

YOUJIGUI HUAXUE

Si

Si

Si

● 高等学校教学参考书

有机硅化学

● 杜作栋 (主编) 陈剑华 贝小来 周重光 编著

高等教育出版社

0687.41
258

345799

高等学校教学参考书

有机硅化学

杜作栋(主编)

陈剑华 贝小来 周重光 编 著



高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据编者本人在山东大学多年来培养研究生所编有机硅化学讲义经过多次整理增补而成的。内容以基础知识为主,按硅的化学键(Si—Y)分章阐述。重点讲述低分子物,同时也适当介绍高分子物的制法和性质。

本书可作为大专院校元素有机专业、高分子专业、有机化学专业的研究生和高年级学生的教材或参考书,也可供从事有机硅科研和生产的技术人员参考。



高等学校教学参考书

有机硅化学

杜作栋 (主编) 陈剑华 贝小来 周重光 编著

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 520 000

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月第 1 次印刷

印数 0001—1 770

ISBN7-04-002219-2/O·766

定价 5.60 元

序

有机硅化学和工业近几十年在国外飞速发展,国内也急起直追,进展很快,无论在科研或生产方面都在茁壮成长、硕果累累。为了适应这方面的迫切需要,对有机硅科技人材的培养,必须及时跟上。

关于有机硅化学教材和教学参考书,目前国内尚缺,国外虽然有不少有机硅书籍,但都不适于教学用,如有的已出版多年,内容陈旧,缺乏新的材料;有的虽是新书,但内容偏重于某一方面,知识面狭窄。作者认为,作为一本教科书,必须符合下列几点:(一)要有系统性,且涉及的知识面要广一些,(二)要有一定的新颖性,能反映当代的新成就、新概念,(三)要理论联系实际。有机硅这一学科的特点,就是基础理论密切地结合生产实际,从而具有强大的生命力,(四)要尽可能反映我国的有机硅化学的成就和特色。这样可使读者在学习之后能掌握系统的、全面的有机硅知识,了解国内外有机硅科研、生产发展动态,将来从事有机硅工作时,就可以得心应手,思路广阔,大有裨益。我们就本着上述宗旨编写了这本《有机硅化学》。

本书是根据本人在山东大学多年来培养研究生所编有机硅化学讲义经过多次整理增补而写成的。内容以基础知识为主,按硅的化学键($\text{Si}-\text{Y}$)分章阐述。对于 $\text{Si}-\text{Y}$ 键的形成方法和性质介绍得非常详细;同时也涉及到化合物的反应机理和结构问题。本书重点是讲低分子物,但同时也适当介绍高分子物的制备方法和性质。此外,对工业制品,如硅油、硅橡胶、硅树脂等,也予以适当的联系,补充一些生产知识。

在编写过程中参考了经典著作、最新书刊并结合本有机硅研究室多年来的工作,力图体现系统性,新颖性和理论联系实际等方面。

本书可作为大专院校元素有机专业、高分子专业、有机化学专业的研究生和高年级学生的教材或参考书。也可供从事有机硅科研和生产工作的技术人员参考,亦可供自学和提高之用。尽管作者有上述主观愿望,但由于本人业务水平所限,错漏之处在所难免,诚恳地希望读者提出宝贵意见和批评,是为至感。

本书共分十章,因篇幅所限,硅-硫键和硅-金属键等章未编写进去(较次要)。参加整理编写的有,陈剑华教授(第三、四、五章);贝小来副教授(第六、七章);周重光同志(第一、二章)。本人除整理了绪论及第八、九、十章外,对全书还做了系统的校阅。

在本书编写过程中,邱化玉、冯圣玉、阙成友、朱和平等同志分别参与了整理、抄写、校对、绘图等工作;此外,肖满超同志还从美国华盛顿大学寄来了许多最新参考资料,特此一并致谢。

杜作栋 1986年10月

目 录

绪论	1	第二章 硅-碳键(Si—C)化合物	40
第一节 前言	1	第一节 硅-碳键的形成及其化合物的制法	40
第二节 有机硅化学发展简史	1	一、直接合成法	40
第三节 有机硅工业发展状况	5	二、有机金属合成法	46
第四节 有机硅化合物的命名法	6	三、还原硅基化法	51
一、硅烷类	6	四、以硅氢(Si—H)化合物为出发物来合成硅-碳键化合物	57
二、硅氧烷类及硅醇类	6	五、其它形成方法	58
三、硅硫烷类	7	第二节 硅-碳键的热稳定性及其化学反应	60
四、硅氮烷类和硅胺类	7	一、硅-碳键的热稳定性	60
五、含 Si—C _n —Si 骨架的有机硅化合物	8	二、硅-碳键的化学反应	61
六、杂硅氧烷类	8	主要参考资料	71
七、硅-金属(或非金属)化合物	8	第三章 硅-卤键(Si—X)化合物	72
八、其它类化合物	8	第一节 硅-卤键的形成及有关化合物的制备	73
主要参考资料	9	一、直接法	73
第一章 基本概念	10	二、有机硅氢化合物的卤代	75
第一节 引言	10	三、Si—C 键的裂解卤代	76
第二节 硅的电负性、键能与离子键特性(%)	11	四、≡Si—N 键的裂解卤代	76
第三节 3d 轨道的利用	13	五、≡Si—O 键的裂解卤代	77
一、六配位和五配位硅化合物	14	六、卤硅烷中的卤素交换	78
二、四配位硅化合物及 dπ—pπ 配键	16	第二节 硅-卤键的特性及重要卤硅烷的物	
三、dπ—pπ 配键存在的证据	17	理常数	79
四、dπ—pπ 配键与正式双键的比较	22	一、硅-卤键的键能、电负性与 d-轨道利用	79
第四节 (CH ₃) ₃ Si 基的电效应	22	二、重要卤硅烷的一些物理常数	80
第五节 硅自由基、硅正离子、硅负离子	24	第三节 有机硅化合物的化学性质	81
一、硅自由基	24	一、有机卤硅烷的水解	82
二、硅正离子	27	二、有机卤硅烷的醇解	85
三、硅负离子	28	三、有机卤硅烷与有机金属化合物和碱金属的反应	86
第六节 硅双键化合物	30	四、卤硅烷与醚类的反应	87
一、含 $\text{Si}=\text{C}$ 键化合物(硅碳烯或硅杂烯,		五、卤硅烷与氨、胺的反应	87
silathene, silene)	30	六、≡Si—X 键的还原	88
二、含 Si=Si 键化合物(二硅烯 disilene)	33	七、≡Si—X 键与 H ₂ SO ₄ 、H ₃ PO ₄ 的反应	89
三、关于 Si=O 化合物(硅烷酮 silanone)	35	八、重分配反应	89
四、含 Si=N 键化合物(硅碳烯或硅烷亚胺,		第四节 硅-卤键的反应机理与立体化学	90
silaneimine)	36	一、S _N 2—Si 反应机理	90
五、含 Si=S 键化合物(硅烷硫酮 silanethiones)	37	二、S _N i—Si 反应机理	91
六、含 Si=P 键化合物(silanephosphimines)	38	三、影响反应机理的因素	91
主要参考资料	38	主要参考资料	95

第四章 硅-氢键(Si—H) 化合物96	
第一节 硅-氢键的形成及其化合物的制备.....96	
一、直接合成法.....96	
二、Si—X 与 Si—OR 等与金属氢化物反应.....97	
三、在高温下用 H ₂ 还原 Si—Cl 键或用 HCHO 还原 Si—Cl 键.....98	
四、Grignard 试剂还原硅-卤键.....98	
五、Si—Si 键化合物的裂解.....98	
六、烷基硅烷的热解.....99	
七、歧化反应.....99	
第二节 硅氢化合物的物理及化学性质.....99	
一、硅氢化合物的物理性质.....99	
二、硅氢化合物的化学性质.....101	
主要参考资料.....127	
第五章 碳官能基有机硅化合物129	
第一节 碳官能基有机硅化合物的制备.....130	
一、不饱和烃基有机硅化合物的制备.....130	
二、卤代烃基硅烷及硅氧烷的制备.....136	
三、含氧碳官能基有机硅化合物.....145	
四、含氮的碳官能基有机硅化合物.....155	
五、含其它杂原子的碳官能基有机硅化合物.....164	
第二节 碳官能基有机硅化合物的重要性质.....162	
一、硅基对酸碱性的影响.....169	
二、碳官能基有机硅化合物中的硅-碳键的断裂.....169	
三、碳官能基有机硅化合物的重排.....179	
四、碳官能基有机硅化合物中不饱和基团的环加成反应.....180	
主要参考资料.....182	
第六章 烷(芳)氧基、酰氧基硅烷及硅醇类化合物184	
第一节 烷氧基硅烷和芳氧基硅烷.....184	
一、硅-氧键的形成及其化合物的制备.....184	
二、物理及化学性质.....189	
第二节 酰氧基硅烷.....198	
一、 Si—OCOR 键的形成及其化合物的制备.....198	
二、物理及化学性质.....199	
第三节 硅醇类化合物.....202	
一、Si—OH 键的形成及其化合物的制备.....202	
二、物理及化学性质.....203	
主要参考资料.....206	
第七章 硅氧烷键(Si—O—Si) 的形成与性质207	
第一节 有机硅氧烷类化合物的制备.....207	
一、水解硅官能有机硅烷.....207	
二、同官能缩合法.....212	
三、异官能缩合法.....212	
第二节 有机硅氧烷的物理和化学性质.....216	
一、物理性质.....216	
二、硅氧烷键的化学性质——Si—O—Si 的裂解.....217	
第三节 聚合反应.....232	
一、催化聚合反应.....232	
二、热聚合和辐射聚合.....249	
第四节 缩聚反应.....250	
一、 α 、 ω -二官能二烷基齐聚硅氧烷的制备.....250	
二、缩聚反应.....258	
主要参考资料.....262	
第八章 硅-氮键(Si—N) 化合物264	
第一节 硅-氮键的形成及其化合物的制备.....264	
一、卤硅烷的氯化或胺化.....264	
二、从硅氢化合物合成.....266	
三、通过胺的交换反应合成新的硅基胺.....267	
四、其它制备方法.....267	
第二节 硅氮化合物的物理性质.....271	
第三节 硅氮化合物的化学性质.....272	
一、水解反应.....272	
二、与醇、酚、硅醇等羟基物反应.....272	
三、与酸类反应.....273	
四、与卤硅烷反应.....274	
五、与硼、磷等卤化物反应.....274	
六、与碱金属及其化合物反应.....275	
七、缩合及重分配反应.....275	
八、其它反应.....276	
第四节 几种个别的硅-氮键化合物.....277	
一、硅基胂.....277	
二、硅基叠氮化合物.....278	
三、环二硅氮烷.....280	
四、其它环硅氮烷.....285	
第五节 硅-氮键化合物的用途.....283	
一、在橡胶工业方面的应用.....288	
二、在陶瓷工业方面的应用.....289	
三、其它方面的应用.....296	
主要参考资料.....294	
第九章 硅-硅键(Si—Si) 化合物295	
第一节 硅-硅键的形成及其化合物的制备.....295	
一、有机卤硅烷与碱金属反应.....295	
二、从有机硅碱金属衍生物制取.....296	

三、四烷基硅烷的氢解.....	296
四、硅烯(又名二价硅)的聚合和插入反应.....	296
五、从直接法合成甲基氯硅烷的高沸物中提取.....	297
六、其它制备方法.....	297
第二节 硅-硅键的化学反应.....	297
一、硅-硅键对酸碱的稳定性.....	297
二、硅-硅键的氢解.....	298
三、硅-硅键的卤素分解.....	299
四、硅-硅键的碱金属分解.....	299
五、硅-硅键的热解和光解反应.....	300
六、硅-硅键化合物的重分配反应.....	301
七、硅-硅键与碳-卤键反应.....	301
八、硅-硅键化合物与不饱和烃的反应.....	308
第三节 环型聚硅烷的合成及化学性质.....	312
一、环三硅烷.....	312
二、环四硅烷.....	313
三、环五硅烷.....	315
四、环六硅烷及大环聚硅烷.....	317
五、环硅烷的性质.....	319
第四节 线型聚硅烷的合成及性质.....	323
一、线型聚硅烷的合成.....	323
二、线型聚硅烷的性质.....	326

主要参考资料.....	333
第十章 硅烯化学.....	335
第一节 概述.....	335
一、引言.....	335
二、简要历史.....	335
三、硅烯的结构及物理性质.....	336
第二节 硅烯的制备方法.....	338
一、卤硅烷的高温还原法.....	338
二、碱金属还原法.....	338
三、从含 Si-Si 键的化合物制备硅烯.....	339
四、7-硅杂降冰片二烯衍生物的热分解.....	342
五、其它制备方法.....	343
第三节 硅烯的化学反应.....	344
一、聚合反应.....	344
二、加成反应.....	344
三、插入反应.....	348
第四节 硅烯与不饱和硅化物的关系.....	353
一、硅烯与硅杂烯的相互转变.....	353
二、硅烯与硅烷酮的关系.....	355
第五节 硅烯-过渡金属络合物.....	356
主要参考资料.....	359

绪 论

第一节 前 言

地球表面所存在的元素,以氧为最多,占第一位(49.5%);其次就是硅,占第二位(25.8%);再次,就是铝,占第三位(7.56%)。这第一、二位元素构成—Si—O—Si—O—骨架,诸如岩石、砂粒、水晶等都以这种骨架为主要组成成分。此外,土壤的组成成分硅铝酸盐(一般为钙盐)也含有硅氧骨架结构。这些含硅元素的化合物,统属于无机硅化合物。

所谓有机硅化合物是指含有硅-碳键的化合物,其中硅原子通过有机基团的碳原子与之相连,亦即至少有一个有机基团结合到硅原子上才能形成有机硅化合物。如 CH_3SiH_3 、 $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等都是有机硅化合物,而 SiCl_4 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Na_2SiO_3 、 H_3SiCN 则属于无机硅化合物,后者尽管含有碳原子(而且联到硅原子上),但也不是有机硅化合物。至于像正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、三乙氧基硅烷这类物质,虽然也含有有机基团,但此基团不是通过碳原子而是通过氧原子联接到硅原子上去的,严格地说起来,它们也不应该属于有机硅化合物的范畴,不过有些人(如苏联学者)却常常也把它们放在有机硅化学书中一起叙述,这仅仅是由于它们与某些有机硅化合物有密切关系,在一起讲述较为方便而已。自然界中,至今未发现有机硅化合物的存在,只有在动物羽毛和禾本科植物中发现有硅酸酯类化合物,但这类物质并不含有硅-碳键($\text{Si}-\text{C}$),而是含有硅-氧碳键($\text{Si}-\text{OC}$),已如上述。

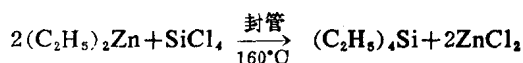
有机硅化学是研究有机硅化合物的合成、结构、性能和用途的一门新兴科学。在元素有机化学领域中,它是发展最快的一支。特别在近数十年间,由于有机硅高聚物获得了广泛的应用,大大地促进了各方面的研究,因此无论在基础理论方面,或者在应用研究方面,都在不断地出现新的成果,发展之速,一日千里,文章之多,不胜枚举。

有机硅高聚物之所以有广泛的用途,主要由于它们具有极宝贵的性能:如耐高温、耐低温、防潮、绝缘、耐腐蚀、耐老化及生理惰性;品种多样化,有液体(硅油)、弹性体(硅橡胶)、树脂、粘结剂、乳液等,因此广用于宇航、航空、电气、电子、轻工、机械、化工、医学等各方面,成为国民经济中重要的新型材料。

第二节 有机硅化学发展简史

由于存在于自然界中的硅酸盐取之较易、用之方便,因此几千年来人们就利用这种无机硅化合物为自己的生活服务,并建立了大规模的生产厂适应人类的需要,如水泥、陶瓷、玻璃等便是典

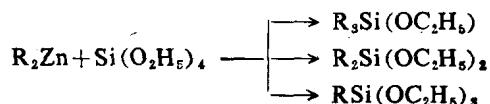
型的例子。但是含硅-碳键的有机硅化合物在自然界是不存在的,人们要想探究这类化合物的奥秘,就必须寻找合成这类化合物的途径和方法。1863年 Friedel 和 Crafts 首先合成了四乙基硅烷,它是第一个有机硅化合物。



此后,又合成了许多四乙基硅烷的衍生物:



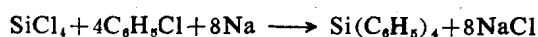
但这些化合物的硅官能度都是零,都不能聚合或缩合。后来, Ladenburg 用正硅酸乙酯代替四氯化硅与烷基锌反应,获得了含有一、二、三硅官能度的有机硅化合物:



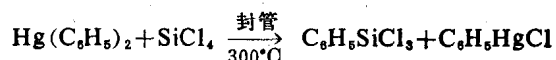
该作者发现这些化合物都可以水解,但其水解产物当时并未搞得很清楚。

1884年 Pape 又用正丙基锌与三氯硅烷反应制得了三(正丙基)硅烷 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$, 然后进行氧化缩合,产生六(正丙基)二硅氧烷 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOSi}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 。

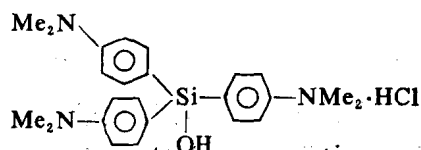
1885年 Polis 利用 Wurtz 反应合成了四苯基硅烷,这是第一个全芳基硅烷:



在这以前, Ladenburg 曾利用苯基汞合成了苯基氯硅烷,它是部分芳基取代的氯硅烷:



1896 Combes 合成了三(二甲氨基苯基)硅醇盐酸盐



企图和结晶紫进行比较,但前者根本不能变色,这说明它不像结晶紫那样容易形成醌式,这种区别主要来源于硅、碳原子二者性质之差异,当时是难以搞清楚的。

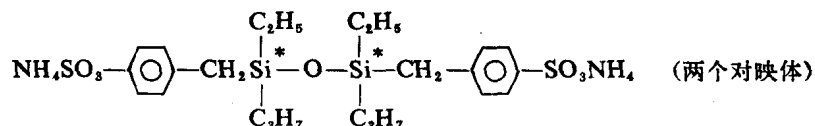
以上所述,代表了1863~1903年四十年间的有机硅化学的水平,这是有机硅化学“创始时期”的工作,这时期人们习惯称它为第一期。

Kipping 是英国的杰出化学家,他研究有机硅化学共45年,发表的论文至少有57篇。最初他继承了 Polis 的工作,首先用钠合成了苯基硅化合物,并得到聚合物;他不合逻辑地称后者为二苯基硅酮,并写成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{O}$,但又认为它是聚合物,因为是没有固定熔点的黄色树脂。Kipping 对于应用研究毫无兴趣,对所得有机硅高聚物极为厌恶,每次所得,都要抛弃它们。尽管如此,他仍不愧为有机硅化学的奠基人。他在1904年和法国化学家 Diltthey 不约而同地发现通过格氏反应可以合成有机硅化合物,这一方法比前面的那些金属有机合成法有较大的改进,因为操作方便,产率较高,应用面广且较安全。用此法可以合成许多种不同硅官能度的有机硅化合

物。如:



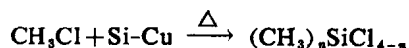
Kipping 利用这一方法合成了为数众多, 结构明确的有机硅化合物, 其中有到现在还认为很有价值的含有不对称硅原子的化合物, 结构如下:



Kipping 用格氏合成法制得了有机氯硅烷, 并发现它们可以水解生成硅醇, 同时也觉察到硅二醇、硅三醇可进一步进行分子间缩合形成聚合物, 但他丝毫不重视这一反应, 因而不去研究它。在这方面, Dilthey 倒做了一件有意义的工作, 他把二苯基硅二醇缩合制成六苯基环三硅氧烷, 这是第一个环状聚硅氧烷, 是合成线型聚硅氧烷的先驱物。它的问世, 大大地启发了人们研究聚硅氧烷的兴趣。

从 1904 到 1937 这一阶段, 不但合成了许多种有机硅简单化合物, 而且也出现了聚硅氧烷(环体和线型物)。此外, Stock 又发现了许多硅-氢化合物。在理论工作方面, 已开始了不对称硅原子化合物的合成, 为有机硅光活性异构物的研究创造了条件。总之, 这三十多年是有机硅化学“成长时期”, 这时期人们习惯称为第二期。

在本世纪 30 年代末和 40 年代初, 美国有两组有机硅化学工作者持有与 Kipping 不同的观点: 一组是 Hyde 领导的康宁(Corning)玻璃厂实验室; 另一组是 Patnode 和 Rochow 领导的通用电气公司。他们都把注意力集中到有机硅高聚物方面来。正因为他们认识到有机硅高聚物很有应用前途, 他们对合成高聚物的原料——有机硅单体的合成方法也积极改进使其走上工业化的道路。在美国, 最初是用格氏法合成有机硅单体的, 1941 年 Rochow 发明了“直接合成法”并申请了专利。此法不用溶剂, 避除了金属有机物, 是直接将氯甲烷通入到含有铜催化剂的硅粉中去的气-固相反应:



这一卓越的贡献, 使有机硅的生产掀起了一场大革命, 促进了有机硅工业进一步大发展。就在这时, 法国化学家 Müller 也申请了类似的专利, 但优先权日期比 Rochow 的晚了九个月。

苏联的有机硅化学也搞得很出色, 著名的先导者有 Долгов, Андрианов 等。世界上第一本《硅有机化合物化学》(Химия Кремнийорганических Соединений, Госхимтехиздат, 1933) 就是 Долгов 写的, 他在该书中指出: “由于社会主义建设的规模, 以及苏联工业上的适应, 硅有机化合物将有广泛的用途。”看来该作者对有机硅化合物的认识是非常正确的, 绝不像 Kipping 在 1937 年某一次演讲说的那样, 有机硅“任何立即的和重要的发展看来不是很有希望的”。Долгов 和 Андрианов 把注意力都集中到有机硅高聚物的研究中, 特别是 Андрианов, 他除了在聚硅氧烷高分子物方面作了大量工作外, 并把其它元素如硼、铝、钛、锡、磷等引入聚硅氧烷中以进行改性。早在 1937 年他就发表了有机硅高聚物具有优良性能的文章, 后来又合成了

许多有实际应用价值的有机硅高聚物,他是第一个把硅氮烷用作防水涂料的人。

总结 1938—1965 年的工作,我们看出,在这个阶段里,有机硅化学是在飞跃地发展,无论在理论方面或应用方面;无论在单体方面或聚合物方面都是如此。在这里,着重提出的有:硅基化反应,硅-氢化反应(Speier 法为好),光活性有机硅化合物的研究,碳官能基有机硅化合物的合成,反应机理的探讨,聚合方法的改进,以及各种优异的硅油、硅橡胶、硅树脂、偶联剂的相继出现等等,不一而足。因此,这是一个“发展时期”,人们习惯称为第三时期。

自从 1965 年以后,人们除了把已有成果巩固、发展、改进、利用外,又转向有机硅新领域进军。过去有些问题认为不可能解决的,现在开始解决了,过去认为不可能合成的化合物,现在有的也合成出来了。最惹人注目的有下列几个方面:美国 Sommer 和法国 Curriu 以及英国 Eaborn 等人都在有机硅立体化学方面做了大量工作,进一步阐明了许多反应机理;苏联 Bopon-HKOB 开始研究具有生理活性的有机硅化合物,并出版了专著。法国 Calas 提出了有用的 Si—C 键形成新法——还原硅基化反应。美国 West 等、日本熊田诚等分别把 Si—Si 键化合物进行了较系统的研究,他们除了合成环状聚硅烷、线型聚硅烷并研究其性质外,同时对二硅烷的反应作了细致的探索,从而利用二硅烷断裂反应合成许多难以合成的化合物。此外,各种反应中间体,如硅自由基、硅正离子、硅负离子均已被证明是存在的;至于硅烯($R_2Si:$),对于它们的制备、结构、反应都研究得很详尽,特别是美国 Gaspar 做的工作较多。硅的不饱和键化合物,过去都认为难以合成,有的甚至认为是难以存在的,但是 80 年代前后,在这方面有较大的突破。诸如 >Si=Si< , >Si=C< , >Si=N- , >Si=O , >Si=S , >Si=P- 等都获得了高水平的研究成果,有的已离析出稳定的化合物(前三者),有的在气相或在基质(如 Ar)中已确证其存在,特别在量子力学的配合下,通过计算,预言它们有合成的可能性,这就大大地加快了研究速度。预计在不久的将来, $\text{—Si}\equiv\text{Si—}$ 、 $\text{—Si}\equiv\text{C—}$ 等类型化合物会研制成功的。碳的三元环化合物本来就有一定的张力了,含硅的三元环化合物张力当更大一些,美国的 Seyferth 在这方面做了不少工作。正是因为它有较大的张力,反应活性就比较高,借此就可以合成新型化合物。近期发展得最快的一支,是硅-金属键化合物,特别硅与过渡元素形成的化合物,更有理论意义和实用价值。这方面的论文也像雨后春笋般地涌现。还要指出的是,有机硅试剂在有机合成中之利用已经成为了专门研究的课题,并已出版了专著,这是有机化学工作者颇感兴趣的事。总之,从 1966 年以来,有机硅化学结出了丰硕的成果,人们称为第四期。

我国对有机硅化学是从 50 年代初开始研究的,开展得最早的是北京化工研究院和中国科学院北京化学研究所,前者从工业生产方面着手,后者做了不少基础研究,都取得了许多成绩。嗣后,吉林化工研究院、晨光化工研究院大规模的生产研究成果相继出现,同时各高等学校,如南开大学、南京大学、武汉大学和山东大学等单位也展开了基础理论或应用研究,因此,我国的有机硅化学也由开创阶段逐步走上了发展阶段,不断结出了累累的果实。单从学术上讲(生产情况见后),基本上外国人搞的工作,我们都接触过,如单体合成、水解反应、聚合反应、硅氢化反应、硅烯化学、碳官能基有机硅化合物、具有生理活性的有机硅化合物、新型硅橡胶、硅树脂、偶联剂、有机

硅高分子催化剂、有机硅乳液以及聚硅烷等都取得了显著的成绩;此外,硅橡胶弹性理论的研究也开始了,这是很有意义的课题。

在国家科委领导之下,两年一度的有机硅论文报告会,从未间断过,每次会议论文都有百篇以上,质量也较好,这对有机硅化学与工业的发展起了很大的促进作用。

第三节 有机硅工业发展状况

科学发展促进了生产建设,生产部门反过来又对科研提出新要求。在工业上,特别在电气工业上需要耐热材料,但一般有机高聚物远远不能满足要求。人们早已知天然硅酸盐含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,但又因为是体型的结构,性脆,因此想到只要把硅原子上引入有机基团,即有可能变成线型结构或低度交联的高聚物,从而形成柔韧(或弹性)的材料,其应用范围就变得广泛了。从这个目的出发,有机聚硅氧烷(silicones)的研究就开始了。Hyde和Kipping的观点相反,他首先把有机硅化学和高分子化学结合在一起,1930~1937年他研究了聚合物理论,并深入地了解了Kipping的工作,取得了有机硅高分子和聚合反应的经验;之后,康宁玻璃厂在他指导下生产了用于电绝缘玻璃布的有机硅树脂、涂料和浸渍剂。在1938~1941年期间,Hyde与其合作者又制出了许多聚有机硅氧烷产品。与此同时道化学(Dow Chemical)公司也开始了聚有机硅氧烷的生产研究,于1942年建立了二甲基硅油和甲基苯基硅树脂中试装置。

1943年道化学公司与康宁玻璃厂结合,成立了世界闻名的道康宁公司,并在当年建成了合成聚有机硅氧烷的Midland厂,不久就制出了DC*4点火密封材料,用于第二次世界大战高空飞机上,后来该公司又出售了许多型号的硅树脂、涂料以及防震油、润滑油、消泡剂等。

从1944~1984这20年间,有机硅工业发展得十分迅速,而且生产都走上了正规化的道路。如硅橡胶(包括高温硫化胶,室温硫化胶,透明硅橡胶,耐油氟硅橡胶等)、扩散泵油、层压树脂、有机硅乳液、有机硅表面活性剂、防粘剂、硅橡胶烧蚀材料等有机硅高分子材料(随同单体合成)接二连三地涌现。到了70年代,除了新型高聚物(如医用有机硅高聚物)层出不穷外,老品种也不断更新,同时生产设备也逐渐扩大,万吨级的单体生产装置在某些国家里早已正常投产。到目前为止,世界上有机硅产品(主要是聚硅氧烷)估计有2300种,年产单体约80~90万吨,制成产品约达40余万吨,年增产率约为15~18%。其中,美国道康宁、通用电气和联碳化学三公司产品年产量约为17万吨;日本信越、东丽和东芝三公司产品年产量约为3.5万吨;联邦德国华克和拜耳二公司产品年产量约为7万吨;法国罗纳-普朗克公司产品年产量约为4万吨;英国帝国化学公司产品年产量约为3万吨;苏联产品年产量约为10万吨;其它如捷克,民主德国,比利时等国家也有小量生产,总起来约为2万吨。我国有机硅工业起步不算晚,但发展速度不够快,因此与国外相比还有较大的差距。由于生产厂规模较小,又比较分散,因此成本太高,影响了推广应用;但是单从生产技术来看,进步还是很快的,今后若适当调整,大有希望。

第四节 有机硅化合物的命名法

关于有机硅化合物的命名,必须先从无机硅的命名着手,然后再和有机基结合,才能理出一个比较系统的法则来。最简单的无机硅化合物是 SiH_4 ,它与有机物甲烷(CH_4)相对应,但因没有碳原子,所以不是有机硅。此化合物当时 Kipping 称为 silicane,后来 Stock 称为 silane,都可译成“硅烷”。后来 Stock 又拼造了另一些无机硅化合物的名称,如 H_3SiOH 称为 sianol,译为硅醇; $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ 称为 disiloxane,译为二硅氧烷,这些已成为现在命名法的一部分,有机硅化合物都是从这些母体衍生出来的。换言之,用有机基团取代母体中的氢原子即成有机硅。

实际上,有机硅化合物的命名是以 Sauer(1944)的建议为基础,后经美国化学会(1946)将其系统化,并与 IUPAC (1952)发表的有机硅命名原则相结合,才形成了现行的有机硅命名法则。

一、硅烷类

通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$,与有机物一样,也是有同系物和同系列。具体同系物如下:

SiH_4 , (甲)硅烷; Si_2H_6 , 乙硅烷(或二硅烷); Si_3H_8 , 丙硅烷(或三硅烷)。

硅原子上的氢原子被有机基取代后,根据所联的基团,称为某基某硅烷,如:

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, 四甲基硅烷; $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$, 六甲基二硅烷;

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, 二甲基二氯硅烷; $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, 甲基二氯硅烷;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 乙基三乙氧基硅烷; $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 苯基二甲基甲氧基硅烷。

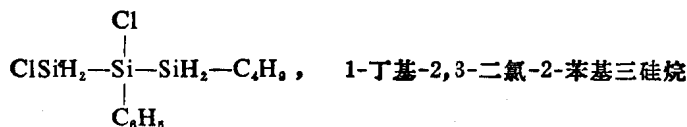
硅烷上的氢原子同样可以被不饱和基或带有取代基的基团代替,其命名仍遵循上述规则,只是有的把取代基加在前头而已。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$, 甲基乙烯基二氯硅烷; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiCl}_3$, 苯乙炔基三氯硅烷;

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 氨基丙基三乙氧基硅烷; $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$, 氯甲基三氯硅烷;

$\text{CH}_3(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$, 甲基氰乙基二氯硅烷; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 三甲基羧乙基硅烷(或称 β -三甲硅基乙酸)。

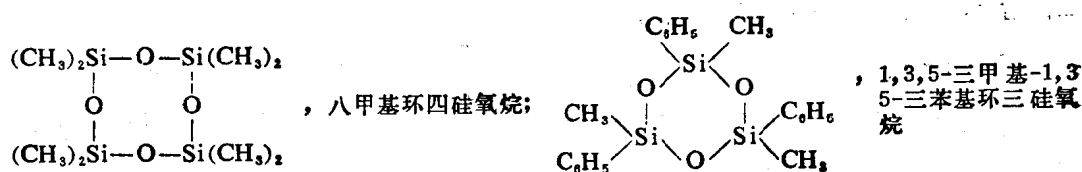
多硅烷内有不同取代基时,其命名尚有定位置数码问题,原则上与有机化合物命名法类似,如:



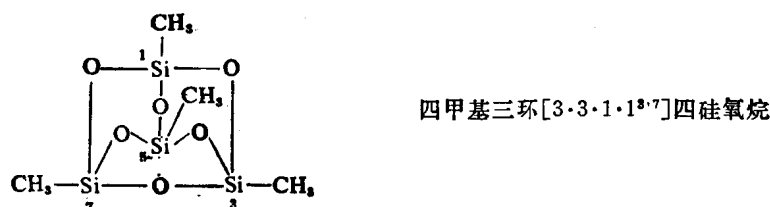
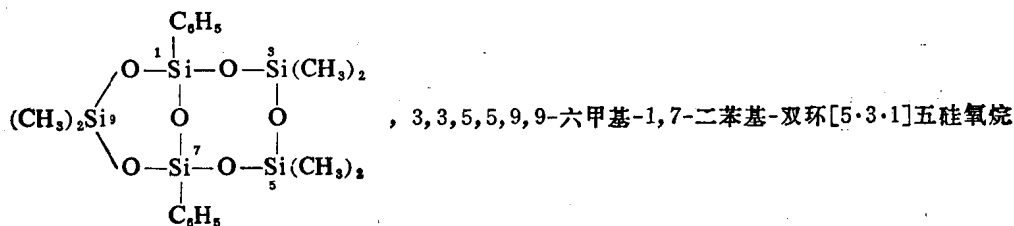
二、硅氧烷类及硅醇类

(一) 硅氧烷类是含有 SiOSi 链节的化合物,在有机硅化学中占有十分重要的地位。其最简单的母体有: $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$, 二硅氧烷; $\text{H}_3\text{SiOSiH}_2\text{OSiH}_3$, 三硅氧烷。派生出来的有机硅氧烷如下诸例:

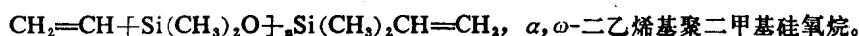
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, 六甲基二硅氧烷; $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, 八甲基三硅氧烷;



多环硅氧烷的命名,与多脂环有机物的命名相似,如:



高分子线型聚硅氧烷一般表示为 $(\text{RR}'\text{SiO})_n$;若两端指名用某基团封头时,则需写出,命名时,如下例:



(二) 硅醇类是硅原子上带有羟基的有机硅化合物,其命名法有两种:一种称为硅基醇,如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$,称三乙基硅醇; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$,称二苯基硅二醇。另一种称羟基硅。如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$,称硅醇不方便,则称五甲基羟基二硅氧烷。

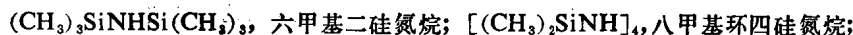
三、硅硫烷类

硅硫烷(SiSSi)与硅氧烷命名法相似,只是把“氧”换成“硫”而已。

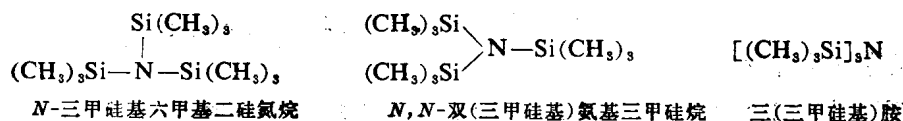
四、硅氮烷类和硅胺类

含有硅-氮键的化合物有两种类型:一种是含有 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 单元的化合物,称为硅氮烷;一

种是氨基在分子链末端或作为侧基,如 $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$, $\equiv\text{Si}-\text{NR}_2$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等,它们有时称为硅基胺或氨基硅。最简单母体如 $\text{H}_3\text{SiNHSiH}_3$,称为二硅氮烷(disilazane); H_3SiNH_2 称为甲硅胺。下面是有机硅氮烷和硅基胺的重要实例:

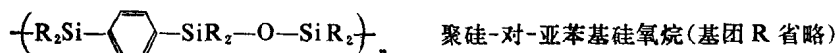


在硅-氮化合物中,有时一个化合物可以有几个名字,根据书写的形式而给予不同的名字,如:

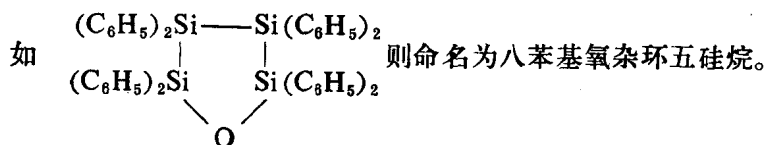


五、含 Si—C_n—Si 骨架的有机硅化合物

根据新的命名法则, —CH₂—, —CH₂—CH₂—, — 分别称为亚甲基, 亚乙基, 对亚苯基, 因此, 如果聚合物为 $\text{-(R}_2\text{Si-CH}_2\text{)-}_n$, $\text{-(R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{)-}_n$, $\text{(R}_2\text{Si-)}_n$, 则分别称为聚硅亚甲基(polysilmethylene), 聚硅亚乙基(polysilethylene), 聚硅-对-亚苯基(polysil-*p*-phenylene), 并把 R 所代表的基团加在“聚”字的后面。若链中尚有硅氧烷链段, 则称为聚硅亚某基硅氧烷, 如:

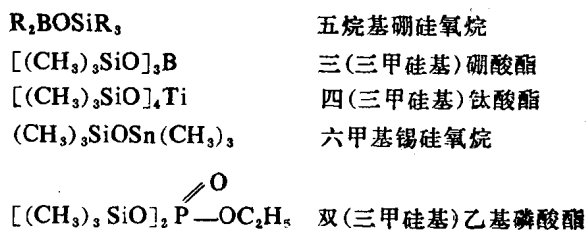


若为低分子物, 如 $\text{Cl(CH}_3\text{)}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_n\text{Cl}$, 则可称为双(氯二甲(基)硅基)乙烷; $\text{HOSi(CH}_3\text{)}_2\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{OH}$, 则可称为对-双(羟二甲硅基)苯, 因为这样称呼反而方便。这类化合物有时也常使用“氧杂-氮杂规则”(Oxa-aza-convention), 如 $\text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiCH}_2\text{Si(CH}_3\text{)}^2\text{CH}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_3$, 可以先看成有机碳链, 而把其中的硅原子看作杂原子, 就可以命名为 2,2,4,4,6,6-六甲基-2,4,6-三硅杂庚烷。附带讲一下, 若一化合物中, 链节大部是硅原子, 只有少数是其它原子,



六、杂硅氧烷类

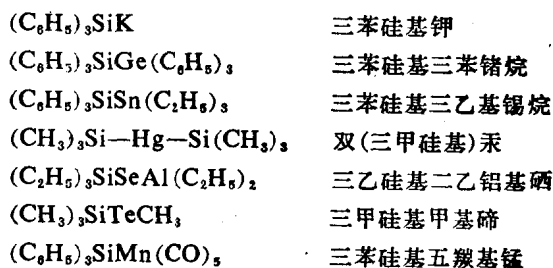
硅氧烷骨架中的硅原子被其它金属或非金属原子取代时, 则形成 SiOM 键, 我们称此类化合物为杂硅氧烷类, 杂原子有 B, Al, Ti, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, P, As, Sb 等, 命名时一般把杂原子放在前面, 称为某元素硅氧烷, 有时也称某酸硅基酯。如:



若为聚合物, 则称聚某元素硅氧烷。

七、硅-金属(或非金属)化合物

这类化合物的命名, 一般都称硅基某元素, 或称某烷, 如:



八、其它类化合物

有些新出现的化合物, 在有机硅命名法则中尚未提到, 只有根据外文名和中文命名的习惯给

以合理的名称,如

(一) H_2Si : 英文名为 silylene, 它与 methylene 相当, 应译为亚(甲)硅基, 但目前 silylene 已发展成了一类化合物, 译成硅烯较妥, 这就像 ethylene 既可译成亚乙基, 又可译成乙烯一样。有人译成“硅宾”是毫无道理的。硅烯上的氢原子被有机基取代, 即成有机硅烯, 如 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$: 二甲硅烯; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$: 二苯基硅烯; $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiCH}_3$, 甲基三甲硅基硅烯。

(二) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Si}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ 英文名为 silaethene (或 silene), 称为硅杂乙烯或硅-碳烯较妥;

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{Si}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 称 2-硅杂丙烯。

(三) $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Si}=\text{Si} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ 英文名为 disilene, 译成二硅烯较妥, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 称四苯

基二硅烯。

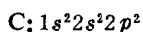
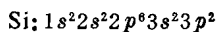
主要参考资料

1. C. Eaborn, "Organosilicon Compounds", Butterworths(1960).
2. W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones" Academic Press(1968).
3. 熊田诚, "有机ケイ素化合物の化学", 化学同人(株), (1972).
4. 熊田诚, 有机合成化学协会志, 1982, 40(1).
5. K. A. Андрианов, "Кремнийорганические Соединения", Госхимиздат, Москва(1955).
6. R. Müller(E. G. Rochow 英译) *J. Chem. Educ.* 1965. 42, 41.
7. 胡承曦, 化工新型材料, 1984, 12(6), 40.
8. 胡承曦, 化工新型材料, 1984, 12(1), 7.
9. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed. Vol. 20, John Wiley and Sons, New York(1983).
10. G. Raabe and J. Michl, *Chem. Revs.* 1985. 85, 419.

第一章 基本概念

第一节 引言

硅是第 IV 主族元素, 处于第三周期, 原子序数是 14。大家早已熟知的碳也是第 IV 主族元素, 处于第二周期, 原子序数是 6。它们的电子结构是:



硅有 14 个电子, 分成三层排列。碳上只有 6 个电子, 分成二层排列。所以硅的共价半径比碳大, 其值分别是 $1.17\text{\AA}$ 和 $0.77\text{\AA}$; 也就是说, 硅成键时, 用的是主量子数为 3 的轨道, 所以硅键比相应的碳键长。这也就是很多反应中含硅基团的空间位阻比预想的显得小的原因。原子的核电荷数与原子序数相同, 所以硅的核电荷数比碳大, 而其核外电子也多, 核电荷受到的屏蔽效应也大, 因此电负性较小, 碳为 2.5, 硅只有 1.8。

从电子结构可以看出, 碳和硅的价电子层中, 有相同数目的 s 电子和 p 电子, 皆为半满, 与相应的惰性元素相比, 都缺少四个电子; 从能量上说, 它们不可能取得四个电子, 以达到像惰性元素的原子结构, 但却可以与电负性较高的元素(如 Cl, 电负性为 3.0)和电负性较低的元素(如 H, 电负性为 2.1)结合, 甚至也可以同时与电负性较高和较低的元素结合, 达到共价的饱和, 如卤代硅烷。当然硅更趋向于和电负性较强的元素生成化合物, 特别是氧。

通常, 硅化合物中, 中心硅原子是四配位的, 轨道杂化的主要形式是 sp^3 。呈四面体形状。这与碳化合物相同。1907 年英国学者 Kipping 即发现了具有不对称硅原子的有机硅化合物, 并将其光学异构体分离出来。俟后, 通过 X-射线分析、电子衍射法、红外光谱和近代研究方法, 进一步确证了有机硅化合物四面体空间结构, 只是硅的四面体角比碳的四面体角容易变形而已。

碳处于第二周期, 核外只有 s 轨道和 p 轨道, 它的配位数只能是 4。硅处于第三周期, 除了 s 和 p 轨道外, 它还有五个可以用来成键的空的 d 轨道。这是碳所没有的, 所以硅的配位数可以超过 4。但可能是由于空间位阻的影响, 几乎从来没有利用到多于两个以上的 d 轨道。因此, 配位数不超过 6^①。

下面, 将从硅具有较小的电负性及具有可资利用的空 d 轨道出发, 讨论一些有机硅化合物的特性。

① 有人提出, 对配位数为 6 的硅乙酰氧基丙酮盐阳离子的亲核进攻中, 出现了作为中间态的七配位态。