

第三章、有机硅化合物的化学键特性

硅的自然存在特征

硅元素在地壳中含量排在第二位，为28%，是构成地球上矿物界的主要元素

硅同位素	丰度	自旋量子数
^{28}Si	92.18%	0
^{29}Si	4.71%	1/2
^{30}Si	3.21%	0


^{29}Si -NMR
的基础

存在形式：硅易与氧结合，所以自然界中无游离态的硅，硅主要以 SiO_2 和硅酸盐矿物存在。在自然界， SiO_2 的存在形式不下二百多种，如玛瑙、水晶等统称硅石；硅酸盐则大约有一千多种。

结构：无论硅石和硅酸盐矿物的结构如何复杂，它们的基本结构单元都是硅氧四面体，其中Si以 sp^3 杂化形成存在。

碳在地壳中的丰度为0.023%，碳的化合物有三百多万种。

碳同位素	丰度	自旋量子数
^{12}C	98.89%	0
^{13}C	1.08%	1/2
^{14}C	0.03%	0(放射性元素)

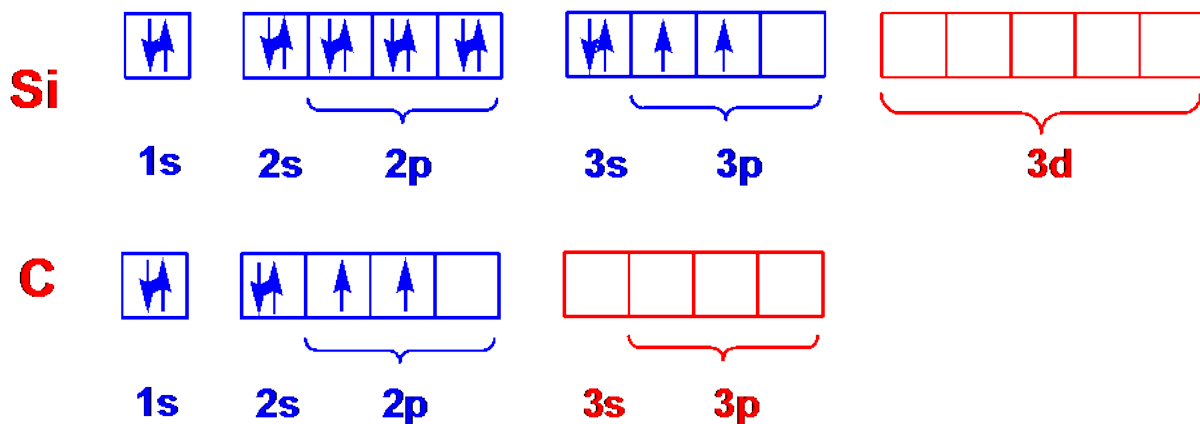


放射性药物
标定基础

C和Si都有自相成键的特征，单质几乎都属于原子晶体，所以熔、沸点高。

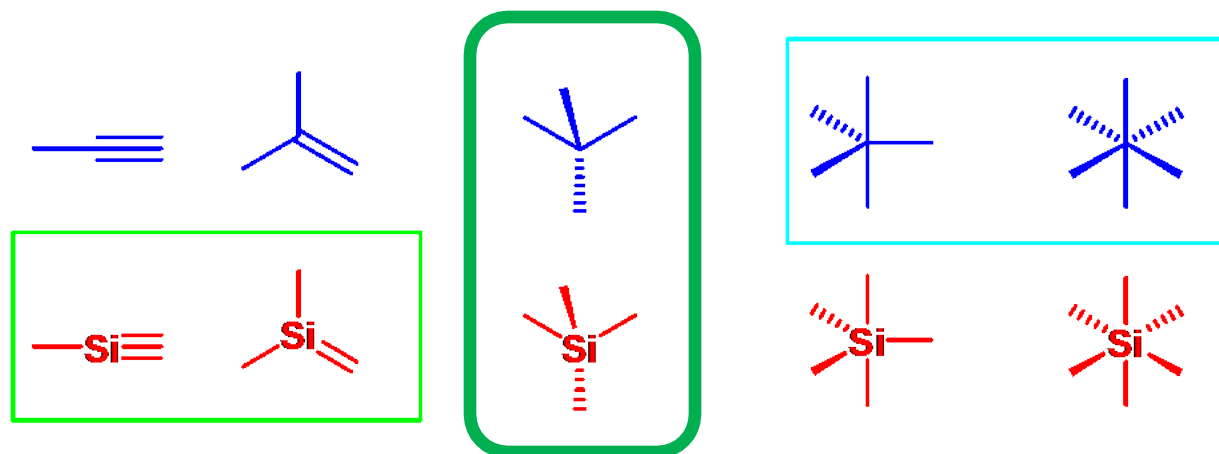
硅的轨道相互作用

原子电子构型



相似点:

- 在元素周期表中位于相同的簇，具有相同的价电子；
- 都可以通过其s和p杂化轨道形成四配位化合物，都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，如果四个取代基不同，也可以形成手性化合物。



硅与碳的成键示意图

值得注意的是，C和Si的相似性只在形成硅与四个含碳的官能团连接时才是正确的。当硅化合物和碳化合物进行**亲核取代反应**时，硅与碳的区别完全显露出来。这种差别来源于三个方面：

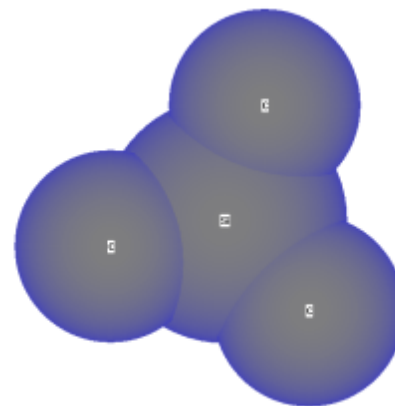
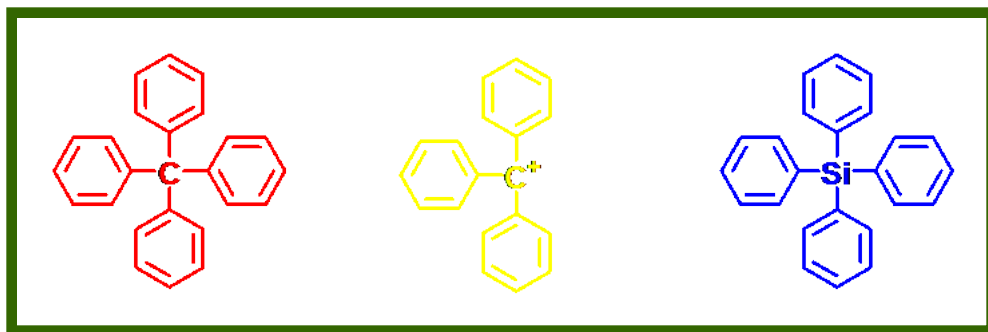
- ◆ 硅元素具有相对较大的体积；
- ◆ 硅元素具有更低的电负性；
- ◆ 硅元素具有具有提供低能级轨道能力(d轨道、 σ^* 轨道、三中心分子轨道、离子效应等)

硅元素的体积

硅的原子半径、共价半径均大于碳

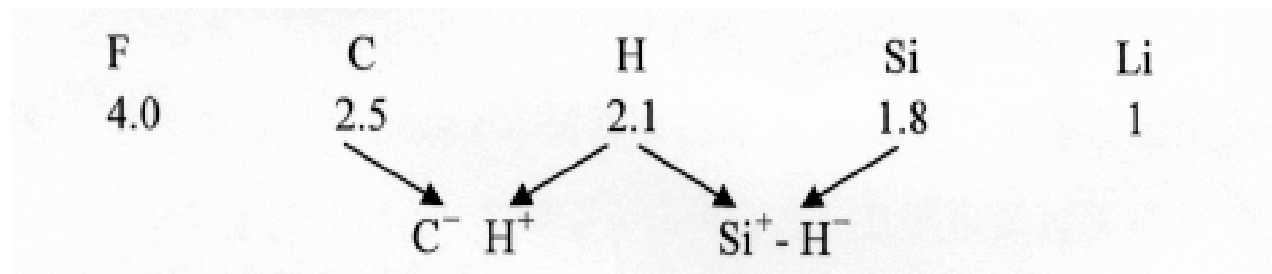
	原子半径	共价半径（大0.5倍）
硅	1.06Å	1.07Å
碳	0.66Å	0.77Å

硅原子体积大，故能制得带有空间位阻大的取代基化合物；



硅、碳元素电负性差异(Electronegativity)

原子电负性：分子中原子吸引共享电子的能力，电负性越大，吸引共享电子能力越强，则生成负离子的倾向越大。



硅原子电负性比碳原子小，而电负性决定了化合物中化学键的性质，进而对化合物的物理性能和化学反应活性等产生影响，因此硅、碳化合物性质有较大差异。Si—H键不同于C—H键就在于可作为氢负离子而还原碳正离子。

在离子性反应条件下，通过电负性差值来判断共价键的反应性对于有机硅同样实用。Si-O和Si-X具有最大的键极化，因此从动力学角度讲，在离子环境下它们具有最大的反应活性。

共价键强度(Covalent Bond Strength)

硅和碳的共价键强度不同表现在两方面：

- 二者的绝对大小不同(如下页表所示)
- 二者对于不同元素形成的共价键所表现出来的顺序不同

硅与氧和卤素所形成的键特别强，其中Si-F键是已知的元素周期表中两元素形成的价键中最强的单键；而硅与氮和硅与氢的键则相对比较弱；

这个顺序对碳元素而言则是相反的，C-H键最强，而C-O和碳-卤键则较弱；

注意：虽然Si-F共价键很强，但含Si-F键的分子具有非常活跃的反应性，可以用来作为断裂Si-X键的催化剂

硅和碳与其它元素所形成键的键长、键能比较

键	键能 (KJ/mol)	键长 (A)		键	键能 (KJ/mol)	键长 (A)
Si-H	378	1.48		C-H	420	1.09
Si-Cl	472	2.05		C-Cl	335	1.78
Si-O	536	1.63		C-O	340	1.41
Si-F	665	1.60		C-F	452	1.39
Si-N	401	1.74		C-N	335	1.47

- 表中所列的数据为键的均裂能，形成两个自由基，而实际反应中，有机硅基本上都遵循离子型反应过程，因此在使用数据时要小心；
- 所列的键长为四配位硅化合物的键长，对于5配位及以上，其键长会相应地增长。

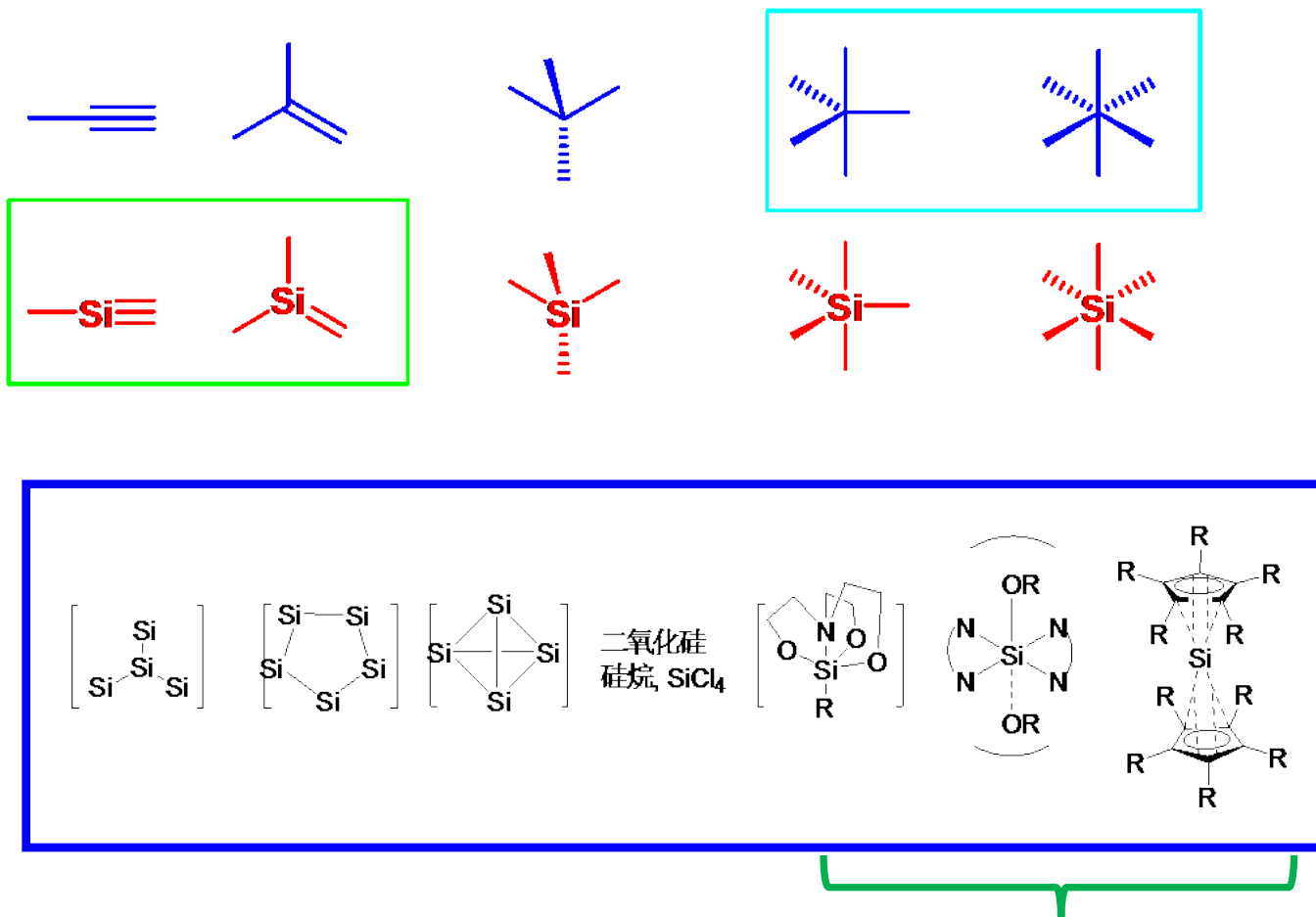
硅氧和硅碳键的键长和键角

键 型	键 长	键 角
Si-O	1.63Å	——
Si-C	1.88Å	——
Si-O-Si	——	- 145 ⁰
O-Si-O	——	- 110 ⁰
C-Si-C	——	- 110 ⁰

Si-O键比Si-C键的键能大，Si-O键有更好
的耐热性；Si-O键的键角为145°，Si-O键
的这些特征使有机硅材料具有优异的性能。

有机硅材料神奇性
的来源

超配位化合物硅元素

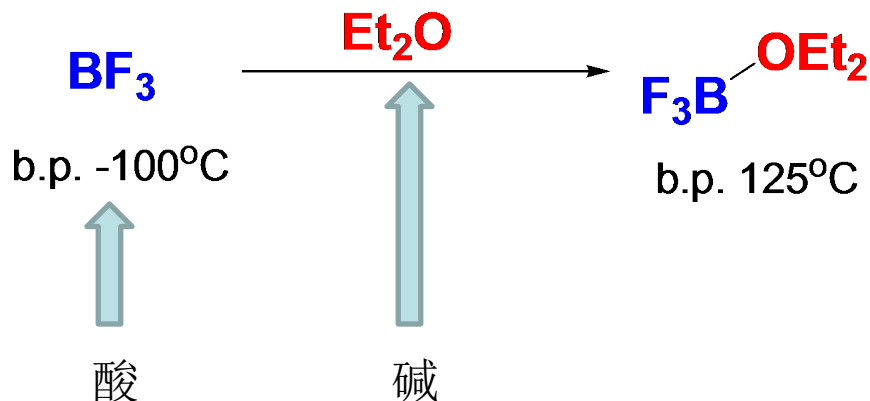


超配位体系

*

超配位有机硅化合物

—— 配位数大于四的有机硅化合物

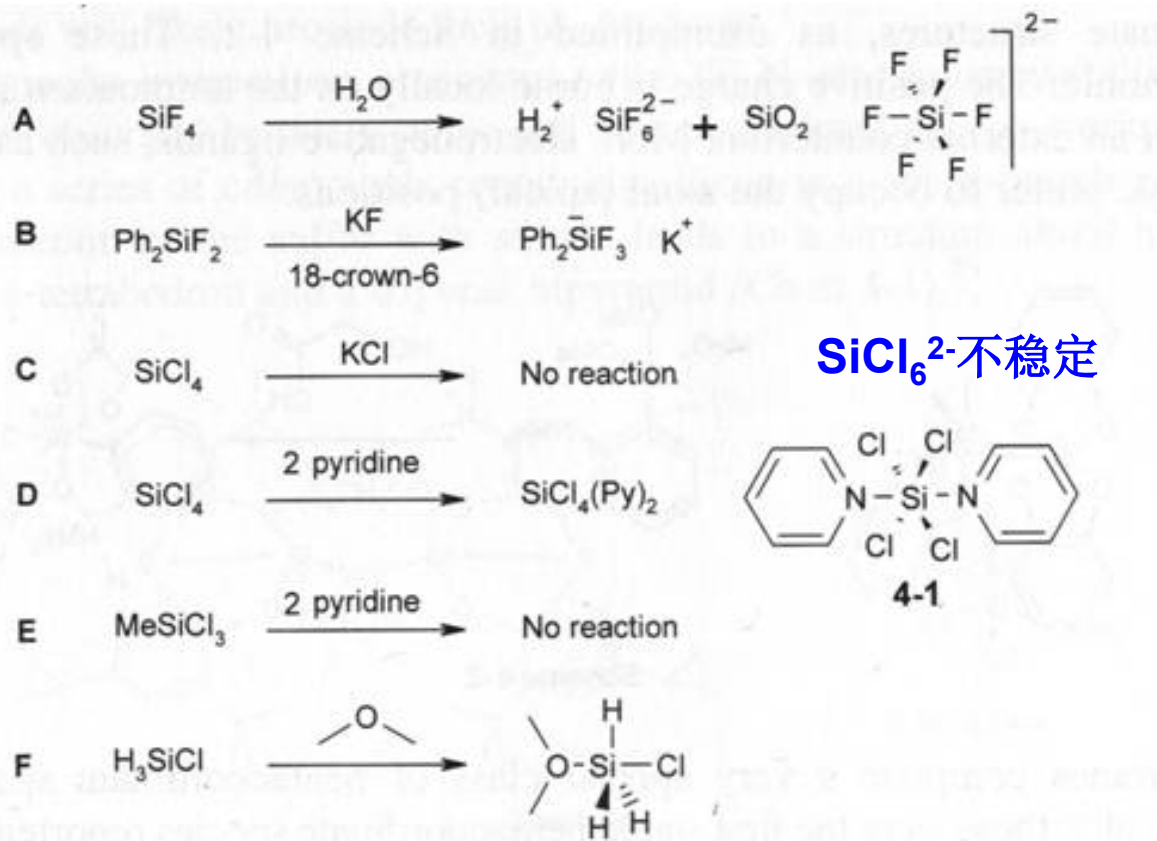


形成超配位硅需要满足**3**个基本条件：电负性配体；具有比四配位更长的键长；硅原子上电子云密度要低。

由于具有低能级的空轨道，四配位硅 SiR_4 很容易与碱配位而形成**超配位化合物**，而形成超配位化合物的能力与R基团密切相关。

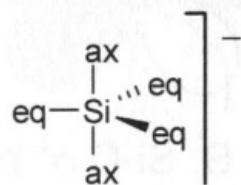
$\text{SiX}_4 > \text{RSiX}_3 > \text{R}_2\text{SiX}_2 > \text{R}_3\text{SiX}$ ，其中X是卤素

*



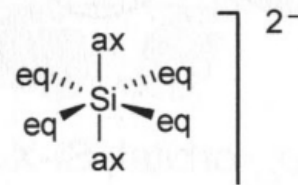
硅的超配位化合物主要是5配位和6配位化合物

Bond angle
 ax-Si-eq 90°
 eq-Si-eq 120°
 ax-Si-ax 180°



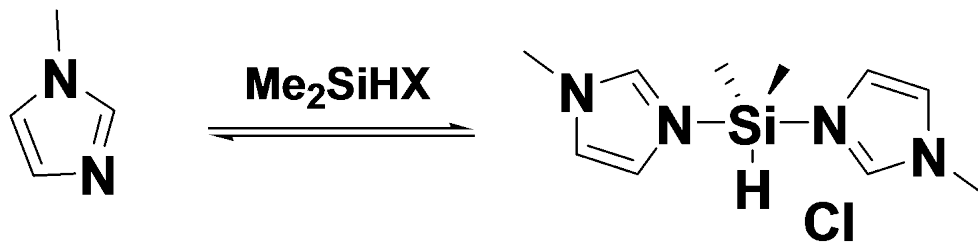
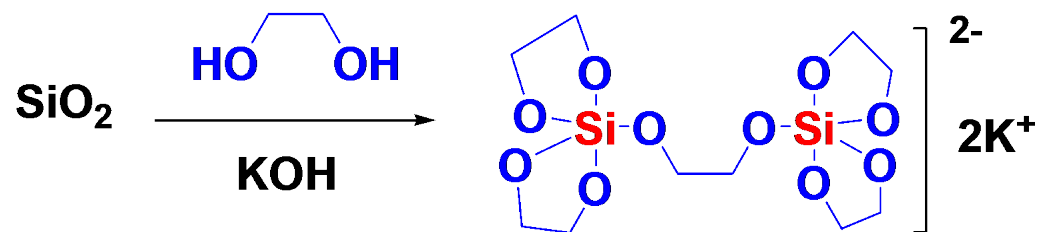
trigonal bipyramidal 有机硅化学-化学键特性

Bond angle
 ax-Si-eq 90°
 eq-Si-eq 90°
 ax-Si-ax 180°

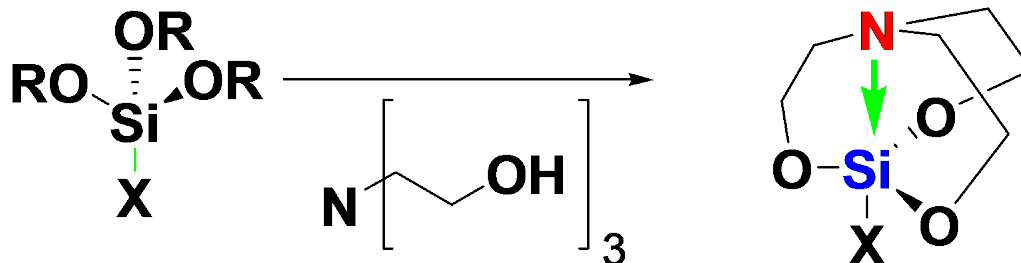


octahedron

五配位有机硅化合物

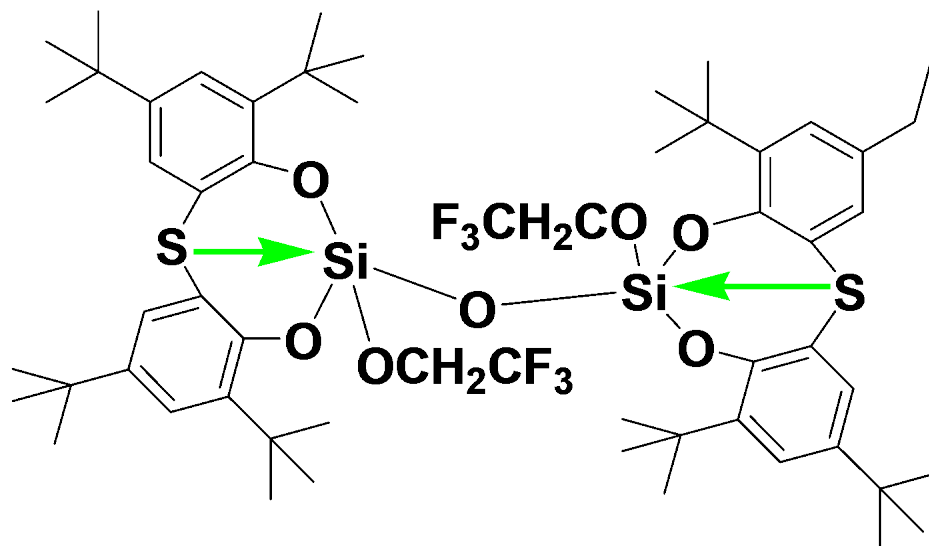


杂氮硅三环(Silatranes, 西拉川)



Si-N键	键长 (Å)
普通	1.74
范德华半径和	3.5
五配位硅化合物	2.19-2.34

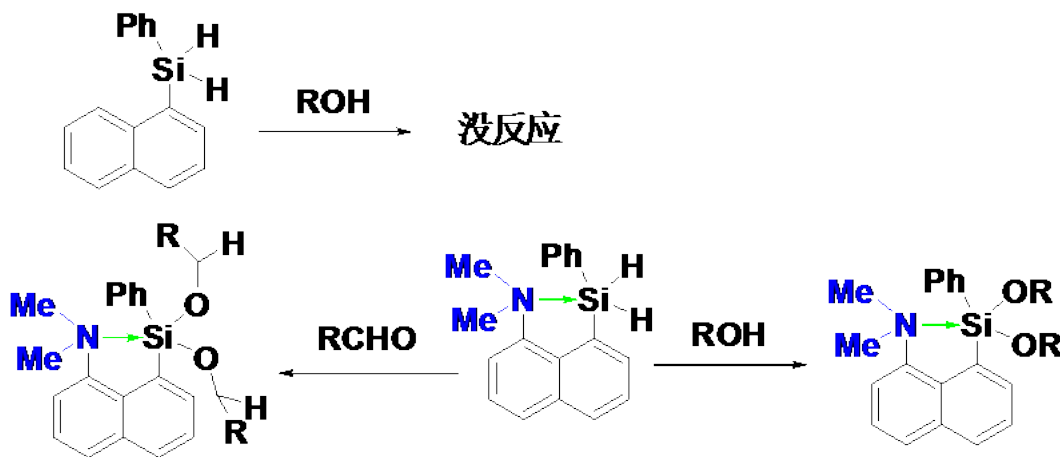
其它五配位有机硅化合物



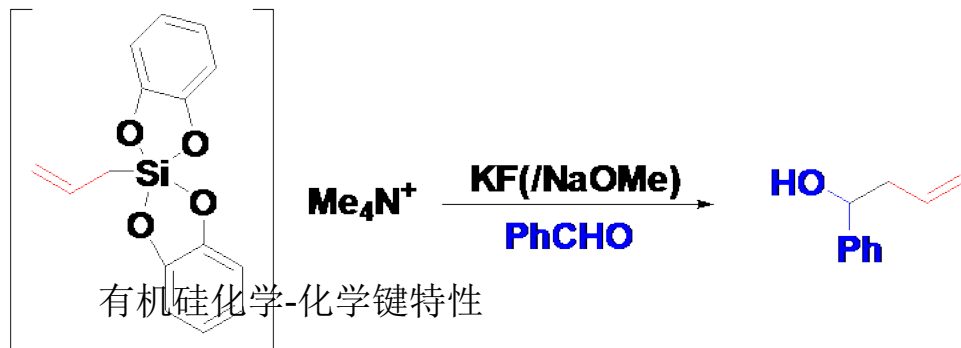
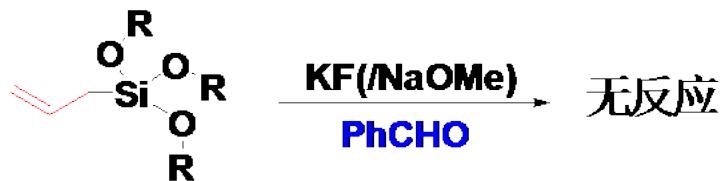
超配位有机硅化合物介入的反应

五配位有机硅化合物反应:

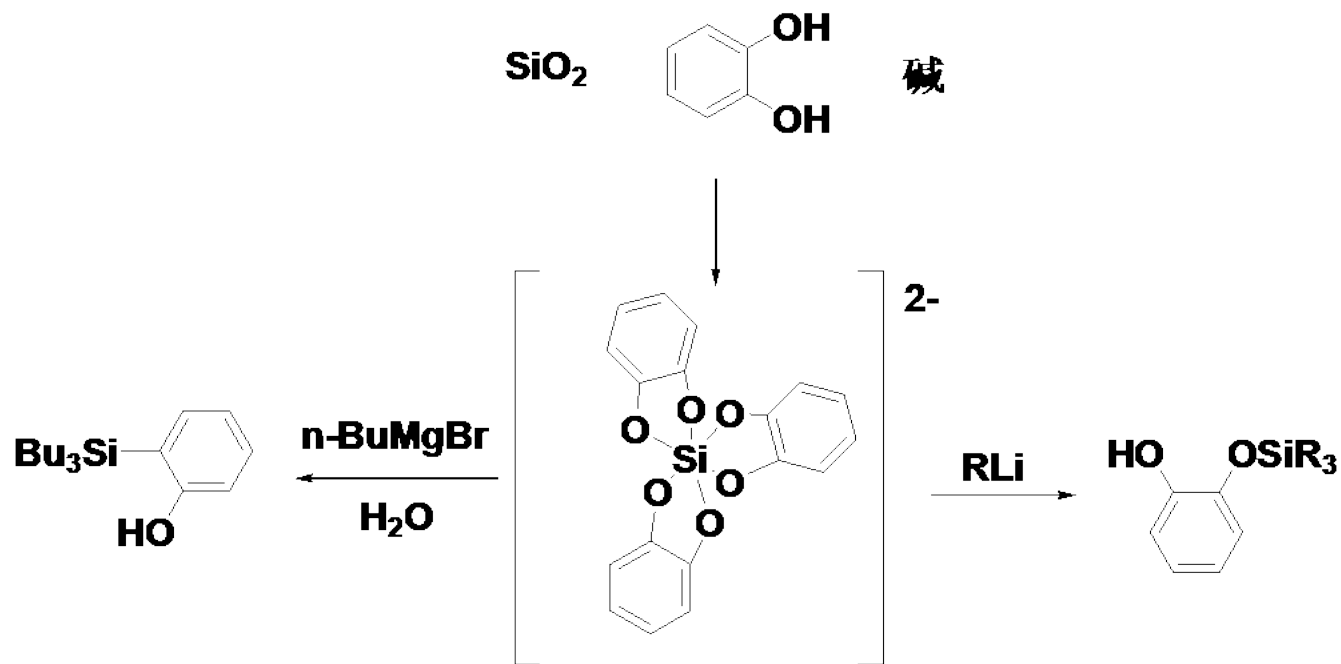
A: 还原反应



B: 烯丙基化反应



六配位硅化合物



一个合成有机硅单体的新型方法

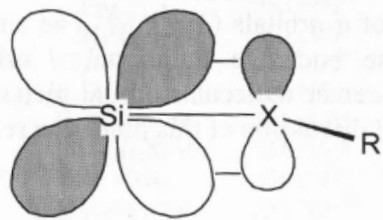
硅的分子轨道(Molecular Orbitals)

硅与杂原子之间确切的键接特征不是特别肯定，还一直在研究中，但目前流行的主要有三个观点：

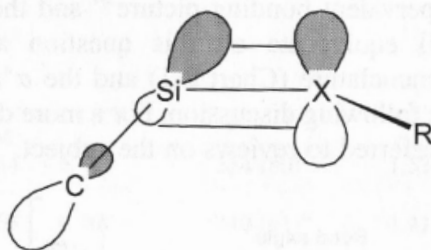
- 通过d轨道反馈
- 通过 σ^* 反馈
- 来自于离子结构的贡献

硅与杂原子的反馈键形成

早期的d轨道反馈键形成是基于过渡金属配位化学基础，也得到了NMR证明，但 ab (从头计算法)则表明d轨道的贡献不是主要的，仅仅只贡献了约10%左右，而硅的 σ^* 键由于具有更低的能级和合适的对称性匹配而成为主要贡献来源。



A: Si d_{xy} orbital, Si-X π -type bond

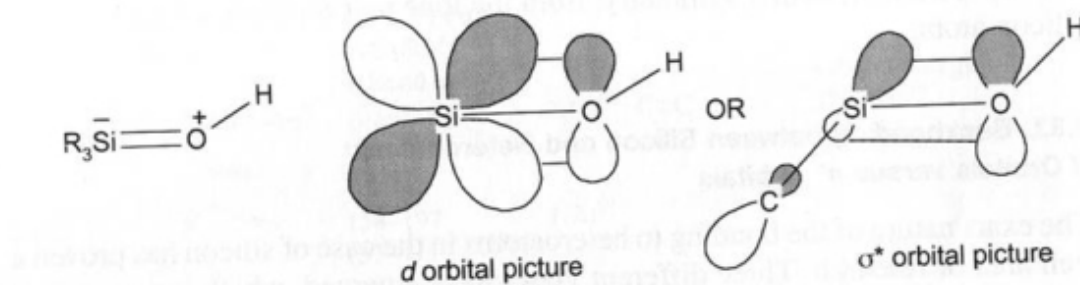


B: Si-C σ bond, Si-X σ -type bond

*

可以利用反馈键进行的一些解释

➤ 为什么硅羟基的酸性比醇的强？



由于反馈键的作用导致氧上的电子云密度降低，从而增强了酸性

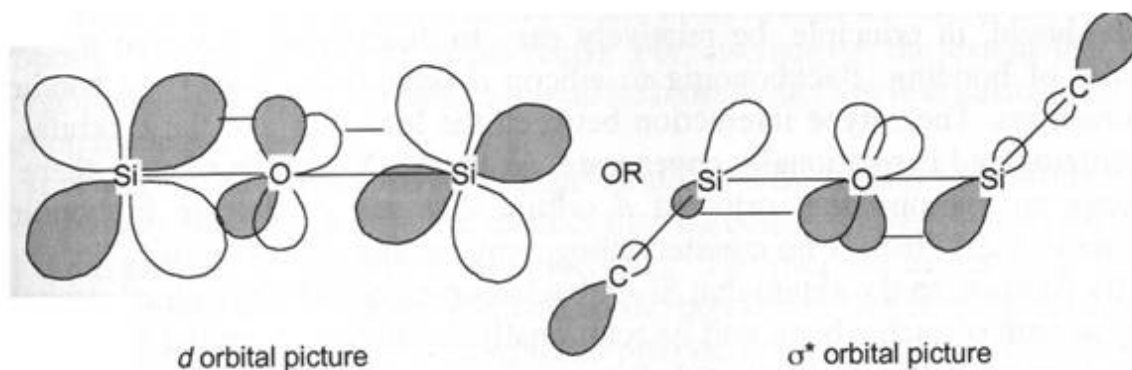
	Ph₃SiOH	Ph₃COH
pKa by IR	10	16.97
pKa by NMR	16.57	16.97

➤ 为什么Si-O-Si之间很容易弯曲？

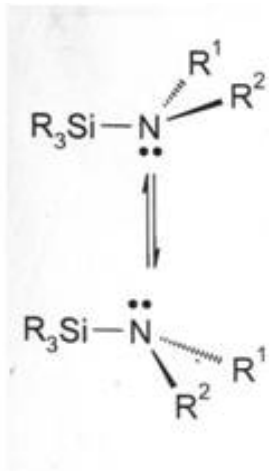
现象：硅与杂原子之间的键长和键角依赖于硅上取代基的大小和杂原子的性质，对于大体积取代基可以通过伸长键长和增大键角来释放应力。如果是Si-C-Si，其键角是比较固定的(123° , $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$)，而对于中心原子为杂原子时，其键角很容易改变，甚至在取代基体积不大的情况下都可能这样。如果需要把聚二甲基硅氧烷的Si-O-Si键拉直，所需能量大约为1.25KJ/mol。

解释：当杂原子通过提供电子给中心硅原子，改变了其杂化类型，如氧的 sp^3 杂化可能改变为 sp^2 和 sp 杂化。

$\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ (180°), $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (154°), 聚二甲基硅氧烷中Si-O-Si键(145°)。



➤ 为什么硅-氮三角锥构型可以互相转换？

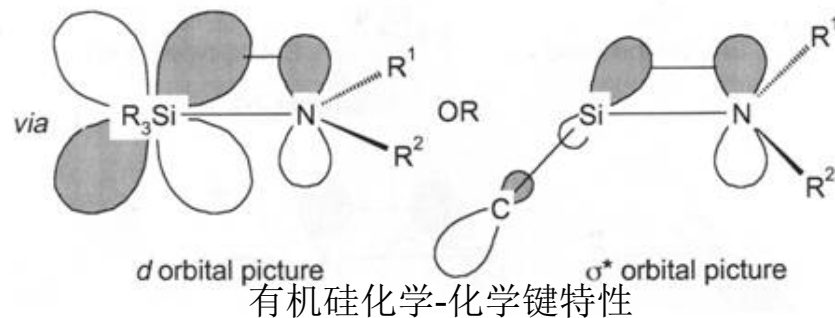


这两种构型之间很容易转化，其能量很低

平面中间态通过硅与氮之间的轨道重叠而稳定。

证据：

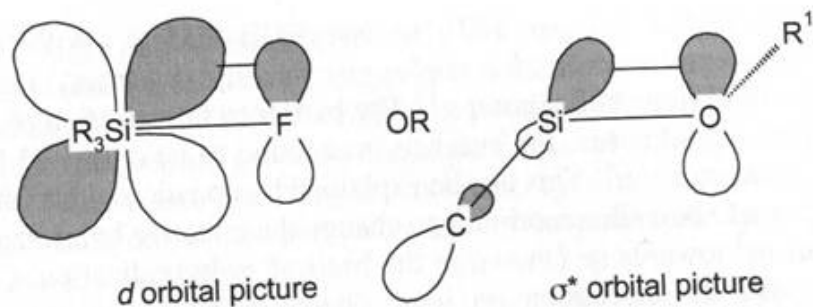
- $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 和 $(\text{PhSiH}_2)_3\text{N}$ 是平面结构；
- 在气相中硅氮烷的碱性比相应的胺碱性要弱，如 $t\text{-BuMe}_2\text{SiNMe}_2$ 比 $t\text{-BuMe}_2\text{CNMe}_2$ 碱性弱



➤ 为什么硅-氮、硅-氧和硅-氟键长超乎寻常的短？

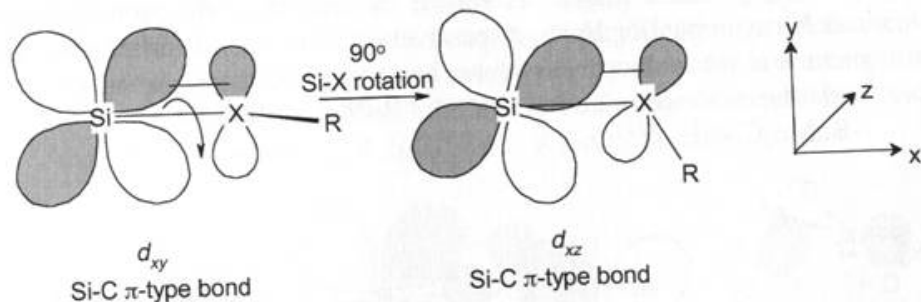
这些键的键长比它们相应的共价半径之和都要短

由于合适的轨道大小，Si-F、Si-O和Si-N之间有效的轨道重叠，其结果是键能与 σ 和 $1/2\pi$ 之和相当

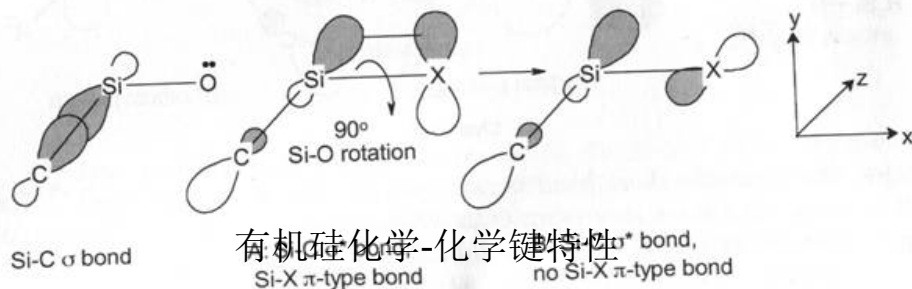


d轨道反馈和 σ^* 反馈的区别

d轨道的反馈仅仅包括成键作用，孤对电子与d轨道之间的 π 键旋转简并，所以相互作用稳定，当Si-X键旋转，始终会有合适的d轨道参与成键，无反键贡献。



σ^* 反馈则不存在旋转简并，它的反馈键形成具有一定的角度依赖性，只有在孤对电子和 σ^* 键之间的夹角为零时才能形成部分 π 键，如果旋转90°C将完全失去这种反馈 π 键，在创造 π 键的同时将削弱已有的 σ 键。



*

有机硅化学-化学键特性
Si-C σ bond
Si-X π -type bond
no Si-X π -type bond

离子效应—更简单的方法解释硅-杂原子成键特征

考虑键的离子性， $\text{Si}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ ，如果将电负性与键强作图，那么电负性更强的原子形成更强的Si-X键，如果杂原子的电负性相仿，则所形成的键强度也几乎一致。C和S的电负性相近，所得的Si-C和Si-S键强度也相近。

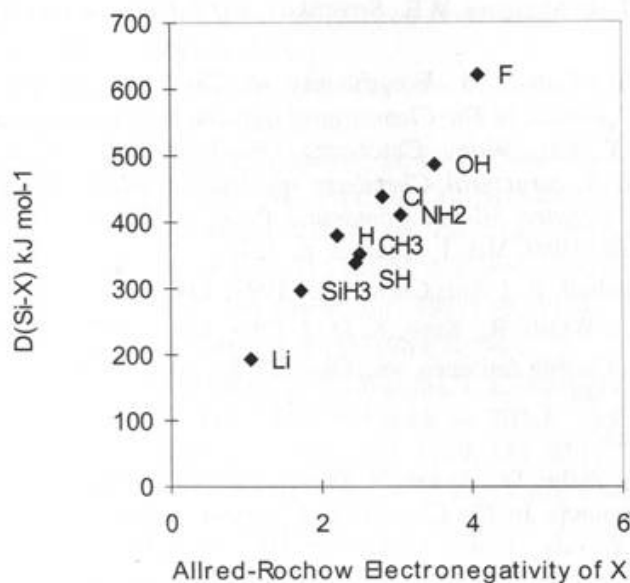


Figure 2.1. Plot of calculated Si-X bond strength in $\text{H}_3\text{Si-XH}_n$ versus the Allred-Rochow electronegativity of atom X. Adapted with permission from Ref. 36. Copyright 1986 American Chemical Society.

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/658075112073006057>