

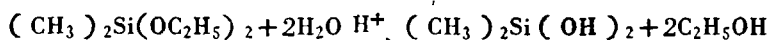
二甲基二羟基硅烷及对称四甲基二羟基二硅氧烷的制备

林 尚 安

在制备硅有机高分子化合物时, 不论原料采用二羟基二氯硅烷或二羟基二乙氧基硅烷, 均常先经过水解成为二羟基二羟基硅烷后, 才进行缩合而成为高分子化合物。因此研究二羟基二羟基硅烷的制备方法, 无论在理论研究上及应用上, 都有相当大的意义。

二羟基二羟基硅烷类化合物中, 二苯基二羟基硅烷最为稳定, 被制备最早^[1]; 二乙基二羟基硅烷于1946年为 Sommers 等^[2]制出; 至于二甲基二羟基硅烷, 过去一向被认为性质过于活泼而难单独分离^[3]出来, 至1953年 Hyde^[4]及 Kantor^[5]始报导其制备方法: Hyde 将二甲基二乙氧基硅烷在石英器皿中经长时间(约48小时)的水解, 得二甲基二羟基硅烷(粗产品产率92%), Kantor 从二甲基二甲氧基硅烷出发, 加热水解而得同样产物(产率65-78%)。1954年 Fukukawa 等^[6], 将二甲基二氯硅烷用中性缓冲溶液水解, 亦得二甲基二羟基硅烷(产率约50%)。

但上述文献中关于二甲基二羟基硅烷的制备方法, 均极强调必须在严格的中性介质条件下进行水解, 反应操作很不方便。作者对二甲基二羟基硅烷的制备方法重行研究, 发现二甲基二羟基硅烷并非如以前诸文献中所指之如此难于合成, 非在中性的水解条件下制备不可, 相反地, 若在弱酸介质中水解二甲基二乙氧基硅烷, 却可简便地制取二甲基二羟基硅烷, 产率亦较高。



在试验过程中发现二甲基二乙氧基硅烷水解的速度是随着酸度及水量之增大而加速的。下表列举的水解时间, 是指在18°C时, 电动搅拌二甲基二乙氧基硅烷与水解试剂的混合液, 从开始混浊的情况下, 至完全均匀透明时所需之时间。将此水解溶液用氢氧化铵中和后, 加入固体硫酸钠盐析之, 再用乙醚抽提, 将乙醚蒸发后, 均可得到二甲基二羟基硅烷的结晶。

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 20ml (17.8g) 的水解时间 (18°C)			
水解试剂 (HOAC)	水解时间(分钟)	水解试剂 (H_2SO_4)	水解时间(分钟)
0.001 N, 20ml	26	$6.5 \times 10^{-5}\text{N}$, 20ml	35
40ml	19	$1 \times 10^{-4}\text{N}$, 20ml	28
0.01 N, 20ml	9	$1.3 \times 10^{-4}\text{N}$, 20ml	18
40ml	6	$1 \times 10^{-3}\text{N}$, 20ml	4
100ml	4		
0.1N, 100ml	2½		

若水解试剂为纯水时, 则12小时以上仍不能得到透明溶液, 足见当完全中性时水解极慢。

从二甲基二乙氧基制备二甲基二羟基硅烷, 经比较的结果, 以采取等容量之0.001N醋酸水溶液作水解试剂较为适宜, 因其酸度小, 产物稳定, 短时间内不至缩合, 且便于中和后盐析及抽提, 水解时间只在30分钟左右, 较别法缩短了許多, 制得之二甲基二羟基硅烷, 纯化后, 产率为75—80%。

上述将水解后溶液用硫酸钠盐析, 用乙醚抽提, 然后蒸去乙醚以分离出二甲基二羟基硅烷的方法, 亦较文献〔4〕〔5〕〔6〕中将水解溶液中水份直接减压蒸发之法为优, 因为直接驱除水份须大大拖延时间(12小时左右), 在这过程中将使部分产物缩合而降低产率。

对称四甲基二羟基二硅氧烷, $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, 是二甲基二羟基硅烷的初步缩合产物, 也可作为研究有机硅高聚物的起点。1952年 Lucas 与 Martin〔7〕将二甲基二氯硅烷小心水解, 同时用氨中和所放出的氯化氢, 首先分离出此化合物。次年 Hyde〔4〕曾将八甲基四硅氧烷用浓氢氧化钠加热处理, 间接地先制成对称四甲基二羟基二硅氧烷的钠盐, 再经酸化, 制出对称四甲基二羟基二硅氧烷, 但产率均不高。

从有机硅化合物最基本的原料之一——二甲基二乙氧基硅烷, 以一步法制备对称四甲基二羟基二硅氧烷的方法, 文献尚未见报导。作者试验二甲基二乙氧基硅烷在酸性介质中水解, 先得二甲基二羟基硅烷, 此物若不即行分离, 并准确地控制其进行缩合反应, 可得对称四甲基二羟基二硅氧烷。控制的方法在于选择适当的介质酸度, 反应时间、温度、及搅拌条件等。若介质酸度较大时, 反应速度虽较快, 但生成的对称四甲基二羟基二硅氧烷, 易继续进行缩合反应, 而影响产率; 若介质酸度太小, 则反应太慢, 产率亦不高。经比较结果, 以 $1 \times 10^{-4}\text{N}$ 硫酸水溶液作水解试剂, 较为适宜, 并加入乙醚—苯作抽提溶剂。由二甲基二乙氧基硅烷水解所得之二甲基二羟基硅烷, 能逐渐进行缩合而生成对称四甲基二羟基二硅氧烷, 由于搅拌关系, 后者随即大部分溶解于中性的有机溶剂层中, 若不及时抽提, 则它将在酸性的水层中与二甲基二羟基硅烷维持平衡作用并进行缩合反应〔8〕。二甲基二羟基硅烷因极性较大, 难溶于上述混合的有机溶剂中, 留在水层可继续自行缩合, 直至全部转变为对称四甲基二羟基二硅氧烷为止。将有机溶剂层分开, 驱去溶剂, 所得产物, 用石油醚重结晶, 纯化后的对称四甲基二羟基二硅氧烷为针状结晶。产率为66—70%。

实 验 部 分

二甲基二羟基硅烷 在一普通锥形玻璃瓶中, 加入二甲基二乙氧基硅烷20毫升(17.8克, 0.12克分子)及醋酸水溶液(0.001N)20毫升, 在温度为15°C左右充分摇匀, 30分钟后, 即将所得透明之水解溶液以氢氧化铵(0.1N)0.2毫升中和之, 再加入8克粉状无水硫酸钠, 摇五、六分钟, 然后用乙醚120毫升, 分四次抽提(每次30毫升), 合并抽提液, 复加入1克无水硫酸钠, 摇二分钟后, 便行过滤。将过滤后的乙醚溶液放在一个干燥的分液漏斗中, 再滴到一个大表面上, 同时用热风(约30°C)尽量吹去乙醚

(应在抽气柜中进行),至大部分结晶析出时,换用凉风再吹,至结晶全部出来为止。所得干松之白色结晶,为相当纯之二甲基二羟基硅烷,重9.25克(粗产品产率93%)。

上面的结晶可再行纯化,即将其与50毫升之石油醚共热,约沸腾3分钟,趁热过滤,用热石油醚10毫升在漏斗上冲洗,再用苯重行结晶,纯结晶呈鳞片状,干燥后重8.71克(0.095克分子),产率为79%,熔点 $98.7-99.8^{\circ}\text{C}$,极易溶于水。从其出发,仿下述实验方法可制得对称四甲基二羟基二硅氧烷,其熔点为 $66.5-67.7^{\circ}\text{C}$ 。

对称四甲基二羟基二硅氧烷 在一个500毫升之圆底瓶中,加入二甲基二乙氧基硅烷40毫升(35.6克,0.24克分子)及硫酸($1 \times 10^{-4}\text{N}$)40毫升,充分摇匀,三十分钟内可成为透明之水解溶液,于是再加入乙醚120毫升和苯40毫升,并将此圆底瓶浸在冰水中,瓶中装一搅拌器,每隔半小时左右搅拌一次(可利用定时自动搅拌装置),每次搅拌约两分钟,以促使有机溶剂起着抽提作用。24小时后加入苯40毫升,再隔24小时后又加入苯40毫升(即一共加入苯120毫升)。在此期间仍继续保持每隔半小时左右搅拌一次,于是又隔24小时(共72小时)后,反应乃告终止。将有机溶液层分出,加入氢氧化铵(0.1N)4毫升以中和残余的酸。用滤纸过滤一次后,放在一个干燥的分液漏斗中,再使之滴在一个蒸发皿上,同时用热空气(约 80°C)尽量吹去有机溶剂(边滴边吹)。在这过程中蒸发皿的有机溶液底层可能会析出一些水滴,可用小吸液管吸除之。迨有机溶剂全部吹除后,便留下带有樟脑气息的油状物,极易转变为白色结晶。粗产品重17.6克(为简便起见,也可将溶剂减压蒸去,但要小心避免过热),用石油醚重结晶,得白色针状之对称四甲基二羟基二硅氧烷,重13.3克(0.08克分子),熔点 $66.8-67.7^{\circ}\text{C}$,产率为66%。将此结晶与用Hyde⁽⁴⁾法所制出之对称四甲基二羟基二硅氧烷混合,所测定的混合熔点与原产物之熔点完全一致。

摘 要

二甲基二乙氧基硅烷在选择合适的弱酸介质中进行水解,用溶剂抽提,可以很顺利地制得二甲基二羟基硅烷,产率79%。

对称四甲基二羟基二硅氧烷可在控制的条件下,由二甲基二乙氧基硅烷水解缩合而得,产率66%。

参 考 文 献

- [1] W. Diltthey, Ber. **37**, 1139 (1904).
- [2] P. A. Digorgis, L. R. Sommers and F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 344 (1946).
- [3] E. G. Rochow, "An Introduction to the Chemistry of the Silicones" John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y., 1951, P. 54, 69.
- [4] J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2166 (1953).

- [5] S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc. 75, 2712 (1953).
[6] S. Fukukawa and S. Kohama, Science and Ind. (Japan), 28, 261-7 (1954);
C. A. 50, 791 (1956).
[7] G. R. Lucas and R. W. Martin, J. Am. Chem. Soc. 74, 5225 (1952).
[8] 林尚安、林一; 科学通报, 1957年, 20期, 625—626頁。

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛСИЛАНДИОЛА И ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНДИОЛА-1,3.

Ли Шан-ан

РЕЗЮМЕ

Диметилдиэтоксисилан подвергнут гидролизу в подходящей среде слабой кислоты, экстрагировать растворителем и с легкостью получается диметилсиландиол с выходом 79%.

При контролируемых условиях из диметилдиэтоксисилана посредством гидролиза и конденсации получается тетраметилдисилоксандиол-1,3 с выходом 66%.