二胺基二硅烷及二氮杂环硅烷的合成、表征及其性质

崔孟忠 赵一新 张 斌 席靖宇 王曙光 唐小真*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 烟台大学化学学生物理工学院, 烟台 264005. * 联系人, E-mail: xtang@sjtu.edu.cn)

摘要 通过二氯硅烷与碱金属的 Wurtz 偶联反应产物的氨解反应, 合成得到了二胺基二硅烷和二氮杂环硅烷化合物, 在表征合成化合物的基础上, 发现了 Si-H 键的红外吸收峰裂分. 通过红外光谱进一步研究了合成化合物的水解、缩合聚合反应过程, 观测到了 Si-H 键振动吸收峰的裂分转变. 通过对两种含硅氢键化合物的几种稳定的几何异构体进行密度泛函理论(DFT)计算, 结果表明化合物的红外光谱 Si-H 键振动峰的裂分, 是由不同的几何异构体同时存在所致. 合成化合物在空气中的水解、缩合聚合反应, 得到了一类新型的有机硅聚合物-聚二硅氧烷, 该聚合物的主链结构具有 Si-O-Si 和 Si-Si 交替存在的序列单元. 通过发光光谱分析, 证实了该类聚合物具有类似于聚硅烷的光致发光性质.

关键词 二硅烷 硅氢键吸收峰裂分 Wurtz 偶联反应 水解缩合聚合 聚二硅氧烷

有机硅化合物是除碳氢化合物之外研究得最广泛、且品种最多的一类化合物; 随着研究工作的日益深入, 具有各种反应性功能基团的有机硅化合物的研究也越来越受到人们的关注^[1,2]. 由于含有二功能基的二硅烷类化合物化学性质较为活泼, 可与含活泼氢的物质, 或与反应性聚合物等物质进行化学反应, 因而可作为合成化学材料中的二硅烷基化试剂, 广泛应用于现代有机合成、化学材料改性等, 从而进一步赋予材料的耐热稳定性、光学、电子学方面的特殊性能.

有关二胺基二硅烷的合成研究工作, Kumada 等人^[3,4]于 1956 年首次报道了含有二胺基等功能基团的二硅烷的合成, 他们利用六甲基二硅烷或甲基苯基二硅烷, 通过与强亲电试剂反应, 如磺酸等存在下, 进行去甲基化或去苯基化反应制备得到含有二功能基的二硅烷类化合物, 包括 1,2-双(二乙胺基)-1,1,2,2-四甲基二硅烷. 之后在 20 世纪 60 至 70 年代, 采用同样的去烃基化反应方法, 利用 HCl/AlCl₃ 和 / 或 MeCOCl/AlCl₃^[5-8], 三氟甲基磺酸^[9,10]等为强亲电试剂, 均制备得到了上述二硅烷化合物. 另外, Newman 等人^[11]利用二硅烷氯代单体作为起始反应物, 与伯胺反应合成得到了全甲基杂环硅烷. 1993 年 Tamao 等人^[12]首次报道了采用(胺基)烷基氯硅烷[(Et₂N)_n-R_{3-n}SiCl, n = 1,2]与锂进行偶联反应的途径, 合成了包括 1,2-双(二乙胺基)-1,1,2,2-四甲基二硅烷等, 对称的二官能以及四官能基烷基二硅烷. 20 世纪 90 年代

以来, Padmanaban 等人开始利用二功能基二硅烷类化合物来进行聚合物的改性研究, 合成了一系列含有二硅烷链节的嵌段聚合物, 如聚(氧杂苯氧基二硅烷)^[13]、聚酰胺^[14]和聚酰亚胺^[14,15]以及芳香聚酰胺^[16], 研究表明这些聚合物具有良好的热稳定性、特殊的光敏特性, 可制备成为光致刻蚀材料.

在上述研究工作中, 含二胺基等功能基团的二硅烷主要来自氯硅烷单体工业化生产中少量的高沸物, 从中分离得到 α , ω -二氯低聚二硅烷等单体做为起始反应物, 以及利用六烷基二硅烷的去烃基化反应进行合成得到的. 众所周知, 在氯硅烷单体工业化生产中, 少量的高沸副产物成分复杂, 其中二硅烷氯化物单体产物的含量很低, 而且不易分离, 相应地制约了该类二功能基团二硅烷的应用研究; 另一方面, 上述所有研究报道合成的该类化合物的硅原子上的取代基均为饱和烷基或芳基, 难以进一步进行功能化反应. 对于利用二氯硅烷单体通过 Wurtz 偶联反应制备二胺基二硅烷及二氮杂环硅烷尚未见报道.

本文采用二氯硅烷单体与碱金属之间进行 Wurtz 偶联反应, 然后进一步进行氨解反应, 制备并表征了含硅氢键的 1,2-双(二乙胺基)-1,2-二甲基二硅烷(化合物 1)、1,2-双(二乙胺基)-1,1,2,2-四甲基二硅烷(化合物 2)以及 2,3,5,6-四甲基-1,4-二苯基-1,4-二氮杂四硅环己烷(化合物 3) (见图 1). 通过产物的红外光谱研究, 发现了与分子结构相关的硅氢键的振动吸收峰裂分现象. 进一步研究二胺基二硅烷以及二氮杂四

图1 合成化合物的化学结构

硅环己烷的水解、缩合反应性质, 结果表明, 由于二胺基二硅烷以及二氮杂四硅环己烷易于发生水解、缩合反应, 得到了兼具聚硅氧烷及聚硅烷结构和性质的聚合物。

1 实验

1.1 试剂

甲基氢二氯硅烷(MeSiHCl_2), 江西星火化工厂产品; 二甲基二氯硅烷(Me_2SiCl_2), 浙江新安化工集团股份有限公司产品, 均为工业级(99%), 使用前重新蒸馏。钠, 百灵威化学公司(J&K Chemical Limited)产品, 化学纯。二乙基胺、苯胺、甲苯, 上海化学试剂公司产品, 均为分析纯。二乙基胺、苯胺经4Å分子筛脱水后使用。甲苯经过无水无氧处理、蒸馏后, 密封于放有4Å分子筛的试剂瓶中待用。

1.2 二胺基二硅烷及二氮杂四硅环己烷的合成

将装有搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计以及氮气导管的四口圆底烧瓶合成体系, 用氮气吹扫之后, 装入一定量的甲苯以及金属Na, 在氮气保护下, 加热升温至100℃, 在快速搅拌下将金属钠分散成为细微颗粒。通过恒压滴液漏斗滴入溶有与金属Na等摩尔的二氯硅烷/甲苯溶液, 继续搅拌反应12 h。之后将反应混合物降温至0℃以下, 在快速搅拌下, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴入溶有二乙胺或者苯胺的甲苯溶液。在此温度下反应一段时间后, 逐步升至室温, 进一步完成脱氯反应, 此时副产物氯化钠、胺的氯化物沉淀析出。在氮气保护下, 抽滤去除反应副产物, 滤液为淡黄色的有机溶液。减压蒸馏后, 得到淡黄色的液体产物。三种化合物的产物收率均在90%以上。

1.3 产物的表征

合成产物及其在空气中水解缩合后生成聚合物的红外光谱通过PERKIN ELMER公司的Paragon 1000 红外分光光度计测定; ^1H NMR的测定则采用Bruker公司的Varian Mercury Plus 400 MHz核磁共振

分析仪, 使用 CDCl_3 为溶剂; C, H等元素含量分析利用PERKIN ELMER公司的2400-型元素分析仪; Si元素的测定则是利用美国Thermo Jarrell Ash公司IRIS Advantage 1000 的电感耦合等离子发射光谱仪进行的。化合物1, 3中硅氢键含氢量的分析采用硫代硫酸钠氧化还原滴定法进行测定^[17]。

1.4 产物反应性的研究

合成产物二胺基二硅烷以及二氮杂四硅环己烷均含有易于水解反应的Si-N键, 在室温条件下的空气中即可充分进行水解、缩合反应。采用红外光谱测定以跟踪反应过程及其产物分子结构的变化。测试时将合成产物直接涂覆与溴化钾晶片上, 按一定的间隔时间进行红外光谱扫描。产物在空气中水解、缩合后生成聚合物的发光光谱分析在PERKIN ELMER公司的LS-50B 荧光光谱仪上进行。

2 结果和讨论

2.1 元素分析

采用PERKIN ELMER公司的2400-型元素分析仪对合成试样的碳、氢元素分析表明: 仅含有少量的氢及碳, 残余物为黑色、带有金属光泽的颗粒状物质, 主要成分为硅、碳、氧, 初步判定为 SiCO 陶瓷类似物。这是由于该仪器的分析原理是将有机物加热至900℃, 氧化分解之后进行定量分析的, 而该类化合物在热氧化处理时, 显然发生了裂解反应以及分子间的化学键重排反应, 因而生成了上述 SiCO 陶瓷类似物。利用美国Thermo Jarrell Ash公司IRIS Advantage 1000 的电感耦合等离子发射光谱仪进行了Si元素的测定, 结果表明与理论值较为吻合。但是此三种化合物的其他各元素(C, H, N)含量分析, 则十分困难。通过对合成化合物1, 3的硅氢键中氢含量的化学分析, 测定值与理论含量基本吻合, 结果表明合成过程中化合物1, 3分子结构中的硅氢键没有受到破坏。元素分析结果见表1。

表 1 元素分析结果

化合物	氢含量/%		碳含量/%		硅含量/%		硅氢键氢含量/% ^{a)}	
	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值
化合物 1	12.04	5.40	51.61	13.21	24.17	23.68	8.60×10^{-3}	8.55×10^{-3}
化合物 2	12.28	4.62	55.26	15.82	21.57	21.16	—	—
化合物 3	7.25	2.33	53.53	3.36	31.34	30.87	1.11×10^{-2}	1.09×10^{-2}

a) 3 次测定结果的平均值

2.2 化合物的表征

化合物的红外吸收光谱研究表明(见图 2~4), 并没有出现常规有机硅化合物的 Si-O-Si 键以及 Si-Cl 键的吸收峰, 而 3 个化合物的各个基团均可在其红外光谱中得到归属. 除了 Si-H 键伸缩振动以及摇摆振动吸收外, 化合物 1 和化合物 2 的红外光谱几乎没有差异. 从 3 个化合物的红外光谱可见, 在近红外区约 400 cm^{-1} 处的吸收较弱, 应归属为 Si-Si 键的振动吸收. 与常见的含有硅氢键的有机硅化合物所表现的强锐峰相比, 化合物 1 和化合物 3 的 Si-H 键的振动吸收呈现了相同形式的峰裂分, 其中化合物 3 的 Si-H 键的振动吸收峰裂分尤为显著, 裂分峰对应的波数分别约为 2163 和 2010 cm^{-1} .

图 2 化合物 1 的红外光谱

我们认为化合物 1 和 3 的 Si-H 键振动吸收峰的裂分行为, 与化合物分子的空间构象或空间异构之间肯定存在着某种关联, 因而引起了我们极大的兴趣. 对化合物 1 和 3 分子的几种稳定的几何异构体进行了密度泛函理论(DFT)的计算, 研究了它们的平衡几何构型、振动光谱频率、电荷分布以及其他化学性质. 为了保证计算精度, 采用 B3LYP 方法和 6-31+G(d)基组, 以 Berny 能量梯度法全参量优化了各异构体的分子几何构型, 并讨论了其电子结构性质; 在优化几何构型的基础上进行了简谐振动力场

图 3 化合物 2 的红外光谱

图 4 化合物 3 的红外光谱

分析. 计算分析结果表明化合物 1 和 3 红外光谱 Si-H 键振动峰确实存在着裂分现象, 这是由于不同的几何异构体所致. 因为各异构体在总能量上相差不大, 合成产物中会出现各种几何异构体共存的现象, 理论计算的混合物红外光谱模拟图, 很好地重现了实验测定红外谱图中 Si-H 键振动的裂分峰(见图 5 和图 6). 有关其理论研究的详细报道将另文发表.

理论计算的红外振动光谱与实验谱图非常接近, 证实了实验谱图中 Si-H 键振动峰的异常裂分现象是由异构体混合物(特别是由于非对映异构体的存在)产生的.

图5 化合物1的异构混合物的理论红外模拟图及实验红外吸收光谱图的比较

图6 化合物3的异构混合物的理论红外模拟图及实验红外吸收光谱图的比较

通过 ^1H NMR的研究,进一步确认了3种化合物结构,表明采用上述合成反应路线可以成功地得到目标化合物.有关化合物1~3的 ^1H NMR, FT-IR的详

细归属见表2.

2.3 化合物的水解、缩合反应研究

由于硅氮键化合物的化学性质十分活泼,在室温条件下,无需催化剂存在即可与空气中的少量水分进行水解反应,转化为硅醇(Si-OH)化合物,而且产率很高,对于空间位阻不大的3种化合物,转化产率几乎为100%.水解后的产物(二硅二醇)非常活泼,十分容易发生分子间缩合反应,从而进一步生成如图7所示的聚合物,反应副产物有机胺容易挥发脱除,苯胺的挥发性较低,可进一步通过在红外灯下辐射挥发.

通过红外光谱研究了合成化合物1~3的水解、缩合反应过程,如图8~10所示.红外光谱表明,在空气中3种化合物的Si-N键迅速裂解发生水解反应,而含硅氢键化合物1和化合物3的水解产物迅速发生缩合,几乎观测不到Si-OH的红外吸收,说明这两个化合物的Si-OH缩合反应活性很高.而相应的化合物2则存在着显著的Si-OH的红外吸收,表明该化合物的端羟基反应活性相对于化合物1,3要低得多.随着化合物的水解、缩合反应进行,各化合物的红外光谱变得更加简单,并且在波数为 3000 cm^{-1} 以上和 2000 cm^{-1} 以下区域趋于一致,呈现了聚硅氧烷类聚合物的红外吸收特征,进一步证实了3种化合物在空气中发生了水解、缩合反应.而化合物1和3在 $2200\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围的Si-H键的振动吸收裂分过程也变得十分清晰,呈现了趋于一致的变化规律,即由水解、缩合反应前约 2010 cm^{-1} 峰位的强吸收及约 2163 cm^{-1} 峰位的弱吸收,转变为约 2010 cm^{-1} 峰位的弱吸收以及约 2163 cm^{-1} 峰位的强吸收.这种转变过程也进一步证实了分子间发生缩合反应时,分子的空间构型也发生了相应的变化,从而引起了Si-H键的振动吸收裂分的变化.3个化合物水解、缩合反应的结果,导致在KBr晶片的表面生成了一种新型的聚合物——聚

表2 化合物的氢核磁谱以及红外光谱归属

化合物	^1H NMR(化学位移)	FT-IR(波数, cm^{-1})
化合物1	4.73(Si-H, 2), 2.83(CH_2 , 8), 0.97($-\text{CH}_3$, 12), 0.2(Si- CH_3 , 6)	2963~2860(CH_3), 2163~2100(Si-H), 1467(C-H), 1460(Si-N), 1372(CH_3), 1253(Si-C), 1206(CH_2), 1174(C-N), 865(Si-C), 485(Si-N), 374(Si-Si)
化合物2	2.80(CH_2 , 8), 0.96(CH_3 , 12), 0.2(Si- CH_3 , 12)	2971~2860(CH_3), 2165~2100(Si-H), 1467(C-H), 1460(Si-N), 1372(CH_3), 1253(Si-C), 1206(CH_2), 1174(C-N), 860(Si-C), 493(Si-N), 372(Si-Si)
化合物3	7.14~7.18(o-, 4) ^a , 6.78~7.14(p-, 2), 6.68~6.78(m-, 4), 4.727(Si-H, 4), 0.3(Si- CH_3 , 12)	4038, 3036(C-H, ph) ^b , 3444~3367(HN_2ph), 2971~2860(CH_3), 2166~2080(Si-H), 1600~1620, 1497, 1420~ 1400(苯基 C=C), 1467(C-H), 1460(Si-N), 1372(CH_3), 1253(Si-C), 1206(CH_2), 1088~1045(C-N), 862(Si-C), 506(Si-N), 384(Si-Si)

a) o-邻位, p-对位, m-间位; b) ph苯基

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-8-745>

二硅氧烷. 生成的该聚合物在 $1080\sim1040\text{ cm}^{-1}$ 以及 380 cm^{-1} 的红外吸收, 证实了该聚合物的结构中既包含了聚硅氧烷中的 Si-O-Si 链节, 又含有聚硅烷中的 Si-Si 链节. 其中 Si-O-Si 链节的振动吸收带与聚硅氧烷 Si-O-Si 链节的 $1130\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 吸收带相比要窄, 这主要是因为聚二硅氧烷主链结构中 Si-O-Si 链节与 Si-Si 链节各占 50% 的缘故.

图 7 合成化合物的水解与缩合反应

图 8 化合物 1 水解、缩合产物的红外光谱

1, 涂膜后直接测定; 2, 7 min 后测定; 3, 12 min 后测定; 4, 12 h 后测定

图 9 化合物 2 水解、缩合产物的红外光谱

1, 涂膜后直接测定; 2, 8 min 后测定; 3, 10 min 后测定; 4, 12 h 后测定

图 10 化合物 3 水解、缩合产物的红外光谱

1, 涂膜后直接测定; 2, 3 min 后测定; 3, 5 min 后测定; 4, 10 min 后测定; 5, 进一步在红外灯下放置 5 min 后测定; 6, 进一步在红外灯下放置 10 min 后测定; 7, 8 h 后测定

2.4 聚合物的光致发光性质研究

化合物的水解、缩合反应最终产物的特殊结构同样引起了我们极大的兴趣. 采用发光光谱分析研究了化合物 3 水解、缩合反应最终产物的光致发光性质, 结果如图 11 所示. 左侧的光谱曲线为激发光谱, 其中有 3 个不同波长的激发峰分别为 238, 260, 308 nm. 根据该物质的结构所引起的发光效率, 选择了 240 nm 的激发作为光致发射扫描, 发现所得到的右侧的荧光光谱曲线正好与激发光谱呈镜像对称, 是比较理想的发射光谱, 其发射峰位在 426 nm 的位置进一步证实了所形成聚合物的主链结构中存在着某种电子共轭效应. 众所周知, 在聚硅烷的主链结构中, 由于其主链的 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 电子共轭效应, 导致了聚硅烷的紫外吸收与光致发光性质. 当氧原子杂入聚硅烷的主链结构以后, 一方面聚硅烷主链的 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 共轭电子的离域性可能被隔离; 另一方面, 由于氧原子的孤对电子与相邻硅原子的 σ^* 空轨道之间能够形成 $p_{\pi}(\text{O})-\sigma^*_{\pi}(\text{Si-O})$ 超共轭效应, 因而使得氧原子有序杂入聚硅烷主链后的聚合物仍然呈现着聚硅烷的相关性质^[18,19]. 由此可知所生成的聚合物的主链结构兼具聚硅氧烷和聚硅烷的链节结构, 而该聚合物的这种紫外吸收与光致发光性质正是由于主链结构中的硅原子之间 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 共轭效应以及相邻硅氧原子间的 $p_{\pi}(\text{O})-\sigma^*_{\pi}(\text{Si-O})$ 超共轭效应协同作用造成的. 由于所生成的聚合物主链存在有序的 Si-O-Si 和 Si-Si 链节单

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-8-745>

元,因而该类聚合物也将兼具上述两类聚合物的性质,从而对于改性聚硅烷类材料的研究提供了一条有效的途径.

图 11 化合物 3 水解、缩合产物的激发和发射光谱

3 结论

研究表明,通过测试表征确证了合成产物,采用本文的合成方法尽管在分离副产物时由于铵盐的吸附造成了部分产物的损失,仍然可以得到收率很高的含胺基的二硅烷或杂氮环硅烷化合物;由于此类化合物存在不同的几何异构,观测到了有机硅化合物中硅氢键的红外光谱吸收峰的裂分;该类化合物可以十分便利地进行水解、缩合聚合反应生成主链含有Si-O-Si以及Si-Si链节的新有机硅聚合物-聚二硅氧烷,由于其主链的 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 共轭作用以及 $p_{\pi}(\text{O})-\sigma^*_{\pi}(\text{Si-O})$ 超共轭效应的协同作用,导致该类聚合物呈现了类似于聚硅烷类聚合物的光致发光效应.与聚硅烷相比,该聚合物在保持了聚硅烷部分性能的同时,预期将具有比聚硅烷更好的加工性能.并可通过与含有不饱和双键单体的硅氢加成反应,实现对其侧链的化学修饰,可以进一步赋予此类合成化合物或其水解、缩合聚合物的特殊性质,尤其在实现具有光电性能的聚合物材料方面将具有重要的意义.

致谢 本工作为上海市重点科技攻关资助项目(批准号:02dz11002).

参 考 文 献

- Shuzi H. Polysilanes for semiconductor fabrication. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 359~381 [DOI]
- Wolfgang H M. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 1998, 10(6): 439~448 [DOI]
- Kumada M, Yamaguchi M, Yamamoto Y, et al. Synthesis of some methylidisilanes containing functional groups. *J Org Chem*, 1956, 21: 1264~1268
- Kumada M, Ishikawa M. The preparation of some lower homologs of linear methylpolysilanes. *J Organomet Chem*, 1963, 1(2): 153~159
- Kumada M, Ishikawa M. Synthesis and reactions of disilanes containing chloromethyl groups. *J Organomet Chem*, 1964, 1(5): 411~419
- Sakurai H, Tominaga K, Watanabe T, et al. Aluminum chloride-catalyzed reactions of organosilicon compounds. . Facile synthesis of alkylchlorosilanes, -germanes, and -stannanes (1). *Tetrahedron Lett*, 1966, (45): 5493~5497
- Sakurai H, Watanabe T, Kumada M. Aluminum chloride-catalyzed reaction of organosilicon compounds. . Synthesis of some poly-chloro-substituted poly(methylsilanes). *J Organomet Chem*, 1967, 7(2): 14~15
- Tamao K, Kumada M. Preparation of bromomethyl- and iodomethyl-substituted disilanes. *J Organomet Chem*, 1971, 30(3): 329~337
- Uhlig W, Tzschach A. Neuartige silyltriflat-derivate. *J Organomet Chem*, 1989, 378: C1~C5 [DOI]
- Uhlig W. Zum gezielten aufbau oligomerer sturkturen der elemente der 14. Gruppe mittels ihrer triflatderivate. *J Organomet Chem*, 1991, 421: 189~197 [DOI]
- Newman T H, West R, Oakley R T. Synthesis and spectral properties of group V heteroatom-permethylycyclopolydisilanes, $\text{MeN}(\text{SiMe}_2)_n$ and $\text{MeP}(\text{SiMe}_2)_n$. *J Organomet Chem*, 1980, 197: 159~168 [DOI]
- Tamao K, Kawachi A, Ito Y. Coupling of (amino) alkylchlorosilanes with lithium: new access to symmetrical di- and tetrafunctional alkylidisilanes. *Organometallics*, 1993, 12(2): 580~ 582 [DOI]
- Padmanaban M, Kakimoto M, Imai Y. Synthesis and characterization of new photosensitive poly(oxyaryleneoxydisilanes) from 1,2-bis(diethylamino)tetramethyldisilane and various bisphenols. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28(11): 2997~3005 [DOI]
- Padmanaban M, Kakimoto M, Imai Y. Preparation and properties of new disilane-containing polyamide and polyimides from diaminodisilanes and bisphenol compounds. *Polym J (Tokyo)*, 1990, 22(7): 587~592
- Padmanaban M, Toriumi M, Kakimoto M, et al. Preparation and properties of new photosensitive polyimides from bis(4-aminophenyl) tetramethyldisilane and various aromatic tetracarboxylic dianhydrides. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28(12): 3261~3269 [DOI]
- Padmanaban M, Kakimoto M, Imai Y. Preparation and properties of disilane-containing photodegradable aromatic polyamides from bis(p-aminophenyl)tetramethyldisilane and aromatic diacid chlorides. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28(6): 1569~1578 [DOI]
- 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京: 化学工业出版社, 2000. 817~818
- Chojnowski J, Kujata J. Selective anionic ring-opening polymerization of permethyltetrasilol-1,4-dioxane, $^2\text{D}_2$. Transformation of poly(silaether) in polysiloxane and polysilylene. *Macromolecules*, 1995, 28: 2996~2999 [DOI]
- Reed A E, Schade C, Schleyer P V R, et al. Anomeric effects involving silicon centres: silanols. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988, (1): 67~69