文獻也使我们體會到，以馬克思列寧主義武裝起來的蘇聯科學家們，是正確地掌握了對於事物的認識方法的。他們對於資產階級學者一些錯誤的看法，作了尖銳的批判。由此可見，科學工作只有在馬克思列寧主義思想方法的指導之

下，才能够有正確的發展方向。

今天我們祖國正在進行社會主義工業建設，對於建設材料方面的要求是迫切的。高分子矽有機化合物正是具有特殊性能的一種材料。所以這些文獻是值得介紹給國內讀者的。

劉咸一、杜春晏 1954年2月25日，北京。

目 錄

劉咸一、杜春晏序

矽有機化合物 1

單體矽有機化合物的化學 71

聚矽醚液體 124

矽有機化合物化學領域中的成就 155

矽化氫的合成和性質 205

低分子矽有機化合物的分類及命名的原則 265

高分子矽有機化合物的分類及命名的原則 279

譯後記

矽有機化合物

K. A. 安德里阿諾夫

A. A. 日丹諾夫

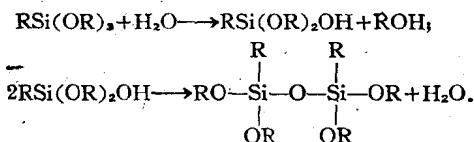
C. A. 果魯布左夫

M. B. 梭伯列夫斯基

導 言

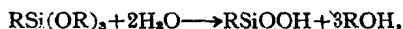
矽的化學反應以及矽的化合物，牽涉到許多物質，且從而生成各種性能不同的物體。近數十年來，人們對於矽有機化合物發生了很大的興趣，這是因為聚合體矽有機物在工業上有許多重要的性能之故。對於聚合體矽有機物的合成和性質，最早的研究工作開端於蘇聯，這些研究工作，奠定了矽化學中新領域的基礎。這個新領域，即現在為大家所熟知的聚合體矽有機物化學。

蘇聯 1937 年出版的發明權證書 (Авторское свидетельство) 第 55899 號中，最早敘述了在工業上極其實貴的幾種人造樹脂的製造方法，這些樹脂即聚合體矽有機化合物。此項方法，就是使矽原子上帶有烷基或芳基的正矽酸酯 (或烷基氯矽烷及芳基氯矽烷) 進行水解反應，然後將所得的羥基衍生物進行縮合反應而成樹脂。其化學反應如下式所示：



由這一反應生成的矽有機高聚物含有有機基，但其分子的鏈狀結構不同於聚合體有機化合物，它是由矽醚原子團(Силок-сановые группировки атомов)所構成的。

這一結論，是和佛利德爾(Friedel)及拉登堡(Ladenburg)在當時佔支配地位的觀點²相矛盾的。根據他們的觀點，烷基氯矽烷以及烷基烷氧基矽烷在水解時生成矽代羧酸：



且不能預期生成樹脂。

對於矽原子上帶有烷基的正矽酸酯進一步作了水解縮合反應的歷程研究³之後，證明了佛利德爾和拉登堡的錯誤，同時也證明了上文所引前兩個反應式的正確。

1939年，蘇聯學者發表了兩篇著作。K. A. 安德里阿諾夫⁴指出了烷基聚矽醚在工業上的寶貴性能，即其耐熱性及其優良的介電性能；M. 戈通⁵也指出了從芳基矽醇所得樹脂在電學上的寶貴性能。及至1941年，美國學者洛喬(Rochow)和吉里奧姆(Gilliam)⁶才引伸了俄國學者的著述，論述了甲基聚矽醚樹脂。

現在，矽有機化合物已經在大量生產以供各種工業部門的廣泛採用了。

矽有機化合物分子中的化學鍵

矽化合物的反應本領，視其分子組成中的原子或離子而

異。離子之間或離子與原子團之間的相互作用，則決定於它們的大小及電荷。離子的變形值 (величина деформации) 決定於對其作用的離子所發生的極化力 (сила поля) 以及與其相連接的離子的變形度 (деформируемость)。如所週知，矽離子的極化度 (поляризуемость) 是比較小的 ($\alpha = 0.016 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$)，所以若與矽離子連接的是半徑大電荷少的離子，矽離子能使與其連接的離子極化，而其自身變形很小。但若與其連接的是半徑小的多電荷的離子，比如說是碳原子，則可以使矽離子的電子層有顯著的變形。我們可以認為，於矽離子沒有變形時，則其與相連接的離子之間的作用主要地是由庫倫力 (сила кулона) 所決定的。對於那些半徑小而且電荷少的離子，矽離子能較堅牢地與它們連結；因此，各種離子與矽原子之間的化學鍵的堅牢度，是視前者極化度的增加而減弱的。

在矽與鹵素原子所形成的化合物中， $\text{Si}-\text{Hal}$ 鍵的電離率為70%；矽氧鍵 $\text{Si}-\text{O}$ 為構成矽有機聚合物的矽醚原子團所特有，其電離率為51%； $\text{Si}-\text{C}$ 鍵的電離率則為12%。

含氫基的矽化合物有這樣的傾向，即：進行縮合反應，從而生成矽醚原子團。這一傾向是與矽原子核的大小及電荷有關的。矽原子與氧原子及鹵素原子所形成的化學鍵對於熱有很大的穩定度。這一事實係由鍵形成能 (энергия образования связи) 很大所決定，下列的鍵能數字足為證明： $\text{Si}-\text{F}$ 鍵是143千卡/克分子， $\text{Si}-\text{Cl}$ 鍵是85.8千卡/克分子， $\text{Si}-\text{O}$ 鍵是89千卡/克分子。應該指出， $\text{C}-\text{Si}$ 鍵的鍵能(57千卡/克分子)與 $\text{C}-\text{C}$ 鍵(58.6千卡/克分子)相近。

但是，構成矽有機聚合物的基礎是被有機基所穩定化的矽

醚鍵，因此，這種聚合物與由共價鍵 $C-C$ 及 $C-O$ 為基礎所構成的有機聚合物比較，有基本上的差異。

聚合體矽有機化合物能够耐熱，其主要條件是矽醚鍵的高度耐熱性。熱處理雖然能影響矽醚鍵，但只能使有機聚矽醚分子結構引起改變，而不能引起其鏈狀結構的分解。根據推測， $Si-C$ 鍵的耐熱程度應該與有機聚合物的碳鍵相近似，但是實際上有機聚矽醚的耐熱性顯然比有機聚合物高些。有機聚矽醚甚至於有空氣中的氧存在之下進行加熱，其耐熱性也仍然很高。

有機聚矽醚能有這樣特殊的耐熱性，不僅是由於 $Si-O$ 鍵的鍵能大，而且還因為它的結構有若干特點。如所周知，有機聚合物於空氣中的氧存在之下加熱時，分子的鏈式結構中及支鏈中的 $C-C$ 鍵常被打開，並有氣態產物生成，聚合物中並增加了炭的含量。部份分子的鏈式結構及支鏈經氧化作用放出揮發性物質以後，因而增加了空氣中的氧走向未被作用的碳鍵去的通路。由此顯然可見，這一反應進行的速率是逐漸增加的。

在同樣的情況下，有機聚矽醚中的 $C-Si$ 鍵也可能被打開，同時，矽醚鏈上的有機基也可能進行了裂解，但是，矽醚鍵自身是不能被打開的。支鏈脫落時，同時有許多分子在每兩個矽醚鍵之間生成了氧橋，因而限制了空氣中的氧走向有機基的通路；結果就使聚合物進一步的氧化作用遲滯下來。有機聚矽醚的化學穩定性係由其分子中矽醚原子團及有機基支鏈所決定。矽醚鍵是很穩定的，比如石英中的矽醚鍵，僅於氫氟酸及強鹼對其作用時才能够分解，甚至硫酸和硝酸也不能對

其發生作用。

但是矽原子上添加了有機基，矽醚鍵 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的化學性質有顯著的改變。例如，當硫酸及氟化鉍與六甲基二矽醚 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 作用時，生成了三甲基氟矽烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 。硫酸及氟化鉍與六乙基二矽醚相互作用時也有類似的反應。甚至三溴化磷於三氯化鐵存在之下也能與六甲基二矽醚發生作用而打開其矽醚鍵。

有機基的性質對於 $\text{Si}-\text{C}$ 鍵的化學穩定性有顯著的影響。若矽有機化合物中連接於矽原子上的碳原子帶有雙鍵或叁鍵，它們與含有飽和烷基或芳基的矽有機化合物比較，穩定性比較差些。

從伏里諾夫 (Вольнов) 和柳特 (Рейт) 的著述⁷ 可以明瞭，苯代乙炔基三乙氧基矽烷被水作用時，水解而放出乙炔，這就是說，水解時 $\text{C}-\text{Si}$ 鍵被打開了。

於烷基中若有鹵素原子，對於矽碳鍵的影響可以各不相同。例如，三氯甲基三氯矽烷水解時，生成氯仿及矽酸，但氯甲基三氯矽烷分子，其中碳原子上氯原子的數目較少，就比較穩定，於弱酸對其作用時也不水解。由此可見，水解反應的傾向是隨這些矽有機化合物分子中的甲基被氯化的程度而增加的。

根據烏夏可夫 (Ушаков) 和伊登堡 (Игенберг) 的記錄⁸， α -氯乙基三甲基矽烷甚至在鹼醇液對其作用時也不分解，在密封管中於 145°C 加熱 9 小時後，雖生成三甲基乙炔基矽烷，但仍保留着 $\text{Si}-\text{C}$ 鍵。反之，若鹵素原子存在於 β 位，則矽碳鍵顯著減弱。

從以上所舉的例子可以明瞭，分子中的雙鍵或鹵素原子以

及它們對於矽原子而言的相對位置，對於 Si—C 鍵的堅牢度都有影響。但是，關於這一問題，實驗的記錄還不足據以作出一個定律，因為當芳基中有鹵原子時矽碳鍵不致減弱。

二氯苯基三氯矽烷 ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$) SiCl_3 以及三氯苯基三氯矽烷 ($\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$) SiCl_3 都是化學性質極其穩定的物質。當此二化合物以及從此二化合物製得的聚合物被鹼、硫酸、硝酸等所作用時，其中 Si—C 鍵都不致分解。

下面將要述及矽有機化合物中的主要種類、從單體化合物製取聚合物的方法、以及聚合體矽有機化合物的某些性質。

矽的鹵素衍生物

矽原子的半徑比碳原子大，因而矽原子失去電子的傾向也不同于碳原子，所以矽原子對於負根（尤其對於鹵原子）有更大的親力。Si—X 鍵（X 是鹵原子）的形成能對於氯是 85.8 千卡/克分子，對於氟是 143 千卡/克分子。

四鹵矽烷出乎意外地穩定，並易於在各種化學變化中生成。製取四氯矽烷時，應用的是便宜的原料及相當簡單的儀器，因此，四氯化矽是矽有機化合物合成中的主要開始物質之一。製取四氯化矽的主要方法，是在高溫下使結晶形矽或矽鐵進行氯化。

馬爾登 (Martin)⁹ 使 50% 的矽鐵於 180—200°C 進行氯化。他從 14 千克氯及 50 千克矽鐵，製得四氯化矽 50 千克、六氯二矽烷 3 千克、八氯三矽烷 200 克、以及小量的其他氯化高級矽烷。於溫度較高時，氯化高級矽烷的生成量顯著地減少，

因為有氯存在時，於高溫下它們要分解而生成四氯化矽：



四氯化矽的工業合成方法，為安德里阿諾夫所創¹⁰：35—65% 的矽鐵，粉碎至 1—2cm 大小的小塊，裝入反應管中，加熱至 200°C。反應管中通入氯；因為反應是放熱的，反應物的溫度能自行升高至 450—600°C，然後，溫度僅由氯的供給速率加以固定，並停止於管外加熱。產物收率約為理論量的 95%。

製備四氯化矽的其他方法，現在還沒有獲得廣泛的採用。波德尼科夫 (Будников) 和希洛夫 (Шиллов)¹¹ 為製取四氯化矽，將矽土在一氯化硫 (полухлористая сера) 的氣流中於 1000°C 灼熱，收率是 40%。於矽土和碳粉的混合物上通以光氣，則反應稍稍滿意些 (收率 62%)。

還有許多合成法曾被提出¹²：以三氯化硼處理矽土；將碳化矽在氯的氣流中於 1000—1200°C 灼熱；將矽土或矽酸鹽和碳兩者的混合物製成塊狀物，於紅熱的狀態下通以一氯化硫和氯的混合氣體；把氯通過於矽酸鋁和碳的混合物上。最後一法尚有價值，因為與生成四氯化矽同時，還生成氯化鋁。

其他的四鹵矽烷就沒有什麼重要性了。四溴化矽係使矽於溴的蒸汽中灼熱而得，四碘化矽可使矽於二氧化碳和碘蒸汽的混合氣流中灼熱而得，四氟化矽則由三氟化鋁使三氯矽烷進行氟化反應而得¹³。

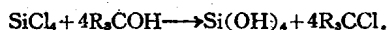
四氯化矽是無色流動性液體，比重 1.48，在空氣中能發煙。從化學性質上說來， SiCl_4 是無機酸的氯化鹽 (хлорангидрид)

酰基 酰基

的典型；它極易水解而生成矽酸的凝膠。四氯化矽的水解反應是逐步進行的。當水的乙醚溶液和四氯化矽的乙醚溶液相互作用時¹⁴，從其生成的混合物中，已經能夠分離出一系列的水解反應的中間產物，即各種氯化聚矽醚（хлорполисилоксаны）。

因為四氯化矽是一種氯化鹽，所以它可以與許多含有羥基的化合物進行反應。同時，視有機物分子結構中羥基的活動性和數目，反應主要地可以依以下三個不同的方向進行：

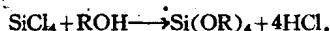
1. 羥基的取代反應，同時生成鹵素衍生物：



2. 有機物的脫水反應，同時生成雙鍵，或有機物進行縮合。這一類反應不僅是對於羥基衍生物為然，就是對於酮以及某些其他化合物也一樣：



3. 生成正矽酸酯或正矽酸的脫水物：

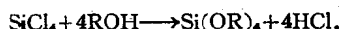


於一切這些反應中，都有氯化氫放出（這裏所提出的第一種場合，生成的正矽酸進行了脫水反應，放出的水再和 SiCl_4 進行作用）。

這三種反應中只有第三種反應是可以用來製取矽有機聚合物的。

關於四氯化矽對於有機化合物中羥基的某些反應，已經有過許多論述¹⁵⁻¹⁹。因為由這些反應不能生成矽有機化合物，所以本文不加介紹。在研究的實驗中及在工業中都會比較詳盡地加以考察和應用的一種反應，是四氯化矽的酯化反應。大多數

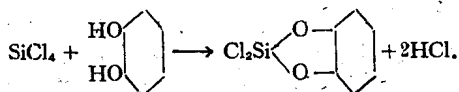
的醇和酚能够從此反應而生成正矽酸酯：



伏里諾夫 (Вольнов) 和多爾果夫 (Долгов) 研究了四氯化矽與二元酚 (двухатомные фенолы) 的相互作用²⁰，他們發現，對苯二酚及間苯二酚是使兩個四氯化矽分子進行酯化的：

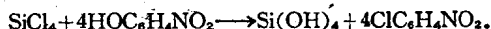
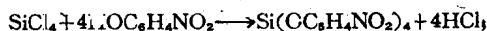


至於鄰苯二酚，則有這樣的反應：

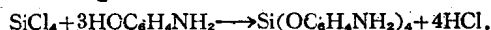


若用甲醇使其再行酯化，則生成黏稠液體，這種液體就是在 0.1—0.2 mm 水銀柱的壓力下也不能加以蒸餾。

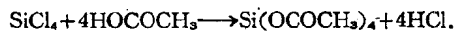
多爾果夫和伏里諾夫認為²¹，四氯化矽和硝基苯酚兩者之間進行反應，結果生成兩種產物的混合物：



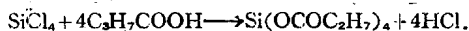
對位氨基苯酚則生成正矽酸酯：



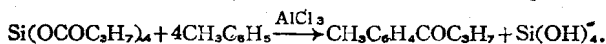
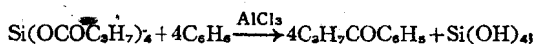
四氯化矽和脂肪族低級有機酸或酸酐進行作用，生成正矽酸與有機酸的混合酸酐。這種類型化合物中的第一個為佛利德爾 (Friedel) 和拉登堡 (Ladenburg) 所製得²²：



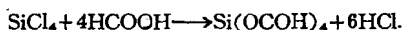
彼得洛夫 (Петров) 和伊金娜 (Иткина)²³ 以四氯化矽和酪酸進行反應而得矽酪酸酐 (кремнемасляный ангидрил)：



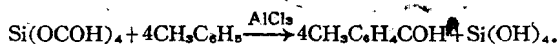
他們發現，他們所得的產物能够和苯及甲苯進行縮合反應：



後來彼得洛夫²⁴又合成了矽蟻酸酐 (кремнеуравьинный ангидрид);



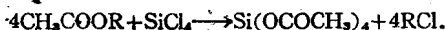
這一產物是極有用的，因為依它的性質它能够代替實際上不存在的蟻酸酐及蟻酸的氯化鹽，因而許多醛類的合成才成為可能。例如矽蟻酸酐和甲苯進行反應，生成了對位甲苯甲醚：



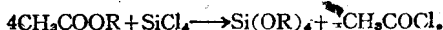
彼得洛夫和拉谷切娃 (Лагучева)²⁵合成了矽苯甲酸酐 (кремнебензойный ангидрид)，且獲得定量的收率。

四氯化矽不但可以與羟基衍生物進行反應，而且也能和許多含有氧或氮的化合物進行反應。它是反應本領很大的試劑，所以它能够使有機化合物分子中的酯鍵或醚鍵破裂。

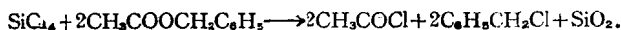
伏里諾夫²⁶研究了四氯化矽和醋酸酯的相互作用，他發現低級醇所成的酯（直至醋酸戊酯）都能生成矽醋酸酐：



醋酸異戊酯及脂肪族高級醇所成的酯，甚至醋酸苯酯及醋酸甲苯酯，都能生成正矽酸酯：

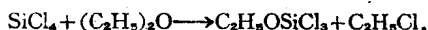


這一反應是可逆的，只有在除去氯化乙鹽的條件之下，反應才能够達到終點。醋酸苯甲酯則進行與此不同的反應：



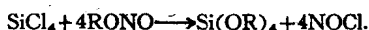
柯平 (Kipping) 和穆萊 (Murray)²⁷發現，四氯化矽能

够和乙醚發生作用：

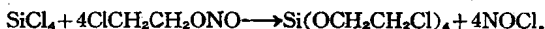


這一反應使在乙醚介質中依格林納法合成烷基氯矽烷發生困難，因為除生成各種烷基氯矽烷之外，同時還生成乙氧基氯矽烷。

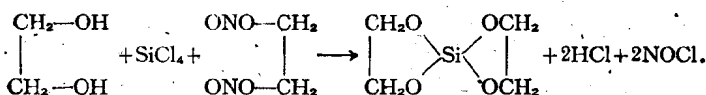
四氯化矽與亞硝酸酯相互作用²⁸，可以製得一系列的正矽酸酯：



產物收率約為 80%。若反應中所用的是亞硝酸 β-氯乙酯，則生成四(β-氯乙氧基)-矽烷：



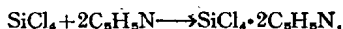
乙二醇和乙二醇的二亞硝酸酯兩者的混合物，則與四氯化矽有如下的反應：



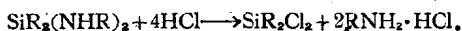
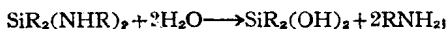
四氯化矽能够和胺發生作用而生成 Si—N 鍵²⁹：



氨及叔胺³⁰ 則與四氯化矽生成了加成產物：



一切含有 Si—N 鍵的化合物，都很容易水解，並易於被氯化氫所分解：



SiCl_4 還易於與能够成爲烯醇體的 1,3-二酮發生作用，從