

新型哑铃型 POSS 的合成

王晓玲 董 星* 许 海 吴向阳

(江苏大学环境与安全工程学院,镇江 212013)

摘 要 以三乙二醇、异丁基三甲氧基硅烷为原料,首先合成关键中间体二联咪唑与单碘代笼型聚倍半硅氧烷(单碘代 POSS)。二者通过季铵化反应,生成新型哑铃型 POSS。利用核磁共振氢谱、硅谱及元素分析对其结构进行鉴定,并利用 DSC 及 TGA 对其热性能进行研究。结果表明,合成的哑铃型 POSS 熔点为 199℃,热稳定性良好($T_{d5}=294^{\circ}\text{C}$)。

关键词 笼型聚倍半硅氧烷,咪唑盐,杂化材料,哑铃型

Synthesis of a novel dumbbell-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane

Wang Xiaoling Dong Xing Xu Hai Wu Xiangyang

(School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract Starting from triethylene glycol and (*i*-Bu) trimethoxysilane, key intermediates of bis-imidazole and mono (iodopropyl)-hepta (*i*-Bu) POSS were prepared firstly. And dumbbell-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane imidazolium salt was prepared via quaterization reaction between bis-imidazole and mono (iodopropyl)-hepta(*i*-Bu)POSS. The structure was characterized by ^1H NMR, ^{29}Si NMR and elemental analysis, and thermal behavior was studied by DSC and TGA. The results showed that polyhedral oligomeric silsesquioxane melt at 199℃ and had excellent thermal stability ($T_{d5}=294^{\circ}\text{C}$).

Key words polyhedral oligomeric silsesquioxane, imidazolium salt, hybrid material, dumbbell-shape

有机-无机杂化材料因兼具有机物与无机物的特性,成为本世纪最具发展潜力的材料之一。几乎所有的纳米填料和聚合物都可用来制备有机-无机杂化材料。如果能在分子水平将有机部分与无机部分结合起来,那么它还可能具备单独有机组分、无机组分无法比拟的性能。笼型聚倍半硅氧烷^[1-2](POSS)就是这样一类新型分子内有机-无机杂化体。POSS 核心为 Si—O—Si 无机框架,可以保证其良好的机械性能及热稳定性;四周被 8 个有机基团包裹,易于实现结构设计。POSS 结构的特殊性决定了其在高分子领域具有独特优势:功能化 POSS 可与聚合物形成共价键,不仅可以消除无机粒子的团聚和两相界面结合力弱的问题,实现真正的分子级分散,还可能在有机-无机界面效应影响下产生新的性能,为从分子水平改进高分子聚合物提供可能。研究表明 POSS 的引入,通常可以改善聚

合物基体的热稳定性、机械强度、介电性能和光学性能等^[3-4],因此利用 POSS 制备有机-无机杂化材料已成为纳米材料的研究热点。

近年来,一类特殊的 POSS 衍生物——哑铃型 POSS,逐渐引起关注。它包含两个相同的 POSS 笼,由桥键共价连接起来。通过改变桥键,可以获得一系列具有不同对称性、长度及功能的 POSS 衍生物。哑铃型 POSS^[5-10]通常可由顶角带帽法、硅氢加成或 sonogashira 偶联反应制备。但上述方法均存在不足,如纯化难、产率低、昂贵的催化剂等。合成哑铃型 POSS 研究成果的报道还比较有限。少数研究表明,与单个 POSS 笼衍生物相比,哑铃型 POSS 可能有更好的热稳定性。为此,有必要合成新型哑铃型 POSS。

本研究以三乙二醇、异丁基三甲氧基硅烷为原料,首先合成关键中间体二联咪唑与单碘代 POSS,

基金项目:江苏大学高级人才科技启动基金(1281370045);江苏大学青年骨干教师培训工程(5521370009)

作者简介:王晓玲(1993-),女,硕士,主要研究方向为有机-无机杂化材料。

联系人:董星(1982-),女,博士,讲师,主要从事杂化材料的合成及性能研究。

之后二者通过季铵化反应,得到新型哑铃型 POSS。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丁基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三氯硅烷,均为分析纯,上海迈瑞尔化学试剂有限公司;一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碘化钠(NaI)、对甲苯磺酰氯(TsCl)、咪唑、三乙二醇、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、丙酮、三乙胺(TEA)、甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。 THF 在钠丝存在下蒸馏以除去水分,其他试剂均直接使用。

核磁共振仪(^{29}Si , ^1H -NMR, AV 400 型),德国布鲁克公司;元素分析仪(Vario Macro Cube 型),德国 Elementar 公司;差式量热扫描仪(DSC, DSC1 型),美国 Mettler toledo 公司;热失重分析仪(TGA, Sta449c 型),德国 Netzch 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 二联咪唑的制备

二联咪唑的合成按照参考文献[11]制备。

1.2.2 单氯代 POSS 的合成

称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2g, 47.6mmol)、去离子水(1.6g, 88.9mmol)溶于丙酮(88mL)与甲醇(12mL)的混合溶液,缓慢加入异丁基三甲氧基硅烷(18.66g, 104.7mmol),回流反应 12h。冷却至室温,加入 1mol/L HCl 酸化。过滤,可得白色固体,即制得 POSS 三醇,采用乙腈多次洗涤,40℃真空干燥 24h,直接用于下步反应。

称取 POSS 三醇(7.9g, 10mmol)溶于 THF (100mL)和 TEA (3mL)的混合溶液,0℃条件下快速加入 3-氯丙基三氯硅烷(3.18g, 15mmol)。室温搅拌 12h,过滤除去沉淀,减压蒸出溶剂,得白色粗品,即制得单氯代笼型聚倍半硅氧烷(单氯代 POSS),产率 89%。

1.2.3 单碘代 POSS 的合成

称取单氯代 POSS(2g, 2.2mmol)溶于 THF (50mL)和丙酮(20mL)的混合溶液,加入 NaI (20g, 133mmol),避光回流反应 48h。反应液冷至室温,减压蒸出溶剂。加入二氯甲烷(80mL)和去离子水(80mL),分出有机相,水洗,无水硫酸镁干燥,过滤,蒸出溶剂,得白色粗品,利用二氯甲烷/甲醇重结晶,即制得单碘代笼型聚倍半硅氧烷(单碘代 POSS),产率 82%。

1.2.4 哑铃型 POSS 的合成

分别称取单碘代 POSS(0.984g, 1mmol)和二

联咪唑(0.125g, 0.5mmol)溶于甲苯(10mL),回流反应 12h。冷至室温,加入去离子水(10mL),分出有机相,水洗,无水硫酸镁干燥。过滤,减压蒸出溶剂,得微黄色固体,即制得哑铃型 POSS,产率 78%。

2 结果与讨论

2.1 ^1H -NMR 分析

单碘代 POSS 和哑铃型 POSS 的 ^1H -NMR 谱图见图 1。从图中单碘代 POSS 的谱线可以看出, 3.23×10^{-6} 、 1.97×10^{-6} 和 0.76×10^{-6} 3 组峰分别为 POSS 中碘丙基上的 3 个亚甲基的氢; 0.99×10^{-6} 处双峰为 POSS 中异丁基上两个甲基的氢; 0.6×10^{-6} 处为 POSS 中异丁基上亚甲基的氢;进行季铵化反应生成哑铃型 POSS 后,与咪唑环直接相连的 POSS 上亚甲基的化学位移为 4.39×10^{-6} ,其他属于 POSS 单元的质子峰基本保持不变,同时在哑铃型 POSS 中出现属于二联咪唑的质子峰,即 9.90×10^{-6} 、 7.76×10^{-6} 、 7.35×10^{-6} (咪唑环),以及 4.61×10^{-6} 、 4.01×10^{-6} 和 3.72×10^{-6} (烷氧链);二联咪唑单元与 POSS 单元二者峰面积比近似为 2:1,与化学式相符。同时为确定反应过程中 POSS 的笼型结构是否被破坏,对哑铃型 POSS 进行了 ^{29}Si -NMR 测试,出现三个硅的特征吸收峰,分别为 -67.47×10^{-6} 、 -67.52×10^{-6} 和 -69.22×10^{-6} ,说明 POSS 的笼形结构完整。

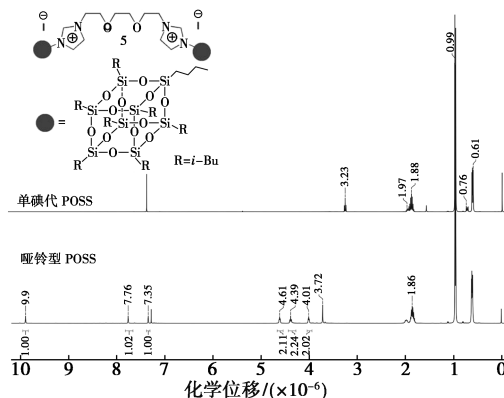


图1 单碘代 POSS 和哑铃型 POSS 的 ^1H -NMR 谱图

2.2 元素分析

为进一步确定成功合成了哑铃型 POSS,采用元素分析对其所含 C、H、N 三种元素含量进行测定,结果如下: C 40.09%, H 7.054%, N 2.54%。与理论值基本相符(C 40.01%, H 7.08%, N 2.52%),研究结果表明成功制得哑铃型 POSS。

2.3 热性能分析

哑铃型 POSS 的 DSC 曲线见图 2。从图可以看

出,哑铃型 POSS 的 DSC 曲线,出现一个尖锐的熔融峰,代表其熔点为 199℃。

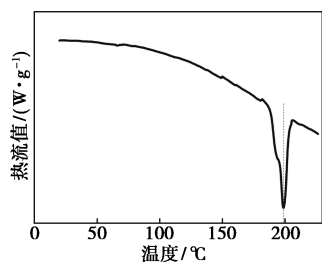


图 2 哑铃型 POSS 的 DSC 曲线图

哑铃型 POSS 的 TGA 曲线见图 3。从图可以看出,哑铃型 POSS 在 275℃ 前没有明显失重,随着温度继续升高,在温度达到 294℃ 条件下,哑铃型 POSS 的失重率为 5% ($T_{d5} = 294^\circ\text{C}$),在 294 ~ 357℃ 温度区间,分解速度明显,温度高于 357℃ 后,分解基本完全,最终残存率为 3.86%。

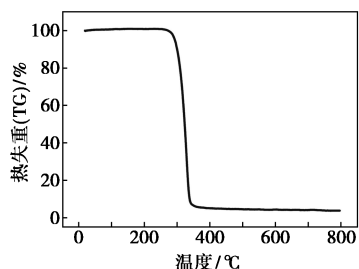


图 3 哑铃型 POSS 的 TGA 曲线图

3 结论

以二联咪唑与单碘代 POSS 为关键中间体,通过季铵化反应,成功合成了哑铃型 POSS。研究结果表明:哑铃型 POSS 熔点为 199℃,具有良好的热稳定性 ($T_{d5} = 294^\circ\text{C}$)。该合成方法操作简便,原料经济易得,产物提纯方便,为设计合成哑铃型 POSS 衍生物提供了思路,为制备高性能有机-无机杂化材

料提供了更多选择。

参考文献

- [1] Li G Z, Wang L C, Ni H L, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review[J]. J Inorg Organomet Polym, 2001, 11: 123-154.
- [2] Cordes D B, Lickiss P D, Rataboul F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. Chem Rev, 2010, 110: 2081-2173.
- [3] 马莉, 宋江选, 李齐方. 基于倍半硅氧烷的有机-无机杂化材料研究[J]. 高分子通报, 2013(4): 151-164.
- [4] 姚敏, 王嘉骏, 顾雪萍, 等. POSS 基树枝状大分子的合成与应用. 化学进展, 2012(24): 405-412.
- [5] Hu J K, Zhang Q C, Gong S L. Bridged polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS): a potential member of silsesquioxanes[J]. Chin Chem Lett, 2012, 23(2): 181-184.
- [6] Hitoshi A, Kensuke N. Syntheses and properties of dumbbell-shaped POSS derivatives linked by luminescent *p*-conjugated units[J]. J Polym Sci Pol Chem, 2012, 50(20): 4170-4181.
- [7] Blanco I, Abate L, Bottino F A, et al. Synthesis and thermal properties of new dumbbell-shaped isobutyl-substituted POSS linked by aliphatic bridges[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 116(1): 5-13.
- [8] Blanco I, Abate L, Bottino F A. Synthesis and thermal characterization of new dumbbell-shaped cyclopentyl-substituted POSSs linked by aliphatic and aromatic bridges[J]. Therm Anal Calorim, 2015, 121(3): 1-10.
- [9] Su X, Guang S, Xu H, et al. Controllable preparation and optical limiting properties of POSS-based functional hybrid nanocomposites with different molecular architectures[J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 8969-8976.
- [10] Lee J, Cho H J, Jung B J, et al. Stabilized blue luminescent polyfluorenes: introducing polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Macromolecules, 2004, 37(23): 8523-8529.
- [11] Bara J E. Versatile and scalable method for producing N-functionalized imidazoles[J]. Ind Eng Chem Res, 2011(50): 13614-13619.

收稿日期: 2017-03-01

修稿日期: 2018-03-30

大连理工超疏水研究破吉尼斯世界纪录

大连理工大学机械工程学院教授刘亚华研制的超疏水材料, 可将固液接触时间的理论极限大幅缩短 80%。近日, 该研究成果成功挑战了吉尼斯世界纪录。

固液接触时间是衡量材料表界面动态润湿性的一个重要参数。固液接触时间越短, 固液表界面间质量、动量和能量交换越快, 材料表界面的性能越好。此前学术界普遍认为, 在超疏水表面, 固液接触时间仅取决于液体的性

质。对于大小恒定的液滴, 固液接触时间为一个常数。

为打破固液界面固有的接触时间极限, 刘亚华团队发展了基于亚毫米尺度的非常规超疏水体系。该独特表面能让撞击在表面的液滴在铺展到最大时以饼状弹起, 避免了常规超疏水表面上液滴铺展后的收缩阶段, 从而将固液接触时间的理论极限缩短了 80%。同时, 该现象具有普适性, 可在各种材料基底上实现。(新型)