

YOUJIGUI
HUAHEWU
HUAXUE

有机硅化合物化学

张招贵 刘峰 余政 编著



化学工业出版社

YOUJIGUI
HUAHEWU
HUAXUE



有机硅化合物化学

张招贵 刘峰 余政 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：38.00元

元 00.00 分 宝

图书在版编目 (CIP) 数据

有机硅化合物化学/张招贵, 刘峰, 余政编著. —北京:
化学工业出版社, 2010.3
ISBN 978-7-122-07554-3

I. 有… II. ①张…②刘…③余… III. 有机硅化合物-
基本知识 IV. O627.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 003698 号

责任编辑: 侯玉周
责任校对: 王素芹

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 329 千字 2010 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究



序

自然界千变万化的物质都是由元素周期表中 100 多种元素所组成,其中具有重要地位的就是硅和碳这两个元素。在化学研究中定义含有 C—C 键的化合物为有机化合物,所以碳主宰了有机化学;而硅在地壳中的平均化学成分占 27.6%(质量分数),是仅次于氧的化学元素,从而主导着无机化学。有机硅化合物是含有 Si—C 键,且其中至少有一个有机取代基直接与硅原子相连的化合物,而原硅酸酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 及聚硅酸酯等则应属于无机硅化合物,但习惯上仍将其作为有机硅化合物。有机硅化合物化学是介于有机化学和无机化学之间的一门化学学科,但在传统上我们将它纳入元素有机化学,它是一门研究有机硅化合物的合成、结构、性能及其应用的化学学科。由于有机硅化合物兼具有机和无机化学二者独特的结构及优异的物理及化学性能,因此,有机硅化合物及其制备的有机硅材料品种繁多、性能优异。近年来随着研究的深入及其工业应用的发展,有机硅化合物化学在化工、电子、信息、能源等领域的新研究成果不断涌现,新产品不断得到开发,成为了一个极具研究发展前景的领域。

早在 1863 年法国化学家 C. Friedel 和 J. M. Crafts 首次制备了含 C—Si 键的有机硅化合物 SiEt_4 。随后有机硅主体化学的研发及工业生产得到迅速的发展。至今已召开了 15 次“有机硅化学国际会议”。目前的研究范围已发展到对其从分子到材料的更深入研究,其中包括固体硅基材料、分子无机硅材料、硅烯配位化合物、硅基材料的结构和理论、硅及其衍生物的生物无机化学等新领域。

和国际相比,我国的有机硅化合物化学的研究及其工业开发起步较慢。曾昭抡和杨石先教授于 20 世纪中叶首先在我国高校开展了元素有机化学的课程及建立了研究组,并开展了有机硅化学的研究工作。沈阳化工研究院于 1957 年开始了有关有机硅烷试验方面的工作。经过几十年,尤其是改革开放以来的发展,我国有机硅化合物化学已取得了令人瞩目的成就,但是,由于多种原因,我国介绍有机硅化合物化学的基础知识、重要应用的专业书籍还较少。面对国内有机硅行业的急速发展形势和相关科学技术人员、大专院校的专业人才培养的需求,编辑出版这类专业书籍,对发展我国的有机硅事业很有必要。

本书作者长期在高校第一线从事有机硅化合物化学的教学和科研工作,具有丰

富的实践经验。现根据学科及工作需要，及时选择性地编著《有机硅化合物化学》一书。由于有机硅化合物化学的内容极其丰富，发展非常迅速，不可能在一本书中面面俱到。限于篇幅要求，作者本着有所写，有所不写的精神，主要介绍了有机硅化合物化学的发展史、基础知识、重要品种，尤其着重介绍了有机硅化合物在有机合成中的应用、生物活性有机硅化合物、硅烷偶联剂、有机硅化合物改性有机聚合物四个部分的内容。

本书作为大学本科生、研究生的教材和参考书，旨在将学生领入到有机硅化合物化学的领域，对于从事有机硅化合物化学的科研工作者和工厂技术人员也有积极的参考意义，同时也适用于其他与有机硅化合物化学相关领域的读者。

游效曾

南京大学配位化学国家重点实验室

2010年1月20日



前言

有机硅化合物化学是研究有机硅化合物的合成、结构、性能及其应用的一门化学学科，它是元素有机化学领域中发展最快的学科。有机硅化合物也是第一个在工业中得到了广泛应用的元素有机化合物，完成了从实验室中人工合成的分子很快转化为全球通用的重要材料的过程。由于有机硅化合物具有独特的结构，优异的物理、化学性能，因而引起了学术界、工业界有关人员的重视，获得了极为迅速的发展。特别由于有机硅材料具有耐高低温、防潮、绝缘、耐气候老化、生理惰性优异性能，使得有机硅材料在当今人类社会，与国民经济的各个领域息息相关，广泛用于纺织、电子电器、石油、化工、轻工、建筑、冶金、机械、军工、办公设备、交通运输、医药、食品加工和日用化工等领域，对高科技和产业结构优化升级发挥日益重要的作用。有机硅材料自美国道康宁公司首先实现工业化以来，历经半个世纪仍然发展迅速，新品种、新用途不断得到开发，成为一个技术密集、在国计民生中占有重要地位的新型产业。得益于国民经济和制造业的快速发展，我国有机硅产业的应用领域亦日趋广泛，用量不断增加。

我国有机硅材料经近 20 年，尤其是“十五”期间的自主开发建设，取得了令人瞩目的成就。无论是甲基氯硅烷单体的生产规模，还是有机硅产品的应用技术，都有长足的进步。我国有机硅下游的深加工及其应用，也正在形成一批以高温胶、液体硅橡胶、纺织助剂、硅烷偶联剂等特色的企业和产业群，生产与从事有机硅材料的科研人员、生产人员、销售人员逐年迅速增加，已形成了一个较大规模的从业人群。一些高等院校化学系，化工系或材料系还开设了有机硅化学的专门课，一些科研单位从事有机硅化学的研究人员也越来越多。

面对国内有机硅行业的大好发展形势和任务，大量的有关专业科技人员迫切需要专业书籍，希望系统而全面地学习有机硅化合物的合成、结构、性能及其应用的知识。了解有机硅化合物化学的产生、演变；它的过去、现在及未来的发展方向。目前国外有许多优秀的有机硅化学的专业书籍，但由于版权及其他原因，国内很难见到。国内近几年陆续出版的几本有关有机硅化学的专业书籍，都受到读者的欢迎，对发展我国有机硅化学和工业起到了很好的作用。本人长期从事有机硅化合物化学的教学和科研，现在本人编写的相应讲义基础上，进行整理、修改、补充、完

善讲义内容，编写成书，将有机硅化合物的合成、结构、性能及应用的基本知识、发展过程做了叙述，以期对相关人员有所帮助和参考。

由于有机硅化合物化学的文献资料非常丰富，有机硅化合物化学的领域极为广泛，我们不可能都一一涉及，本着有所写、有所不写的精神，编著者选择了一些内容编著成本书。主要介绍了有机硅化学的发展史、基础知识、重要产品品种，着重介绍了有机硅化合物在有机合成中的应用、生物活性有机硅化合物、硅烷偶联剂化学、有机硅化合物改性有机聚合物四个部分较为重要的内容，因此难免会遗漏、错过许多极有价值的内容，本人心中为此感到不安，恳请读者原谅。我们希望本书能对发展我国的有机硅化合物化学有所帮助。本书主要可作为高等学校化学系、化工系及材料系相关专业的高年级学生和研究生教材或参考书，也可供从事有机硅化合物化学的科研、生产、应用等科技人员学习和参考。

本书在编写过程中，引用参考了大量国内外同行专家的文献资料，在此本人一并感谢。

本书由张招贵、刘峰、余政、齐海霞参加编写，最后由张招贵统一审阅统稿。

限于编著者水平和时间仓促，虽经最大努力，恐难尽人意。书中疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

张招贵

2009年12月于南昌

目录

第 1 章 有机硅化合物化学的发展简史及基础知识	1
1.1 有机硅化合物化学的发展简史	1
1.1.1 第一阶段 (1863~1903 年), 初创期	2
1.1.2 第二阶段 (1904~1937 年), 成长期	3
1.1.3 第三阶段 (1938~1965 年), 发展期	4
1.1.4 繁荣与发展阶段 (1965~至今)	5
1.2 有机硅化合物工业生产的发展	7
1.3 有机硅化合物化学的基本知识	10
1.3.1 碳和硅结构化学的比较	10
1.3.2 碳和硅化学键的比较	12
1.3.3 硅原子的化学键特征	13
1.3.4 有机硅化合物的主要化学键	15
1.3.5 有机化合物和有机硅化合物几种类型的比较	17
1.4 有机硅化合物的命名	19
参考文献	22
第 2 章 有机卤硅烷单体、中间体的性质、主要制备方法、重要反应及其应用	23
2.1 有机卤硅单体 (官能团直接与硅原子相连接的单体)	23
2.2 有机卤硅烷的主要制法	28
2.2.1 直接合成法	28
2.2.2 金属有机合成法	31
2.2.3 硅氢加成法	36
2.3 有机卤硅烷的应用	36
2.3.1 制备聚硅氧烷	36
2.3.2 制备碳官能硅烷	37
2.4 有机硅中间体	42

2.4.1 性质	42
2.4.2 主要制法	46
参考文献	51

第3章 官能有机硅化合物	52
3.1 硅官能有机硅化合物	52
3.1.1 烷氧基硅烷	52
3.1.2 有机酰氧基硅烷	58
3.1.3 有机硅醇	62
3.1.4 有机氨基硅烷（有机硅烷基胺）	66
3.2 碳官能有机硅化合物	70
3.2.1 烯基硅烷	70
3.2.2 卤代烃基硅烷及硅氧烷	74
3.2.3 氨烃基硅烷	81
3.2.4 环氧烃基硅烷	84
3.2.5 氰烃基硅烷	86
3.2.6 羟烃基硅烷	88
参考文献	90

第4章 有机聚硅氧烷及主要产品	92
4.1 有机聚硅氧烷的一般制法	92
4.1.1 缩聚反应	93
4.1.2 开环聚合反应	97
4.1.3 乳液聚合	98
4.1.4 热聚合	99
4.1.5 辐射聚合	99
4.2 硅油	99
4.2.1 普通硅油	100
4.2.2 具有反应活性硅油	104
4.2.3 改性硅油	106
4.3 硅橡胶	118
4.3.1 高温硫化硅橡胶（HTV）	119
4.3.2 室温硫化硅橡胶	123
4.4 硅树脂	128
4.4.1 苯基硅树脂	130
4.4.2 甲基苯基硅树脂	131

4.4.3 MQ 硅树脂	132
4.4.4 加成型硅树脂	133
4.4.5 过氧化物引发型硅树脂	134
参考文献	135
第 5 章 有机硅化合物在有机合成中的应用	136
5.1 硅烷基保护试剂及其应用	138
5.1.1 三甲硅基单官能团保护基 ($\text{Me}_3\text{Si}-$)	139
5.1.2 位阻型单官能团硅烷基保护试剂	140
5.1.3 位阻型双官能团硅烷基保护试剂	141
5.2 几种主要用于形成碳—碳键的硅烷化试剂及其在有机合成中的应用 ..	141
5.2.1 三甲基氰基硅烷 (Me_3SiCN) ($\text{TMS}-\text{CN}$)	141
5.2.2 三甲基碘硅烷 (Me_3SiI)	143
5.2.3 Peterson 反应 (羰基烯化)	144
5.2.4 硅醇硅醚在有机合成中的应用	145
5.2.5 烯丙基硅烷及其反应 ($\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$)	149
5.3 不对称合成中的硅烷化试剂	152
5.3.1 “碳中心”手性烯丙基硅烷与羰基化合物的不对称 Hosomi-Sakurai 反应	153
5.3.2 樟脑衍生的 β -羟基酮的不对称合成	154
5.3.3 手性氰醇的合成	155
5.3.4 烯基硅醇在 Sharpless 不对称环氧化反应中的应用	155
5.3.5 不对称酮、亚胺的氢硅烷还原反应	156
5.4 硅烷在有机合成的还原反应中的应用	157
5.4.1 基于硅烷的自由基还原	158
5.4.2 硅烷离子的还原——一般思路	159
5.4.3 醇到烷烃的硅氢还原	159
5.4.4 烷基卤的硅基化还原	160
5.4.5 醛的硅烷基还原	160
5.4.6 酮的硅烷还原	161
5.4.7 其他羰基化合物的硅烷还原	162
5.4.8 烯烃的硅烷还原	163
5.4.9 基于硅烷还原的空间选择性	164
5.5 硅基介入的立体化学控制的反应	165
5.6 基于硅烷的偶联反应	170
参考文献	176

第 6 章 生物活性有机硅化合物	177
6.1 有机硅化合物的毒性	178
6.2 有机硅药物化学	179
6.2.1 医用材料	179
6.2.2 硅原子取代已有药物的有机硅药物	180
6.2.3 有机硅农药	191
6.2.4 有机硅香料	197
参考文献	199
第 7 章 硅烷偶联剂	200
7.1 硅烷偶联剂简介	200
7.2 硅烷偶联剂的偶联机理	201
7.2.1 化学键理论	201
7.2.2 表面浸润理论	202
7.2.3 变形层理论	202
7.2.4 拘束层理论	203
7.2.5 可逆水解键理论	203
7.2.6 水解缩合	203
7.3 选用硅烷偶联剂的一般原则	203
7.3.1 从聚合物应用方面考虑硅烷偶联剂的选择	205
7.3.2 从界面方面来选择硅烷偶联剂	206
7.3.3 色谱柱中的应用	206
7.3.4 液晶显示	207
7.4 特殊硅烷	208
7.4.1 双爪硅烷	208
7.4.2 环硅氮烷	209
7.4.3 耐热硅烷偶联剂	209
7.4.4 含水体系和水溶性硅烷	209
7.5 金属基材的偶联剂	212
7.6 硅烷的使用	213
7.6.1 醇水体系沉积法	213
7.6.2 水溶液沉积法	213
7.6.3 粉体上的批量沉积法	214
7.6.4 整体掺混法	214
7.6.5 无水液相沉积法	214

7.6.6 气相沉积法	215
7.6.7 旋转涂布	215
7.6.8 喷雾法	215
7.7 我国硅烷偶联剂的昨天、今天和明天	215
7.8 硅烷偶联剂的发展趋势	216
参考文献	217
第8章 有机硅化合物改性有机聚合物	218
8.1 概述	218
8.1.1 有机硅化合物改性有机聚合物的目的	219
8.1.2 结合方式	220
8.1.3 影响改性的主要因素	220
8.1.4 改性的主要有机聚合物类型	221
8.2 有机硅化合物改性有机聚合物	221
8.2.1 硅烷偶联剂改性有机聚合物	221
8.2.2 使用活性硅油改性有机聚合物	222
8.3 有机硅化合物用于有机聚合物改性	222
8.3.1 聚烯烃树脂 (PE)	222
8.3.2 萜烯树脂	229
8.3.3 聚氯乙烯树脂 (PVC)	230
8.3.4 聚苯乙烯树脂 (PS)	232
8.3.5 聚酰胺树脂 (PA)	233
8.3.6 聚酰亚胺树脂 (PI)	235
8.3.7 聚酯 (PET, PETP)	240
8.3.8 聚氨酯 (PU)	242
8.3.9 聚碳酸酯树脂 (PC)	243
8.3.10 聚甲醛及共聚甲醛 (POM)	245
8.3.11 聚苯硫醚 (PPS) 及聚苯醚 (PPO)	246
8.3.12 聚(甲基)丙烯酸树脂 (PMMA)	247
8.3.13 环氧树脂	249
8.4 结论	250
参考文献	250
附录 常用缩略语	252

第1章

有机硅化合物化学的发展简史及 基础知识

1.1 有机硅化合物化学的发展简史

“结构决定性能，性能反映结构”这是结构化学的一条重要规律，用这个规律去思考、认识化学中的一些问题是件很有意义的事情。

碳和硅在元素周期表中属于ⅣA族的前两个元素，它俩的化学结构有许多相似之处，因此它们应具有许多相似的化学性质，在化学中占有极其重要的地位。碳(C)统治着有机化学，有机化合物就是碳(C)化合物，有机化学就是碳化合物化学。碳(C)是个非常奇特的元素，它在地壳中含量按质量计只占0.0027%，是个很小的数量，况且99.7%的碳在地壳中以矿物的形式存在，如煤、石油、天然气和碳酸盐等，0.2%在大气中，以二氧化碳和甲烷形式存在，只剩下不到0.1%的碳，却构成了地球上全部生物赖以生存和发展的物质基础。为什么碳含量这么少却能发挥这么大的作用？原来碳元素的奇特之处是它的原子可以有丰富多彩的化学键类型，具有可以自身，又可以和氢、氧、氮、硫、磷、金属等元素的原子以多种形式的化学键结合在一起的能力。因此可以说碳统治着有机化学。硅(Si)在地壳中是含量仅次于氧(O)的第二位元素，氧(O)的含量为49.5%，居第一位；硅(Si)的含量为28%。地壳中没有游离态的硅，它和氧构成稳定的硅—氧键(Si—O)，以及与其他元素在一起结合形成硅酸盐，是岩石、沙砾的主要成分，占地壳质量的80%以上。这些化合物都是属于无机硅化合物，在自然界中，至今还没有发现含硅—碳键(Si—C)的化合物，即天然的有机硅化合物，只有在动物羽毛和禾本科植物中，发现有硅酸酯类化合物。但这类化合物不含硅—碳键(Si—C)，而是含有硅—氧键(Si—O)，所以不是有机硅化合物。可以说硅以其量大和特殊的Si—O键的稳定性，稳坐无机化合物的首位，统治着无机化学。

为什么这两个元素有如此独特的能力？关键是这两个元素的原子能各自形成独特的化学键。

虽然碳的含量少，却组成了有机化学的丰富多彩世界，不光是有生命的自然

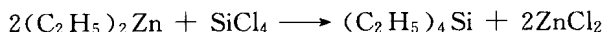
界，就是现代生活和科学技术，也离不开碳及其化合物，如天然产的石油、天然气、煤炭；人类通过有机合成得到的塑料、聚酯、合成橡胶、合成纤维、合成药物等都是碳的化合物。硅具有与碳相似的化学结构，它在自然界中的含量大大超过了碳的含量，但它在自然界中的化合物类型却远比碳化合物少，对人类的重要性也比碳及其化合物小。有机化学的发展极大地丰富了化学学科的发展，并由此也有力地促进了有机化学工业及其相关工业的发展。但随之而来的问题是，有机化学及其他工业的发展，大量消耗了碳的可利用资源，如石油、天然气、煤炭等不可再生的化石资源，使它们面临枯竭的境地。为此，人们不得不考虑未来，自然界中硅的含量大大超过碳的含量，它们的化学结构有很多相似之处，如能将其转化成为含 Si—C 键的化合物——有机硅化合物，这将无疑开辟了取之不尽、用之不竭的丰富来源，也将大大丰富有机化学的内容，促进有机化学工业的发展。

在科学研究的领域中，从来都有科学家在努力追求创新，寻找自然界的奥秘。为了证明与探索硅与碳的秘密，将硅与碳相类比，硅应能与碳相类似，产生它自己的类有机化学——有机硅化合物化学，在碳的世界旁，建立一个类似的，硅的世界。有机硅化合物是指含有硅—碳键 (Si—C) 的化合物，即在硅原子上至少有一个有机基团中的碳原子相连接的化合物。有机硅化合物化学是研究有机硅化合物的合成、结构、性能、用途的一门科学。这一设想终于在 1863 年由法国化学家 C. Friedel 和美国化学家 J. M. Crafts 实现了，他们第一次人工合成了含 Si—C 键的化合物——有机硅化合物。自此以后，众多的化学家从事有机硅化合物的合成、结构、性能的基础理论研究及应用研究，并迅速地走出实验室，将实验室中的样品转化为工业生产，变为产品，进入市场形成商品，逐步实现产业化、商品化，并且在世界各国得到广泛应用，成为国际化商品。如今已经在许多领域得到发展，壮大，构成了一个庞大的，具有无限发展前景的产品群。

从 1863 年至今的 100 多年，有机硅化合物及其化学经历了初创期、成长期、发展期、繁荣及发展期，简介如下。

1.1.1 第一阶段 (1863~1903 年)，初创期

法国化学家 Friedel 和美国化学家 Crafts 用烷基锌与四氯化硅在封管中约 160℃ 下加热反应，首先合成出了第一个有机硅化合物：四乙基硅烷 $(C_2H_5)_4Si$ 。



此后，他们采用有机锌路线又合成了许多四乙基硅烷的衍生物： $(C_2H_5)_3Si-(CH_2)_2Cl$ 、 $(C_2H_5)_3Si(CH_2)_2OH$ 、 $(C_2H_5)_3Si(CH_2)_2OCOCH_3$ 等。这些化合物对于硅原子来说，所连接的有机基团都无官能团，一般都不能发生反应，也不能聚合，其官能度为零。虽然如此，有机硅化学从此开始了！

从此以后，化学家在不断地寻求合成含 Si—C 化合物即有机硅化合物的方法，并合成出了许多有机硅化合物。

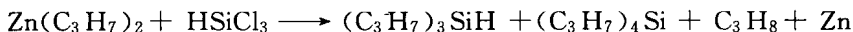
1874年, A. Ladenburg 用正硅酸乙酯代替 SiCl_4 与烷基锌反应, 得到了含一、二、三官能度的有机硅化合物:



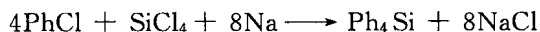
同时, 他发现这些化合物都可以水解, 但他没有对这些水解产物进一步进行研究。他还用有机汞的方法, 合成了有机硅化合物:



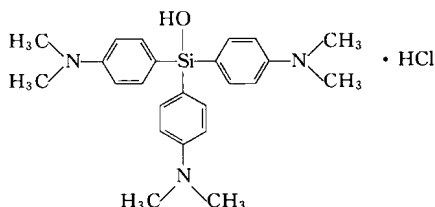
1884年, C. Pape 用正丙基锌与三氯硅烷反应, 制得了三正丙基硅烷, 然后进行氧化缩合, 制得了六正丙基硅烷:



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



1896年, Combes 合成了三(二甲基氨基苯基)硅醇盐酸盐



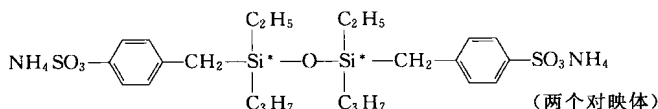
在 1863~1903 年期间, 虽然合成了一些有机硅化合物, 但真正有意义的, 能推动有机硅化学发展的关键科技还没出现, 然而, 他们做出了开创性的工作, 有机硅化合物和有机硅化学由此产生了。这一时期属于有机硅化合物化学的初创期。

1.1.2 第二阶段 (1904~1937 年), 成长期

这一时期的杰出代表是英国化学家, 诺丁汉大学教授 F. S. Kipping, 他在有机硅化学领域做了四十余年辛勤工作, 先后发表了五十多篇研究论文。他的突出贡献是在 1904 年将格氏反应成功地应用于制备有机硅化合物, 代替了以前用烷基锌或烷基汞的方法制备有机硅化合物, 相比之下, 既简便还实用。该合成方法成为日后有机硅化合物合成的基本方法, 至今仍是主要的有机硅化合物合成方法之一。



F. S. Kipping 利用这一种方法合成了许多有机硅化合物, 包括有机氯硅烷, 含不对称硅原子的有机硅化合物:



F. S. Kipping 发现, 有机氯硅烷可以水解生成硅醇, 同时硅醇可进一步分子间缩合

形成聚合物。他已认识到有机硅化合物与有机化合物之间有许多差异，有机硅化合物化学与有机化学也有许多显著的不同处。

然而，令人遗憾的是，F. S. Kipping 忽视了每次都会遇到的聚合现象，他只对各种有机硅化合物感兴趣，对于他认为是副产物的树脂状、油状或胶状物感到十分讨厌。殊不知，他因此错过了一次极好的、能为发展有机硅化合物化学做出重要贡献的机会。当年他所厌恶的副产物，正是日后在有机硅领域中有重要意义的化合物。科学史上不乏这样遗憾的例子，一些科学家已经取得了许多成果，并且只要再深入一步，将会取得更为辉煌的硕果，进入一个广阔的理论研究和实际应用领域。但机遇可遇不可求，错过了便永无追回机会。F. S. Kipping 虽在有机硅化合物化学中做出了许多贡献，如用格氏法合成各种有机硅化合物，明确它的结构、性能等基础知识，认识到有机硅化合物化学与经典的有机化学主要不同处，但却失去了用聚合反应及聚合物发展有机硅化合物化学的绝好机会。尽管如此，他仍不愧为有机硅化合物化学的奠基人。

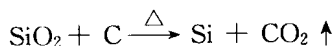
此后不久，情况迅速发生变化，1904 年，W. Diltthey 也利用格氏法合成了有机硅化合物，与 F. S. Kipping 不同，他采用了与之不同的方法去处理这些“副产物”，进一步做了深入研究。他将得到的 Ph_2SiCl_2 水解成 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ，又将其缩合得到六苯基环三硅氧烷，这是历史上得到的第一个环状聚硅氧烷化合物，它的出现，对后期的聚硅氧烷产生了极大影响。

1904~1937 年这一阶段，不但逐渐建立了一些重要的有机硅化合物合成方法，合成了许多结构明确的单体分子，而且也得到了环状和线型聚硅氧烷；在理论上也开始了不对称有机硅化合物的研究，为光学活性有机硅化合物的研究创造了条件。总之，这三十多年，是有机硅化合物化学的成长期。

1.1.3 第三阶段（1938~1965 年），发展期

从 20 世纪 30 年代末期开始，美国有两组有机硅化学家采取了与 F. S. Kipping 不同的观点，致力于有机硅聚合物的研究。一组是康宁公司（Corning）的 J. F. Hyde；另一组是通用电气公司（GE）的 W. J. Patnode 和 E. G. Rochow。他们都意识到有机硅聚合物会有很好的应用前景，因此他们对于合成高聚合物的原料，即有机硅化合物单体的合成方法进行了认真研究，积极改进原先的合成方法，使之能够工业化生产。最初，用格氏法合成有机硅化合物单体，但该法需用无水溶剂，又需用金属镁，且是间接生产。1941 年，E. G. Rochow 发明了直接法合成有机硅化合物单体的方法，随后申请了发明专利，该法直接用氯甲烷通入含有铜催化剂的硅粉中，进行气-固相反应，得到甲基氯硅烷。控制好原料的配比、催化剂、反应条件，可以得到各种甲基氯硅烷：

$\text{CH}_3\text{I} + \text{Si}/\text{Cu} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{少量其他物质}$
合成有机硅化合物所用的硅粉来自于用碳还原无机化合物砂石（二氧化硅）或石英：



这是个极有意义的发明，大大促进了有机硅化合物的工业化生产，使得有机硅单体的合成可以不用金属镁，也不用无水溶剂，而且可直接、连续化生产，这可以算是有机硅化合物合成中的一个伟大创举。由此有机硅化合物单体的大规模生产才有可能，它的快速发展也有了基础。

其实，前苏联的有机硅化合物化学也开展得有声有色，著名的苏联化学家 Долгов, Андрианов, 德国的 R. Muller 等逐渐意识到有机硅聚合物的应用前景，他们把注意力集中到有机硅聚合物研究方面，开始探索制备具有良好性能的耐热有机硅树脂，特别是 Андрианов, 他除了在聚硅氧烷方面做了大量工作外，还把硼(B)、铝(Al)、钛(Ti)、锡(Sn)、磷(P)等其他元素引入到聚硅氧烷中以进行改性。他早在1937年就发表论文，指出有机硅聚合物具有优良性能，而且合成出了许多具有实际应用的有机硅聚合物，是第一个把硅氮烷用于防水涂料的人。

20世纪40年代以后，有机硅化合物化学在飞跃发展，无论在理论上还是在工业生产上、实际应用上；无论是在小分子单体方面还是在大分子聚合物方面，都取得了许许多多成就，比如在理论方面，硅基化反应、硅-氢加成反应、光活性有机硅化合物的研究、碳官能基的有机硅化合物的合成及反应机理的探讨、聚合方面的改进、各种性能优异的硅油、硅橡胶、硅树脂、硅烷偶联剂的相继出现等。

在工业生产和应用方面，在这一时期也取得了重要成就。在第二次世界大战期间，硅树脂涂料、硅树脂玻璃布、飞机点火密封剂、二甲基硅油等相继问世且得到实际应用。第二次世界大战结束后，有机硅化合物的应用，尤其是在军事工业中的成功应用，引起了人们对有机硅化合物的极大兴趣，各主要工业发达国家都注意发展有机硅化合物的研究与生产。20世纪50年代以后，美、英、德、法、日本等国相继建立了有机硅化合物产品生产的公司，建立生产装置，并有自己的研究单位。从此，随着有机硅化合物生产、研究、应用的不断发展，有机硅化合物的生产量不断扩大，产品品种快速递增，应用面逐渐扩张。

这一时期，有机硅化合物化学发展很快，工业生产规模化、正规化，无疑这一阶段是有机硅化合物化学的发展期。

1.1.4 繁荣与发展阶段(1965~至今)

自1965年后，除了把已有的成果巩固、发展、改进、利用外，又把目光转向了有机硅化合物化学的新领域，如美国的 Sommer、法国的 Curiu 及英国的 Eaborn 等人都在有机硅化合物化学的立体化学方面做了大量工作，进一步阐明了许多反应机理。前苏联的著名化学家 Бопохоб 开始研究了具有生物活性的有机硅化合物，并出版了专著。法国化学家 Calas 进行了还原硅基化反应合成 Si—C 的新方法。美国 West 和日本熊田诚系统研究了 Si—Si 化合物，他们除了合成环状、线型聚硅烷，并研究了其性质外，同时对于二硅烷的反应做了详细的研究，从而利用二硅烷的断裂反应，合成了许多难以合成的有机硅化合物。此外，各种活性中间体如硅自