

# 国际有机硅化学研究的若干热点问题 \*

王灯旭<sup>1,2</sup>, 左育静<sup>1</sup>, 卢 杭<sup>1</sup>, 封玲珑<sup>1</sup>, 李爱华<sup>1</sup>, 冯圣玉<sup>1,2,\*</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院特种聚集材料教育部重点实验室, 济南 250199;

2. 山东大学国家胶体材料工程技术研究中心, 济南 250199)

**摘要:** 综述了近几年国际有机硅化学研究中的若干热点问题, 包括含硅不饱和键化合物、硅化合物在有机合成中的应用、有机硅化学反应中的催化问题、新型硅烷偶联剂、含硅聚合物及有机硅功能材料等, 并对未来有机硅化学的研究热点进行了展望。

**关键词:** 有机硅, 含硅不饱和键化合物, 含硅聚合物, 有机硅功能材料

**中图分类号:** O627 **文献标识码:** A **doi:** 10. 11941/j. issn. 1009 - 4369. 2015. 011

有机硅化学是研究有机硅化合物的合成、结构、性能和用途的一门科学, 在元素有机化学领域中, 是发展最快的一支。尤其是在近数十年间, 由于有机硅化合物、高聚物及材料在航空航天、电子电气、轻工机械、医学等领域的广泛应用, 大大促进了有机硅化学各方面的研究, 在基础理论和应用研究均发展迅速。2014 年 8 月 3 ~ 8 日, 第十七届国际硅化学会议在德国柏林工业大学举办。本文以此次盛会上的报道为契机, 根据最近几年的文献报道, 对目前国际有机硅化学研究中的一些热点问题总结。因篇幅有限, 本文综述了含硅不饱和键、硅化合物在有机合成中的应用、有机硅化学反应的催化问题、新型硅烷偶联剂、含硅聚合物及有机硅功能材料等 6 个方面的热点问题。

## 1 含硅不饱和键化合物

含硅不饱和键化合物的合成、结构和反应性研究一直是有机硅化学研究的热点问题, 是有机硅化学的基础, 对推动有机硅化学的发展起到了至关重要的作用。研究表明, 在传统碳化学中的不饱和键化合物几乎都可以在有机硅化学中得到复制, 并且被延伸到第四主族锗、锡化合物。基于此领域的研究, 许多含硅不饱和键化合物相继被合成, 包括硅烯( $R_2Si:$ )、硅碳烯( $R_2Si=CR_2$ )、二硅烯( $R_2Si=SiR_2$ )、二硅炔( $RSi\equiv SiR$ )、全硅芳环以及硅-金属不饱和键等, 并均已得到稳定化合物。由于硅原子  $\pi$  电子体系 ( $\pi Si$ ) 与其它电子体系 (例如碳  $\pi$  电子 ( $\pi C$ )、过渡金属  $d$ -电子体系) 之间特殊的电子传输性能, 这

些有机硅化合物已作为新型的功能化合物受到研究者的广泛关注<sup>[1-8]</sup>。

2009 年, T. Iwamoto 等人合成了一种稳定的芳香基和三烷基取代的二硅烯( $R_2^H Si=Si(t-Bu)R^{Ar}, 1$ ), 发现  $1a$  ( $R^{Ar} = 9$ -蒎基)存在明显的分子内电荷转移相互作用 (intramolecular charge transfer, 简称 ICT), 来自于  $\pi Si$  给体 ( $Si=Si$ ) 和  $\pi C$  受体 (蒎基) 之间的电荷转移作用<sup>[9]</sup>。2013 年,  $1a$  与 2,6-二甲基苯基异腈反应得到  $2a$ , 再经过异构化, 得到一种环外的硅碳烯  $3$ , 同样显示 ICT 相互作用, 其中  $C=Si$  作为给体, 蒎基作为受体<sup>[10]</sup>。四芳基二硅烯  $Tip_2Si=SiTipPh$  和  $1,4-(Tip_2Si=SiTip)_2C_6H_4$  [ $Tip = 2,4,6-(i-Pr)_3C_6H_2$ ] 与异腈反应生成  $4a-d$  中, 推测也发生了类似的异构化反应<sup>[11]</sup>。

含硅活性中间体的结构预测及分离是含硅不饱和键化合物研究的重点, 为反应机理的研究及制备新型结构的有机硅化合物起到指导作用。含硅活性中间体主要包括硅烯( $R_2Si:$ )、硅阳离子( $R_3Si^+$ )、硅阴离子( $R_3Si^-$ 、 $R_2Si^{2-}$  和  $RSi^{3-}$ )、硅自由基( $R_3Si\cdot$ ) 以及它们的混合体。搞清中间体的结构信息是研究的关键, 常用的手段是通过选择合适的配体与硅中间体配位形成稳定的中间

收稿日期: 2014-11-28。

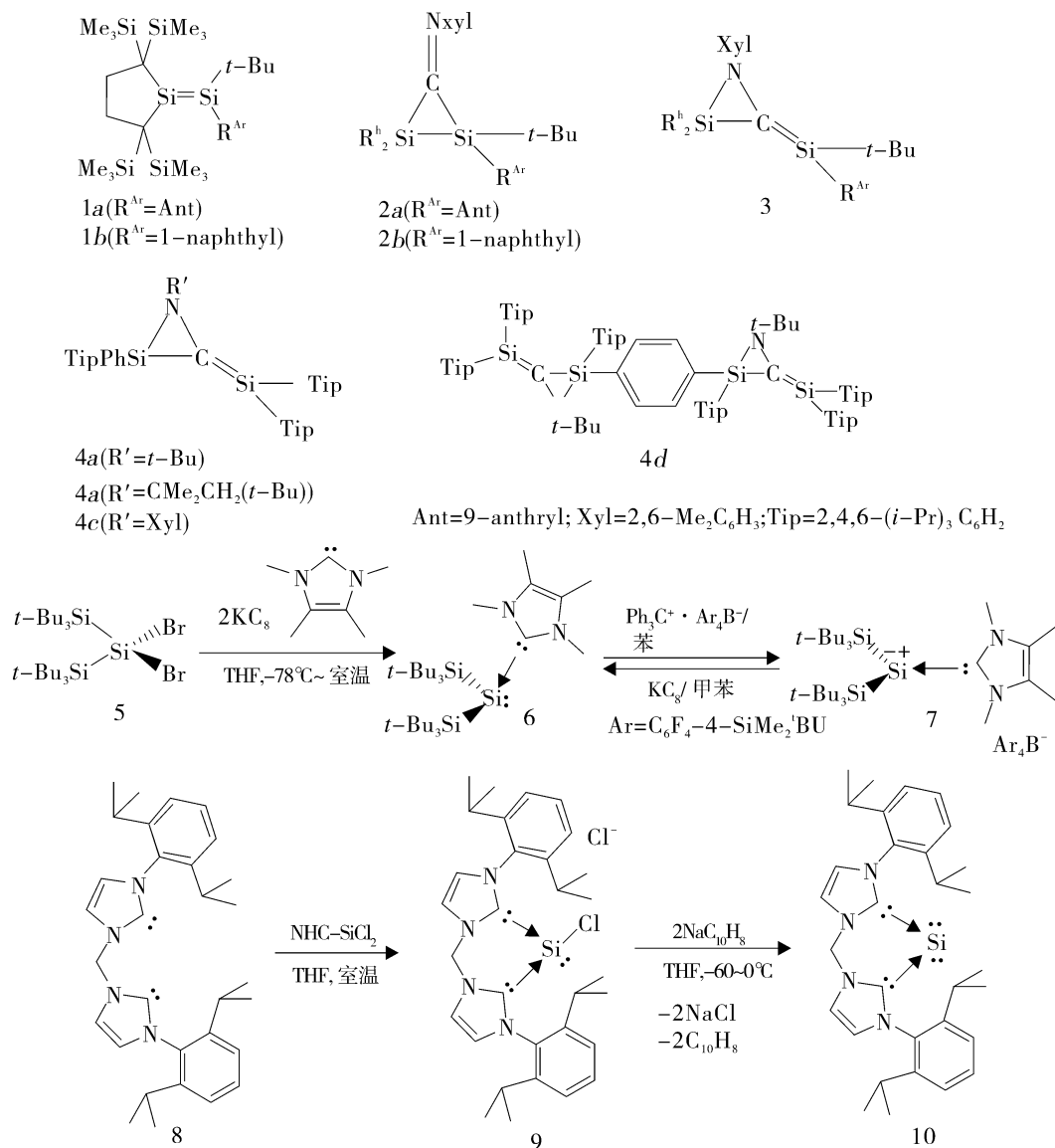
作者简介: 王灯旭 (1987—), 男, 讲师, 主要从事有机硅化学和有机硅高分子材料的研究工作。

\* 基金项目: 国家自然科学基金 (21274080); 山东省自主创新基金 (2014ZZCX01101)。

\*\* 联系人, E-mail: fsy@sdu.edu.cn。

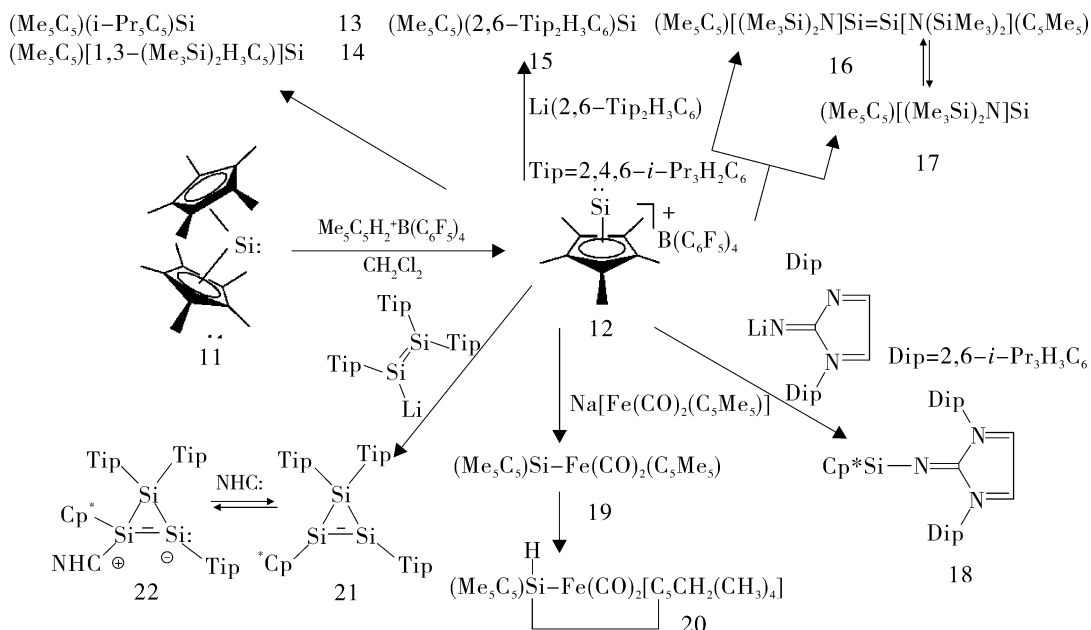
体并将其分离。其中 J. Xu 等人在此领域做出了突出的贡献,对低价态硅化合物的供-受复合体的电子结构和反应进行了研究,并且这些结论延伸到主族其它元素,如金属锗<sup>[12-14]</sup>。例如, T. Hiroaki 等人以  $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{SiBr}_2$  (5)、 $\text{KC}_8$  与卡宾 ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ ) 为原料,通过还原脱溴反应分离出硅甲基取代的硅烯—NHC 化合物  $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si} \leftarrow \text{NHC}^{\text{Me}}$ , 6], 化合物对空气和湿气敏感。并且化

合物 6 用等摩尔比的  $\text{Ph}_3\text{C}^+ \cdot \text{Ar}_4\text{B}^-$  在苯中经过一电子氧化反应得到 NHC—稳定的硅烯自由基阳离子  $\{[(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si} \leftarrow \text{NHC}^{\text{Me}}]^{\cdot+} \cdot \text{Ar}_4\text{B}^-, 7\}$ , 7 的结构经过 X—射线单晶衍射和电子顺磁共振光谱表征,结果表明 7 为平面结构并带有  $\pi$ -自由基性质<sup>[15]</sup>。Y. Xiong 等人以一种具有大空间体积的双卡宾衍生物 (8) 作为配体,制备了新型的 silylone 化合物 10<sup>[14]</sup>。



P. Jutzi 等人发展了十甲基硅烯化学,在合成类似于二茂铁结构的十甲基环戊二烯硅化合物 (11) 的基础上,在 2004 年终于制备了稳定的五甲基环戊二烯硅阳离子 (12)<sup>[16]</sup>。以 12 为原料,能够制备各种新颖结构的有机硅化合物,包

括新型三明治结构 (13, 14), 含芳基 (15)、氨基 (16, 17)、亚胺 (18)、金属基的有机硅化合物 (19, 20) 及环三硅烯 (21, 22) 等多种有机硅化合物<sup>[17]</sup>。



为观察这些中间态, R. West 等人发展了通过  $\mu$  介子自旋共振技术检测硅自由基。例如, 化合物 23 在 THF 中检测时, TF - mSR 光谱显示, 79 MHz 和 314 MHz 为  $\mu$  介子化的硅自由基, 即产物 24<sup>[18]</sup> (图 1)。

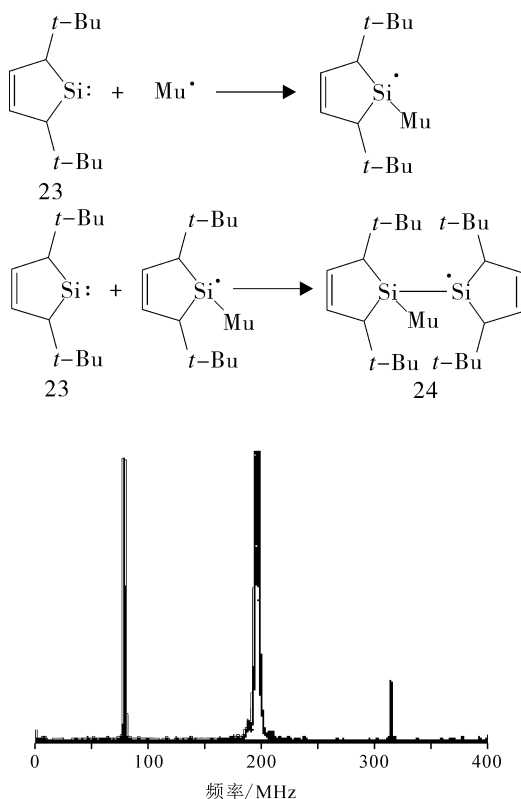


图1 化合物 23 的 THF 溶液在 26°C 和 14.5 kG 下的傅里叶粉末 TF - mSR 光谱<sup>[18]</sup>

## 2 硅化合物在有机合成反应中的应用

有机硅化学的发展与有机化学的发展密切相关。在有机合成中, 钯催化的偶联反应是非常重要的一类反应, 发现这类反应的 3 位科学家 R. F. Heck、E. Negishi 和 A. Suzuki 在 2010 年获得了诺贝尔化学奖。近些年来, 硅基偶联反应发展迅速。与传统的钯催化偶联反应相比, 硅基偶联反应具有许多优势。一是将活性的含硅官能团引入到取代基中的方法多样化; 二是有机硅官能团化学稳定性好, 不影响分子其它部分的反应; 三是偶联反应后含硅的副产物通常为小分子, 无毒且易于分离。但是含硅给体基团通常亲核性不强, 导致反应条件通常较苛刻。S. E. Denmark 等人在硅基偶联反应的应用及机理做出了重要贡献, 发现烷基硅、硅醇、硅醇盐等基团均能够作为受体, 在钯催化、含氟或无氟助催化下均可高效、选择性高的发生硅基偶联反应 (图 2)。例如, 以烷基硅醇作为受体基团, 烷基硅醇取代的烯烃衍生物与碘苯衍生物在  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  催化下, 选择  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  或  $\text{KOSiMe}_3$  做助催化剂, 所得到的偶联产物 25 产率高, 且选择性高<sup>[19]</sup>。

手性有机硅化合物是一类有趣的化合物。它们是以硅为中心, 拥有和碳族化合物相似的结构, 但是在物理和电子特性方面却有很大的不同, 在生物有机化学、材料方面引起了很大的关注。K. Igawa 等人对此进行了深入的研究, 主要

通过以下 3 种方法制备此类化合物 (图 3)。途径 *a* 通过二芳基烷氧基硅烷来合成手性硅烷<sup>[20]</sup>, 途径 *b* 以二烷氧基硅烷为原料制备手性硅烷<sup>[21]</sup>, 但是这两种方法都需要化学计量的或者低于化学计量的手性原料以及过量的试剂。途径 *c* 通过一种高效的催化途径来获得手性硅烷, 原子利用率高<sup>[22]</sup>。

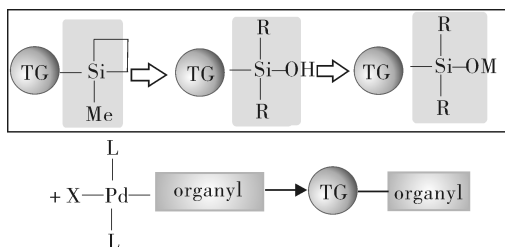


图 2 硅基偶联反应示意图

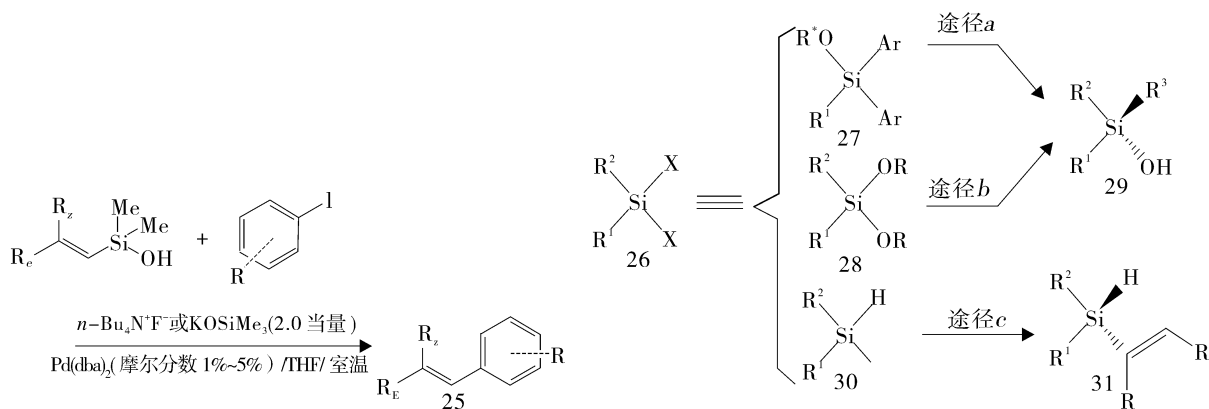
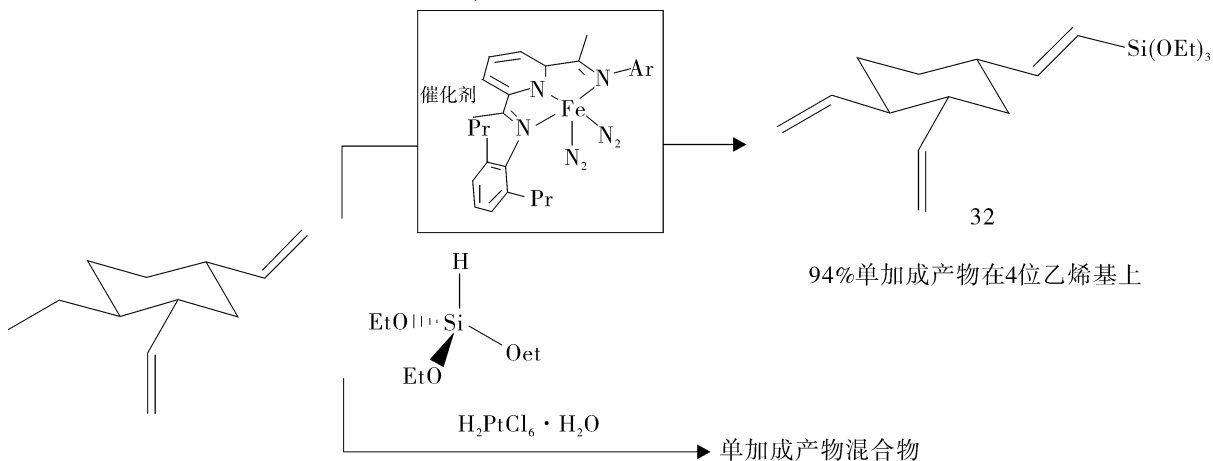


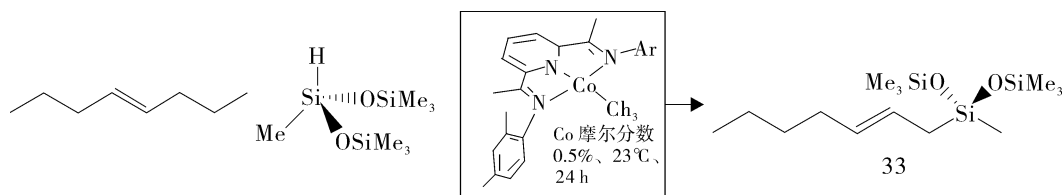
图 3 制备手性有机硅化合物的方法

### 3 有机硅化学反应的催化问题

合成有机硅化合物大部分都需要催化剂, 例如经典的硅氢加成反应, 常用氯铂酸做催化剂, 但是贵金属成本高, 因此许多研究者利用便宜金属来催化此类反应。C. C. H. Atienza 等人研究了利用 Fe、Co 等便宜金属催化剂催化硅氢加成反应, 并且发现在有些反应中效率比氯铂酸催化剂效率和选择性还要高<sup>[23-24]</sup>。例如, 以 1,2,4-三乙基基环己烷与三乙氧基硅烷为原料, 在新型

Fe 催化剂 $[(^i\text{Pr})\text{PDI}]\text{Fe}(\text{N}_2)_2$  ( $^i\text{PrPDI} = 2,6 - (2,6 - i\text{Pr}_2 - \text{C}_6\text{H}_3\text{N} = \text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ) 催化下通过硅氢加成反应, 可以得到 94% 在 4 位乙烯基上单加成产物 (32), 而氯铂酸催化则是单加成的混合物<sup>[23]</sup>。以 4-辛烯与硅氢化合物反应, 以新型 Co 催化剂 $[(^{\text{Mes}}\text{PDI})\text{CoCH}_3]$  ( $^{\text{Mes}}\text{PDI} = 2,6 - (2,4,6 - \text{Me}_3 - \text{C}_6\text{H}_3\text{N} = \text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ) 催化时, 生成产物与硅氢加成产物不同, 双键发生了转位, 得到了端基为含硅取代基的辛烯 (33)<sup>[24]</sup>。





M. zhao 等人发现碳酸铯可以在无溶剂、常温条件下, 作为高效、化学选择性的催化剂用于  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  还原醛类和酮类生成醇的反应, 并且此类反应不受其它取代基的影响。此外, 此类反应可以应用到聚硅醚的合成, 所得聚合物摩尔质量高且摩尔质量分布窄<sup>[25]</sup>。

#### 4 新型硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物, 一般可用通式  $\text{YSiX}_3$  表示, 其中 Y 为碳官能基, X 为可水解基团。由于这一特殊结构, 在其分子中具有能和无机质材料 (如玻璃、硅砂、金属等) 化学结合的反应基团及与有机质材料 (合成树脂等) 化学结合的反应基团, 能在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”, 把两种性质悬殊的

材料连接在一起。因此, 硅烷偶联剂无论在基础研究还是在工业上均应用非常广泛。

近年来, 研究者主要致力于利用简单的办法合成新型结构的硅烷偶联剂, 其中点击化学反应是一种简单高效的办法。例如, 利用铜催化的炔基-叠氮环加成反应, 通过含有叠氮基的硅烷偶联剂与炔基化合物, 或者含有炔基的硅烷偶联剂与叠氮基衍生物为原料制备功能化的硅烷偶联剂 (34 和 35), 产率高, 且分离提纯方便<sup>[26]</sup>。A. K. Tucker-Schwartz 等人利用紫外光照下、苯偶酰双甲醚作为光引发剂的硫烯反应, 通过硫丙基三烷氧基硅烷与烯烃化合物, 或烯丙基三烷氧基硅烷反应制备了一系列的新型功能化硅烷偶联剂 (36), 并将其用于处理磁性四氧化三铁纳米球的表面制备功能化的磁性四氧化三铁纳米球 (图 4)<sup>[27]</sup>。

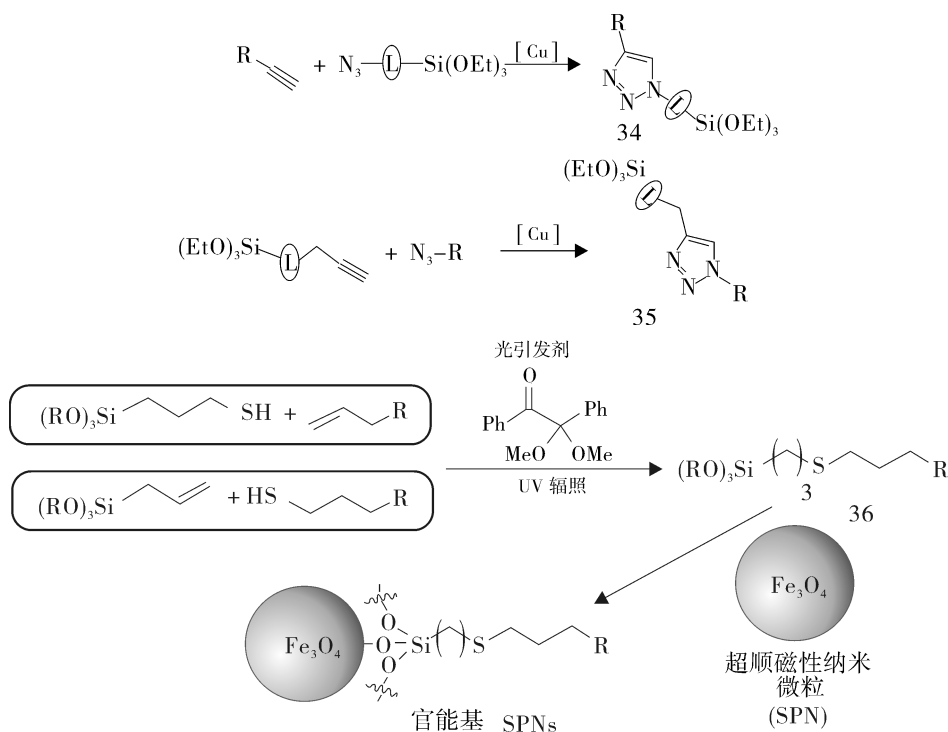
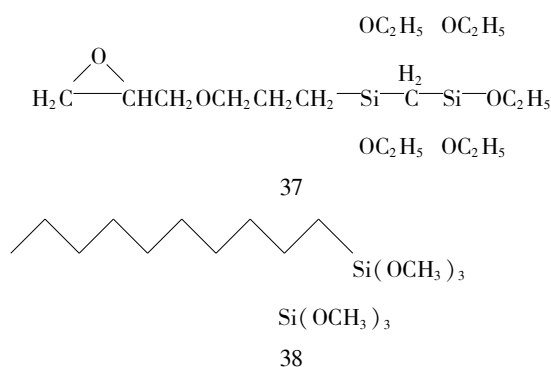


图 4 通过巯基-双键反应制备新型硅烷偶联剂及在四氧化三铁表面的修饰

除了利用点击反应制备新型硅烷偶联剂外, 双臂硅烷偶联剂 (Dipodal silanes) 由于在表面处理时的特殊优势近些年受到了研究者的关注。

双臂硅烷偶联剂是一类含有两个硅原子, 可通过烷氧基连接到表面的硅烷偶联剂。与传统的硅烷偶联剂相比, 双臂硅烷偶联剂在强腐蚀的溶液中

能更好的保持表面涂层的完整性,这一点在生物技术、分离科学、粘合剂、涂层等方面有很好的应用。根据其结构可分为桥联型双臂硅烷偶联剂 (Bridged dipodal silanes, 如 37) 和垂饰型双臂硅烷偶联剂 (Pendant dipodal silanes, 如 38)。在中性以及较为温和的酸性环境中,垂饰型双臂硅烷偶联剂的抗水解性能比传统的硅烷偶联剂和桥联型双臂硅烷偶联剂更好<sup>[28]</sup>。



硅烷偶联剂在表面改性上有非常重要的应用。目前很多研究集中在用偶联剂改性表面以提高其疏水性、亲水性或者使表面带有其他反应基团来进行后续的改性。同时含有长烷基链和聚环氧乙烯链的偶联剂能使表面具有防雾性能,通过调节两种链段的顺序,含量都能改变其性能。氟化的偶联剂则使表面带有疏水性。含氟的有机硅衍生物是一种很好的疏水材料的原料。在某些研究中,利用其合成的材料的接触角超过了  $150^\circ$ 。

N. Zhang 等人<sup>[29]</sup>首先通过  $\gamma$ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷对硅衬底表面修饰,然后在二茂基甲基镱 ( $\text{Cp}_2\text{YbMe}$ ) 催化下,加入甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 或乙烯基磷酸酯 (DAVP) 单体在表面聚合 (图 5a),此反应过程称为表面引发基团转移聚合 (Surface-Initiated Group Transfer Polymerization, SI-GTP) 反应。SI-GTP 反应适用于制备新型聚合物刷。在表面含氢的硅衬底上,通过 SI-GTP 反应在室温下 5 min 内就能接枝厚度  $>150\text{ nm}$  的聚合物刷 (图 5b)。

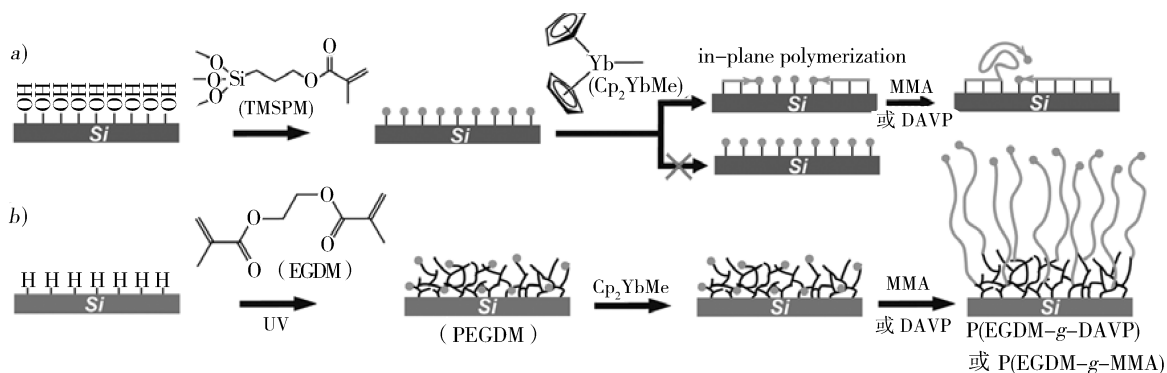


图 5 在硅衬底表面通过 SI-GTP 反应修饰聚合物刷

## 5 含硅聚合物

含硅聚合物是指分子结构中含有元素硅,且硅原子上连接有机基团的聚合物。含硅聚合物具有许多优异性能,如耐高低温性、耐候性、绝缘、介电性良好、生理惰性等,是有机硅化学的重要研究方向之一。

聚硅氧烷是最经典的一类含硅聚合物,由于其优越的耐高低温性、电绝缘性以及憎水性已得到了广泛的关注。主要合成方法为环硅氧烷的开环聚合,如三氟甲基磺酸催化的六甲基环三硅氧烷 ( $\text{D}_3$ ) 的开环聚合。最近, C. A. Anger 等人首先采用了分子内缩合的方式合成了一种新型的环硅氧烷 (39),后采用光引发酸催化的方式在

羟基封端硅油端基引发开环聚合反应,合成了侧链含双键的聚硅氧烷 (40),如图 6 所示<sup>[30]</sup>。

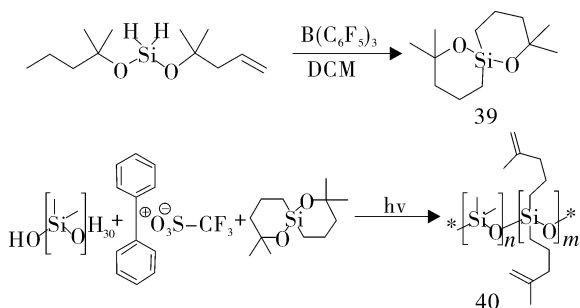


图 6 光引发酸催化的羟基封端 PDMS 与新型环硅氧烷的共聚合

高度规整的硅氧烷分子或低聚物有望用作新

材料的前驱体,例如梯形和笼型倍半硅氧烷。H. Endo 等人制备了一系列苯基取代的梯形或笼

型倍半硅氧烷 (41~43),发现苯基的引入能提高产物的热稳定性<sup>[31]</sup>(图7)。

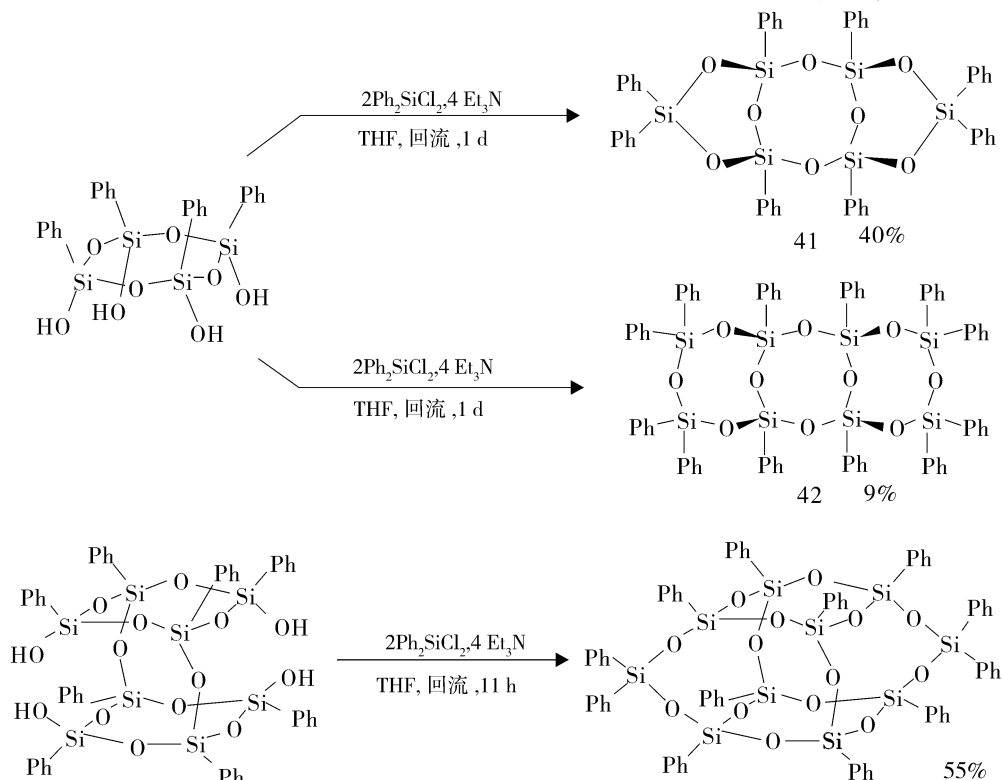
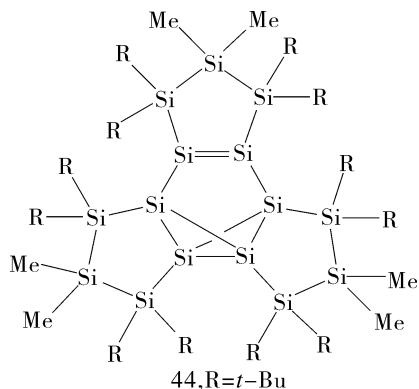


图7 梯形倍半硅氧烷的制备

近几年来,一些研究者开始合成硅-硅键相连的有机硅团簇,因为有机硅团簇可能是多晶硅或非晶硅的结构,并且可能具有新的性质。例如, A. Tsurusaki 等合成了一类含有八硅楔形烷 (Octasilacuneane) 和六硅盆苯 (Hexasilabenzvalene) 骨架的有机硅团簇 (44), 相关性质在研究中<sup>[32-33]</sup>。

控光学性能。以 POSS 为基体的荧光材料,一个显著特征是由于 POSS 大的空间体积, POSS 单元能够阻止荧光材料在固态下的自猝灭,进而提高其荧光效率<sup>[34]</sup>。原来大部分含 POSS 的聚合物都是在侧链上修饰,最近 P. Zak 等人以对角乙烯基 POSS 为原料,通过转位反应制备了新型主链上含有 POSS 基的聚合物<sup>[35]</sup> (46, 图8)。



在荧光分子和聚合物中引入多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 单元,能够提高其溶解性和调

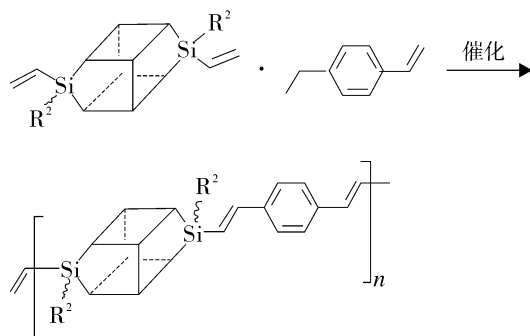


图8 转位反应制备主链含 POSS 的含硅聚合物

有机硅  $\sigma-\pi$  共轭聚合物是指在主链结构中带有有机硅和  $\pi$  共轭单元结构的聚合物,由于

在有机发光二极管、发光材料、光学传感器以及耐热材料等领域具有广泛潜在应用受到了研究者的关注。在这类聚合物中,由于硅原子具有 3d 空轨道,可以一定程度上改变  $\pi$  共轭单元的电子离域形成  $\sigma-\pi$  共轭作用,因此这一类聚合物能够表现出独特的光电性能<sup>[36-37]</sup>。另一方面,硅原子的加入还可以改善聚合物的溶解性和加工

性能。例如, M. Manners 等人通过 2 + 2 环加成碳碳叁键和硅硅双键制备了  $\sigma-\pi$  共聚物<sup>[38]</sup> (47, 图 9)。与模型化合物相比,这些聚合物的紫外吸收光谱显示明显的红移,说明聚合物显示明显的  $\sigma-\pi$  共轭,并且双炔基的单体赋予了聚合物更好的热稳定性。

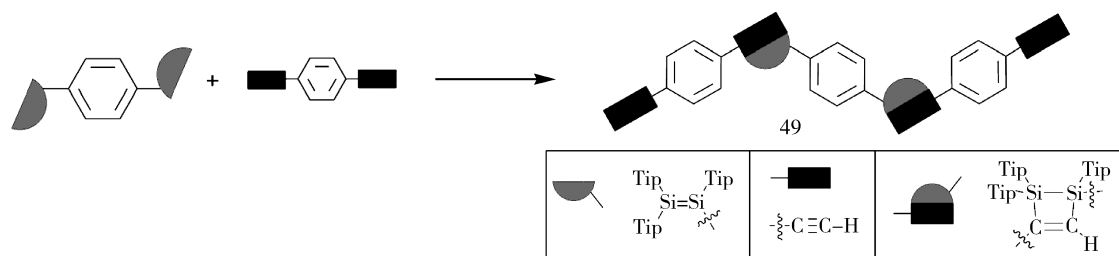


图 9 通过 2 + 2 环加成碳碳叁键和硅硅双键制备  $\sigma-\pi$  共聚物

嵌段共聚物通过自组装能够形成多种形貌的纳米尺寸的胶束(如纳米微球、囊泡),特别是一维的纳米胶束(例如圆柱型)在环氧树脂增强、药物传输、作为合成功能性的纳米纤维和纳米线的模板等方面有着巨大的应用前景。P. A. Rupar 等人通过连续活性阴离子聚合制备了一系列聚二甲基二茂铁硅烷(PFS)和聚甲基丙烯酸酯(包括聚甲基丙烯酸特丁基酯(PtBMA)、聚甲基丙烯酸正丁基酯(PnBMA)和聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基氨基乙基酯(PDMAEMA))为单元的嵌段共聚物(50),在丙酮中自组装能得到圆柱型胶束,其中以结晶性的 PFS 为核,聚甲基丙烯酸酯作为冠须结构(corona),在超声下大胶束能够分散成短的胶束,短的胶束作为“种子引发剂(seed initiators)”,再加入单体在结晶诱导下活性自组装能够得到可控长度的胶束<sup>[39-41]</sup>。

## 6 有机硅功能材料

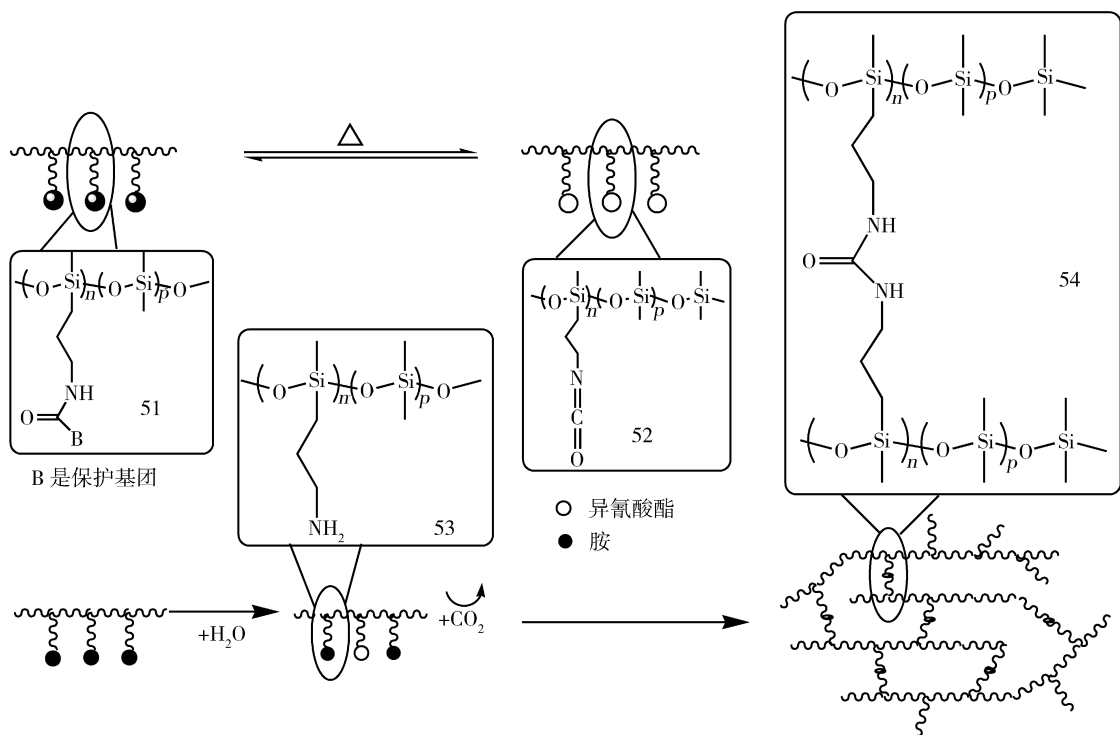
有机硅化学之所以能够受到研究者的重要关注,一个重要的原因是基于有机硅小分子或聚合物的功能材料在航空航天、电子电气等领域的广

泛应用及其未来更多领域的应用前景。近几年,研究者在传统的有机硅功能材料包括硅油、硅橡胶、硅树脂、弹性体等上也取得了一些有趣的研究成果。并且,利用硅原子的优势相继发展了一些新型有机硅功能材料,例如有机硅光电材料、发光材料、多孔材料等。

基于聚硅氧烷的材料是一类经典的有机硅功能材料。由于此类材料具有耐高低温、低表面张力、介电性能好,透气性好及良好的生物相容性,已广泛应用于国民经济中的各个方面。开发新型聚硅氧烷材料是近几年来研究者的关注重点。

有机硅弹性体是其中的重要一类。瓦克公司研发了一种绝缘的电话性有机硅弹性体,将来可用于人工肌肉等方面。但是有机硅的撕裂强度较低,为了改善这个缺点,目前已开发出“自愈”性能的有机硅弹性体<sup>[42-43]</sup>。该种弹性体主链的侧基为保护的异氰酸酯基(结构如 51),当弹性体受到破坏时,通过加热脱保护形成异氰酸酯(52),该过程为可逆过程。在潮湿条件下异氰酸酯脱除二氧化碳形成氨基(53),氨基与异氰酸酯能迅速反应重新交联形成脲基(54),达到“自愈”的效果(图 10)。



图10 自愈性能的有机硅弹性体的自愈过程示意图<sup>[42-43]</sup>

目前有机硅弹性体的功能化一般通过化学反应对主链进行修饰或者通过加入特定的填料。目前比较热门的修饰方法是点击反应。目前已合成大量的可用于点击反应的单体及侧链带有叠氮或者炔基的硅油,通过设计可利用于点击反应的单体,可以得到有机硅热塑性弹性体、有机硅发光弹性体等。例如 Y. Zuo 等人通过硫烯点击反应将功能化单体引入到硅油中,利用其与稀土配位,得到发光的弹性体<sup>[44]</sup>。反应过程如下:先通过硫基-炔点击反应合成 *N*-乙酰-*L*-半胱氨酸功能化聚硅氧烷,与镧系金属离子(铈、铽和镱)络合作用后得到部分功能化的聚合物(55),再与 2,2-二巯基二乙醚(56)经第二步硫烯反应固化制得发光有机硅弹性体(57),通过改变稀土金属可以调节发光弹性体的颜色。并且,该发光有机硅弹性体具有很好的光强度和非常高的色纯度。

利用炔基-叠氮点击反应,通过侧击含叠氮的硅油与端炔基硅油反应来制备交联弹性体,同时修饰上 PEG,可用作生物材料<sup>[45]</sup>。A. S. Fawcett 等人通过炔基-叠氮点击反应,将香豆素引入到硅油中,通过香豆素之间的  $\pi-\pi$  堆

叠的作用力产生物理交联,得到热塑性弹性体<sup>[46]</sup>。

L. G. Mercier 等人致力于新型有机光电材料的研究,如制备了一系列的 1,1-二甲基二苯基-[b,f]-硅杂环庚三烯衍生物(1,1-dimethyldibenzo-[b,f]silepin derivatives, 58 和 59),发现是很好的蓝光发光材料,并且对位和间位衍生物量子产率不同,间位衍生物 58 的量子产率从 0.46 到 0.93,而对位衍生物 59 的量子产率从 0.09 到 0.46<sup>[47]</sup>。H. Wang 等人以一种发蓝光的荧蒽官能化硅烷(60)与发红光的茚酮衍生物(61)物理掺杂制备了一系列光性能可调的有机纳米复合发光材料,能实现从蓝光到白光的调控<sup>[48]</sup>。

有机硅多孔材料是近几年来才发展起来的研究方向,但是在气体存储分离、催化、分子识别、传感器等领域有广泛的应用。2011 年, W. Lu 等人应用四面体构型的前体分子通过 Yamamoto 偶联反应得到类似于金刚烷结构的共轭微孔聚合物——PPN-3、PPN-4 及 PPN-5,其中 PPN-4 以四(4-四溴苯基)硅烷替代四(4-四溴苯基)甲烷作为构筑单元,得到的多

孔材料的 BET 比表面积可以达到  $6\,461\text{ m}^2/\text{g}$ ，这是迄今为止有机多孔材料具有的最高比表面积<sup>[49-50]</sup>，其中 PPN-4 的孔径性能和对气体的储存能力完全可以与 MOF-210 相媲美，对氢气、甲烷和二氧化碳的吸附量分别为  $158\text{ mg/g}$  ( $77\text{ K}$ ,  $9.0\text{ MPa}$ )、 $389\text{ mg/g}^{-1}$  ( $295\text{ K}$ ,  $5.5\text{ MPa}$ ) 和  $2\,121\text{ mg/g}$  ( $295\text{ K}$ ,  $5.0\text{ MPa}$ )，是气体储存的优异载体。

D. Wang 等人通过 Heck 反应制备了多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 为基体的有机-无机杂化多孔材料，并将其应用于氢气存储、二氧化碳捕获、气体分离及爆炸物检测等。Heck 反应的优势

是可以利用保留的双键进一步后功能化。例如，以八乙烯基 POSS (OVS) 和含有两个、三个或四个溴苯基官能团的硅烷为单体，通过 Heck 反应制备了一系列的有机-无机杂化多孔聚合物 (HPP-1~HPP-5，图 11)。所得到的材料具有高的多孔性，最高比表面积可达  $875\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积为可达  $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 。并且发现，通过改变硅单元的连接点数目，能够调节这些材料的多孔性能，从几乎无孔到高多孔性。这些材料可以作为很好的载体用于气体储存和分离，即储存氢气和二氧化碳，从  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  体系中选择性吸附  $\text{CO}_2$ <sup>[51-53]</sup>。

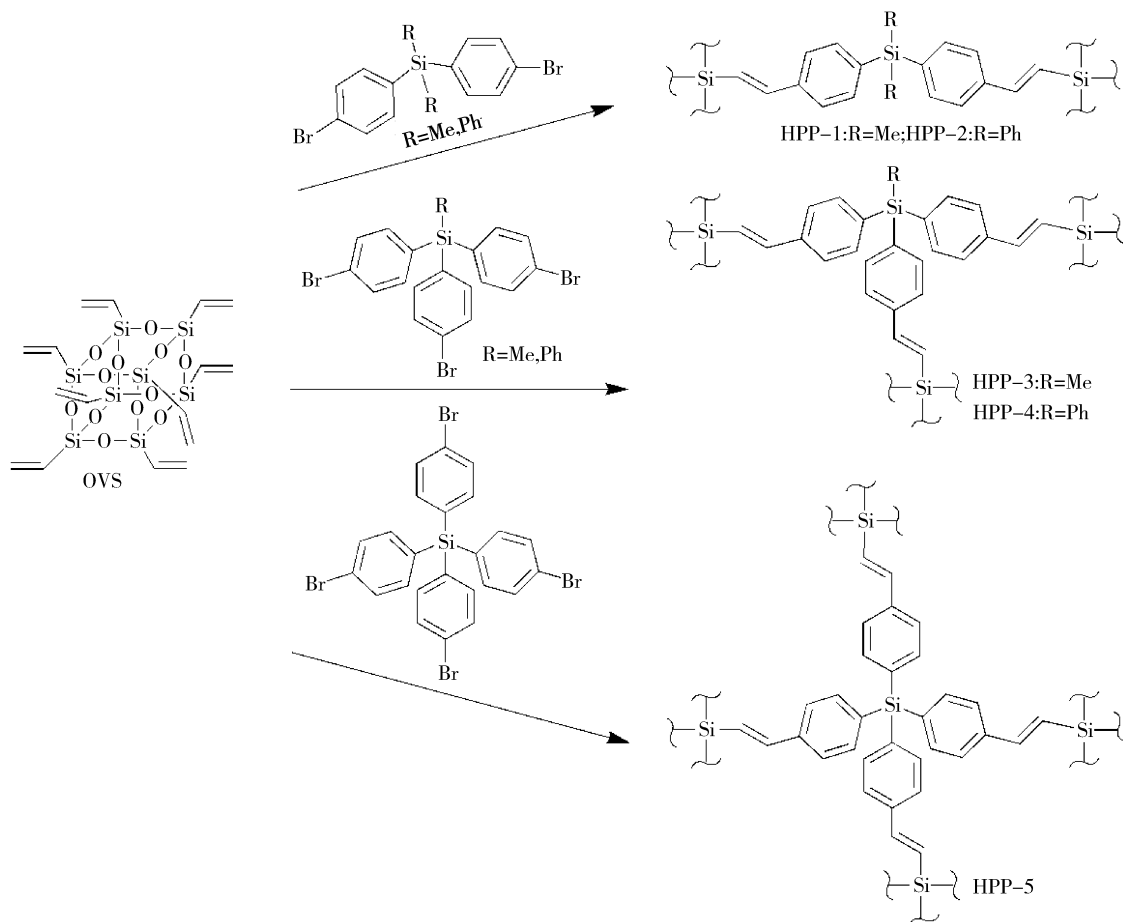


图 11 杂化材料 HPP-1~HPP-5 的合成路线及材料的局部结构

J. Wu 等人介绍了一种简单构造多孔 SiOC 泡沫的方法。以普通甲基封端的二甲基聚硅氧烷 (PDMS) 作为模板，含有  $\text{Si-H}$  和  $\text{Si-CH=CH}_2$  的聚硅氧烷 (PSO) 自身交联，然后进行高温烧结将 PDMS 除去即可得到多孔 SiOC 泡沫

(图 12)。并且发现简单的改变 PDMS 的黏度或改变 PDMS 和 PSO 的质量比，即可调节多孔 SiOC 材料的孔径大小及多孔性，使其孔径大小变化范围从  $10\text{ nm}$  到  $3\text{ }\mu\text{m}$ ，多孔性从 20% 到 90%<sup>[54]</sup>。

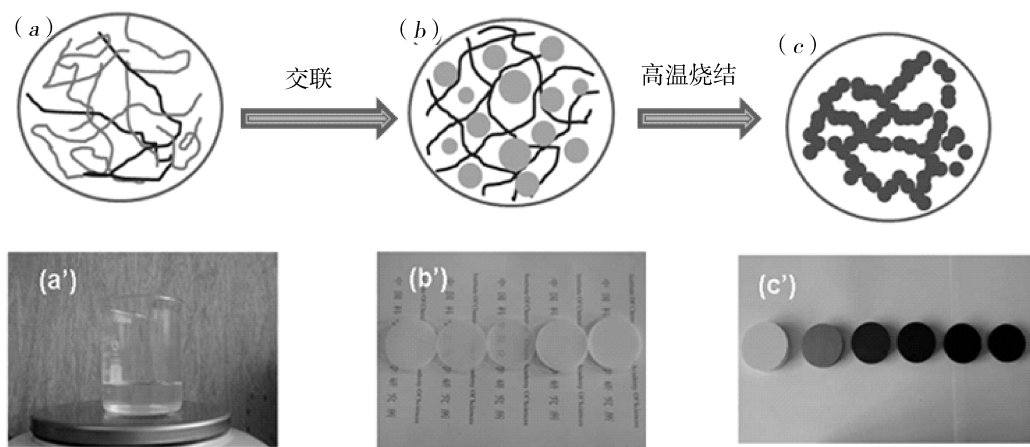


图 12 多孔 SiOC 泡沫的制备示意图

## 7 结束语

有机硅化学一直是化学世界研究的一个大热点,从众多的研究成果中筛选出热点问题,由于每个人的立场不同,其关注的内容亦不同。本综述筛选的热点问题只代表我们所关注的一些研究热点,限于笔者水平以及篇幅的限制,很多内容没有一一陈述,不代表其它研究不重要或非热点。根据会议的内容及专家的观点,我们认为以下可能是未来硅化学研究的热点,包括含硅不饱和和键的  $\pi$  共轭分子、有机硅光电功能材料、有机硅多孔材料、含硅金属络合物、有机硅化学合成新方法及新型含硅功能材料等等。

## 参考文献

- [1] KIRA M, IWAMOTO T. Progress in the chemistry of stable disilenes [J]. *Adv Organomet Chem*, 2006, 54: 73 – 148.
- [2] OTTOSSON H, EKLOF A M. Silenes: connectors between classical alkenes and nonclassical heavy alkenes [J]. *Coord Chem Rev*, 2008, 252 (12 – 14): 1287 – 1314.
- [3] LEE V Y, SEKIGUCHI A. Heteronuclear heavy alkenes  $EE^*$  ( $E, E^* =$  Group 14 Elements): Germasilenes, silastannenes, germastannenes, next stop [J]. *Organometallics*, 2004, 23 (12): 2822 – 2834.
- [4] LEIGH W J, OWENS T R, BENDIKOV M, et al. A combined experimental and theoretical study of the kinetics and mechanism of the addition of alcohols to electronically stabilized silenes: a new mechanism for the addition of alcohols to the SiC bond [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (33): 10772 – 10783.
- [5] TOULOKHONOVA I S, GUZEI I A, WEST R. Synthesis of a silene from 1,1-dilithiosilole and 2-adamantanone [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (17): 5336 – 5337.
- [6] TAKEUCHI K, ICHINOHE M, SEKIGUCHI A. A new disilene with  $\pi$ -accepting groups from the reaction of disilyne  $RSi \equiv SiR$  ( $R = Si^iPr[CH(SiMe_3)_2]$ ) with isocyanides [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (6): 2954 – 2957.
- [7] LIPKE M C, TILLEY T D. Hypercoordinate ketone adducts of electrophilic  $\eta^3-H_2SiRR'$  ligands on ruthenium as key intermediates for efficient and robust catalytic hydrosilation [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136 (46): 16387 – 16398.
- [8] 王灯旭,孙文艳,冯圣玉. 含硅金属化合物的研究进展 [J]. *化学进展*, 2008, 20 (11): 1651 – 1658.
- [9] IWAMOTO T, KOBAYASHI M, UCHIYAMA K, et al. Anthryl-substituted trialkyldisilene showing distinct intramolecular charge-transfer transition [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (9): 3156 – 3157.
- [10] IWAMOTO T, OHNISHI N, AKASAKA N, et al. Anthryl-substituted 3-silylene-2-silaaziridine obtained by isomerization of disilacyclopropanimine: an exocyclic silene showing a distinct intramolecular charge transfer transition [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (29): 10606 – 10609.
- [11] MAJUMDAR M, HUCH V, BEJAN I, et al. Reversible, complete cleavage of  $Si[double bond]Si$  double bonds by Isocyanide Insertion [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52 (12): 3516 – 3520.

- [12] XU J, DING Y H, ANDRADA D M, et al. Silavinylidene stabilized by an *N*-heterocyclic carbene: A theoretically predicted stable molecule [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9216–9220.
- [13] XIONG Y, YAO S, INOUE S, et al. A cyclic silylone (“Siladicarbene”) with an electron-rich silicon(0) atom [J]. *Angew Chem Int Ed* 2013, 52(28): 7147–7150.
- [14] XIONG Y, YAO S, TAN G, et al. A cyclic germadi-carbene (“Germylone”) from germylumylidene [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(13): 5004–5007.
- [15] HIROAKI T, MASAOKI I, AKIRA S. An isolable NHC-stabilized silylene radical cation: synthesis and structural characterization [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(12): 5540–5543.
- [16] JUTZI P, MIX A, RUMMEL B, et al. The ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ )  $\text{Si}^+$  cation: A stable derivative of HSi [J]. *Science*, 2004, 305(5685): 849–851.
- [17] JUTZI P. The Pentamethylcyclopentadienylsilicon(II) Cation: synthesis, characterization, and reactivity [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9192–9207.
- [18] WEST R, SAMEDOV K, PERCIVAL W. Silicon meets cyclotron: muon spin resonance of organosilicon radicals [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9184–9190.
- [19] DENMARK S E. The interplay of invention, discovery, development, and application in organic synthetic methodology: A case study [J]. *J Org Chem*, 2009, 74(8): 2915–2927.
- [20] TOMOOKA K, NAKAZAKI A, NAKAI T. A novel aryl migration from silicon to carbon: An efficient approach to asymmetric synthesis of  $\alpha$ -Aryl  $\beta$ -hydroxy cyclic amines and silanols [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(2): 408–409.
- [21] IGAWA K, TAKADA J, SHIMONO T, et al. Enantioselective synthesis of silanol [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(48): 16132–16133.
- [22] IGAWA K, YOSHIHIRO D, ICHIKAWA N, et al. Catalytic enantioselective synthesis of alkenylhydrosilanes [J]. *Angew Chem*, 2012, 124(51): 12917–12920.
- [23] ATIENZA C C H, DIAO T, WELLER K J, et al. Bis(imino)pyridine cobalt-catalyzed dehydrogenative silylation of alkenes: scope, mechanism, and origins of selective allylsilane formation [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(34): 12108–12118.
- [24] ATIENZA C C H, TONDREAU A M, WELLER K J, et al. High-selectivity bis(imino)pyridine iron catalysts for the hydrosilylation of 1,2,4-trivinylcyclohexane [J]. *ACS Catal*, 2012, 2(10): 2169–2172.
- [25] ZHAO M, XIE W, CUI C. Cesium carbonate catalyzed chemoselective hydrosilylation of aldehydes and ketones under solvent-free conditions [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9259–9262.
- [26] BÜRGLOVÁ K, MOITRA N, HODAOVÁ J, et al. Click approaches to functional water-sensitive organotriethoxysilanes [J]. *J Org Chem*, 2011, 76(18): 7326–7333.
- [27] TUCKER-SCHWARTZ A K, FARRELL R A, GARRELL R L. Thiol-ene click reaction as a general route to functional trialkoxysilanes for surface coating applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(29): 11026–11029.
- [28] ARKLES B, PAN Y, LARSON G L, et al. Enhanced hydrolytic stability of siliceous surfaces modified with pendant dipodal silanes [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9442–9450.
- [29] ZHANG N, SALZINGER St, DEUBEL F, et al. Surface-initiated group transfer polymerization mediated by rare earth metal catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(17): 7333–7336.
- [30] ANGER C A, HINDELANG K, HELBICH T, et al. Photoinduced polysiloxane architectures from spiro-siloxane precursors via intramolecular hydrosilylation [J]. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(10): 1204–1207.
- [31] ENDO H, TAKEDA N, UNNO M. Synthesis and properties of phenylsilsequioxanes with ladder and double-decker structures [J]. *Organometallics*, 2014, 33(15): 4148–4151.
- [32] TSURUSAKI A, IIZUKA C, OTSUKA K, et al. Cyclopentasilane-fused hexasilabenzvalene [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(44): 16340–16343.
- [33] TSURUSAKI A, KOGANEZONO M, OTSUKA K, et al. Two pentasilahousanes fused together [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9263–9266.
- [34] ARAKI H, NAKA K. Syntheses and properties of dumbbell-shaped POSS derivatives linked by luminescent *p*-conjugated units [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 4170–4181.

- [35] ZAK P, DUDZIEC B, KUBICKI M, et al. Silylative coupling versus metathesis-efficient methods for the synthesis of difunctionalized double-decker silsesquioxane derivatives [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9387 – 9393.
- [36] WANG Y, WANG D, HAN J, et al. Facile synthesis of sep conjugated organosilicon polymers via click polymerization [J]. *J Organomet Chem*, 2011, 696(9): 1874 – 1878.
- [37] WANG Y, WANG D, XU C, et al. Click polymerization: synthesis of novel s-p conjugated organosilicon polymers [J]. *J Organomet Chem*, 2011, 696(18): 3000 – 3005.
- [38] MAJUMDAR M, BEJAN I, HUCH V, et al.  $\sigma - \pi$  Conjugated organosilicon hybrid polymers from copolymerization of a tetrasiladiene and 1,4-diethynylbenzene [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(30): 9225 – 9229.
- [39] RUPAR P A, CHABANNE L, WINNIK M A, et al. Non-centrosymmetric cylindrical micelles by unidirectional growth [J]. *Science*, 2012, 337(6094): 559 – 562.
- [40] QIU H, DU V A, WINNIK M A, et al. Branched cylindrical micelles via crystallization-driven self-assembly [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(47): 17739 – 17742.
- [41] MCGRATH N, SCHACHER F H, QIU H, et al. Synthesis and crystallization-driven solution self-assembly of polyferrocenylsilane diblock copolymers with polymethacrylate corona-forming blocks [J]. *Polym Chem*, 2014, 5: 1923 – 1929.
- [42] DELEBECQ E, GANACHAUD F, Flers A. Controlled-healing polysiloxane for sealing joints: WO, 2013050580 A1[P].
- [43] DELEBECQ E, GANACHAUD F. Controlled-healing polysiloxanes, process for their preparation and use of said polysiloxanes; WO, 2013050579 A1[P].
- [44] ZUO Y, LU H, XUE L, et al. Preparation and characterization of luminescent silicone elastomer by thiol-ene “click” chemistry [J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 2724 – 2735.
- [45] RAMBARRAN T, GONZAGA F, BROOK M A. Generic, metal-free cross-linking and modification of silicene elastomers using click ligation [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(5): 2276 – 2285.
- [46] FAWCETT A S, BROOK M A. Thermoplastic silicone elastomers through self-association of pendant coumarin groups [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1656 – 1663.
- [47] MERCIER L G, FURUKAWA S, PIERS W E, et al. Design, synthesis, and characterization of functionalized silepins: high quantum yield blue emitters [J]. *Organometallics*, 2011, 30(6): 1719 – 1729.
- [48] WANG H, XIE H, LIANG Y, et al. Color-tunable organic composite nanoparticles based on perylene tetracarboxylic-diimides and a silicon-cored fluoranthene derivative [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5367 – 5372.
- [49] LU W, YUAN D, ZHAO D, et al. Porous polymer networks: synthesis, porosity, and applications in gas storage/separation [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(21): 5964 – 5972.
- [50] YUAN D, LU W, ZHAO D, et al. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(32): 3723 – 3725.
- [51] WANG D, YANG W, FENG S, et al. Constructing hybrid porous polymers from cubic octavinylsilsequioxane and planar halogenated benzene [J]. *Polym Chem*, 2014, 5: 3634 – 3642.
- [52] WANG D, YANG W, LI L, et al. Hybrid networks constructed from tetrahedral silicon-centered precursors and cubic POSS-based building block via heck reaction: porosity, gas sorption and luminescence [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13549 – 13558.
- [53] WANG D, XUE L, LI L, et al. Rational design and synthesis of hybrid porous polymers derived from polyhedral oligomeric silsesquioxanes via heck coupling reactions [J]. *Macro Rapid Commun*, 2013, 34(10): 861 – 866.
- [54] WU J, LI Y, CHEN L, et al. Simple fabrication of micro/nano-porous SiOC foam from polysiloxane [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6542 – 6545.

## Focus on Research of International Organosilicon Chemistry

WANG Deng-xu<sup>1,2</sup>, ZUO Yu-jing<sup>1</sup>, LU Hang<sup>1</sup>, FENG Ling-long<sup>1</sup>, LI Ai-hua<sup>1</sup>, FENG Sheng-yu<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Special Functional Aggregated Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250199; 2. National Engineering Technology Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250199)

**Abstract:** Some hot topics in international organosilicon chemistry, including silicon-containing unsaturated compounds, applications of organosilicon compounds in organic synthesis, catalytic problems in organosilicon chemical reactions, novel silane-coupling reagents, silicon-containing polymers and organosilicon functional materials were summarized. The topics in organosilicon chemistry in the future were also proposed.

**Keywords:** organosilicon, silicon-containing unsaturated compounds, silicon-containing polymers, organosilicon functional material

### 行业动态

#### 瓦克荣获汉高公司嘉奖

汉高集团 (HENKEL) 将 2014 年度美容产品类创新合作伙伴奖授予瓦克化学集团。汉高董事及首席财务官 (CFO) Carsten Knobel 先生和美容产品研发负责人 Thomas Förster 博士于 2015 年 1 月底在美国佛罗里达州奥兰多举行的美国清洁协会 (ACI) 年会上向瓦克颁奖。荣获其它奖项的供应商为巴斯夫 (BASF)、STEPAN 和索尔维 (SOLVAY)。

获得“美容产品类最佳创新贡献者”提名的除瓦克外,还有道康宁公司和英国油脂、CRODA 公司,瓦克以其新颖的护发产品用有机硅微乳液产品胜出。汉高公司美容产品研发负责人 Thomas Förster 博士在颁奖仪式上表示:“美容产品领域去年最大的创新成就无疑来自瓦克”,瓦克新开发的有机硅乳液能在头发表面形成一层保护膜,使头发即便发质受损,也明显地更易于梳理。Förster 博士继续表示,“这为我们开发新的创新型护发产品创造了条件。因此,本年度的创新奖非慕尼黑的瓦克集团莫属。”

#### 道康宁 2014 年销售额及利润双增长

道康宁公司第 4 季度销售额 16.8 亿美元,同比增长 5%;净收入 3 700 万美元,同比下降


66%。全年销售额 62.2 亿美元,同比增长 9%;净收入 5.13 亿美元,同比增长 36%;调整后的净收入 5.22 亿美元,同比增长 72%。2014 年和 2013 年调整后净收入分别剔除了资产抵押和重组费用、隆胸植入赔偿责任减少、海外税收减免,以及长期销售协议的衍生合同和收益所带来的影响。

道康宁执行副总裁兼首席财务官施纳德 (J. Donald Sheets) 对此评价到:“2014 年,道康宁继续彰显在硅材料行业中的领先地位。在行业供应过剩和市场局势跌宕起伏的大背景下,逆市而上,顺利重返销售和盈利双增长的轨道。”“道康宁将继续开发新配方、拓展硅基技术的市场应用,巩固其行业领先地位。道康宁致力于长期增长,并尽全力保持和提升我们在成本效益方面的领导地位,为公司的持续增长与成功奠定了基础。”“尽管中美双方在解决光伏贸易纠纷的道路上举步维艰,我们的多晶硅业务 Hemlock Semiconductor 集团在 2014 年依旧取得了强劲的业绩。”“道康宁在第四季度决定永久关闭 Hemlock Semiconductor 集团在克拉克斯维尔 (Clarks-ville) 的工厂。虽然决定艰难,但节省了维护工厂的巨额成本,最终强化和提升了公司的财务业绩。”“证据表明,道康宁在隆胸植入赔偿责任中实际所需资金总额将显著低于先前预估的资金上限。在此基础上,第四季度公司做出隆胸植入赔偿责任将显著减少的预期。”

# 国际有机硅化学研究的若干热点问题

作者: [王灯旭](#), [左育静](#), [卢杭](#), [封玲珑](#), [李爱华](#), [冯圣玉](#), [WANG Deng-xu](#), [ZUO Yu-jing](#), [LU Hang](#), [FENG Ling-long](#), [LI Ai-hua](#), [FENG Sheng-yu](#)

作者单位: [王灯旭, 冯圣玉, WANG Deng-xu, FENG Sheng-yu \(山东大学化学与化工学院特种聚集体材料教育部重点实验室, 济南250199; 山东大学国家胶体材料工程技术研究中心, 济南250199\)](#), [左育静, 卢杭, 封玲珑, 李爱华, ZUO Yu-jing, LU Hang, FENG Ling-long, LI Ai-hua \(山东大学化学与化工学院特种聚集体材料教育部重点实验室, 济南, 250199\)](#)

刊名: [有机硅材料](#) 

英文刊名: [Silicone Material](#)

年, 卷(期): 2015(2)

引用本文格式: [王灯旭](#). [左育静](#). [卢杭](#). [封玲珑](#). [李爱华](#). [冯圣玉](#). [WANG Deng-xu](#). [ZUO Yu-jing](#). [LU Hang](#). [FENG Ling-long](#). [LI Ai-hua](#). [FENG Sheng-yu](#) 国际有机硅化学研究的若干热点问题[期刊论文]-[有机硅材料](#) 2015(2)