

文章编号 :1002-1124(2010)06-0005-03

含活性氢基的八聚笼型 倍半硅氧烷的合成与表征 *

范敬辉 张 凯 吴菊英 马 艳

(中国工程物理研究院 总体工程研究所 四川 绵阳 621900)

摘 要 笼形倍半硅氧烷具有较低的介电常数。采用正硅酸乙酯和季铵碱为原材料,合成了八聚四甲基铵基笼型倍半硅氧烷,并采用二甲基氯硅烷对其进行烷基取代,得到了含活性氢基的八聚笼型倍半硅氧烷。采用核磁共振 ^{29}Si 、 ^{13}C 、 ^1H 谱和凝胶渗透色谱 GPC 对其结构进行了表征和确认。

关键词 八聚笼型倍半硅氧烷 活性氢基 合成 结构确认

中图分类号 :TQ264.1

文献标识码 :A

Synthesis and characterization of octa polyhedral oligomeric silsesquioxane containing functionalized hydrogen side group*

FAN Jing-hui ZHANG Kai ,WU Ju-ying ,MA Yan

(Institute of System Engineering ,China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

Abstract Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) possesses quite low dielectric constant. Octa tetramethylammonium polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) was synthesized by the reaction between ethyl silicate and tetramethylammonium hydroxide. And then silanized by chlorodimethylsilane to prepare octa POSS containing functionalized hydrogen side group. The product were characterized by ^{29}Si -NMR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR and GPC, then its structure was certified.

Key words: octa polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) ,functionalized hydrogen side group ,synthesis ,structure certifying

随着大规模集成电路的发展,要求降低材料的介电常数,以减小量子隧道效应和电磁干扰引起的能耗。多面齐聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes,简称 POSS)是一类有机多官能化的纳米硅氧烷颗粒。由于具有纳米尺寸的空腔,具有较低的介电常数(2.1 ~2.7),通过接枝、共聚、共混等方法将 POSS 单体引入到其它聚合物中,可以有效地降低聚合物的介电常数。

硅氢化反应是一种 Si-H 键加成到不饱和键上的反应,有机硅聚合物可通过硅氢化反应进行化学改性。含有活性硅氢键(Si-H)的倍半硅氧烷适合于进一步制备倍半硅氧烷/聚合物复合绝缘材料。八聚氢基笼形倍半硅氧烷 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (octahydro POSS,简写作 octa H- POSS),其结构见图 1。

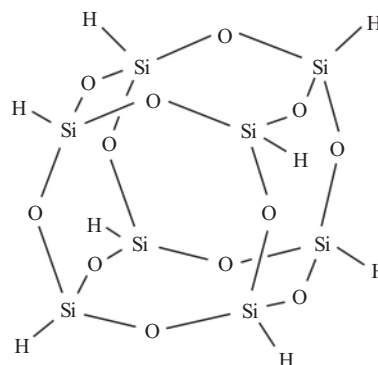


图 1 octa H-POSS 的结构示意图

Fig.1 Sketch map of octaH-POSS

可以用 octa H- POSS 作为初始前驱体进行硅氢化反应已用来制备大量新的令人感兴趣的加成产物。Bassindale 等将 octa H- POSS 与一系列烯基封端的烃通过铂催化硅氢化反应生成了八臂倍半硅氧烷^[1]。他们也采用 Et_2NOH 催化 octa H- POSS 与 $\text{Vi}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 的反应得到了带有羟基封端手臂的章鱼形分子^[2]。Laine 和其合作者利用 octa H- POSS 与甲基丙烯酸炔丙酯通过铂催化发生硅氢化反应制备

收稿日期 2010-04-06

基金项目:中国工程物理研究院重大基金资助项目(2007A03003)

作者简介:范敬辉(1971-),女,黑龙江黑河人,高级工程师,学士,主要从事高分子功能材料的应用研究。

了 octa H- POSS 部分取代衍生物^[3-5]。以类似的方法,他们也把甲基丙烯酸酐丙酯与 octa H- POSS 反应得到了相应的四取代加成物。Sellenger 和 Laine 同样将 4 当量或者 8 当量的烯丙基缩水甘油醚与 octa H- POSS 进行了铂催化硅氢化反应,分离出了含有 4~7 个反应点的产物^[6,7]。

但是 octa H- POSS 活性很高,在空气中性能不够稳定,致使其应用受到了限制。相对而言,八聚氨基二甲基硅氧基笼型倍半硅氧烷 octa dimethylsilane- POSS (简写作 octa HDMSO- POSS) 的活性较低,所含的活性硅氢键可以与有机物的端基双键在催化剂的作用下发生硅氢化反应,得到倍半硅氧烷的有机衍生物,其结构见图 2。

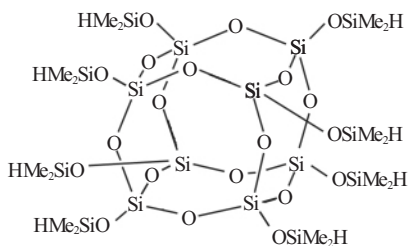


图 2 octa HDMSO-POSS 的结构示意图

Fig.2 Sketch map of octa HDMSO-POSS

本文以正硅酸乙酯和季铵碱为原材料,首先合成八聚四甲基铵基笼型倍半硅氧烷 Octa tetramethylammonium- POSS (简写作 octa TMA- POSS),其结构见图 3。

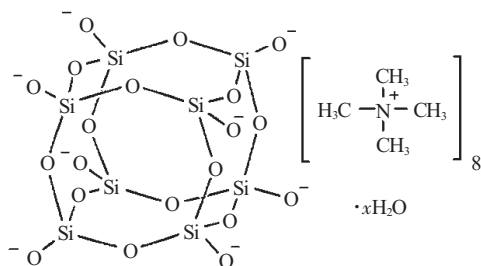


图 3 octa TMA-POSS 的结构示意图

Fig. 3 Sketch map of octa TMA-POSS

然后对其进行烷基化反应,得到目标产物。采用核磁共振 ²⁹Si、¹³C、¹H 谱和凝胶渗透色谱(GPC)对目标产物的结构进行了表征,并与百灵威公司(CAS 125756-69-6)的 octa HDMSO- POSS 进行结构对比,证明结构一致。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲醇、正己烷、丙酮、季铵碱、正硅酸四乙酯 均

为分析纯;蒸馏水(实验室自备);二甲基氯硅烷(96%)。

1.2 Octa TMA-POSS 的合成^[8]

按文献[8]的方法制备。

1.3 Octa HDMSO-POSS 的合成

将三口烧瓶通入 N₂ 驱氧除水,将二甲基氯硅烷与正己烷混溶,搅拌、冰浴。将 octa TMA- POSS 与甲醇混溶,滴加入二甲基氯硅烷与正己烷的混合溶液中,冰浴反应 24h。分液,下层用正己烷萃取后,将正己烷相与上层合并。减压蒸发,得到白色固体,真空干燥后即得到目标产物 octa HDMSO- POSS。

2 结果与讨论

2.1 Octa TMA-POSS 的结构确认

为了确认按文献^[8]制备的化合物为 Octa TMA- POSS(CAS 69667-29-4),将其进行 Si- NMR 测试,测试条件为:温度 300K,频率 59.63 MHz,用四甲基硅作为内标,用甲醇为溶剂。与样品的 ²⁹Si- NMR 谱对照,结果见表 1。

表 1 制备出样品的 ²⁹Si NMR 测试结果

Tab.1 ²⁹Si NMR figures of compound synthesized and compound CAS 69667-29-4

样品	合成的化合物	CAS 69667-29-4 的样品
²⁹ Si NMR	$\delta = -100.79 \times 10^{-6}$	$\delta = -100.86 \times 10^{-6}$

1 个硅原子与 4 个氧原子键连的硅原子是 Q 型硅原子,与 1 个端基氧原子和 3 个骨架氧原子相连的称 Q₃ 型硅原子。八聚笼形硅酸盐的骨架由硅氧多元环形成的立方多面体组成,可看作为两个四硅四氧八元环通过四个氧桥键组成的立方六面体结构。其中的硅原子只以一种状态存在,即 Q₃ 型硅原子,其化学位移通常在 $-90 \times 10^{-6} \sim -105 \times 10^{-6}$ 之间。

从表 1 可见,合成的产物的 ²⁹Si- NMR 谱数据峰仅出现一次,表明是单一规整的结构,其化学位移在 -100.86×10^{-6} 位置处,与 Q₃ 硅的化学位移理论值相符;与 CAS 编号为 69667-29-4 的样品的 ²⁹Si- NMR 谱数据进行对照,发现二者具有一致性,可以确认合成的化合物 Octa TMA- POSS。

2.2 Octa HDMSO-POSS 的结构确认

可采用 ¹H、¹³C、²⁹Si NMR 对 Octa HDMSO- POSS 的结构进行研究,其中 ¹H、¹³C NMR 用于确认取代基的结构。而取代基 R 的电负性是影响 ²⁹Si 化学位移的主要因素,R 电负性增强,化学位移移向高场。对制备的化合物进行的 ¹H- NMR、¹³C- NMR、²⁹Si- NMR

分析,并与 CAS 编号为 125756-69-6 的样品的谱图对照,结果见表 2。

表 2 样品的 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si NMR 测试结果

Tab.2 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR figures of compound synthesized and compound CAS 125756-69-6

样品	合成的化合物 / $\times 10^{-6}$	CAS 125756-69-6 的化合物 / $\times 10^{-6}$
^1H NMR	$\delta = 0.268 \sim 0.278$ 、 $\delta = 4.739 \sim 4.758$	$\delta = 0.269 \sim 0.278$ 、 $\delta = 4.731 \sim 4.768$
^{13}C NMR	$\delta = 0.0933$ 、 $\delta = 76.4377 \sim 77.2842$	$\delta = 0.0922$ 、 $\delta = 76.4314 \sim 77.2779$
^{29}Si NMR	$\delta = -108.42$, $\delta = -1.18$	$\delta = -108.42$, $\delta = -1.19$

为了进一步证明合成产物具有规整的笼形结构,采用 GPC 测试聚合物的各种平均相对分子质量,并计算出聚合物的相对分子质量分布,见表 3。

表 3 GPC 测试结果

Tab. 3 GPC figures of compound synthesized and compound CAS 125756-69-6

样品	重均分子 量 Mw / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	数均分子 量 Mn / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	多分散指 数 PDI / $\text{Mw} \cdot \text{Mn}^{-1}$
合成的化合物	1010	949	1.06
CAS 125756-69-6 的化合物	1020	961	1.06

2.2.1 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 分析 从合成化合物的 ^1H -NMR 谱数据可看出,最强的 2 个单峰数据分别在 $\delta = 0.269 \times 10^{-6} \sim 0.278 \times 10^{-6}$ 与 $\delta = 0.4.731 \times 10^{-6} \sim 0.4.768 \times 10^{-6}$,分别是取代基 $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 和 HSiO 的两组质子峰,两峰面积的积分比为 6:1,证明了该化合物中的氢原子为 2 个甲基氢和 1 个原子氢。另外,在 ^{13}C NMR 谱数据中也显示有 2 个峰 $\delta = 0.0922 \times 10^{-6}$ 与 $\delta = 76.4314 \times 10^{-6} \sim 77.2779 \times 10^{-6}$,代表取代基 $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 上 C 原子 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ 的峰。将 CAS 125756-69-6 的样品的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱数据与之对照,发现数据极其相似,由此可以确认合成产物的取代基为氨基二甲基硅氧基(HDMSO)。

2.2.2 ^{29}Si NMR 分析 从表 2 的数据可以看出,

合成化合物的 ^{29}Si NMR 谱显示出 2 个单峰,其中笼上硅原子的化学位移出现在 -108.42×10^{-6} ,证明为 Q_3 型硅原子,由此可以推断,对 Octa TMA-POSS 进行烷基化并没有破坏笼型结构,但由于受到取代基 $\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ 中 Si 的屏蔽而移向高场,笼外悬挂的基团的硅化学位移在 -1.18×10^{-6} ,属于 M 型硅原子化学位移($20 \times 10^{-6} \sim -10 \times 10^{-6}$)范围内,证明是与 1 个氧原子相连的化学结构,并与 3 个 C 或其它原子相连。结合 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 的分析结果及原材料的分子结构,可以推断反应过程为 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ 基团取代了 Octa TMA-POSS 上的四甲基铵根离子 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$,连接到了笼外悬挂的氧原子上。将 CAS 125756-69-6 样品的 ^{29}Si -NMR 谱数据与之对照,发现基本一致,由此可以确认合成产物为 Octa HDMSO-POSS。

2.2.3 GPC 分析 用凝胶渗透色谱 GPC 对合成化合物的摩尔质量进行了测定,并与 CAS 125756-69-6 的样品的 GPC 测试结果进行对照(见表 3)。

由此可以看出,合成的化合物与 CAS 125756-69-6 的样品分子量数据基本吻合,而目摩尔质量分布很窄。所以从 GPC 数据,可推测被测物质中不含有各种分子量的高聚物,初步判定为单种分子量的齐聚 Octa HDMSO-POSS。

参 考 文 献

- [1] ARBassindale, Gentle TE. [J] Mater. Chem., 1993, 3(12): 1319-1324.
- [2] ARBassindale, Gentle J. [J] Organometallic Chem., 1996, 521: 391-394.
- [3] A. Sellinger, C. X. Zhang and R. M. Laine, Abstracts of Papers Am. J. Chem. Soc., 1995, 210: 114-116.
- [4] A. Sellinger and R. M. Laine, Abstracts of Papers Am. J. Chem. Soc., 1994, 208: 79-83.
- [5] A. Sellinger and R. M. Laine [J] Chem. Mater., 1996, 8(8): 1592-1596.
- [6] A. Sellinger, L. R. M. [J] Abstracts of Papers Am. Chem. Soc., 1996, 211: 604-607.
- [7] A. Sellinger and R. M. Laine [J] Macromolecules, 1996, 29: 2327-2341.
- [8] I. Hasegawa and S. Motojima. [J] Organometallic Chem., 1992, 441: 373-380.