

有机硅生产 及应用技术

化学工业部科学技术情报研究所

编译者 (以姓氏笔划为序):

吕洪久 齐松山 李金林 李健民
刘炳恒 叶秀莉 郑友竹 张东生
张志远 周应求 胡承曦 姚凌岷
徐京生 秦致和 程友三 裘朱熙
蔡重祥

外文校对:

吕洪久 裘朱熙 姚凌岷 刘炳恒

编辑:

胡承曦

封面设计:

张九如

化学工业部科学技术情报研究所编辑出版
化学工业出版社印刷厂印刷

1985年12月 北京 代号: 84-7

前 言

为适应有机硅生产迅速发展的需要，满足科研人员及广大用户对有机硅产品应用技术知识的渴求，我们以日本1982年2月出版的《有机硅最新应用技术》(熊田诚等编写)为主要蓝本，并补充了大量资料，编写了这本《有机硅生产及应用技术》。

本资料分为概论、硅烷与硅氧烷基础化学的最新动向、有机硅生产技术、有机硅产品的形态与性能、有机硅产品的应用技术等五个部分，详细介绍了有机硅产品的基础知识、生产现状、技术开发动向、化学理论发展、主要生产技术和产品应用技术。在应用技术部份，以较大篇幅，分21节详述了有机硅产品在纤维、造纸、电子电气、交通运输、涂料、建筑、医疗、太阳能、原子能发电站、通信、富氧膜、化妆品等方面的应用技术。附录部分包括同有机硅生产与应用有关的主要物化常数及某些性能的测试方法。

需要说明一下，由于资料来源所限，本资料中介绍日本信越化学工业公司及美国Dow Corning公司的产品较多；此外，为了保持章节本身的完整性，少数内容在不同章节有些重复。

文中的计量单位，一律用西文符号表示。其中文译名，读者可参阅附录Ⅲ“中西文计量单位对照表”。

化学工业部科学技术情报研究所

一九八四年十二月十五日

目 录

第一章 总论

1. 有机硅化学	1
1.1 发展历史	1
1.2 硅原子的特性	1
1.2.1 四配位硅	1
1.2.2 三配位硅	2
1.2.3 含硅双键	2
1.2.4 二配位硅	3
1.2.5 五配位与六配位硅	3
1.2.6 键能和键长	3
1.2.7 硅烷基对 α 原子上的负电荷和 β 碳原子上的正电荷稳定性的影响	4
1.3 有机硅化合物的主要形式	4
1.3.1 R_4Si	4
1.3.2 R_nSiX_{4-n}	4
1.3.3 $(R_3Si-)_nY$	5
1.3.4 $R_3Si(-Y-SiR_2-)_nR$	5
1.3.5 $[-(R_2Si-Y)_n-]$	6
1.3.6 $[-SiR-Y_{1.5}-]_n$, $[-Y-SiR-Z_{0.5}-]_n$	6
1.3.7 $[R_3SiY-]_nE$, $EO-[R_2SiO-]_nE$	7
1.3.8 $R_3Si(-SiR_2-)_nR (n \geq 1)$, $[-(SiR_2)_n-] (n \geq 4)$	7
1.3.9 $(R_3Si)_nE$	8
1.4 有机硅化合物的一般合成方法	8
1.4.1 卤化烃和硅的高温反应(Rochow的直接法)	8
1.4.2 有机金属化合物和卤硅烷(或烷氧基硅烷)的反应	8
1.4.3 含氢硅烷对烯烃或乙炔的加成(氢硅烷基化)	8
1.4.4 烃或卤代烃和含氢硅烷的缩合	8
1.5 聚有机硅氧烷	9
1.5.1 线型聚硅氧烷	9
1.5.2 环状聚硅氧烷	10
1.5.3 梯形、笼形及立体网状聚硅氧烷	10
2. 有机硅的工业化	10
2.1 有机硅工业的现状	10

2.1.1 生产动向	10
2.1.2 市场动向	13
2.2 技术开发动向	16
2.2.1 交联方式的进展	16
2.2.2 聚合物的改性	16
2.2.3 配合技术、加工技术的发展	16
2.3 未来的展望	17
2.3.1 能源	17
2.3.2 电子设备	17
2.3.3 新材料	17
2.3.4 生命科学	18
2.4 结语	18

第二章 硅烷、硅氧烷基础化学的最近动向

1. 有机硅化学	19
1.1 前言	19
1.2 有机硅化合物的合成	19
1.2.1 用 $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}(\text{Li})-\text{HMPA}(\text{THF})$ 的硅烷化	19
1.2.2 用钨络合物等过渡性金属催化剂的二硅烷的反应	19
1.3 有机硅活性中间体化学	20
1.3.1 硅宾	20
1.3.2 硅烷游离基	22
1.3.3 硅烷阴离子	23
1.3.4 硅烷阳离子	23
1.3.5 硅烯、二硅烯及有机硅光化学	24
1.4 有机硅化合物用于有机合成	24
1.4.1 有机化合物的官能团变换	24
1.4.2 用有机硅化合物生成碳-碳键	25
1.5 生物有机硅化学	27
2. 有机硅聚合物	27
2.1 聚合物的形式	27
2.2 聚有机硅氧烷	28
2.3 聚有机烷(芳)撑硅氧烷	29
2.4 聚硅硫烷	29
2.5 聚硅氮烷	30
2.6 侧链基团中含硅的碳系聚合物	30
2.7 聚硅烷	31
3. 无机硅聚合物	32
3.1 硅酸钠的组成	33
3.2 硅酸钠的用途	34

3.3 硅酸钠中所含的离子种类·····	34
3.4 硅酸钠的分子量·····	36
3.5 硅酸单体的聚合·····	38
3.6 结语·····	38

第三章 有机硅的工业生产技术

1. 直接法合成甲基氯硅烷 ·····	40
1.1 化学·····	40
1.1.1 反应机理·····	41
1.1.2 反应动力学·····	41
1.2 工艺·····	42
1.2.1 甲基氯硅烷的合成·····	42
1.2.2 产品分离·····	44
1.2.3 辅助工艺·····	46
2. 三氯硅烷的直接合成 ·····	46
2.1 化学·····	46
2.1.1 反应机理·····	46
2.1.2 反应动力学·····	47
2.2 工艺·····	47
2.2.1 硅的纯度·····	47
2.2.2 催化剂·····	47
2.2.3 反应器类型和操作条件·····	47
2.2.4 产品的分离与纯化·····	48
3. 苯基氯硅烷 ·····	49
3.1 工艺·····	49
3.1.1 苯基氯硅烷的直接合成·····	49
3.1.2 由采用 Grignard 反应的有机金属法合成苯基氯硅烷·····	50
3.1.3 含氢硅烷与苯反应合成苯基氯硅烷·····	50
3.1.4 含氢硅烷与氯苯反应合成苯基氯硅烷·····	51
4. 乙烯基氯硅烷 ·····	53
4.1 工艺·····	53
4.1.1 乙烯基氯硅烷的直接合成·····	53
4.1.2 乙基三氯硅烷的氯化 and 脱氯化氢反应·····	53
4.1.3 含氢硅烷与乙炔的加成反应·····	53
4.1.4 氯乙烯和含氢硅烷的高温缩合反应·····	55
5. 硅油 ·····	56
5.1 化学·····	56
5.2 工艺·····	58
5.2.1 二甲基二氯硅烷的水解·····	58
5.2.2 水解工艺·····	59

5.2.3 环状物的分离·····	59
5.2.4 硅油的生产·····	60
5.2.5 环状物的聚合·····	61
6. 硅橡胶 ·····	62
6.1 化学·····	62
6.1.1 热硫化硅橡胶·····	63
6.1.2 室温硫化硅橡胶·····	64
6.2 工艺·····	65
6.2.1 聚合·····	65
6.2.2 热硫化硅橡胶·····	66
6.2.3 室温硫化硅橡胶·····	70
7. 硅树脂 ·····	73
7.1 化学·····	73
7.2 工艺·····	75

第四章 有机硅产品的形态与功能

1. 油 ·····	76
1.1 油·····	76
1.1.1 硅油的种类·····	76
1.1.2 硅油的性质·····	80
1.1.3 硅油的应用·····	84
1.2 消泡剂·····	89
1.2.1 油型·····	90
1.2.2 油复合物型·····	91
1.2.3 乳液型·····	92
1.2.4 改性油型·····	93
1.3 脱模剂·····	93
1.3.1 一般用脱模剂·····	94
1.3.2 隔离纸用有机硅脱模剂·····	94
1.4 织物整理剂·····	96
1.4.1 防水剂·····	97
1.4.2 柔软剂·····	98
1.4.3 弹性整理剂·····	98
1.4.4 油剂·····	99
1.4.5 玻璃纤维用防水剂·····	99
1.4.6 今后的方向·····	99
1.5 匀泡剂·····	99
1.5.1 有机硅表面活性剂的特点和用途·····	99
1.5.2 有机硅匀泡剂的结构·····	99
1.5.3 有机硅匀泡剂的作用·····	100

1.5.4 聚氨酯泡沫材料的种类和有机硅匀泡剂的结构	102
2. 树脂	104
2.1 硅漆	104
2.1.1 前言	104
2.1.2 硅树脂的特性	104
2.1.3 硅树脂的结构	105
2.1.4 硅漆的种类及特性	105
2.1.5 应用	108
2.2 模塑料	109
2.2.1 前言	109
2.2.2 传递成型	109
2.2.3 注射成型	110
2.2.4 模压成型	110
2.2.5 层压成型	110
2.2.6 硅树脂的一般概念	111
2.2.7 结论	112
3. 橡胶	112
3.1 热硫化硅橡胶	112
3.1.1 热硫化型硅橡胶的形态	112
3.1.2 硅橡胶的交联	120
3.1.3 热硫化硅橡胶的功能	122
3.2 室温硫化硅橡胶 (RTV)	125
3.2.1 室温硫化硅橡胶	125
3.2.2 单组份 RTV 硅橡胶	126
3.2.3 双组份 RTV 硅橡胶	129
3.3 密封剂	136
3.3.1 前言	136
3.3.2 有机硅的特点	136
3.3.3 不同应用的品种	137
3.3.4 结语	140
4. 硅烷	140
4.1 硅烷偶联剂	140
4.1.1 概述	140
4.1.2 在改善无机—有机界面粘接性方面的应用	141
4.1.3 其它应用	143
4.2 有机硅化合物	144
4.2.1 含硅—氧键的化合物	144
4.2.2 含硅—氮键的化合物	146
4.2.3 含硅—氢键的化合物	146
4.2.4 含硅—卤键的化合物	147

4.2.5 含硅-硅键的化合物	147
4.2.6 含硅-碳键的化合物	147

第五章 有机硅的应用技术

1. 概论	151
1.1 有机硅的特性和应用	151
1.2 电气、电子工业	152
1.3 汽车工业	152
1.4 建筑	153
2. 纤维	154
2.1 前言	154
2.2 纤维	155
2.2.1 纤维的种类和制造	155
2.2.2 由人造纤维到最终制品	156
2.3 有机硅在纤维领域内的使用	156
2.3.1 聚二甲基硅氧烷在憎水处理方面的应用	157
2.3.2 柔软处理	158
2.3.3 其它	159
2.4 结束语	160
3. 隔离纸 (防粘纸)	160
3.1 隔离纸的用途	160
3.2 隔离纸用有机硅的种类	161
3.3 隔离纸的种类	161
3.4 隔离纸的评价方法	161
3.4.1 固化性	162
3.4.2 剥离性	162
3.4.3 残存的粘结性	163
3.5 有机硅剥离性的等级	163
3.6 影响有机硅剥离性的因素	163
3.7 隔离纸用有机硅存在的问题	165
3.7.1 有机硅的转移	165
3.7.2 异常剥离不良现象	166
3.7.3 同非有机硅系隔离剂的对比	167
3.8 对与剥离有关的界面化学的考察	167
4. 电线	168
4.1 无编织型电线	169
4.1.1 拉伸特性	169
4.1.2 耐摩耗性	169
4.1.3 剪切特性	170
4.2 用于原子反应堆的电缆	170

4.3 敷设在加热管道中的电缆	172
4.4 液体硅橡胶	173
4.5 改性硅橡胶 (SEP)	173
5. 油浸式变压器	175
5.1 硅油浸变压器	175
5.2 硅油的一般特性	176
5.3 电气特性	176
5.4 热老化特性	177
5.5 燃烧性	178
5.6 对绝缘材料的适应性	178
5.6.1 芳酰胺纸	178
5.6.2 牛皮纸及其它	180
5.7 硅油变压器的保养	180
6. 电子零件	180
6.1 模塑料	181
6.2 橡胶	181
6.3 凝胶	184
6.4 硅漆和润滑油	184
7. 汽车用橡胶零件	185
7.1 前言	185
7.2 硅橡胶的性质和用途	185
7.3 耐热性	185
7.4 耐油性, 最近的动向和对策	186
7.4.1 润滑油的低粘度化	186
7.4.2 润滑油中添加剂的影响	186
7.4.3 耐老化性	188
7.4.4 对含醇类汽油的耐性	189
7.5 改善机械强度	190
7.6 结束语	190
8. 汽车用化学品	190
8.1 硅油在汽车化学品中的应用	191
8.2 各种抛光剂	191
8.3 有机硅刹车油	192
8.4 防霜剂	194
8.5 清洁剂	194
8.6 润滑脂类	195
8.7 发动机油	195
8.8 其它用途	196
8.9 今后扩大使用范围	196
9. 车辆	196

9.1 电气火车和有机硅	196
9.2 耐热性绝缘材料的设计	196
9.3 电气火车马达的绝缘系统和有机硅	197
10. 有机硅涂料的应用<以耐热涂料为主>	200
10.1 前言	200
10.2 硅油	200
10.3 硅烷偶联剂	200
10.4 有机硅清漆	201
10.4.1 用于耐热涂料的有机硅清漆	201
10.4.2 纯有机硅清漆	201
10.4.3 改性有机硅清漆	201
10.5 有机硅系列耐热涂料	201
10.5.1 漆料(树脂)	202
10.5.2 颜料	202
10.6 有机硅系列耐热涂料的问题及其将来	204
11. 塑料的硬涂层	205
12. 建筑	206
12.1 混凝土结构中用的有机硅密封剂	206
12.1.1 有机硅密封剂的性能	207
12.1.2 密封剂的选择	209
12.1.3 使用	212
12.1.4 典型实例	214
12.1.5 结论	214
12.2 有机硅玻璃与金属建筑密封剂	215
12.2.1 性能及用途	215
12.2.2 使用方法	215
12.3 有机硅砖石建筑憎水剂	217
12.3.1 建筑结构损坏的类型	217
12.3.2 用有机硅保护建筑物	218
12.3.3 有机硅砖石建筑憎水剂的应用	221
12.4 建筑涂料	227
12.5 室温硫化泡沫硅橡胶	228
12.5.1 使用方法	229
12.5.2 影响因素	230
12.5.3 注意事项	230
12.6 混凝土添加剂	230
12.6.1 使用方法	231
12.7 有机硅沥青添加剂	233
13. 医疗	233
13.1 硅油	235

13.2 液体硅橡胶	235
13.2.1 单组份RTV硅橡胶	235
13.2.2 双组份RTV硅橡胶	235
13.2.3 双组份低温硫化硅橡胶(LTV)	235
13.3 硅橡胶	236
13.3.1 整形外科	236
13.3.2 脑神经外科	236
13.3.3 高卡输液	236
13.3.4 心脏外科	237
13.3.5 一般外科	237
13.3.6 人工脏器	237
14. 接触眼镜	237
14.1 前言	237
14.2 有机硅接触眼镜的组成及制造方法	238
14.3 镜片表面的亲水化处理	239
14.4 亲水性硅橡胶接触眼镜的物性	239
14.5 硬质有机硅接触眼镜	241
14.6 结语	241
15. 牙科材料	241
15.1 有机硅在牙科材料中的应用	241
15.2 牙科印模材料	242
15.3 硅橡胶印模材料、种类及用法	242
15.4 加成型硅橡胶印模材料的性能	243
16. 太阳能装置	245
16.1 太阳能装置和有机硅	245
16.2 有机硅系的传热介质、蓄热材料	245
16.3 结语	247
17. 通信用光导纤维包覆材料	247
17.1 通信用光导纤维	247
17.2 光导纤维的涂层	248
17.3 光导纤维涂层材料用硅橡胶	248
17.4 硅橡胶的缓冲效果	249
17.5 在塑料包覆光导纤维方面的应用	250
18. 有机硅产品在原子能发电站中的应用	251
18.1 前言	251
18.2 RTV硅橡胶泡沫材料	251
18.2.1 泡沫硅橡胶的特点	251
18.3 施工方法	252
18.3.1 用于电缆贯穿孔的施工方法	252
18.3.2 用于配管贯穿孔的施工方法	253

18.3.3 充填深度	253
18.4 耐火试验	253
18.5 γ 射线屏蔽材料	254
18.6 中子屏蔽材料	255
18.7 结语	255
19. 富氧燃烧系统	256
19.1 透气性	256
19.2 选择性透氧膜	257
19.3 富氧燃烧系统	258
20. 太阳能电池	258
20.1 包封层的构造及有机硅的作用	259
20.2 对有机硅的特性要求	259
20.3 太阳能电池的可靠性试验	260
21. 化妆品	261
21.1 聚二甲基硅氧烷类硅油	261
21.2 聚苯基三甲基硅氧烷类硅油	264
21.3 硅氧烷乙二醇共聚物	266
21.4 挥发性的低粘度硅氧烷	267
21.5 阳离子乳液	269
21.6 改性的聚二甲基硅氧烷硅油	270
21.7 有机硅蜡	270
21.8 分散在聚二甲基环硅氧烷中的硅氧烷乙二醇共聚物	270
21.9 非离子乳液	271
21.10 毒性研究	271
附录 I 常用的物性数据	273
附录 II 美国Dow Corning公司测试方法	277
附录 III 中西文单位对照表	334

第一章 总 论

1. 有机硅化学

1.1 发展历史

以聚硅氧烷和硅烷偶联剂为主的、具有各种各样分子结构及各种形态的有机硅化合物(分子中至少有一个Si—C键的化合物),由于它们都具有独特的特性,所以现在已被广泛地应用于各种产业乃至日常生活的各个领域。这种繁荣局面,起源于英国 F. S. Kipping 近半个世纪的基础研究和数名美国化学家从实用的立场把他的成就加以发展的应用研究。

Kipping于1940年和德国的 W. Diltthey 分别独立地确立了利用格氏反应合成有机硅化合物的方法。在此基础上合成了其后的各种形式的化合物,特别是通过与碳化合物的比较(碳与硅同为元素周期表第四主族元素),对硅化合物化学进行了研究。在此过程中,并对一些已成为今天的有机硅聚合物原型的几种链状、环状有机硅齐聚物的合成与性质进行了研究。但他本人对作为高分子的聚硅氧烷却毫无兴趣。

到了四十年代后期,以耐热高分子为目标的有机硅的研究,主要是由美国的研究集团,特别是Corning Glass公司的J. F. Hyde (1938)和General Electric公司的 E. G. Rochow (1939)开始的。最初是仿照 Kipping 用格氏法合成单体(R_nSiX_{4-n})进行商品化。1941年,由于Rochow发明了合成有机氯硅烷的直接法新技术,从而奠定了有机硅工业生产的基础,使有机硅化学及技术得到了飞跃发展。在主要国家实现工业化的同时,世界上各方面的科学家对有机硅化学进行了广泛的基础研究与应用研究。在1945年以后的十几年里,以研究聚硅氧烷的平衡反应为始,确立了能在当今工业中实施的几乎所有的技术,并在新的有机硅化合物的合成、结构、物性、反应等学术研究方面竞相采用了现代的方法。

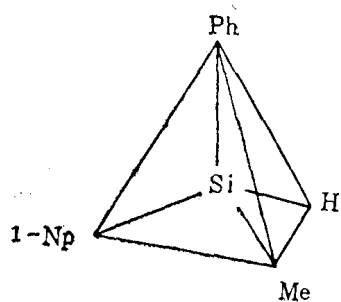
1965年后的约十五年间,应该说是有机硅化学的成熟时期。在此发展的基础上,开始了更新的阶段。例如,以硅烷偶联剂和室温硫化硅橡胶的开发为开端的有机硅的广泛用途的开发;各种有机硅化合物大量地用于有机合成;生物有机硅化合物的出现;各种活性有机硅中间体(硅烷游离基、硅宾、含硅双键化合物等),以及少员环化合物的生成、结构、反应、某些物质的分离,使有机硅化合物正向广阔的领域迈进,过去的梦想正在成为现实。

1.2 硅原子的特性

在很好地理解有机硅化学及各种有机硅化合物的性能的基础上,现将作为有机硅化合物基础的硅原子的特性和碳原子进行比较。

1.2.1 四配位硅

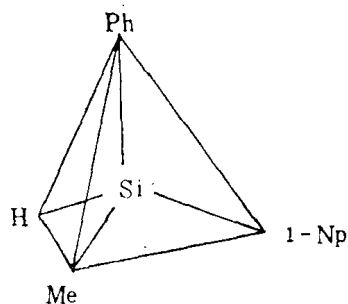
硅是与碳最相近的第四主族元素。在大部分稳定的有机硅化合物中,硅原子以四配位形成四面体结构。因此,与硅原子相结合的四个原子(或原子团)完全不同时是不一样的,可以得到互为镜象关系的光学对称体。现在,在有机硅立体化学的研究方面,最广泛地使用的活性化合物是1-萘基苯基甲基硅烷〔1〕、〔2〕及其有关的化合物。



$$[\alpha] = +34^\circ$$

(1)

注: 1-Np为1-萘基, Ph为苯基, Me为甲基。

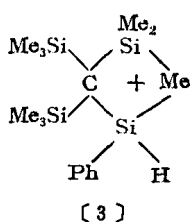


$$[\alpha] = -34^\circ$$

(2)

1.2.2 三配位硅

硅烷游离基 (silyl radical) $R_3Si\cdot$ 可以在各种条件下产生。因这个活性中心与碳游离基不同, 它不是平面, 而是金字塔式结构。虽然硅烷阳离子 R_3Si^+ 在质谱仪中易于气相产生, 但与碳阳离子不同, 在溶液中, 不一定能发现这种三配位的阳离子。最近, 虽已观察到 $(Me_3Si)_3C-SiPhHI$ 的甲醇醇解是按 (S_N1-Si) 离解机理进行的, 但对这种硅烷阳离子建议用甲基桥〔3〕连接的结构。

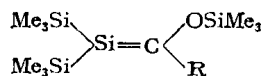


(3)

硅烷阴离子 (silyl anion) Cl_3Si^- 可以在 $HSiCl_3$ 的乙腈溶液中添加 $n-Pr_3N$ 时产生, 而用 1H NMR 光谱进行观察, 并未确认游离的 R_3Si^- (R 是有机基) 的存在, 但是已经知道了许多硅上带阴电荷的硅烷基金属化合物 $R_3Si^-M^+$ 。

1.2.3 含硅双键

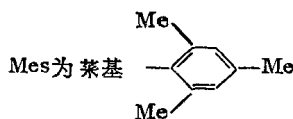
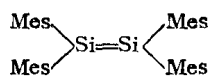
目前, 多数的硅双键 ($Si=C$, $Si=N$, $Si=O$, $Si=S$) 是以不稳定的活性物质而得到的, 对它们正在广泛地进行着理论性及实验性的研究。最近, 其中两个〔4〕、〔5〕分离出了稳定的结晶, 也作了X射线结构分析。并且对在低温 ($10^\circ K$)



R为1-金刚烷基



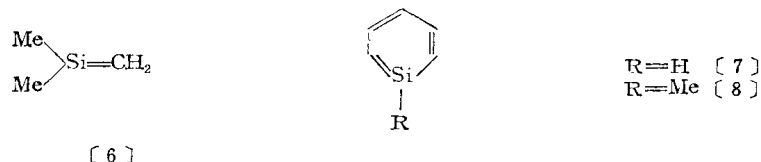
(4)



(5)

下在氩基质中捕捉的二甲基硅乙烯〔6〕、硅苯〔7〕和硅甲苯〔8〕进行了光谱研究。但与在碳

化学方面通常所见的不饱和化合物不同，它们或者寿命很短，或者只有在极特殊的条件下才能观察到。这种从一个双键向两个单键的变化 $n \text{ (Si=Z)} \longrightarrow \text{(Si-Z)}_n$ ，从热力学方面考虑是很有利的。

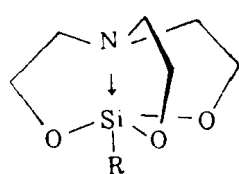


1.2.4 二配位硅

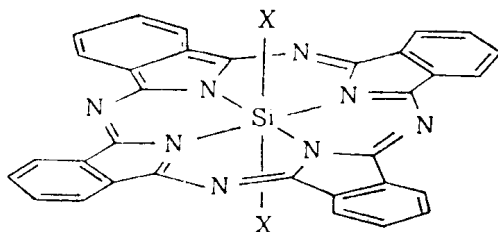
活性的硅宾 (silylene) $\text{R}_2\text{Si:}$ 也可用各种方法得到，和卡宾 RC: 一样，可以插入极性键 ($\text{Y-Z} + \text{R}_2\text{Si:} \longrightarrow \text{Y-SiR}_2\text{-Z}$)，加成到不饱和键上 (生成含硅三元环)，以及进行其他各种反应。

1.2.5 五配位与六配位硅

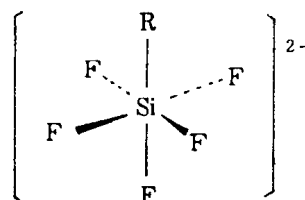
在特定条件下，占用硅原子一个或两个 3d 空轨道成键，便可制备五配位或六配位化合物。这一点是硅和碳很大的不同点。被称为具有多种生物活性的杂氮硅三环 (silatrane) 衍生物 [9] 是稳定的五配位硅化合物，而最近作为有机合成的中间体而正式登场的五氟硅酸酯 [10] 和作为新材料的酞花青衍生物 [11] 则是六配位硅化合物的代表。此外，可以假定五配位硅或六配位硅作为反应过程中的中间体生成。



[9]



[11]



[10]

1.2.6 键能和键长

硅和主要元素之间的键的强度和键长示于表 1.1.1。

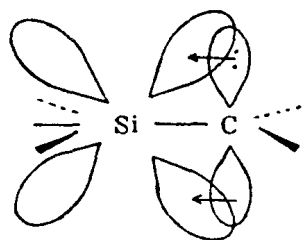
表 1.1.1 键的离解能和长度 (平均值)

键 的 类 型	离解能 (kcal/mol)	键长 (Å)
Si—H	76	1.48
Si—C	72	1.89
Si—Si	51	2.32
Si—N	77(?)	1.74
Si—O	108	1.63
Si—S	70	2.14
Si—F	135	1.54
Si—Cl	91	2.01
Si—Br	74	2.15
Si—I	56	2.43

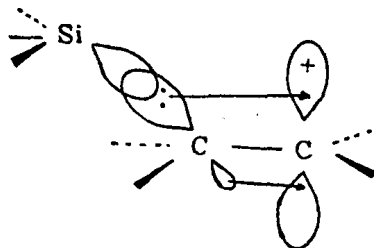
硅（价电子 $3S^23P^2$ ）与碳（价电子 $2S^22P^2$ ）相比，因其原子半径长（Si 1.17 Å，C 0.77 Å），所以Si—H和Si—C的键能比C—H（99kcal/mol）和C—C（83kcal/mol）的键能小，但由于其正电性（碳的电负性度是2.5Pauling标度，硅是1.8），与电负性元素之间的键能都比碳的相应键能大得多，如Si—O（108kcal/mol），Si—F（135kcal/mol），C—O（86kcal/mol），C—F（116kcal/mol）。一般说来，由于硅是以热稳定性的硅氧键（Si—O—Si）为骨架，而且在有机硅化合物的反应中，硅之所以易受阴离子 RO^- （R是烷基或氢）和 F^- 等的亲核攻击，是由于键能大，原子半径大，易形成五配位和六配位中间体等性质之故。

1.2.7 硅烷基对 α 原子上的负电荷和 β 碳原子上的正电荷稳定性的影响

与硅原子相连的 α 原子（碳原子或氧原子等）上的负电荷由于有 Me_3Si 那样的有机硅烷基而稳定。硅醇 R_3SiOH 与相应的碳醇 R_3COH 相比，酸性强。 Me_3SiCH_2SMe 容易受 $BuLi$ 作用而生成 $Me_3SiC^-(H)(Li)^+SMe$ 就是一例。通常如〔12〕所示。用硅原子的3d轨道的关系而予以解释。另一方面， β 碳原子上产生的正电荷（例如 $Me_3SiCH_2C^+H_2$ ）靠所谓超共享电子（ $\sigma-\pi$ 共享）而被稳定化〔13〕。例如，亲电子试剂 E^+ （ H^+ 或 MeC^+O 等）同 $Me_3SiCH=CH_2$ 反应，首先生成的是 $Me_3SiCH(E)C^+H_2$ 中间体，而不是 $Me_3SiC^+HCH_2E$ 。



〔12〕



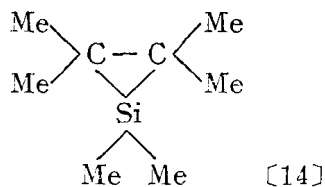
〔13〕

1.3 有机硅化合物的主要形式

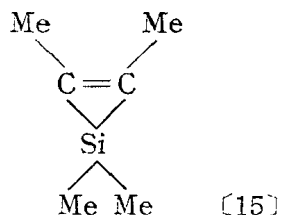
据推测，现在已知的有机硅化合物有2~3万种，其结构形式虽然多种多样，但以硅为中心的四配位硅化合物的主要分类是比较简单的。众多化合物的生成，不是硅引起的，而是由于结合在硅原子上的有机基团的多样性所致。

1.3.1 R_nSi

也许不太恰当，我们还是用 R_nSi 这个通式代表硅的四个原子价完全由碳饱和的化合物。R可以是相同的或不同的有机基，包括烷基、烯基、炔基或芳基，以及和它们的碳原子上的各种杂原子（或原子团）的置换物（有机官能团硅化合物），诸如呋喃、噻酚、吡啶等杂环基，以及大部分其他有机基。以硅为一员的碳环化合物也属于这个形式，实际上已知的这种化合物为数甚多。〔14〕、〔15〕是含硅三元环化合物的例子。



〔14〕



〔15〕

即使在以下情况下R也不只限于是单纯的烷基或芳基。

1.3.2 R_nSiX_{4-n}