

绝缘材料论文选



目 錄

一、元素有机化合物

- 元素硅有机化合物 赵明譯 (1)
- 聚有机硅氧烷合成法 (續完) 罗正軍譯 (52)
- 用水解缩合型烷氧基酯与力法水合成有机硅树脂 . . . 赵明譯 (205)
- 聚硅合鋁 赵明譯 (215)
- 用縮合法合成聚二合鋁一硅 (烷肟性体) 赵明譯 (231)
- 鋁有机化合物 赵明譯 (237)
- 聚有机硅氧烷和环氧树脂直接共聚物
. 西安絕緣材料厂技术情报組譯 (303)
- 硅有机化合物, 特別是有关甲基硅烷和硅氧烷的分析
. 上海电机綜合研究所五室譯 (310)

二、环氧树脂及其应用

- 論由环氧氯丙烷和二羟基二苯基丙烷合成环氧树脂的机理
. 西安絕緣材料厂技术組譯 (324)
- 新型环氧树脂 西安絕緣材料厂技术組譯 (342)
- 耐热环氧树脂—聚縮水甘油三聚氰酸酯
. 西安絕緣材料厂技术情报組譯 (363)

元素·硅有机化合物

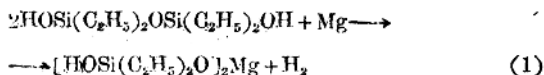
С. И. Борисов 著 赵明 译

金属硅有机化合物，是介于硅有机化合物及硅酸盐这一类型的无机化合物之间的一种过渡状态的新型化合物，因而它具有很大的理论意义，同时，近年来所制得的各种聚有机金属硅烷* 已具有一些可贵的特殊性质。

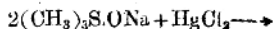
本文述及单体的元素硅有机化合物及某些含有门得列也夫周期表中各族元素(主要是金属元素)原子的硅的假有机化合物。文中所概括的，主要是在 1958 年 7 月以前的国内外文献，而不包括碱金属的硅有机化合物及硅有机格林娜试剂，因为它们已在文献中已有充分的阐述。

I 族及 II 族的元素

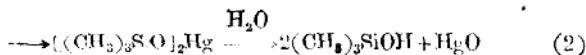
按安得里安诺夫的试验，当对称——四乙基二硅氧烷二醇及金属镁的混合物加热 150—200° 时，将放出氢，二醇中的 -OH 基有 62.7% 参加反应，这约与下式相当：



同样， H_2Cl_2 在二氧己环中将和三甲基硅醇钠盐反应，盐状的产品能溶于醚，对潮湿非常敏感，因而所生成的黄色氯化汞使其变油：



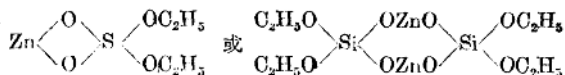
* 在安得里安诺夫的论文中，对主要类型的一些聚有机金属硅氧烷作了简述。



克列什柯夫及美什里也夫指出，Cu 及 Cu 的氢氧化物和四烷氧基硅烷的 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 反应是一个放热的过程，反应结果生成与水合硅酸盐相类似的结晶聚合物*。

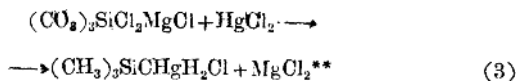
SiCl_4 和 Ca 及 Cu 的氢氧化物反应的放热效应，比采用 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 时要大。 SiCl_4 和 I, II 族的金属氧化物反应，生成 MeOSiCl_3 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}$)，或 ClMeOSiCl_3 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Hg}$) 这种类型的氯化金属硅氧烷⁽⁵⁾。

当四乙氧基硅烷和醋酸锌反应时⁽⁴⁾，不论反应物的比及反应时间长短如何，在室温下反应总是得到 $\text{SiO}_2 : \text{ZnO} = 1 : 1$ 的物质，估计其可能的结构为：



提高反应温度到 100° ，产物中 $\text{SiO}_2 : \text{ZnO}$ 的比质增高到 $3 : 1$ 。

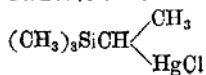
1945 年合成得了氯甲基三甲基硅烷⁽⁶⁾，它容易生成 Mg 化物，可以通过这种 Mg 化物转化为汞——硅有机化合物：



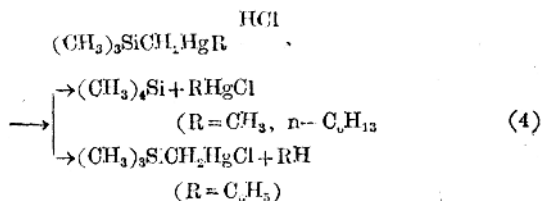
继之，用格林娜反应制得了 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{HgR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, n-$

* 在用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用的情况下，所得产物的组成与 $\text{Ca} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相近。

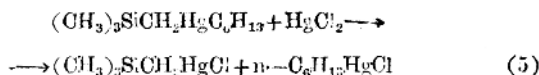
** 用类似的方法还制得了⁽⁷⁾：



C_6H_{13} , C_6H_5 , 这一类型的化合物。用 HCl 在甲醇中作用于这类化合物, 视 R 的特性, 分解情况具有不同特点:

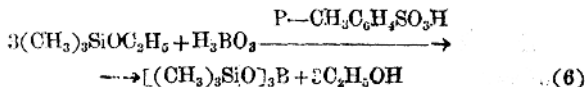


$HgCl_2$ 的分解作用, 与 HCl 的作用相似:



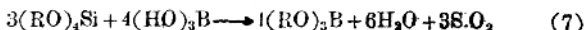
■ 族的元素

A. 铷 1948 年克里貝尔⁽⁸⁾报导了关于三-(三甲基硅)-硼酸酯的制取:



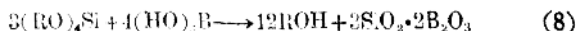
当伏龙柯夫及芝公尼克⁽⁹⁾讨论克里貝尔的论据时指出, 三烷基烷氧基硅烷和硼酸按 (6) 式反应时, 只有当硅原子上的烷基至少有两个不是甲基的时候三-(三烷基硅)-硼酸酯的产率才会很高 (>70%)。 $[(CH_3)_3SiO]_3B$ 的产率, 尽管所用三甲基烷氧基硅烷过量, 也只能达理论量的 3—5%。

有人认为⁽¹⁰⁻¹²⁾, H_3BO_3 和 $(C_2H_5O)_4Si$ 间的反应按下式进行:



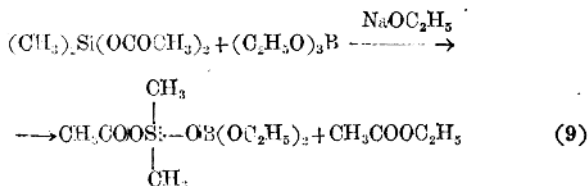
但不久以前有人指出⁽⁹⁾, 这一反应至少有 90% 是按另一种方式

进行的:

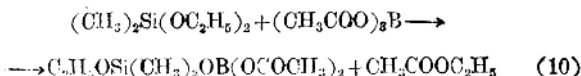


当乙基二苯基甲氧基硅烷和硼酸反应时,生成三-(二苯基乙基硅)-硼酸酯,其产率为50%⁽¹²⁾。

二甲基二乙酰氧基硅烷和硼酸三乙酯作用,放出酯并生成聚合物。作者们认为⁽¹³⁻¹⁴⁾,这一过程的第一步用下式表示:

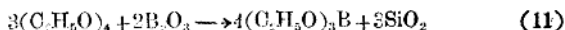


与此类似,二甲基二乙氧基硅烷和三乙酸氧基硼间的第一步反应,认为应当按下式进行:



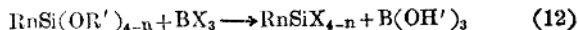
进一步缩合时,所得聚有机硼-硅氧烷的特性,决定于所用原料比及催化剂的性质。

四乙氧基硅烷和三氧化二硼的反应⁽⁹⁾按下式进行:



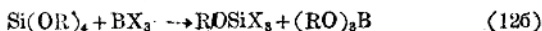
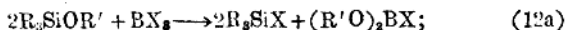
这是一个制取烷基硼酸酯的适宜的方法,因为, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ 等能和相应的醇组成共沸混合物。

卤化硼作用于烷基烷氧基硅烷时⁽¹⁵⁻¹⁷⁾,烷氧基将被卤取代:



此处 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; R 及 R' —烷基; $n = 0-3.0$ 在某些情况

下 ($n=3$; $X=Cl, Br$ 及 $n=0$; $X=F, Br$) 发现另外一些反应过程:



此处 $R=CH_3, C_2H_5$ 。

烷基卤化硼和烷氧基硅烷反应, 类似于卤化硼的反应。

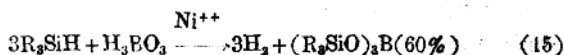
在装有分水器的设备中使三烷基硅酸和硼酸沸腾加热时, 反应顺利地進行:



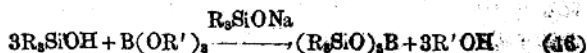
三-(三烷基硅)-硼酸酯的收率达 75—85%⁽¹²⁾, 用三氧化二硼来代替硼酸, 三-(三乙基硅)-硼酸酯的产率将提高到 92%:



在有镍盐存在时, 三烷基硅烷也能和 H_3BO_3 起反应⁽¹³⁾:

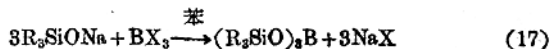


三乙基硅醇和硼酸丁酯的反应⁽¹⁴⁾, 用下式表示:



但三-(三乙基硅氧)-硼的产率不高 (23.5%)。

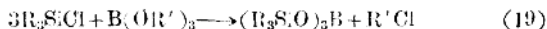
当卤化硼和硅醇反应时, 看来不可能制得硼硅氧烷⁽¹⁷⁻¹⁸⁾, 因为羟基和卤将进行置换反应; 但若用硅醇钠盐代替硅醇, 则能够制得这种化合物:



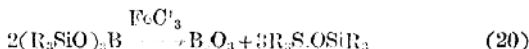
此处 $R=C_2H_5$; $X=Br$ 。烷基卤化硼反应与此类似⁽¹⁸⁾:



三烷基卤硅烷和硼酸或硼酸酯的反应⁽⁹⁻¹⁰⁾按下面的方式进行:



此处 R = 烷基; R' = H, C₂H₅, C₄H₉, 但在这种情况下, B(R₃SiO)₃ 的产率不高 (—10%)。无水氯化铁能对这一反应起催化作用, 但它也能够使硼硅氧烷部分分解⁽⁹⁾:



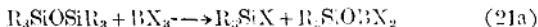
众所周知的三-(三烷基硅)-硼酸酯(表1)——一种高沸点, 滑润而透明的液体, 无色也无臭, 它是一种使烷基卤氢硅烷(HSiCl₃, RSiHCl₂)⁽²⁰⁻²¹⁾, 芳化的催化剂, 也是使二甲基硅氧烷缩合的催化剂, 并可以作为增塑剂使用⁽⁵⁾。

苯基硼酸和 (C₂H₅)₃SiBr 在 146° 下反应, 有微量的 [(C₂H₅)₃SiO]₂BC₆H₅ 生成⁽²²⁾。

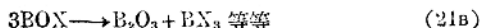
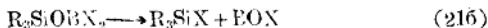
卤化硼对六烷基(氢)二硅氧烷的分解作用, 在文献⁽¹⁶⁻¹⁷⁻²³⁻²⁴⁾中已有记述:



此处 R = H 或烷基, X = Cl, Br, F。在大多数的情况下, 低于 0° 时就能开始反应, 反应可能分成若干阶段⁽²³⁻²⁴⁾, 首先生成不稳定的有机硅氧二卤化硼:



继之, 这一化合物进行分解:

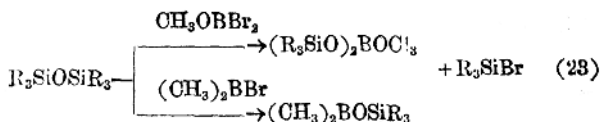


* 六氯二硅氧烷甚至在室温下也不和氯化硼反应⁽¹⁶⁾。

当硅氧烷过量时，可能进行下面的反应而代替反应 (6)：

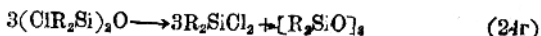
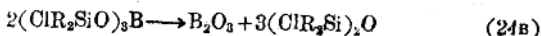
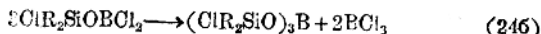
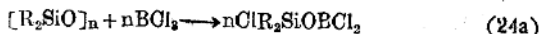


其中二—(三乙基硅)—溴化硼就能够这样得到⁽²³⁾。与此类似，有机卤化硼也和六烷基二硅氧烷反应：



在低温下，对称—二甲基二硅硫烷和 BX_3 不起反应，但在 100° 时分解而生成一种复杂的产物⁽²⁴⁾。

自然，卤化硼也就能够使链型的及环状的聚有机硅氧烷分裂了⁽¹⁹⁻²⁰⁻²³⁻²⁵⁾。和 $(R_2SiO)_n$ 这一类型的环状聚硅氧烷的相互作用，示于下图⁽²⁵⁾：（此处 $R = CH_3, C_2H_5, n = 3$ 或 4 ）



反应的第一步是放热反应。在真空中蒸馏反应物时，能分离出少量的(2—5%)二烷基氯硅氧基二氯化硼，但很大程度上它们按 (24b) 分解了。三—(二烷基氯硅基)—硼酸酯能在温度低于 $150^\circ/2-11\text{mm}$ 下蒸馏而不致有明显的分解现象；它们在空气中发烟，水解时能使 $Si-O-B$ 键分裂，并生成有粘性的聚合物，在 160° 加热时，它将按 (24B) 发生歧化反应。氯化硼使环状硅氧烷分裂的速度，对“甲基三节环”最快，“乙基四节环”时很慢，这可以用空间效应来解释。 $(R_2SiO)_3B$ 这一类型化合物的性质列于表 1。

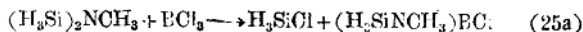
在 $-78+150^{\circ}$ 的范围内, 不論是甲基二硅氧烷或是对称——二甲基二硅硫烷都不和三甲基硼反应。

在 -78° 时, 三硅甲基氨 $(H_3Si)_3N$ 将和 BCl_3 反应, 生成 $(H_3Si)_3N \cdot BCl_3$ 这种加成产物, 它进一步将分离出 H_3SiCl 而轉化为 (二硅甲基)——二氯化硼 $(H_3Si)_2NBOCl_2$, 这种化合物在 $60-65^{\circ}$ 的条件下将慢慢分解成氢、硅烷、二氯硅烷及其他一些产物⁽²⁶⁾。

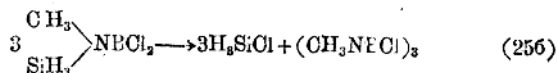
表 1.

化 合 物	沸 点 ($^{\circ}C/mm$)	n_D^{20}	d_4^{20}	文献 索引
$[(CCH_3)_3SiO_3]_O$	1845/776; 48/5	1.3859	0.8292	9
$[(C_2H_5)(CH_3)_2SiO]_3B$	93.5/6	1.4072	0.8598	12
$[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_3B$	132/5	1.4225	0.8751	9
$[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_3B$	139/6	1.4240	0.8773	12
$[(C_2H_5)_3Si]_3B$	311/280	1.4380	0.8918	9
$[(C_2H_5)_3SiO]_3B$	166/5	1.4376	0.8908	12
$[CH_3(n-C_3H_7)_2SiO]_3B$	158.5/1	1.4332	0.8668	9
$[CH_3(C_6H_5)_2SiO]_3B$	320—5/3	1.5850	1.120	12
$[C_6H_5(C_2H_5)_2SiO]_3B$	250—5/6	1.5200	1.0125	12
$[Cl(CH_3)_2SiO]_3B$	82/2	1.4130	1.0966	25
$[Cl(C_2H_5)_2SiO]_3B$	138/2	1.4401	1.0665	25

BCH_3 在 -78° 时和甲基二甲硅基氨的反应将上于下面这一步:

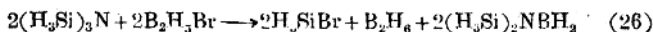


提高温度时, 将定量地进行第二反应:



并生成 N—三甲基—B—三氯硼氮杂茂,

三硅甲基氮不和弱的电子给予体（如和三甲基氮比较）——二硼烷作用，但是下面一个反应却能够进行⁽²⁶⁾：



（二甲硅甲基）——羟基硼（挥发物，其熔点为 -69° ）以单体和二聚体的混合物的形式存在，而以后者占优势。在室温下，单体将缓慢地和二硼烷反应，生成 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NB}_2\text{H}_5$ ，这种物质在加热时分解而释出 B_2H_6 ，并生成二硅甲基氮羟基硼的聚合物。估计甲基二硅甲基氮和 $\text{B}_2\text{H}_6\text{Br}$ 也按 (26) 进行反应，但是，按作者们的意见⁽²⁶⁾，所假设的中间产物—— $(\text{CH}_3\text{NSiH}_3)\text{BH}_2$ 将至少能按三个方向进行继续反应：a) 分离出 SiH_4 并生成聚合的硅甲基氮羟基硼化合物；b) 分离出 SiH_4 而生成 N—三甲基硼氮杂茂；c) 与二硼烷化合而转化为较为稳定的化合物 $(\text{CH}_3\text{NSiH}_3)_2\text{B}_2\text{H}_6$ （熔点为 -39° ），这一化合物比 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NB}_2\text{H}_5$ 更易挥发，但比 $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ 较不易挥发一些，它能和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 生成在真空下不挥发的稳定的络合物*。

从三硅甲基氮和 $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ 的反应产物中，分离出了⁽²⁶⁾，一种有趣的化合物—— $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{SiH}_3\text{Br})_2$ ，它是一种能在空气中自然的粘稠状液体，也分离出了如上所述的一些硼的硅甲基氮衍生物。

按彼约尔格及库尔扬⁽²⁶⁾的实站，三硅甲基氮和 BF_3 在温度从 -78° 到 -40° ，的范围内的反应带有可逆性，但在提高温度的情况下，产物 $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ 将分解成 SiH_4 ， SiH_2F_2 ， SiHF_3 及其他物质。对硅甲基氮和 BF_3 反应的详细研究工作⁽²³⁾指出在 -80° 时， $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3$ ， $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 及 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}$ 将和当量的克分子数的三氟化硼反应而生成白色的固体化合物，这些化合物将缓慢地分离出 H_3SiF 而转化为相应的 $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ ， $(\text{CH}_3\text{NSiH}_3)\text{BF}_2$ 及 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ 。氨基氮化硼的挥发性，当甲基为硅甲基取代时，将大大地增加—— $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ ，

* 给电子性按 $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N} \rightarrow (\text{H}_3\text{SiNCH}_3) \rightarrow (\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2)$ 增加，所以只有硅甲基三甲基氮才能和 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 生成相当稳定的络合物⁽²⁷⁾。

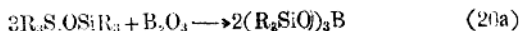
的蒸汽压在 0° 时为 0.2mm; 而 $(\text{CH}_3\text{NSi})\text{BF}_2$ 的蒸汽压为 23mm, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ 则达到 230mm。

硅甲基氨基二氟化硼的分介情况与硅甲基氨基二氯化硼相似, 生成硼氮杂茂⁽²⁸⁾; 但是, 若 $(\text{CH}_3)_3\text{NSiH}_3\text{BF}_2$ 生成 N—三甲基—B—三氟硼氮杂茂的话, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ 将生成相应的硅甲基衍生物—— $(\text{H}_3\text{SiNBF})_3$, 它是一种环状的硅硼氮烷; 二硅甲基氨基二氟化硼和过量的 BF_3 反应, 生成硅甲烷, H_3SiF 及聚氟硅烷⁽²⁹⁾。

三—(甲基硅甲基)—氨和 BF_3 在 -78° 能生成一种结晶的加合物, 这种产物在 BF_3 过量时将分解为 $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_2\text{NBF}_2$ 及甲基氟硅烷^{(29)*}, 在甲基硅甲基 (二甲基) 氨及 (三甲基硅基)—二甲基氨的情况下, 氟化硼将使 Si—N 键断裂, 生成 $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ 及相应的有机氟烷, $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_3\text{N}$ 及 $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_2\text{NCH}_3$ 和三甲基硼不能生成加合物; $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—N}(\text{CH}_3)_2$ 这类化合物和当量克分子数的 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 反应时, 生成熔点 -35° 的固体物质⁽²⁹⁾。

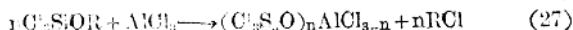
与硅甲基氨相仿六甲基二硅氧烷和 BF_3 将生成一种络合物—— $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{NH}]\cdot\text{BF}_3$, 对这种化合物加热时将分解为三甲基氟烷及 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH—BF}_2$ ⁽³⁰⁾。

在 $250-300^{\circ}$ 并提高压力的情况下, 六烷基二硅氧烷将和 B_2O_3 ⁽³¹⁾ 反应:



这是一个与 (20) 相反的反应, 在研究硼酸酐这种添加物对聚有机硅氧烷性的影响时, 必须注意急剧这一反应的可能性。

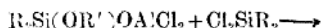
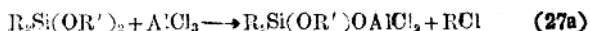
B. 铝 1892 年, 斯托克斯⁽³²⁾ 在阐明 ROSiCl_2 和 AlCl_3 反应机理时, 提出一种反应历程, 其中包括有生成铝硅氧烷的这一步:



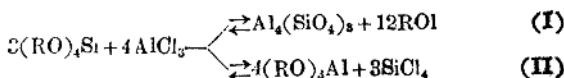
* 和 BCl_3 作用也进行类似的反应。

此处 $R = \text{烷基}$, $n = 1-2$ 。繼之, 氯鋁硅氧烷將和過量的烷氧基鋁硅烷反應時, $AlCl_3$ 再生, 結果生成氯代烷及聚合物 $[SiOCl_2]_n$ 。

稍後, 也曾有相似的机理來說明 AlX_3 和烷基烷氧基硅烷的反應⁽³¹⁻³²⁾。芝姆列爾及維別爾格⁽³³⁾報導, 從 $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ 和 $AlCl_3$ 的反應產物中, 能分離出三甲基硅二氧化鋁, 按他們的研究結果, 這是一種在真空中不揮發的物質, 在苯中為二聚體, 受熱分解成為 $(CH_3)_3SiCl$ 及 $[AlOCl_2]_n$ 。(27) 這一類型的反應, 也用於聚有機硅氧烷的制取過程, 即所謂異官能團縮合的方法⁽³⁴⁾:



四烷氧基硅烷和 $AlCl_3$ 作用時, 克列什柯夫及其同工作者⁽³⁵⁾提出如下的可能反應式:



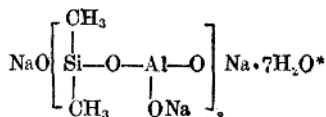
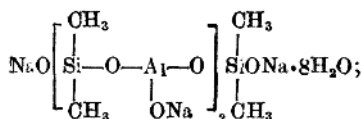
這些例子是沒有實驗根據的, 因而完全是一種假想的, 于此應當指出, 斯托克斯以前就指明⁽³⁶⁾(I) 式實際上並不存在, 因為當 $(RO)_4Si$ 和 $AlOCl_2$ 反應時, 除 RCl 外還生成醚; 反應式 (II) 在伏龍柯夫及坡切卡也娃⁽³¹⁻³²⁾的研究中也沒有得到証實, 他們認定, 在 $(RO)_4Si$ 和 AlX_3 相互作用時, 並未發現烷氧基——鹵的直接交換現象, 而是按斯托克斯式進行反應的, 反應中, 有 $(RO)_3SiOAlX_2$ 這一類型的過渡化合物生成。

四烷氧基硅烷和粉末狀的 $Al(OH)_3$ 混合, 有相當大的放熱效應,

* $FeCl_3$, $ZnCl_2$ 及 $CuCl_2$, 也能催化這一個過程, 其作用机理, 看來與此類似。

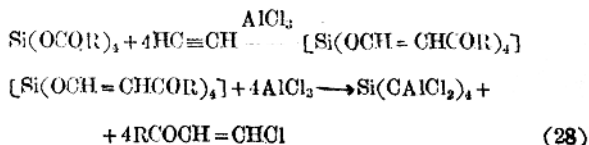
所生成的结晶产物，有人⁽³⁾把它归纳入叶蜡石这一类型的水合铝硅酸盐（即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。

从二甲基二乙氧基硅烷和铝酸钠的反应产物中，分离出来了两种结晶的铝硅氧烷⁽³⁶⁻³⁸⁾：

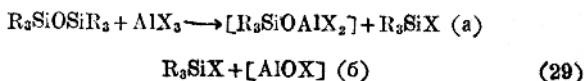


对这些产物的热分析指出，到 450° 能除去水分，到 800° 即除去有机部分，而在 940° 下，将完全无机化那生成铝硅酸盐（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）。

按尤里也夫及也列柯夫⁽²⁹⁾的意见，用 AlCl_3 催化酰氧基（“羧酸的硅酐”）和乙炔的反应按下式进行：



伏龙柯夫等⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾提出，当用卤化铝分解六烷基二硅氧烷时，过渡地生成铝硅氧烷：



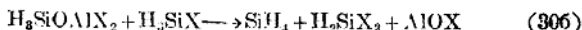
* 克列什柯夫等把这种类型的化合物叫做“有机硅酸盐”。

此处 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ 。实际上不久以前⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ 已经能够将反应的 70—85% 限于 (29) 式的 (a) 这一步上, 按奥尔洛夫所作实验, 无色结晶的三烷基硅氧基二卤铝烷, 在无潮气的情况下是稳定的, 易溶于有机溶剂, 能在真空中蒸馏。这些事实推翻了芝姆列尔及维别尔格⁽³³⁾ 作的假设。用吸水解这一类的化合物反应非常激烈, 同时使 $\text{Si}-\text{C}-\text{Al}$ 键断裂。

简单的硅氧烷 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ 和铝的卤化物作用⁽⁴⁵⁾, 主要按下式进行:

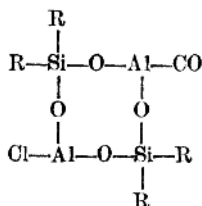


但反应产物除含有 H_3SiX (产率 72—98%) 之外, 还有 H_2SiX_2 及 SiH_4 , 因为 H_3SiCl 不因氯化铝的作用而发生歧化反应, 所以可以认为还在第二种反应:



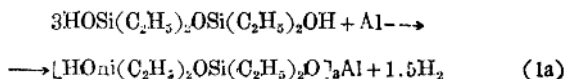
二硅氧烷和甲基二溴化铝的反应, 生成二聚体 $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOSiH}_3]_2$, 这种化合物在 41—42° 熔化, 并能在真空中升华。

当 AlCl_3 和 $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5; n = 3-4$) 这一类型的环状聚硅氧烷反应时, 曾分离出来过⁽⁴⁶⁾ 通式为 $[\text{R}_2\text{SiO}_2\text{AlCl}]_2$ 的结晶环状铝硅氧烷, 即:

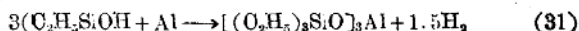


它们可以被用来作为“直接合成”烷基铝硅烷的催化剂及用来作为憎水剂。

对称——四乙基二硅氧二醇和 Al 或 C_3 的粉末反应⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾ (在 150—200°) 能放出氢:



铝和三乙基硅醇反应较为困难⁽⁵⁰⁾, 但若有催化量的 HgCl_2 时, 将引起剧烈的反应:

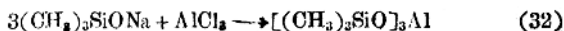


按安得里安诺夫及其同工作者的材料⁽⁴¹⁻⁵⁰⁾, 这样所得到的三—(三乙基硅氧)—铝* (产率为 88%) 是一种白色结晶体, 熔点为 159°, 但稍后, 维别尔格及康兹列尔⁽⁵²⁾ 所记, 这一化合物的熔点为 310°, 两者所给常数的出入如此之大, 可能是由于作者们所得的产物不是纯粹的⁽⁵⁰⁾或者是作单体的。

当铝和含羟基的硅有机化合物反应时, 铝参加到氧烷结构中去, 的程度, 和硅醇均相缩合的倾向之间存在着直接的关系, 并且随这一倾向的增长而降低, 表 2 中的数据很明显地说明了这一点:

同时, 在专刊中证明, 二乙基硅二醇在醚中容易与活化的铝反应, 生成灰色的橡胶状的产物, 其组成为 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO} \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ 。

三甲基硅醇钠盐和氯化铝按下式反应⁽⁵²⁾:



* 作者们把这一化合物叫做“九乙基铝氧三硅烷”, 这并未能正确的反应它的结构。最简单的硅氢化物——硅烷 (SiH_4) 的名称, 是硅有机化合物命名的基础, 而按合理命名法则, 有机化合物应看成是甲烷的衍生物。将铝有机化合物看成是氢化铝的衍生物——铝烷 (AlH_3)_x, 看来更为合理, 同样, 硼有机化合物可以被看成为硼化氢 (BH_3) 的衍生物⁽⁵¹⁾。由此, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3\text{Al}$ 应当叫做“三—(三乙基硅氧基)—铝烷”, 而 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{B}$ 应当叫做“三—(三甲基硅氧基)—硼烷”。

表 2.

化 合 物	参加了反应的羟基(按分解出来的氢算出%)	接到一克分子硅醇上去的铝的克原子数	
		求得值	计算值
$(C_2H_5)_3SiOH$	88.0	0.29	0.33
$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	58.2	0.38	0.66
$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	1.2	0.008	0.66

所得的结晶形三—(三甲基硅氧基)—铝在 99° 能熔化。

三—(三乙基硅氧基)—铝中 Si—O—Al 键对水解的稳定性,比天然的铝硅酸盐——高岭土中的要稳定一些⁽⁵⁴⁾。

当 $SiOAl$ 组成中的硅原子上存在有机基时,将增加硅原子的导电性,因而质子的水解作用程度对铝硅氧烷来说,应当比高岭土更高。看来,当分解铝硅氧烷时最初所生成的含羟基的“碎块”将再次参加缩合反应,从而得到更为复杂的产物,其 Si—O—Al 键不容易断裂⁽⁴⁰⁻⁵⁴⁾。

三—(三乙基硅氧基)—铝按下式进行水解⁽¹⁻⁵³⁾:



化 合 物	酸作用的 时间* (小时)	键的水解程度(%)		
		酸的浓度		
		10%	20%	30%
$[(C_2H_5)_3SiO]_3Al$	1	79.0	86.5	93.1
	5	90.5	98.7	—
	10	91.0	99.2	100
$ \begin{array}{c} HO \quad \quad O-Al-O \quad \quad OH \\ \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad Si \quad \quad O \quad Si \\ \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ HO \quad \quad O-Al-O \quad \quad OH \end{array} $	1	90.8	87.5	100
	5	100	100	—

* 在沸水浴上加热。