

八取代二茂铁的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷的合成

郑传斌 王世行 李齐方*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷(POSS1)为原料,在 Karstedt 催化剂的催化作用下,通过硅氢加成与乙烯基二茂铁反应,合成了八取代二茂铁的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷(POSS2),并用红外光谱 FT-IR,核磁¹H-NMR, ²⁹Si-NMR 对其结构进行了表征和确认。

关键词: 笼型; 倍半硅氧烷; 二茂铁; 硅氢加成反应

中图分类号: TQ264.1

引言

近年来,有机-无机杂化材料作为一种新型复合材料引起了人们极大的兴趣^[1-2]。倍半硅氧烷是指分子结构为 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的有机硅化物,R 可以是烷基,烯基,芳基,亚芳基,或其他有机官能化衍生物。笼型结构倍半硅氧烷(POSS)是此类化合物研究应用最多的一种,它具有结构稳定,对称性强,质轻,硬度高,耐热温度高等特点,是一种优异的有机-无机杂化材料。自从上世纪八十年代,多面体齐聚金属倍半硅氧烷(POMSS)已成为催化体系中重要典型化合物^[3]。近年来,有关倍半硅氧烷铁络合物的文献相继出现,如倍半硅氧烷立方体顶角为铁的络合物^[4];倍半硅氧烷铁膦络合物^[5];环五烷倍半硅氧烷 Fe 络合物^[6];通过对倍半硅氧烷铁络合物进行烧结可以制备 Fe—Si—O 微孔材料^[7]等。

本课题组首先使用 Wittig 反应,将二茂铁甲醛与氯苄基 POSS 合成了同时含有金属和双键的新型磁性多面体齐聚倍半硅氧烷^[8]。本文利用硅氢加成反应合成了八取代二茂铁的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷,有别于文献[8]中的单取代。因

为顶角八个二茂铁的存在,期望磁性可以有很大提高,并且由于二茂铁多面体齐聚硅氧烷有高稳定性的优点,可以解决燃料推进剂贮存过程中易迁移和挥发问题,在新型的推进剂燃速催化剂等方面有很大应用前景。

1 实验部分

1.1 原料

乙烯基二茂铁,化学纯,百灵威化学公司;二甲基氯硅烷,化学纯,Alfa Aesar 公司;四乙氧基硅烷、10%的四甲基氢氧化铵水溶液、丙酮、正己烷、四氢呋喃、N,N 二甲基甲酰胺,分析纯,北京化工厂;四氢呋喃经过氯化钙除水和重蒸处理。

1.2 表征

红外光谱(FT-IR)采用 Bruker Tensor-27 型傅立叶红外光谱仪进行测试。核磁共振谱(NMR)采用 Bruker AV600 高分辨液体核磁共振波谱仪进行测试;¹H-NMR 共振频率 600 MHz,溶剂 CDCl_3 ,内标 TMS;²⁹Si-NMR 共振频率 119 MHz,溶剂 CDCl_3 ,内标 TMS;基质辅助激光解析电离飞行时间(MALDI-TOF)质谱使用 Bruker BIFLEX III 型 MALDI-TOF 质谱仪进行测试。

1.3 笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷(POSS1)的合成

将 10.4 g 四乙氧基硅烷逐滴滴加到搅拌的 45 mL 四甲基氢氧化铵水溶液中(物质的量比 1:1),在室温下反应 24 h,再于 60 °C 反应 10 h;用旋转蒸发器减压浓缩,置于冰箱中使其结晶;晶体经过滤、丙

收稿日期: 2008-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(20374007)

第一作者: 男,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: qflee@mail.buct.edu.cn

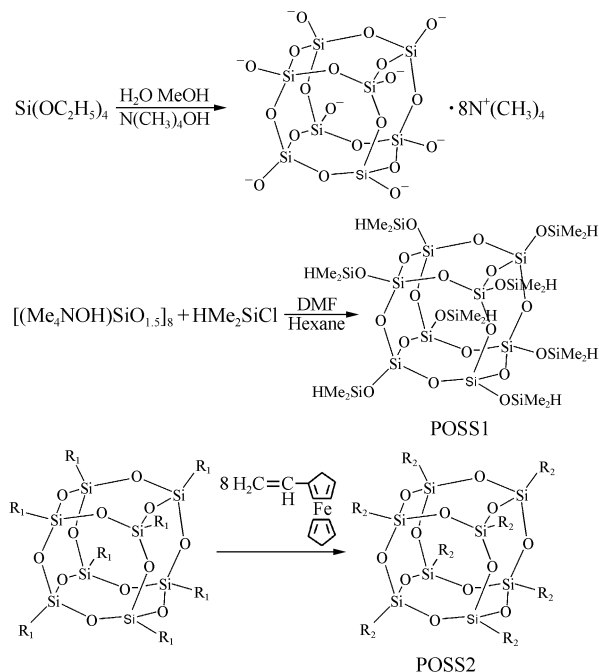
酮清洗和真空干燥,得到水合八聚(四甲基铵)硅酸盐 $[(\text{Me}_4\text{NO})\text{SiO}_{1.5}]_8 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ 结晶产物 10.4 g,产率 93%。

将上述制备的 $3.15 \text{g} [(\text{Me}_4\text{NO})\text{SiO}_{1.5}]_8 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ 慢慢加到含有 30 mL 二甲基氯硅烷, 50 mL 正己烷和 100 mL N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中, 在室温下搅拌 1 h, 随后冷却至 0°C , 加入 500 mL 冷却的蒸馏水, 继续搅拌回复至室温, 用分液漏斗将有机相与水相分离, 有机相用去离子水洗至中性, 在旋转蒸发器上浓缩后置于冰箱中慢慢结晶, 产物经过滤和甲醇清洗, 抽真空干燥, 得白色晶体 (POSS1) 1.14 g, 产率 85%。

1.4 八取代二茂铁的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷(POSS2)的合成

用 0.28 g 乙烯基二茂铁, 溶于 14.6 mL 甲苯中, 同时加入 Karstedt 催化剂 $10 \mu\text{L}$, 室温下充分混合反应 1.5 h 之后通入空气 10 min, 继续反应 1 h 后, 滴加含有 0.16 g (POSS1) 的 13 mL 甲苯溶液, 1 h 内滴加完毕, 定时取样, 用红外跟踪。当 Si-H 峰消失时, 停止反应, 此时, 溶液由黄色变为棕黄色。将得到的棕黄色溶液用旋蒸仪旋干, 得到粘稠黑褐色油状液体, 可溶于正己烷, 并有少量固体残渣。过滤, 将滤液浓缩烘干, 得到棕黄色固体, 用柱色谱分离得到预期的产物 (POSS2), 产率 52%。

具体的合成路线如下:



2 结果与讨论

2.1 POSS1 的表征

2.1.1 POSS1 的红外吸收光谱

图 1 是 POSS1 的红外光谱图, 笼型倍半硅氧烷 Si—O—Si 骨架的特征峰出现在 1101cm^{-1} , 这种窄的尖峰与无规 SiO_2 的宽大峰形有明显区别, Si—H 在 2144cm^{-1} 有强烈的伸缩振动峰, 903cm^{-1} 是 Si—H 摇摆振动峰, 772cm^{-1} , 838cm^{-1} 是 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 的伸缩振动峰。

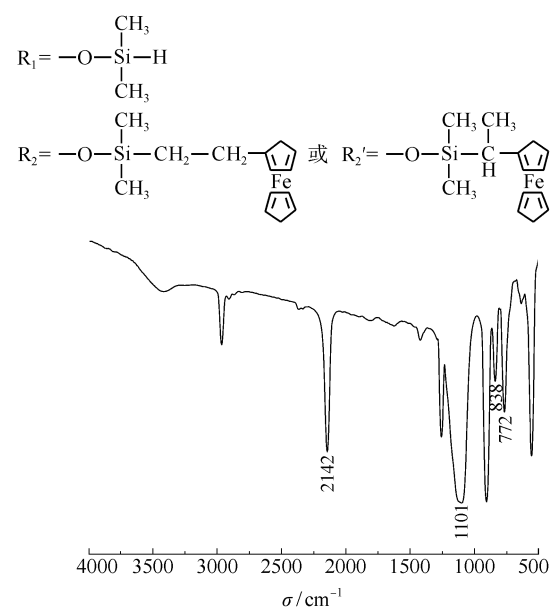


图 1 POSS1 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of POSS1

2.1.2 POSS1 的¹H-NMR 表征

图 2 是 POSS1 的¹H-NMR 图, 观察到两个单峰, $\delta 4.72$ 左右是 Si—H 上的 αH , $\delta 0.24$ 左右是 Si—CH₃ 上的 βH , 从图 2 可以看出, 两峰的面积比为 αH 与 βH 原子个数比大约为 1:6, 符合第一步所

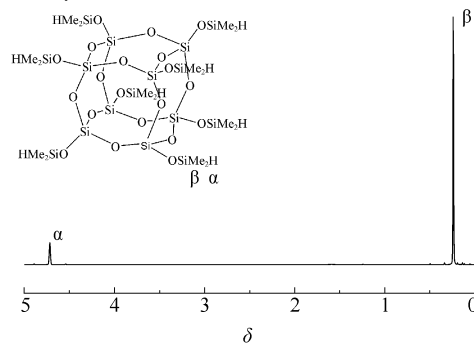


图 2 POSS1 的氢核磁谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of POSS1

得产物的特征。

2.1.3 POSS1 的²⁹Si-NMR 表征

图 3 是 POSS1 的²⁹Si-NMR 图, δ 在 -1.44 处是 Si—H 上的 β Si, δ 在 -108.71 处是 SiO₄ 笼型结构上的 α Si, 两峰面积比为原子个数比, 大约为 1:1, 符合期望物质的硅原子比例和结构特征。

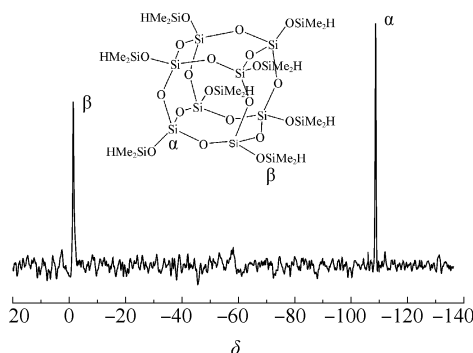


图 3 POSS1 的硅核磁谱图

Fig. 3 ²⁹Si-NMR spectrum of POSS1

2.1.4 质谱分析

图 4 是 POSS1 的质谱图。在 MALDI-TOF 质谱图中, $1039.8 m/z$ 处的分子离子峰是由加合离子 $[\text{POSS} + \text{Na}]^+$ 产生的, POSS1 的实际相对分子量应为 1016, 与其理论分子量 1016 完全相等, 从分子量上证明了所合成的分子为 POSS1。

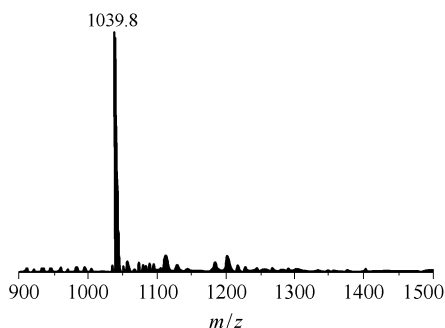


图 4 POSS1 的质谱分析

Fig. 4 MALDI-TOF MS of POSS1

2.2 POSS2 的表征

在第一步反应得到的产物结构基础上, 通过分子剪裁, 每个顶角链接上一个二茂铁取代基团, POSS1 的 α H 消失。该反应是利用金属铂催化剂催化的氢化烷基化反应, 由于进攻的方向不同, 得到两种取代产物。

2.2.1 POSS2 的红外吸收光谱

图 5 是 POSS2 的红外光谱图, 在 3091 cm^{-1} 和 2962 cm^{-1} 处出现了茂环上的吸收峰, 说明产物中已

经含有二茂铁基团。在 2144 cm^{-1} 处的 Si—H 峰消失, 说明顶角上取代基团的 Si—H 键已经反应完全。Si—O₄ 在 1093 cm^{-1} 处的峰依然存在, 证明作为骨架的笼型结构并没有被破坏, 与预期产物结构特征相同。

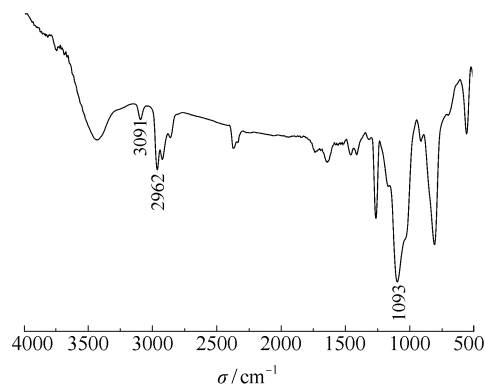


图 5 POSS2 的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum of POSS2

2.2.2 POSS2 的¹H-NMR 分析

图 6 是 POSS2 的¹H-NMR 图。 δ 在 $4.14 \sim 4.26$ 处为茂环上的亚甲基和次甲基所连的 H 原子峰, 三种 H 原子个数比符合二茂铁的茂环结构。 δ 在 $0.28 \sim 0.29$ 是 Si—CH₃ 的 H 原子峰。在 2.65 处是 R₂ 基团上 (C₅H₄—CH₂) 的氢原子峰, δ 在 1.20 处是 R₂ 上的 Si—CH₂ 氢原子峰, 两者原子个数比约为 1:1, 符合 R₂ 基团上的氢原子结构。 δ 在 1.91 处是 R₂' 基团上的 (Si—CH) 氢原子峰, δ 在 1.63 处是 R₂' (CH₃—CH) 的氢原子峰, 氢原子个数比大致符合 R₂' 基团的结构特征, 所得数据与期望产物结构特征相符。

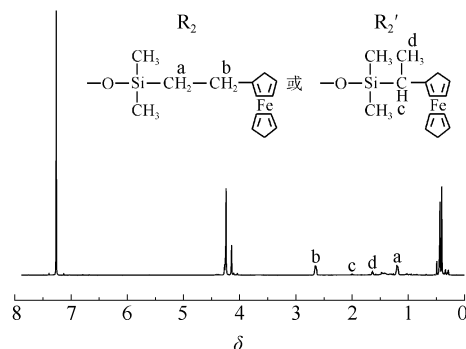


图 6 POSS2 的氢核磁谱图

Fig. 6 ¹H-NMR spectrum of POSS2

2.2.3 POSS2 的²⁹Si-NMR 分析

图 7 是一张局部放大图, 笼型结构上的硅 δ 在 -108.71 处(图 7 中未标出), δ 在 12.4 处是 (Si—

CH₂)上的 Si, δ 在 -21.9 处是 (Si—CH) 上的 Si。原子个数比大致为 3:1, 证明所得到的 R₂ 和 R'₂ 这两种结构的比例大致是 3:1。

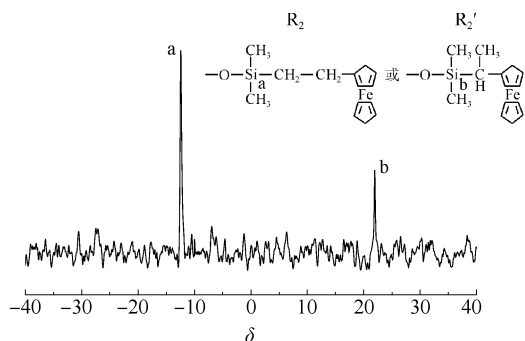


图 7 POSS2 的硅核磁谱图

Fig. 7 ²⁹Si-NMR spectrum of POSS2

3 结论

采用两步法合成了八取代二茂铁的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷, 经 FT-IR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR 方法对其结构表征, 证实了所合成的产物为目标产物, 是一种新型的笼型磁性倍半硅氧烷。

参考文献:

- [1] Shawn H P, Timothy S H, Sandra J T. Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(1): 21–29.
- [2] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, et al. Silsesquioxanes[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(5): 1409–1430.
- [3] Davis M E, Katz A, Ahmad W R. Rational catalyst design via imprinted nanostructured materials[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(8): 1820–1839.
- [4] Volker L, Axel F, Frank T, et al. Silsesquioxane chemistry. VIII First Incorporation of a Late Transition Metal into a Silsesquioxane Cage: Synthesis and Structural Characterization of Cy₇Si₇O₁₂Fe(tmeda)[J]. *Anorg Allg Chem*, 2000, 626(8): 1728–1730.
- [5] Liu F, John K D, Scott B L, et al. Synthesis and characterization of iron silsesquioxane phosphane complexes[J]. *Chem Int Ed Engl*, 2000, 39(17): 3127–3130.
- [6] Shapley P A, Bigham W S, Michael T. New Fe(III) and Os(VI) Silsesquioxanes[J]. *Inorganic Chimica Acta*, 2003, 345(10): 255–260.
- [7] Maxium N, Overweg A, Kooyman P J. Synthesis and characterization of microporous Fe—Si—O materials with tailored iron content from silsesquioxane precursors[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(9): 2203–2209.
- [8] Song Xiaoyan, Geng Haiping, Li Qifang. The synthesis and characterization of polystyrene/magnetic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites[J]. *Polymer*, 2006, 47(9): 3049–3056.

Synthesis of ferrocenyl octasubstituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes

ZHENG ChuanBin WANG ShiHang LI QiFang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Tehnology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ferrocenyl octasubstituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes(POSS2) was synthesized via the hydrosilylation reaction of vinylferrocene with octakis(hydrodimethylsiloxy) octasilsesquioxane (POSS1), catalyzed by Karstedt's catalyst. The synthesized compound was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ²⁹Si-NMR spectroscopy and its structure was confirmed.

Key words: cage; silsesquioxane; ferrocene; hydrosilylation