

有机硅化合物及其 在硅酸盐矿物浮选中新应用

余新阳 汪金良 何桂春 黄志强 著

非外借

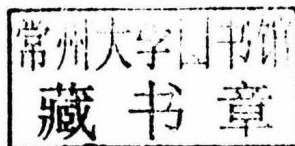


冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

江西理工大学清江学术文库

有机硅化合物及其 在硅酸盐矿物浮选中新应用

余新阳 汪金良 何桂春 黄志强 著



北京

冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书详细介绍有机硅化合物及其产品的概念、制备、性质、用途,以及有机硅阳离子捕收剂在硅酸盐矿物浮选中的全新应用等。本书共分5章,主要内容包括概论、有机硅烷、硅油及硅油的二次产品、硅烷偶联剂、有机硅阳离子捕收剂在矿物浮选中的应用。

本书可供矿物加工工程、铝硅酸盐矿物浮选药剂研究人员及相关专业人员阅读,也可作为高等院校相关专业本科生及研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

有机硅化合物及其在硅酸盐矿物浮选中新应用/余新阳等著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 12

ISBN 978-7-5024-8031-8

I. ①有… II. ①余… III. ①有机硅化合物—应用—浮游选矿—研究 IV. ①TD923

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第301625号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8031-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018年12月第1版,2018年12月第1次印刷

169mm×239mm; 15.75印张; 308千字; 242页

64.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

有机硅产品种类繁多，分子结构独特，具有化学和热稳定性好、表面活性高等优点，近年来广泛应用于日化、农业、工业、医疗卫生、国防军工以及新兴技术领域，是化工新材料中发展速度最快的产品。作者长期从事矿物浮选药剂研究，特别对有机硅阳离子表面活性剂对一水硬铝石、叶蜡石、伊利石、高岭石、磁铁矿、石英、石榴子石、橄榄石等矿物的浮选行为作了详细研究，并且还以其为捕收剂进行了铝土矿和磁铁矿的反浮选脱硅提纯研究。为了总结研究成果，作者在参考大量文献资料基础上，结合课题组多年积累的专业知识和研究结果撰写了本书，旨在通过本书的出版，为有机硅产品开发与应用提供新途径，为矿物浮选药剂研究提供新思路。

作者在本书中详细介绍了有机硅化合物及产品的概念、制备、性质、用途以及有机硅阳离子捕收剂在硅酸盐矿物浮选中的新应用等。本书共分5章，其中第1章、第5章由余新阳、王礼平、胡琳琪编写，第2章由汪金良、李坤、郭腾博编写，第3章由何桂春、黄超军、李少平编写，第4章由黄志强、成晨、魏新安编写。全书由余新阳、汪金良、何桂春、黄志强负责统稿和审核。

本书由江西理工大学资助出版，在此表示衷心的感谢。本书得到

了博士生导师中南大学钟宏教授课题组的大力帮助与支持，在此一并表示衷心的感谢！

由于编写水平有限，书中若有不当之处，诚望广大读者批评指正。

作 者

2018年12月

目 录

| | |
|----------------------------------|----|
| 1 概论 | 1 |
| 1.1 硅与硅键 | 1 |
| 1.1.1 硅和碳的区别 | 1 |
| 1.1.2 硅的电负性、键角及离子键 | 2 |
| 1.1.3 硅键类型及特性 | 3 |
| 1.2 有机硅化合物命名法 | 7 |
| 1.2.1 硅烷及其衍生物 | 8 |
| 1.2.2 甲硅烷基衍生物 | 9 |
| 1.2.3 线型聚合物 | 9 |
| 1.2.4 环状聚合物 | 10 |
| 1.2.5 含金属或准金属原子或原子团的有机硅化合物 | 10 |
| 1.2.6 含硅的基团 | 10 |
| 2 有机硅烷 | 12 |
| 2.1 概述 | 12 |
| 2.2 硅官能有机硅烷 | 12 |
| 2.2.1 烷氧基硅烷 | 13 |
| 2.2.2 有机烷氧基硅烷 | 19 |
| 2.2.3 有机氢硅烷 | 23 |
| 2.2.4 有机硅醇及硅醇盐 | 30 |
| 2.2.5 有机酰氧基硅烷 | 35 |
| 2.2.6 有机氨基硅烷 | 39 |
| 2.2.7 有机酰氨基硅烷 | 43 |
| 2.2.8 有机酮肟基硅烷及有机异丙烯氧基硅烷 | 45 |
| 2.3 碳官能有机硅烷 | 47 |
| 2.3.1 链烯基硅烷 | 47 |
| 2.3.2 氟烃基硅烷 | 54 |
| 2.3.3 氯烃基硅烷 | 58 |
| 2.3.4 溴烃基硅烷 | 62 |

| | | |
|----------|-------------------------|-----------|
| 2.3.5 | 氟烷基硅烷 | 64 |
| 2.3.6 | 异氰酸烷基硅烷 | 67 |
| 2.3.7 | 羟基硅烷 | 69 |
| 2.3.8 | 巯烷基硅烷 | 72 |
| 2.3.9 | 氨基硅烷 | 75 |
| 2.3.10 | 环氧烷基硅烷 | 78 |
| 2.3.11 | 甲基丙烯酰氧烷基硅烷 | 81 |
| 2.3.12 | 叠氮及重氮烷基硅烷 | 84 |
| 2.3.13 | 其他碳官能硅烷 | 86 |
| 3 | 硅油与硅油的二次产品 | 90 |
| 3.1 | 硅油的性能 | 90 |
| 3.2 | 硅油及改性硅油 | 92 |
| 3.2.1 | 二甲基硅油 | 92 |
| 3.2.2 | 甲基苯基硅油 | 95 |
| 3.2.3 | 甲基含氢硅油 | 97 |
| 3.2.4 | 乙基硅油 | 98 |
| 3.2.5 | 乙基含氢硅油 | 100 |
| 3.2.6 | 甲基羟基硅油 | 100 |
| 3.2.7 | 含氟硅油 | 101 |
| 3.2.8 | 甲基烷氧基硅油 | 102 |
| 3.2.9 | 氯苯基甲基硅油 | 103 |
| 3.2.10 | 高真空扩散泵用硅油 | 104 |
| 3.2.11 | 特种润滑油 | 106 |
| 3.2.12 | 热传递油 | 106 |
| 3.2.13 | 刹车油 | 107 |
| 3.2.14 | 氨基改性硅油 | 107 |
| 3.2.15 | 环氧烷基改性硅油 | 108 |
| 3.2.16 | 羧烷基改性硅油 | 110 |
| 3.2.17 | 巯烷基改性硅油 | 110 |
| 3.2.18 | 醇改性硅油 | 111 |
| 3.2.19 | 聚醚改性硅油 | 111 |
| 3.2.20 | 季铵盐基改性硅油 | 116 |
| 3.2.21 | 羟基改性硅油 | 117 |
| 3.2.22 | 氟烷基改性硅油 | 118 |

| | | |
|--------|--------------------------|-----|
| 3.2.23 | 甲基长链烷基硅油 | 121 |
| 3.2.24 | 氟烷基改性硅油 | 122 |
| 3.2.25 | 氟烃基改性硅油 | 123 |
| 3.2.26 | 长链烷基硅油 | 126 |
| 3.2.27 | 其他改性硅油 | 127 |
| 3.3 | 硅油的二次产品 | 127 |
| 3.3.1 | 硅脂与硅膏 | 128 |
| 3.3.2 | 硅油织物整理剂 | 140 |
| 3.3.3 | 有机硅消泡剂 | 142 |
| 3.3.4 | 硅油脱模剂 | 154 |
| 4 | 硅烷偶联剂 | 164 |
| 4.1 | 硅烷偶联剂简介 | 164 |
| 4.2 | 硅烷偶联剂的偶联机理 | 165 |
| 4.2.1 | 化学键理论 | 165 |
| 4.2.2 | 表面浸润理论 | 167 |
| 4.2.3 | 变形层理论 | 167 |
| 4.2.4 | 拘束层理论 | 167 |
| 4.2.5 | 可逆水解键理论 | 167 |
| 4.2.6 | 水解缩合 | 168 |
| 4.3 | 特殊硅烷 | 168 |
| 4.3.1 | 双爪硅烷 | 168 |
| 4.3.2 | 环硅氮烷 | 169 |
| 4.3.3 | 耐热硅烷偶联剂 | 170 |
| 4.3.4 | 含水体系和水溶性硅烷 | 171 |
| 4.4 | 金属基材的偶联剂 | 172 |
| 5 | 有机硅阳离子捕收剂在矿物浮选中的应用 | 175 |
| 5.1 | 铝土矿脱硅技术研究进展 | 175 |
| 5.1.1 | 浮选脱硅技术 | 175 |
| 5.1.2 | 化学冶金与生物脱硅技术 | 179 |
| 5.1.3 | 其他脱硅技术 | 181 |
| 5.2 | 阳离子脱硅捕收剂研究现状与发展 | 182 |
| 5.2.1 | 伯胺类捕收剂 | 183 |
| 5.2.2 | 叔胺类捕收剂 | 184 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.2.3 | 季胺盐类捕收剂 | 184 |
| 5.2.4 | 醚胺类捕收剂 | 185 |
| 5.2.5 | 酰胺基胺类捕收剂 | 185 |
| 5.2.6 | 多胺类捕收剂 | 185 |
| 5.2.7 | 胍 | 186 |
| 5.2.8 | 其他类捕收剂 | 186 |
| 5.2.9 | 阳离子反浮选脱硅的优势与不足 | 187 |
| 5.3 | 有机硅阳离子表面活性剂现状 | 187 |
| 5.4 | 试验样品与研究方法 | 189 |
| 5.5 | 有机硅阳离子捕收剂的制备及特性 | 191 |
| 5.5.1 | 有机硅季铵盐 QAS 系列捕收剂的制备 | 191 |
| 5.5.2 | 有机硅伯胺 TAS101 捕收剂的合成 | 193 |
| 5.5.3 | 有机硅仲胺捕收剂 TAS550 和 QAS550 的合成研究 | 194 |
| 5.5.4 | 有机硅阳离子表面活性剂的界面张力 | 195 |
| 5.6 | QAS 系列捕收剂对铝硅矿物浮选行为 | 196 |
| 5.6.1 | 矿浆 pH 值对矿物浮选行为的影响 | 196 |
| 5.6.2 | 捕收剂浓度对铝硅矿物浮选行为的影响 | 202 |
| 5.7 | TAS101、TAS550 和 QAS550 捕收剂对铝硅矿物浮选行为 | 206 |
| 5.7.1 | 矿浆 pH 值对铝硅矿物浮选行为的影响 | 206 |
| 5.7.2 | 捕收剂浓度对铝硅矿物浮选行为的影响 | 210 |
| 5.8 | TAS550 捕收剂对磁铁矿、石英、石榴子和橄榄石的浮选行为 | 213 |
| 5.8.1 | TAS550 对石英浮选行为的影响 | 213 |
| 5.8.2 | TAS550 对石榴子石浮选行为的影响 | 214 |
| 5.8.3 | TAS550 对橄榄石浮选行为的影响 | 215 |
| 5.8.4 | TAS550 及淀粉对铁矿浮选行为的影响 | 216 |
| 5.9 | 铝硅矿物有机硅阳离子反浮选分离条件优化 | 217 |
| 5.9.1 | 季铵盐类有机硅捕收剂浮选体系的优化 | 217 |
| 5.9.2 | 仲胺和伯胺类有机硅捕收剂浮选体系的优化 | 218 |
| 5.10 | 人工混合矿反浮选分离试验研究 | 222 |
| 5.10.1 | 一水硬铝石与高岭石的反浮选分离 | 222 |
| 5.10.2 | 磁铁矿与含硅矿物的反浮选分离 | 223 |
| 5.11 | 铝土矿实际矿石反浮选脱硅试验研究 | 227 |
| 5.11.1 | 矿石性质及药剂 | 227 |
| 5.11.2 | 磨矿细度试验研究 | 227 |
| 5.11.3 | 矿浆 pH 值对铝土矿反浮选脱硅的影响 | 229 |

| | | |
|------------|--------------------|-----|
| 5. 11. 4 | 粗选捕收剂用量试验研究 | 230 |
| 5. 11. 5 | 精选试验研究 | 231 |
| 5. 11. 6 | 综合开路试验研究 | 233 |
| 5. 11. 7 | 小型闭路试验研究 | 234 |
| 5. 11. 8 | 优化方案小型闭路试验研究 | 236 |
| 5. 11. 9 | 小结 | 237 |
| 参考文献 | | 239 |

1 概 论

有机硅产品种类繁多，性能优异，广泛应用于农业、工业、国防军工、医疗卫生以及人们的日常生活中，是化工新材料中发展速度最快的产品之一，而且目前在新兴技术领域也得到了很好利用。

1.1 硅与硅键

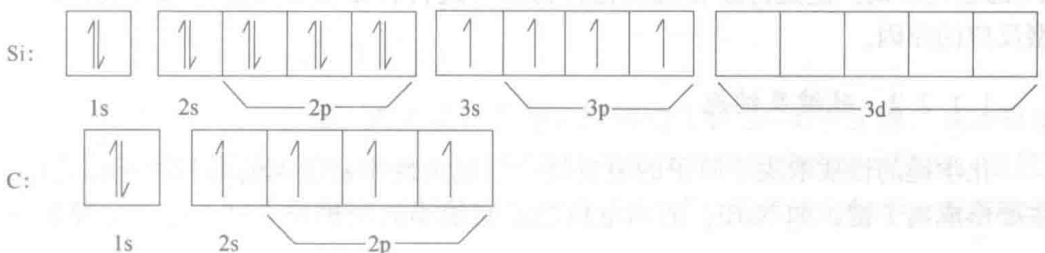
1.1.1 硅和碳的区别

硅是自然界中最丰富的元素之一，它仅次于氧而占地壳质量的 25.7%。硅存在 3 种稳定的同位素，其自然丰度分别为 ^{28}Si (92.23%)、 ^{29}Si (4.67%)、 ^{30}Si (3.10%)。此外，还有 7 种人造同位素。平均相对原子质量为 28.0855。由于硅原子对氧原子具有极大的亲和力，故自然界中无游离状态的纯硅，而是以氧化物为主的形式出现，如二氧化硅及硅酸盐（泥、石）等。此外，在大气、雨水、海水、低级生物体乃至高等动物体内也含有极少量的硅化合物。

尽管人类使用含硅化合物（如砂、石、泥土、玻璃、陶瓷等）作为建筑材料或生产原料已有数千年的历史，但直至 1824 年柏齐里乌斯（J. J. Berzelius）才第一次制得了元素硅。随后，它被大量用于冶金工业中制硅铁合金、硅铝合金及硅钙合金等或在化学工业中制有机硅，电子工业中制半导体硅以及在光学及光电子学中也有少量应用。

硅如同碳一样，也有两种变体，即无定型与结晶型。前者为呈黑色的坚硬八面体结构，后者呈灰色的四面体结构。粗颗粒的结晶硅一般带有金属光泽。硅的密度为 $2.3283\text{g}/\text{cm}^3$ ，硬度为 950（努氏），熔点为 1410°C ，沸点为 2355°C ，热导率（298.2K 条件下）为 $1.14\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，比热容（300K 条件下）为 $702\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

硅和碳同属元素周期表第 IV A 族元素，故具有某些相似的化学性质。但两者所处的周期不同，因而存在不少差异。主要由于两者的电子结构不同：



由电子结构图可见，位于第三周期的硅原子，原子序数为 14，其 14 个电子分成三层排列；而原子序数为 6、位于第二周期的碳，其 6 个电子分成两层排列。故硅原子的共价半径 (0.117nm) 比碳原子的共价半径 (0.077nm) 大 1.5 倍。由于硅的核电荷数 (即核外电子数) 比碳多，核内电荷得以较好的屏蔽，故其电负性较低 (碳为 2.5，硅为 1.8)。由电子结构图还可看出，Si 和 C 均有 4 个未成对的 s 电子及 p 电子，它们可与电负性较高的元素 (如 F、O、Cl 等) 及电负性较低的基团 (如 H—、CH₃—、C₆H₅—等) 结合，或者同时与两类基团结合，达到共价饱和。在一般的硅化合物中，硅原子的配位数为 4，轨道杂化主要为 sp³，并形成与碳化物一样的正四面体构型。但由于硅碳间的明显差异，硅与氧主要形成单键，而碳与氧则优先生成双键。在形成聚合物时，硅主要以 Si—O—Si 为主链，而碳则以 C—C—C 为主链。再者，位于第二周期的碳，核外只有 1 个 s 轨道及 3 个 p 轨道，故其配位数只能为 4，而处于第三周期的硅，除 s 及 p 轨道外，还有 5 个可供成键的空 3d 轨道。后者既可用于增加中心硅原子的 σ 键数，还可用来形成 dπ—dπ 配键，使其带有部分双键的性质，这也是有机硅化合物具有许多特殊性质的根源。据此硅的配位数可以大于 4 或小于 4。

1.1.2 硅的电负性、键角及离子键

1.1.2.1 硅的电负性

原子的电负性是指原子在分子中吸引 (共享) 电子的能力，由此可比较其形成负离子或正离子的倾向。原子的电负性越大，吸引共享电子对的能力越强，则生成负离子的倾向也越大。表 1-1 为鲍林 (L. Pauling) 提出的某些常见元素的电负性。

表 1-1 某些元素的电负性

| 元素 | F | O | Cl | N | Br | C | S | I | H | Si | Li |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 电负性 | 4.0 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.8 | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 2.1 | 1.8 | 1.0 |

由表 1-1 可见，氟原子的电负性最大，极易接受电子变成稳定状态；Li 的电负性最小，极易给出电子变成稳定状态。由于 Si 的电负性较小，构成共价键时，仍有一定的离子化成分，共享电子对偏向电负性比 Si 大的元素一边，而取 Si^{δ+}—Y^{δ-} 的极化形式。这是许多有机硅化合物既可进行自由基型反应，又可进行离子型反应的原因。

1.1.2.2 硅键及键能

化学键的性质取决于原子的电负性。当电负性相差很大的两种原子结合时，主要形成离子键，如 NaCl；而当电负性差别很小的两种原子结合时，主要形成

共价键，如 CS_2 。有机硅化合物中的大多数化学键兼具共价键与离子键的特性。因此，两元素电负性差值越大，键的电离度愈大，即极性愈强。表 1-2 列举了某些硅键和碳键的键能比较。

表 1-2 硅键与碳键的键能 (kJ/mol)

| 元素 | C | Si | H | O | F | Cl | Br | I |
|----|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硅键 | 334.7~242.7 | 188.3 | 303.8 | 422.5 | 560.6 | 368.2 | 295.8 | 221.7 |
| 碳键 | 344.4 | 334.7~242.7 | 413.3 | 344.4 | 426.6 | 327.6 | 278.6 | 218.0 |

由表 1-2 可见， Si—H 及 Si—C 键能均小于相应的 C—H 及 C—C 键，这是硅原子半径较长所致；至于 Si—Si 键比 C—C 键弱，则是同族元素中共价键结合力随相对原子质量增加而减弱的原因；硅原子与其他元素结合的倾向大于自我结合的趋势，这正是 Si—Si 键易被破坏的原因。此外，键能的大小，不仅取决于成键两元素电负性的差值，而且取代基的种类、大小及离子化成分等都对键能有影响。

1.1.2.3 硅键的离子性

硅键的离子性 (%) 及其离子化键能 (kJ/mol) 见表 1-3。

表 1-3 硅键离子性及离子化键能

| 键 | Si—F | Si—O | Si—Cl | Si—N | Si—Br | Si—C | Si—S | Si—I | Si—H |
|--|-------|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 离子性/% | 70 | 50 | 30 | 30 | 22 | 12 | 12 | 8 | 2 |
| 离子化键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 993.3 | 1014.2 | 796.2 | — | 748.9 | 932.6 | 806.2 | 700.4 | 1045.2 |

讨论硅键活性时，必须首先区分反应类型，即属于自由基型反应，还是离子型反应。只有综合考虑共价键中的离子性成分，即同时考虑硅键键能及离子化键能的大小，方能解释一些客观存在的现象。例如，尽管 Si—F 键的共价键能很大，但其离子化键能较小，故 Si—F 键还是很容易反应；又如， Si—H 键的共价键能小于 Si—Cl 键，但与 H_2O 、 ROH 等反应时， Si—Cl 键却远活泼于 Si—H ，这就是离子性反应的缘故。

1.1.3 硅键类型及特性

1.1.3.1 Si—O—Si 键

常见的砂、石、玻璃、陶瓷及石英等无机物均含有 Si—O—Si 键，其热稳定性很高。在有机硅化学中， Si—O—Si 键是构成聚有机硅氧烷的基本键型。虽然，由于硅原子上引入了有机基，使其热稳定性下降，但其耐热性仍优于一般有机聚

合物。

至于 Si—O—Si 键的键角及 Si—O 键键长，已知两者均随分析方法及试样的不同而略有变化，表 1-4 列出几种硅氧烷中的 Si—O—Si 键角及 Si—O 键长。

表 1-4 Si—O—Si 键角及 Si—O 键长

| 化合物 | Si—O—Si 键角/(°) | Si—O 键长/nm | 测定方法 | O—Si—O 键角/(°) |
|----------------|----------------|-------------|-----------|---------------|
| 甲基螺旋[5, 5]五硅氧烷 | 130±4 | 0.164±0.003 | X 射线及电子衍射 | 109±4 |
| 六甲基环三硅氧烷 | 125±5 | 0.166±0.004 | X 射线及电子衍射 | 115±5 |
| 八甲基环四硅氧烷 | 142.5 | 0.165 | X 射线及电子衍射 | 109 |
| 八甲基环四硅氧烷 | 131~160 | — | 偶极矩 | — |
| 八甲基环四硅氧烷 | 130±10 | 0.163±0.003 | 电子衍射 | — |
| 六甲基环二硅氧烷 | 150 | 0.125 | 红外及拉曼光谱 | — |

由于 Si—O 键键能高达 1014.2 kJ/mol，故硅氧烷的热稳定性相当好，如 $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ 在 400℃ 下的氮气中长期加热也不裂解。但由于硅原子体积较大，易于极化，又有 3d 轨道可供成键，加之 Si—O—Si 键自身极性很大，故易被质子酸、无机酸酐及酯、羧酸酐及酰卤、共价卤化物、碱金属、金属氢化物、金属有机化合物、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、醇盐、硅酸盐、水及醇（硅醇）等所断裂。

1.1.3.2 Si—C 键

Si—C 键是有机硅化合物的基础与特征。由于 Si 与 C 的电负性差值较小，故 Si—C 键基本上属于共价键，加之硅原子有空 3d 轨道可利用，故而有利于异裂反应进行。因此，有机硅化合物在一定条件下可发生均裂及异裂反应。

Si—C 键的热稳定性较高，如 Ph_4Si 在 425℃ 下蒸馏不致发生分解。Si—C 键对离子反应的敏感性虽不如 Si—Cl 键及 Si—O—Si 键，但仍可受亲核及亲电试剂进攻，发生取代、消除及重分配反应等。例如，聚二甲基硅氧烷与硫酸共热，可发生 Si—CH₃ 键断裂，尤其是 Si—C（芳基）对强酸更为敏感，极易被硫酸所断裂。

有机基中引入电负性基团（如卤素、羟基、羧基及氰基等）可影响 Si—C 键的稳定性，且与取代位置有关。其中，β-碳原子上的电负性取代基可强烈促进亲核及亲电试剂对 Si—C 键的进攻，例如，β-氯乙基三甲基硅烷中的 Si—C 键可被硝酸银醇溶液或格利雅试剂所断裂。由于 α-碳原子转移电子云的效果优于 β-位原子，故 α-碳原子上的电负性基团对 Si—C 键的稳定性影响较小。虽仍可受亲核试剂进攻，但需用较苛刻的条件。γ-碳原子上的电负性基团离硅原子较远，它对 Si—C 的影响效果与 α-取代基相近。至于 δ-碳原子上的电负性取代基，其

影响已微不足道。因此, 取代基促进 Si—C 键断裂的顺序为: $\beta > \alpha \sim \gamma > \delta$ 。

1.1.3.3 Si—H 键

Si—H 键是有机硅化学中的主要键型之一, 通过它可完成许多有价值的反应。由于 Si 的电负性比 H 小, 而 C 的电负性比 H 大, 故 Si—H 与 C—H 的极化及方向性不同, 分别示意如下:



由于 Si、H 的电负性差值只有 0.3, 故 Si—H 键主要表现为共价键特性, 而且 Si—H 键能小于相似有机化合物中的 C—H 键。虽然, Si—H 键的热稳定性较高, 如 SiH_4 在 380~400°C 下才开始分解, 但 Si—H 键的化学性质却比 C—H 键活泼得多, 不仅可与周期表中的大多数元素 (特别是 IV、VI、VII 族元素) 反应, 而且还可进行氢硅化反应 (即 Si—H 与不饱和烃或其衍生物的催化加成反应), 热缩合反应, 水解、醇解及酸解反应以及卤代反应等。

在很多情况下, Si—H 键的反应活性与 C—Cl 键相近。Si—H 键的反应活性, 随硅原子上有机取代基数量的增加而减弱, 活性顺序为: $\text{SiH}_4 > \text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{Si—H}$ 。

1.1.3.4 Si—X (X 为 F、Cl、Br、I) 键

Si—X 键, 特别是 Si—Cl 键是氯硅烷及有机氯硅烷的基本键型。氯硅烷的物理性质部分与氯代烷相似, 但也有其特殊性。由于硅的原子半径较碳大, 而电负性较碳小, 故 Si—X 键具有很强的极性, 远比 C—X 键活泼, 而与有机化合物中的酰卤键相近, 极易受亲核试剂的进攻。硅卤键的反应活性顺序为: $\text{Si—I} > \text{Si—Br} > \text{Si—Cl} > \text{Si—F}$ 。

Si—Cl 键很容易和含活泼氢的化合物, 如水、醇、硅醇、酚、有机酸、无机酸、氨、胺等发生剧烈的反应:



式中, X 为 F、Cl、Br、I; M 为 H、Li、Na、K; Y 为 OH、OR、OCOR、 NH_2 、NHR 及无机酸阴离子等。

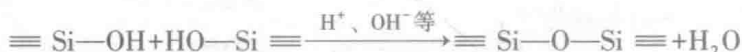
其中, $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (R 为有机基; $n=0\sim 3$) 的水解及醇解速度顺序为: $\text{SiCl}_4 > \text{RSiCl}_3 > \text{R}_2\text{SiCl}_2 > \text{R}_3\text{SiCl}$ 。而且 R 越大, 反应活性越低。卤硅烷还可与有机酸酐、醚、有机金属化合物及碱金属等反应, 在氯化铁或氯化铝存在下, 也可与烷氧基硅烷、酰氧基硅烷及硅氧烷相作用。

1.1.3.5 Si—OY (Y 为 H、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、RCOO 等) 键

(1) Si—OH 键。含 Si—OH 的化合物又称为硅醇。其结构及某些物理化学

性能与有机醇相近，但硅醇的反应活性较高。有机硅醇有三种形式，即 R_3SiOH 、 $R_2Si(OH)_2$ 及 $RSi(OH)_3$ ，此外，还有含 $Si-OH$ 键的聚硅氧烷。由于 $Si-OH$ 可形成分子间氢键，故对母体的物理化学性质有很大的影响。

$Si-OH$ 的突出特性之一是容易脱水缩合生成硅氧烷（即形成 $Si-O-Si$ 键）：



有机硅醇的反应活性，取决于硅醇结构及反应条件。在 R 相同条件下，有机硅醇的反应活性顺序为： $RSi(OH)_3 > R_2Si(OH)_2 > R_3SiOH$ 。

对于羟基数相同的硅醇而言， R 越大则越稳定。此外，催化剂及反应温度对硅醇缩合反应的影响也很大。

含有 2 个或 3 个 $Si-OH$ 键的硅醇，在一定条件下可进一步缩聚生成线型、环状、支链状或立体结构的聚硅氧烷。

由于硅与氧之间可形成 $d\pi-p\pi$ 配键，从而导致 R_3SiOH 的酸性强于相应的碳醇，而且硅醇的酸性随烃基增大而强化。例如， Me_3SiOH 可与氢氧化钠水溶液反应生成 Me_3SiONa ，而 Ph_3SiOH 甚至可在吡啶中使用 Bu_4NOH 滴定。在一定条件下， $Si-OH$ 可和 $\equiv Si-X$ (X 为 Cl 、 H 、 OH 、 OR 、 OAc 、 NH_2 等) 发生缩合反应，生成含 $Si-O-Si$ 键的产物。 $Si-OH$ 还可与 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_3BO_3 、 PbO 、 $(RCO)_2O$ 及 $Ti(OR)_4$ 等反应，生成含 $Si-O$ 键的产物。

(2) $Si-OR$ 键。 $Si-OR$ 键的热稳定性较高，但随烷基增大及支化度提高而下降。当苯基取代烷基后，可提高其耐热性。如 $Si(OEt)_4$ 在 $200 \sim 250^\circ C$ 下开始分解，而 $Si(OPh)_4$ 在 $400^\circ C$ 下仍然稳定。 $Si-OR$ 键在碱金属或氢氧化物存在下，其热稳定性明显下降。 $Si-R$ 还可被质子酸、羧酸、酸酐、卤化物、金属及其氢氧化物、某些官能团化合物、水及醇等所断裂，并生成硅氧烷或相应的含硅化合物。其中， $Si-OR$ 键的水解反应活性随 R 的空间位阻增大而降低，并随硅原子上 OR 数的增加而提高。

(3) $Si-OCOR$ 键。 $Si-OCOR$ 键的热稳定性低于 $Si-OR$ 键；如 $Si(OAc)_4$ 在 $160^\circ C$ 下即可分解， $(PhCOO)_4Si$ 则在 $90^\circ C$ 下即分解。 $Si-OCOR$ 键的反应活性介于 $Si-Cl$ 键与 $Si-OR$ 键之间，可被含卤化合物、水、醇等所分解。

1.1.3.6 $Si-N$ 键

$Si-N$ 键的性质不同于 $C-N$ 键，实测的键距小于计算值，这与 N 原子独对电子进入硅的 $3d$ 轨道形成 $d\pi-p\pi$ 配键有关。从电负性观点看， $(\equiv Si)_3N$ 应为强碱，而实际上是弱碱，且随 NMe_3 中的 Me 被硅基取代得越多而碱性越弱，即碱性按下列顺序递降： $Me_3N > Me_2NSiH_3 > MeN(SiH_3)_2 > N(SiH_3)_3$ 。

几种含 $Si-N$ 键化合物的偶极矩： $Me_3SiNHSiMe_3$ 为 $0.67D$ ； $Me_3SiNHSiMe_3$

为 0.44D, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 为 0.51D。Si—N 键可被水、醇、酸、卤化物、碱金属及其氢化物等所断裂。此外, Si—N 键还可进行缩合反应、重分配反应、消除反应及与亲电化合物、 LiAlH_4 等反应。

1.1.3.7 Si—Si 键

近 30 年来, 由于含 Si—Si 键化合物被发现可用于合成新颖的有机硅化合物及制备高摩尔质量的聚硅烷从而备受关注。Si—Si 键化合物形式上与 C—C 键化合物相似, 实质上差别很大。Si—Si 键能 ($\text{H}_3\text{Si—SiH}_3$) 只有 188.3kJ/mol, 比 C—C 键能 (344.4kJ/mol) 低得多, 说明前者稳定性较差。但当 Si 原子上的 H 被有机基取代后, 可大大提高其热稳定性, 甚至超过相应 C—C 键化合物。如 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 在 400℃ 下不分解, 但相应的氢代产物则稳定性很差。Si—Si 键易被碱性溶液、氯化氢、卤素及碱金属等所分解。

Si—Si 键还可与 C—X 键及不饱和烃等反应, 而且它也能进行热解、光解及重分配反应等。此外, 环状聚硅烷 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n$ (n 主要为 4~6) 还可进行开环反应, 氧插入反应及取代反应等。而以 $-(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n-$ 表示的线型聚硅烷, 其摩尔质量可高达 $100 \times 10^4 \text{g/mol}$, 后者也可进行骨架重排、重分配反应、光解反应及热解反应等。

1.1.3.8 其他硅键

除了上述 7 种类型外, 还有一类活性有机硅中间体, 包括硅烷自由基 $\text{R}_3\text{Si} \cdot$ (R 为 H、烷基、芳基、卤素等), 硅烷阳离子 R_3Si^+ (气相, R 为 Me、 Me_3SiO 等), 硅烷阴离子 R_3Si^- (R 为 H、Me、Et、Ph、MeO、 Me_3Si 等), 硅烯 $\text{R}_2\text{Si}:$ (R 为 F、C、Br、I、Me、Ph、MeO 等, : 为未成对电子), 硅碳烯 $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ (R 为 Me、Ph 等), 硅杂苯, 二硅烯, 硅烷酮, 硅氮烯, 硅烷硫酮。

1.2 有机硅化合物命名法

有机硅化合物, 是指含有 Si—C 键, 且至少有一个有机基是直接和硅原子相连的化合物。如 CH_3SiH_3 、 $\text{ClH}_2\text{CSiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 等均为有机硅化合物。据此, SiH_4 、SiC、 Na_2SiO_3 及 H_3SiCN 等则属于无机硅化合物。至于正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 及聚硅酸酯等, 严格讲也应属于无机硅化合物范畴, 但因其与有机硅酸酯 (即有机烷氧基硅烷) 及聚有机硅酸酯性能相近, 且关系密切, 故习惯上常将它们列入有机硅化合物中。

有机硅化合物的命名有一个发展过程。当今使用的命名规则是由绍尔 (R. O. Sauer) 于 1944 年提出, 并经美国化学会进行系统化后, 由国际纯化学与