

钛杂化倍半硅氧烷及其衍生物的合成与结构分析

摘 要

立方笼型倍半硅氧烷是一种新兴的无机纳米粒子基础材料,它以 Si-O-Si 键构成的硅氧六面体为核心,通过键联各种活性基团,可以形成多种无机有机纳米杂化材料。倍半硅氧烷衍生的杂化材料具有较高的硬度和热稳定性,引起人们的广泛关注。

含钛催化剂对有机化合物氧化反应具有很好的催化活性和选择性,特别是钛硅分子筛材料近年来成为催化化学研究的热点。人们预测通过钛掺杂,倍半硅氧烷将具有一些特异的物理化学性质。

本文以一种易得的倍半硅氧烷前驱体——笼形八聚硅酸盐为原料,合成了一种结构特殊的新型钛硅固体材料。并对其分别用羧酸活性染料和邻苯二酚进行了改性,拓展了该材料对可见光的吸收范围。

本文的第二章以正硅酸乙酯为硅源,在较高浓度季铵碱的催化作用下,在甲醇溶液中水解,近似定量地生成了笼形八聚硅酸四甲基铵倍半硅氧烷。并以之为母体,用二甲基氯硅烷进行了硅烷基化反应。本文对文献报道的实验室合成工艺进行了一些改进,避免了有毒溶剂的使用并降低了合成成本,减少了硅烷基化试剂的用量并提高了产品收率和纯度。对反应产物用 FT-IR、TG-DTA 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 等手段进行了结构表征,证明本文所述的合成过程形成了规整性很高的倍半硅氧烷纳米粒子。

本文的第三章以笼形八聚硅酸四甲基铵倍半硅氧烷为原料,以合成了一种新型的钛硅固体材料。并对所得产物分别用 FT-IR、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、粉末 XRD、UV-Vis、高分辨 TEM、ICP 和元素分析等手段进行了结构表征。该钛硅固体材料与众不同的结构特点是:它以完整的氧基倍半硅氧烷为结构基元,以钛氧四面体为桥联基团,两者在二维平面上缔合并重复排列形成规整性较高的层状结构,进而形成钛硅固体材料。

本文的第四章分别使用罗丹明-B 和甲基红对钛杂化倍半硅氧烷进行了改性,得到了两种经染料改性的倍半硅氧烷材料。并对其用 FT-IR 和 UV-Vis 进行了初步的结构表征和光化学性质分析。改性钛杂化倍半硅氧烷中生色基团的吸收光谱有一个明显的红移现象,本文对这一现象给出了一个合理的解释。

本文的第五章以邻苯二酚作为光敏化试剂对钛杂化倍半硅氧烷进行了改性，并对所得产物利用 FT-IR 和 UV-Vis 吸收光谱进行了初步的结构表征和光化学性质的分析。所得产物 UV-Vis 吸收带红移非常显著，光敏化基团掺杂量和产物的摩尔消光系数远大于染料改性产物，且性质更加稳定。本文利用分子轨道理论的一些结论对所得产物光化学性质的显著改变给出了一个较为合理的解释。

本文以笼形八聚硅酸盐为母体，合成了一系列含有钛氧四面体的倍半硅氧烷衍生物。这些钛硅复合材料在可见光区和近紫外光区有一些特殊的光化学活性，可望成为新型的光化学反应催化剂，有着广泛的应用前景。

关键词：倍半硅氧烷 钛杂化 合成 染料改性 邻苯二酚

Abstract

The polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) has an integral structure with high symmetry and has an average diameter of only 1.5 nm. POSS represents a rather versatile class of potential three-dimensional building blocks for the synthesis of nanostructured materials. In recent years, silsesquioxane-derived materials have received great attention due to their special structure and excellent physico-chemical, thermal and mechanical properties. In this dissertation, some kinds of silsesquioxane-derived materials have been synthesized.

The metallasiloxanes have attracted considerable interest nowadays, because the presence of a metal in the siloxane framework often results in high thermal stability and improved catalytic and conducting properties. Titanium is often used as heteroatom due to its excellent photocatalytic activity. According to the literatures, incompletely condensed polyhedral silsesquioxanes is often used as precursor to synthesize titanium-hybrid silsesquioxanes.

In this dissertation, a new kind of titana-silica material was synthesized using cubic cage-like octasilicate as precursor. Then the material was modified by Methyl Red, Rhodamine-B and pyrocatechol separately. The modification expands the absorption ability of UV-Visible light of the material.

In Chapter 2, cubic cage-like tetramethylammonium octasilicate was synthesized using ethyl silicate and tetramethylammonium hydroxide as precursors. And then Octa(dimethylsiloxy)silsesquioxane was synthesized by the reaction between octasilicate and chlorodimethylsilane. The products were characterized by FT-IR, TG-DTA and $^{29}\text{Si-NMR}$, which suggested that the cubic silicate cages were created in this way.

In Chapter 3, a new kind of titanium hybrid silsesquioxane was synthesized using cubic cage-like tetramethylammonium octasilicate and dichlorodiethoxytitanium as precursors. The product was characterized by

FT-IR, ^{29}Si -NMR, UV-Vis, and XRD, which suggested that different from other titanium-silicon materials, the titanium hybrid silsesquioxane was formed with cubic cage-like POSS as building blocks and titanium as bridge atoms, and had a layer-structure.

In Chapter 4, two kinds of dye-doped titanasilsesquioxanes were synthesized using titanium hybrid silsesquioxane, methyl red and rhodamine-B as precursors. The products were characterized by FT-IR and UV-Vis. A bathochromic shift was found after dye doping, and an explanation was given in this dissertation.

In Chapter 5, a new kind of derivative of silsesquioxane was synthesized using titanium hybrid silsesquioxane and pyrocatechol as precursors. The product was characterized by FT-IR and UV-Vis. The product is stable and has a grand absorbance. A remarkable bathochromic shift was found after the reaction with pyrocatechol. This great change of the photochemistry property was explained with Molecular Orbital Theory in this dissertation.

Keywords: Silsesquioxane, Titanium hybrid, Synthesis, Dye-doped, Pyrocatechol.

学位论文独创性声明


本人所呈交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据本人所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名：张达崴 日期：2005年05月28日

学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

作者签名：张达崴
日期：2005年05月28日

导师签名：
日期：2005.6.15

第一章 综 述

§ 1.1 概论

1.1.1 硅化学简介

在人类发现的 115 种元素中,电负性适中的碳元素所形成的化合物种类远远超过不含碳元素的化合物种类。与碳同族的硅元素所形成的化合物种类仅次于含碳化合物的种类。

如同有机化学的骨干元素是碳一样,硅元素在无机化学中也占有举足轻重的位置。碳元素电负性适中,有很强的共价倾向,和碳元素、氢元素、氧元素以及其他很多元素之间均可以形成很强的共价键,因此有机物能够形成相对比较稳定的碳骨架结构,而且其衍生物种类非常丰富;与之相比较而言,硅元素电负性较小,它和氧元素的亲合力远远大于它和包括硅本身在内的其他元素的亲合力。^[1] 硅—氧单键的键焓为 $466\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远大于硅—硅单键的键焓 ($226\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因而大多数含硅无机大分子的骨架都是由硅氧两种元素原子相间排列构成的。同时硅—氧单键的键焓也大于碳—碳单键的键焓 ($347\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 所以硅氧原子形成的骨架通常具有较高的稳定性。^[2] 由于硅原子的外层有 4 个价电子,与氧原子结合时通常能够形成 4 个共价键,而氧原子有 6 个价电子,与硅原子结合时通常只能形成 2 个共价键,所以硅氧化合物的骨架通常是由氧原子桥将各个硅原子连接而形成的,这种结构基元在自然界中广泛存在,例如固态二氧化硅的原子晶体就属于这种微观结构。当这种结构基元在一维空间重复排列时,每个硅原子将剩余 2 个自由价可以连接其他官能团。对于任意结构的硅氧骨架,如果硅的部分或全部自由价与有机基团连接,即可生成以硅氧链为骨架的无机—有机复合物,它们通常被统称为硅氧烷(Siloxane)。

由于碳—硅单键比较稳定,而碳—硅双键不易形成,在硅氧烷中无机相和有机相之间通常以碳—硅单键连接。硅氧烷无机—有机复合分子中的硅原子有几种不同的化学环境,根据与硅原子直接键联的碳原子和氧原子的数目,可以将硅原子分为 4 类:与 3 个碳原子和 1 个氧原子键联的称 M 型硅原子,与 2 个碳原子和 2 个氧原子键联的称 D 型硅原子,与 1 个碳原子和 3 个氧原子键联的称 T 型硅原子,与 4 个氧原子键联的称 Q 型硅原子。

在较大分子硅氧烷的网状骨架和大多数钛硅复合材料中,大量存在的是 Q 型硅原子,依据与该 Q 型硅原子相连的氧原子的化学环境,可以将 Q 型硅原子进一步细分为 5 种类型:与 4 个端基氧原子相连的称 Q^0 型硅原子,其化学环境为 $Si(O)_4$ 即原硅酸根,与 3 个端基氧原子和 1 个骨架氧原子相连的称 Q^1 型硅原子,其化学环境为 $Si(O)_3(OSi)$,与 2 个端基氧原子和 2 个骨架氧原子相连的称 Q^2 型硅原子,其化学环境为 $Si(O)_2(OSi)_2$,与 1 个端基氧原子和 3 个骨架氧原子相连的称 Q^3 型硅原子,其化学环境为 $Si(O)(OSi)_3$,与 4 个骨架氧原子相连的称 Q^4 型硅原子,其化学环境为 $Si(OSi)_4$,即类似于固态二氧化硅中硅原子的化学环境。

^{28}Si 是硅在自然界中丰度最大的同位素,其丰度为 92.21%,此外自然界中还存在 ^{29}Si (丰度为 4.70%)、 ^{30}Si (丰度为 3.09%) 等稳定同位素。其中 ^{29}Si 原子核是一种 $I=1/2$ 的核磁共振活性核,由于它不存在电四极矩,它的核磁共振波谱解析比较容易。利用这一性质, ^{29}Si -NMR 可以测试含硅分子结构特征,是硅化学中最重要的表征手段之一。

含硅分子中硅原子核周围化学环境的改变会使 ^{29}Si -NMR 的信号发生化学位移。 ^{29}Si -NMR 常选用四甲基硅烷 (TMS) 中硅原子的 NMR 信号作为相对标准。M 型硅原子的化学位移通常在 20ppm~10ppm 之间, D 型硅原子的化学位移通常在 -30ppm~60ppm 之间, T 型硅原子的化学位移通常在 -50ppm~80ppm 之间, Q 型硅原子的化学位移通常在 -70ppm~140ppm 左右,其中 Q^0 型硅原子的化学位移在 -71ppm, Q^1 型硅原子的化学位移通常在 -78ppm~81ppm 之间, Q^2 型硅原子的化学位移通常在 -81ppm~91ppm 之间, Q^3 型硅原子的化学位移通常在 -90ppm~105ppm 之间, Q^4 型硅原子的化学位移通常在 -110ppm~130ppm 之间。^[13] 利用 ^{29}Si -NMR 能够比较清楚地地区分硅氧烷中各个硅原子所处的化学环境。

1.1.2 倍半硅氧烷简介

在硅氧烷衍生物中,有一类结构比较规整的无机—有机杂化衍生物,其结构通式为 $(RSiO_{1.5})_n$,因化学计量式中硅氧原子个数最简比为半整数故名倍半硅氧烷 (Silsesquioxane)。主要有无规、梯形、桥形及笼形等结构类型。^[4] 由倍半硅氧烷衍生出的无机—有机纳米杂化材料具有硬度高、热稳定性高、透明均一、阻燃性好等优点,引起人们的广泛关注。^[5]

笼形(Cage-like, 又称立方 cubic 或球型 sphere)倍半硅氧烷的骨架由硅氧多元环形成的立方多面体组成, 其局部结构与二氧化硅相似。常见的笼形倍半硅氧烷主要有六聚、八聚、十聚和十二聚等种类, 均可看作两个硅氧多员环以硅氧硅桥键连接形成的闭式结构。其中笼形八聚倍半硅氧烷的骨架为两个四硅四氧八员环通过四个氧桥键组成的立方六面体结构(图 1-1), 与沸石或硅氧分子筛的结构非常相像。其硅氧骨架的三维尺寸在 1.5nm 左右, 且结构对称性很强, 是目前研究较多的一类硅氧化合物。^[4,5]

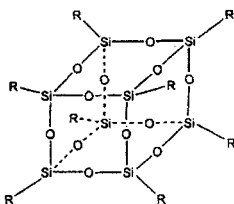


图 1-1 笼形八聚倍半硅氧烷的结构通式

1.1.3 笼形八聚倍半硅氧烷衍生聚合物纳米复合材料

笼形八聚倍半硅氧烷多面体的每个顶点处可以连入有机官能团, 形成多臂状或星型大分子单体, 以之为前驱体可以进一步得到以倍半硅氧烷纳米粒子为结构基元的无机—有机纳米杂化材料。在这类复合材料中, 硅化合物无机纳米粒子与有机高分子链间通过较强的化学键作用相互结合, 使无机纳米粒子能够均匀地分布于整个材料中, 避免了传统纳米复合材料所存在的纳米粒子易团聚和无机、有机两相间界面结合力弱的问题。^[5,6]

经笼形八聚倍半硅氧烷改性的聚合物纳米复合材料燃烧性能和热导率下降, 而抗氧化性、气体渗透性、玻璃态转化温度、热变形和熔体强度、模量增加显著, 尤其可贵的是材料拉伸性能基本不变。^[5,6] 倍半硅氧烷粒子引入现有有机聚合物材料中, 极大地增强了聚合物材料的机械性能和电气性能, 为高分子科学开拓了一个新的研究领域。

§ 1.2 笼形八聚倍半硅氧烷的合成

1.2.1 水解合成法合成笼形烷基倍半硅氧烷

笼形烷基倍半硅氧烷主要是利用氯硅烷或正硅酸酯及其烷基衍生物水解直

接制备的。按反应条件和进行程度的不同分为完全水解和部分水解——封角两种技术路线。

1.2.1.1 完全水解法

完全水解法又称溶胶——凝胶法，发展并完善于五六十年代，是合成笼形烃基倍半硅氧烷的经典方法。该方法的特点是产物分子为高度对称的立方体结构，且产物分子中通常存在 Si-C 键（氢倍半硅氧烷除外）。

用完全水解法作为合成路线制备的笼形烃基倍半硅氧烷中，常见的是笼形八聚甲基倍半硅氧烷。以甲基三乙氧基硅烷为原料在甲醇介质中碱催化水解就可以得到笼形甲基倍半硅氧烷。A. J. Barry 等人对这一合成路线最早进行了报道，（图 1-2）他们采用的反应体系以甲醇为溶剂，含 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、含水 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、含 KOH $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，水解数日后产物在 $325^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 热裂解并真空升华。所得产物以八聚体居多（66~91%），另含部分十聚体、十二聚体和不完全水解的九聚体以及少量油状物。该路线成本较低，产率和选择性尚可，但因笼形八聚甲基倍半硅氧烷难溶于通常的有机溶剂，包括与其结构相似的液态小分子硅氧烷，对其进行官能化相对比较困难，致使其应用受到一定限制^[7,8]。

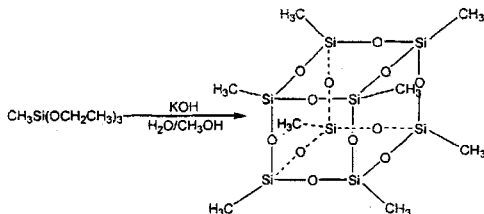


图 1-2 笼形八聚甲基倍半硅氧烷的合成法 (A. J. Barry)

笼形八聚乙基倍半硅氧烷较之笼形八聚甲基倍半硅氧烷有更好的溶解性，对其进行提纯和进一步反应比较容易。A. J. Barry 等人报道的合成方法是以乙基三氯硅烷为原料在醚介质中水解，将所得的粘稠油状水解产物混以氢氧化钠后在 $325^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 热裂解，并于 $190^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ 减压蒸馏得到产物。^[7] M. M. Sprung 等人报道的合成路线则是以乙基三乙氧基硅烷为原料，在苯溶液中以三倍物质的量的水进行盐酸催化的水解。（图 1-3）除苯以外，还可以选用无毒的乙醇为介质。该反应产率较低，Sprung 认为最佳的合成路线是选用等物质的量的乙基三氯硅烷和乙基三乙氧基硅烷在苯溶液中联合水解。产物可以用丙酮为溶剂重结晶加以

提纯。^[9]

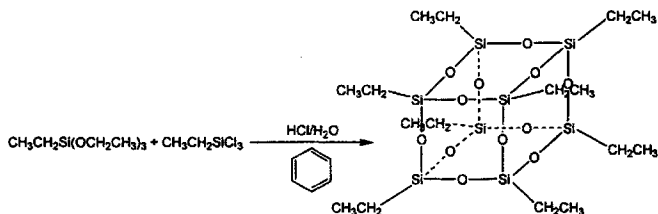


图 1-3 笼形八聚乙基倍半硅氧烷的合成法 (M. M. Sprung)

其他的寡聚烷烃基倍半硅氧烷,如八聚正丙基倍半硅氧烷和八聚正丁基倍半硅氧烷的合成路线在 A. J. Barry 的论文中也有介绍,均是以烷基三氯硅烷为硅源在乙醚中水解并真空升华得到的。随着烷基碳链的增长,寡聚烷基倍半硅氧烷的热稳定性有所下降,这是由于烷基在高温下被氧化造成的。^[7]

中国科学院北京化学研究所的袁长友等人在笼形八聚倍半硅氧烷衍生物的合成方面做了大量工作。他们于近期报道了以 γ -氯丙基硅酸三乙酯为原料,采用完全水解法成功地以较高产率合成了笼形八聚(γ -氯丙基)倍半硅氧烷。(图 1-4)他们将 γ -氯丙基硅酸三乙酯和浓盐酸溶于无水甲醇,密封后在室温下长时间搅拌反应,反应液逐渐浑浊并析出沉淀。反应结束后过滤收集沉淀并用甲醇洗涤,最后用正己烷/三氯甲烷重结晶。产率达 35%。由于该技术线路在烷基上引入了卤素原子作为活性官能团,所得产物可望比传统的烷基倍半硅氧烷有更好的反应活性。^[10]

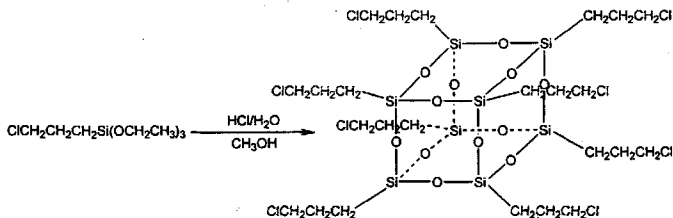


图 1-4 笼形八聚(γ -氯丙基)倍半硅氧烷的合成法 (袁长友)

烷基倍半硅氧烷具有较高的稳定性,但是不易进一步发生化学反应,相比较而言,不饱和烃基较烷基更加容易发生加成、聚合等化学反应,从而使得不饱和烃基取代的倍半硅氧烷比烷基倍半硅氧烷拥有更加广泛的应用前景。乙烯基聚倍半硅氧烷的合成早在 1953 年就为 Wagner G. H. 等人报道,^[2,11] 笼形八聚乙烯基

倍半硅氧烷的合成路线则由 Voronkov 等人提出, 他们以乙烯基三氯硅烷为原料采用完全水解法制得笼形八聚乙烯基倍半硅氧烷。^[2,12,13] 笼形八聚烯丙基倍半硅氧烷由 Martynova 等人以烯丙基三氯硅烷为原料在醇相中完全水解制得。他们将乙醇冷冻至 -40°C , 逐滴加入烯丙基三氯硅烷, 然后保持在很低的反应温度下加入水, 并反应 20h。最后分批加入甲醇, 过滤收集产物, 干燥后真空升华, 产率约 7%。在反应体系中用氮气鼓泡可以提高产率。^[2,14]

与烷基相比较而言, 苯基可以发生多种亲电取代反应, 而相对于烯基等不饱和基团而言, 苯基的热稳定性和抗氧化性都更佳, 所以苯基取代倍半硅氧烷就成为了一种很有实用价值的有机硅材料。以苯基三氯硅烷为原料, 在苯基三甲基氢氧化铵的水溶液中水解缩聚后高温升华可以得到笼形八聚苯基倍半硅氧烷。^[15] 将其用发烟硝酸硝化可以得到八聚硝基苯基笼形倍半硅氧烷, 再用甲酸——三乙胺作还原剂, 四氢呋喃作溶剂, 钨作催化剂在 60°C 、氮气氛下进行氢迁移还原反应 5h, 得到笼形八聚苯胺基倍半硅氧烷。(图 1-5) 氨基的引入致使苯环反应活性大大增加, 以之为母体可以合成多种含苯基的笼形八聚倍半硅氧烷衍生物。^[16]

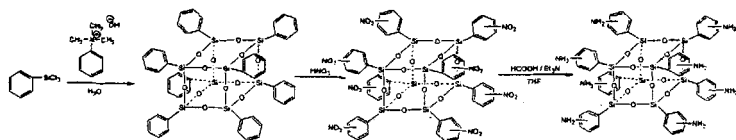


图 1-5 笼形八聚苯基倍半硅氧烷及其衍生物的合成 (R. Tamaki)

氢倍半硅氧烷则是完全水解法制备笼形倍半硅氧烷的又一个实例。笼形八聚氢倍半硅氧烷最早是在 1959 年由 Müller 等人偶然用 HSiCl_3 水解合成, 产率较低 (仅 1%)。随后 Agaskar 等对合成工艺进行了改进, 他们在混合有机溶剂中以三氯化铁和盐酸催化水解, 大大提高了产率 (达 17.5%)。最近 Crivello 等人改变加料方法, 利用氮气流将 HSiCl_3 带入反应体系, 使产率达到 23%, 为当时文献报道的最好值。^[5,17,18]

氢倍半硅氧烷含有活性很高的硅—氢键, 在氢氯铂酸催化下很容易与碳碳双键等不饱和烃基发生还原加成反应得到烷基取代产物; 在光照条件下也很容易被卤素等强氧化剂氧化得到全卤代的产物; 还可以与一些金属羰基化合物和有机金属化合物反应生成金属杂化的倍半硅氧烷。可以利用这些性质进一步制备笼形八

聚倍半硅氧烷的各种无机 / 有机衍生物。A. Sellinger 等人在这方面做了大量工作。他们将笼形八聚氢倍半硅氧烷与烯丙基缩水甘油醚在铂盐的催化下反应, 通过改变反应物的投料比和改变催化剂种类, 成功地合成了四取代和七取代的产物。生成的无机 / 有机复合物用 TGA 分析, 显示其有非常优异的热稳定性。^[19] J. J. Morrison 等人将笼形八聚氢倍半硅氧烷与笼形八聚乙烯基倍半硅氧烷反应, 得到了含有倍半硅氧烷粒子的三维网状聚合物材料。^[20]

综上所述, 完全水解法制备笼形倍半硅氧烷主要以烃基三氯硅烷或烃基硅酸三酯为原料, 水解反应一般在含水的有机溶剂中进行, 并用酸、碱或金属盐作催化剂。限于单体来源, 这条路线主要用于制备笼形八聚短链烷基、苯基或氢倍半硅氧烷, 在纳米杂化材料中应用较少。除了生成笼形八聚倍半硅氧烷外, 还会生成六聚、十聚、十二聚等其他聚合度的笼形倍半硅氧烷以及少量梯形和无规的倍半硅氧烷副产物, 最后通常是通过真空下高温升华分离产物。由于影响水解反应的因素很多, 如溶剂性质、单体浓度、单体官能团性质、催化剂种类、反应温度、水的浓度以及产物的溶解性等,^[10] 而人们在很多影响水解的问题上缺乏统一的认识, 也没有足够的基本规律可供遵循和参照, 目前利用完全水解法制备笼形倍半硅氧烷的合成工艺基本上还是经验性的, 加之反应时间长、反应选择性差、分离比较困难、产率低等不利因素, 致使该路线的应用受到了一定的限制。

1.2.1.2 部分水解——封角法

部分水解——封角法是一种有趣的技术路线, 它为合成单官能团倍半硅氧烷衍生物提供了一个较为理想的技术路线。具体过程是先制备出 $R_7[Si_7O_9(OH)_3]$, 这是一种分子为缺角立方体结构的笼形七聚倍半硅氧烷, 通常以分子间氢键缔合并以二聚体的形式存在 (图 1-6), 是一种极为有用的中间体; 然后再用带有官能团的烷基三氯硅烷与其反应封角而得到单官能化的笼形八聚倍半硅氧烷^[1,5,21]。

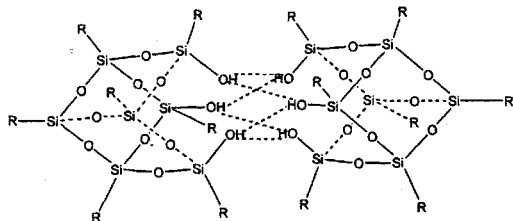


图 1-6 缺角笼形七聚倍半硅氧烷结构示意图

部分水解——封角法所需要的缺角前驱体最早是通过硅单体的不完全水解得到。利用具有一定空间位阻的环烷基三氯硅烷部分水解可以制备缺角的笼形八聚倍半硅氧烷，通常选用环戊烷基、环己烷基或环庚烷基三氯硅烷为原料，在丙酮——水体系中水解。J. F. Brown 等人最早提出了这种合成方法。^[22] F. J. Feher 等人对合成工艺和提纯方法进行了改进，他们把 3.0mol 环己烷基三氯硅烷溶解于大量(12L)丙酮中，于室温下小心滴加过量的(3.2L)水，并在室温下连续反应数月，析出白色的晶体含有三种物质，分别是主产物缺角笼形七聚环己烷基倍半硅氧烷、笼形六聚环己烷基倍半硅氧烷(不溶于吡啶)和不完全闭合的笼形八聚环己烷基倍半硅氧烷，可以利用它们溶解性的较大差异将其分离。将混合物溶于吡啶可以除去六聚体，最后在乙醚中重结晶可以得到纯净的缺角笼形七聚环己烷基倍半硅氧烷。^[23]

除部分水解法外，F. J. Feher 等人还发现，合成缺角硅氧笼还可以用碱催化下的笼形八聚倍半硅氧烷裂解法。该法采用环己烷基或异丁基笼形八聚倍半硅氧烷，与相同物质的量的氢氧化四乙基铵(35%水溶液)在四氢呋喃中回流反应 4h，可以选择性地得到缺角的八聚烷基硅氧笼。乙烯基、环戊烷基和乙基笼形八聚倍半硅氧烷均可发生类似的反应，甚至溶解性很差的笼形八聚甲基倍半硅氧烷也可以较低的产率发生上述反应，此反应成本较低因而倍受关注。^[24] 完全水解——裂解法为缺角倍半硅氧烷的合成提供了另一种路线，该方法的特点是反应速度快(数小时即可完成)、选择性较高。不仅为封角合成法开辟了新的原料合成法，也为完全水解法开拓了新的应用领域。

缺角笼形七聚倍半硅氧烷是一种极为有用的中间体，从它出发可直接得到许多单官能化的大分子单体。它能够和带有烃基官能团的烷基三氯化硅反应，增加一个硅原子并封角而直接形成带有一个特殊官能团的笼形八聚倍半硅氧烷分子；^[5,25] 它也能够和四氯化硅反应，封角得到含一个氯的笼形八聚倍半硅氧烷。(图 1-7)

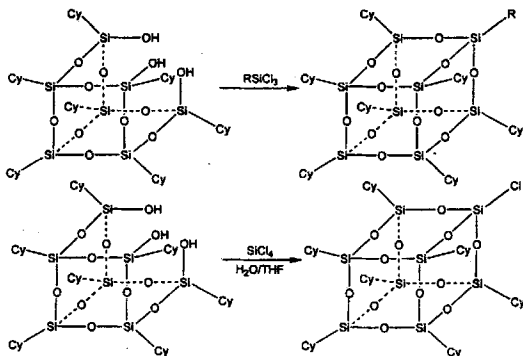


图 1-7 缺角笼形七聚倍半硅氧烷为原料的封合反应

作为一种活性中间产物，一氯代笼形八聚倍半硅氧烷可用于进一步合成反应。(图 1-8) 该分子既能直接与丙烯酸反应，得到含双键的笼形八聚倍半硅氧烷；^[5,26] 也可以进一步将氯原子转换成带羟基或锂氧基的单官能化笼形八聚倍半硅氧烷。该分子顶点的羟基或锂氧基能分别与三苯基（1,3-三甲基硅基茂合）钛 $[\text{((CH}_3)_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3]$ 或三氯化（1,3-三甲基硅基茂合）钛 $[\text{((CH}_3)_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{TiCl}_3]$ 反应，得到两种以笼形八聚倍半硅氧烷为配体的钛的配合物，可用做聚乙烯合成的催化剂。^[5,27] 同时，这类分子可以看作聚合物单体，能够进一步与其它的单体或聚合物反应而形成笼形八聚倍半硅氧烷封端或悬挂于分子链侧基的的线形高分子纳米杂化材料。缺角笼形倍半硅氧烷作为一种有效的前驱体不仅为合成指定结构的倍半硅氧烷衍生物提供了相当简便的技术路线，而且为针对倍半硅氧烷衍生物分子设计打开了方便之门。

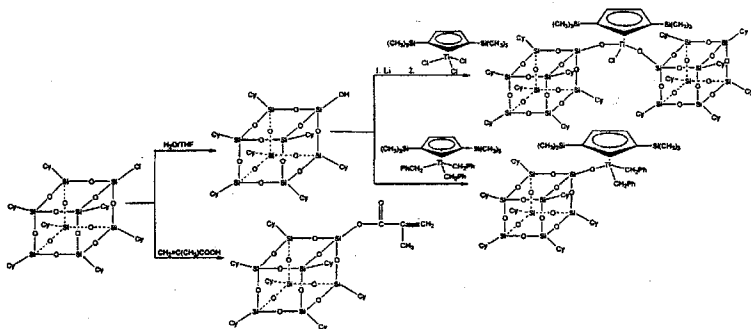


图 1-8 一氯代笼形八聚倍半硅氧烷为原料的合成路线

1.2.2 笼型八聚硅酸季铵盐及其硅氧基倍半硅氧烷衍生物的合成法

无机物中笼型八聚硅酸根离子 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}]$ 和笼型八聚倍半硅氧烷中硅氧六面体的结构极其相近, 正硅酸酯在季铵碱的存在下, 可以选择性地水解生成笼型八聚硅酸季铵盐 (图 1-9)。^[5] 笼型八聚硅酸季铵盐为白色晶体, 含有大量结晶水, 易溶于水和低级醇, 难溶于丙酮。

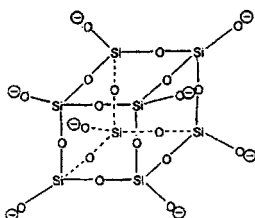


图 1-9 笼型八聚硅酸根离子 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}]$ 结构示意图

笼型八聚硅酸根离子的最佳合成方法是 I. Hasegawa 等人提出的, 他们将四甲基氢氧化铵、正硅酸乙酯和水溶于甲醇中, 配制成 $[\text{Si}]=1.0\text{mol/L}$ 、 $[\text{Si}]:[\text{N}]=1:1$ 、 $[\text{Si}]:[\text{H}_2\text{O}]=1:10$ 的溶液, 反应液在室温下搅拌反应 2d, 反应体系通氮气保护。^[28] 该反应选择性很好, 而且转化率极高, 几乎能够定量地进行。

Hasegawa 等人对合成条件进行了探索。用 ^{29}Si -NMR 对反应全过程进行跟踪的结果表明, 在反应的开始阶段, 在 $\delta = -115\text{ppm}$ 处出现宽大的 Q^4 硅 (系水解产物交联形成的无定形体) 信号峰, 在 $\delta = -99.2\text{ppm}$ 左右出现一个属于笼型八聚硅酸根离子 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}]$ Q^3 硅的尖锐信号峰, 此外还在 $\delta = -89.6\text{ppm}$ 左右出现一个仅次于前者的尖峰, 是笼型六聚硅酸根离子 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}]$ Q^3 硅的信号峰, 证明在反应的开始阶段体系中存在多种水解产物。随着反应的继续, Q^4 硅和六聚体 Q^3 硅的信号峰不断减弱, 而八聚体 Q^3 硅的信号峰不断增强。4.5h 以后已经很难观测到 Q^4 硅和六聚体的 ^{29}Si -NMR 信号。4d 以后的反应体系中, 笼型八聚硅酸根几乎已经成为溶液中硅元素的唯一存在形式。^[28] 所以水解反应的时间控制在 1~2d 较好。

Hasegawa 等对反应物浓度也进行了研究。他们认为最佳的反应物投料比例为 $[\text{Si}]:[\text{N}]:[\text{H}_2\text{O}]=1:1:10$, 按照这个比例分别配制了 $[\text{Si}]=0.2\text{mol/L}$ 、 $[\text{Si}]=0.5\text{mol/L}$ 和 $[\text{Si}]=1.0\text{mol/L}$ 的三种反应液。分别对这三种浓度下的生成物进行 ^{29}Si -NMR 分析, 结果表明, 第一种条件下主要生成 Q^4 硅, Q^3 硅仅在 $\delta = -99\text{ppm}$ 左右出现

一个肩峰。第二种条件下主要生成八聚体 Q^3 硅，但 Q^4 硅的信号仍然很明显。第三种条件下只选择性地生成八聚体 Q^3 硅。于是他们认为最佳的反应物浓度应不小于 $[Si]=[N]=1.0\text{mol/L}$ 。^[28] 通常认为四甲基铵根离子在控制硅酸酯水解的过程中起到了一个“外模板剂”的作用，八聚硅酸根的笼型结构依靠四甲基铵根离子在水中的空间效应而建立。如果四甲基铵根离子浓度不足以支持八聚硅酸根结构的建立，水解反应将生成类似硅凝胶的交联产物。

笼型八聚硅酸季铵盐的合成工艺有成本低、反应迅速、选择性高、对仪器设备的要求低、操作简便等诸多优点，因而引起了人们的很大兴趣。目前基于笼型八聚硅酸季铵盐进行进一步合成的研究成果主要是通过硅烷基化反应制备硅氧基倍半硅氧烷衍生物。烷基一氯硅烷是常用的硅烷基化试剂^[1,5]。

袁长友等人在这方面展开了一定的研究工作。他们尝试了多种硅烷基化试剂，得到了一系列含有 $[Si_8O_{20}]$ 结构的倍半硅氧烷衍生物。他们将三甲基氯硅烷溶于 DMF 和正己烷的混合溶液中，加入笼型八聚硅酸四甲基铵，室温下反应 1h 后冷却至 0°C ，加入冷的蒸馏水分相，搅拌至室温后分离出有机相，减压蒸发后冰冻结晶，过滤、甲醇清洗后用乙醇/丙酮重结晶，得到了典型的硅氧基倍半硅氧烷——对称性极好的笼型八聚三甲基硅氧基倍半硅氧烷。²⁹Si-NMR 给出了两个尖锐的信号峰分别出现在 $\delta = -108.9\text{ppm}$ （笼形结构中的 Q^4 硅）和 $\delta = +12.5\text{ppm}$ （三甲基甲硅基的 M 硅）。^[29] 由于笼型八聚三甲基硅氧基倍半硅氧烷分子中含有 8 个 Q^4 硅和 8 个 M 硅，可以将其记为 $Q^4_8M_8$ 或简记为 Q_8M_8 。除此以外，袁长友等人还将六甲基乙硅烷用酰氯取代制备了五甲基氯代乙硅烷，^[30] 以之为硅烷基化试剂，在 DMF——正己烷混合溶剂中成功合成了笼型八聚（五甲基氯乙硅氧基）倍半硅氧烷。^[31]

A. Sellinger 等人采用二甲基一氢氯硅烷作为硅烷基化试剂，在正己烷/甲醇混合体系（不互溶）中反应，制得笼形八聚二甲基一氢硅氧基倍半硅氧烷（图 1-10，可简记为 $Q_8M_8^H$ ）。在硅氧六面体顶点上引入了活性较高的硅氢键。^[19]

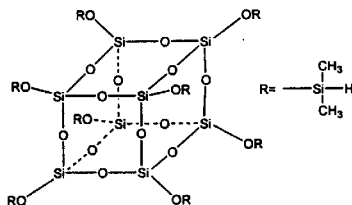
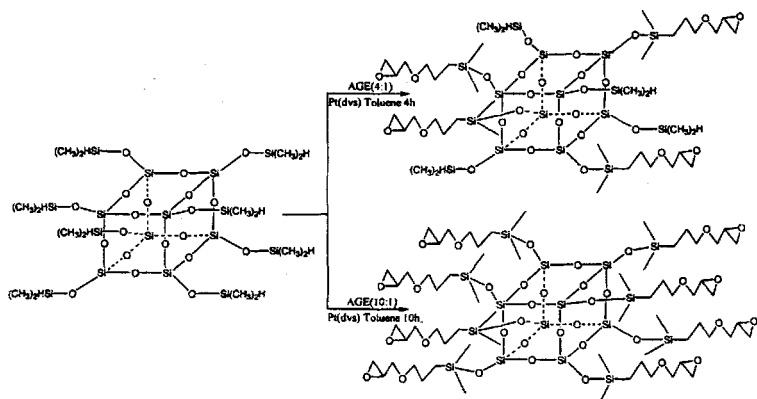


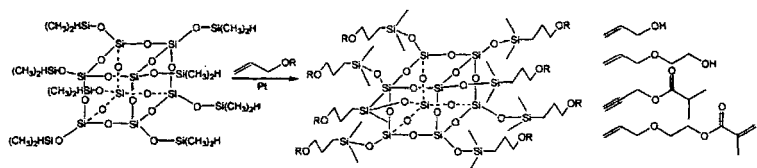
图 1-10 笼形八聚二甲基-氢硅氧基倍半硅氧烷 ($Q_8M_8^H$) 结构示意图

笼形八聚硅酸四甲基铵暴露于空气中不很稳定, 缓慢失去结晶水并分解, 且易受其他活性试剂攻击而使笼形结构遭到破坏, 故不适于直接制备纳米杂化材料。相对而言 $Q_8M_8^H$ 在空气中则比较稳定, 笼形结构因受到外接基团的屏蔽和保护而不易被破坏, 且外接的 Si-H 键为活性官能团, 易于与双键化合物发生氢加成反应, 或与亲核试剂发生氢取代反应, [32] 故而更适合于进一步制备倍半硅氧烷衍生复合材料。

含有活性硅氢键的倍半硅氧烷衍生物中, 笼形八聚氢硅氧烷合成比较困难, 产率很低, 致使其应用受到了限制。相对而言 $Q_8M_8^H$ 的制备较为简单, 产品收率、选择性均较高。与氢倍半硅氧烷类似, $Q_8M_8^H$ 的活性硅氢键可以与有机物的端基双键发生还原加成反应, 也可以与较强的亲核试剂 (如醇钠) 发生氢取代反应, 得到倍半硅氧烷的有机衍生物, 由于 $Q_8M_8^H$ 有 8 个顶点, 控制反应条件与投料比例, 可以得到不同取代数目的有机衍生物。A. Sellinger 等人提出, $Q_8M_8^H$ 与烯丙基缩水甘油醚在甲苯溶液中、在铂盐的催化作用下反应, 可以得到带有环氧乙基活性官能团的倍半硅氧烷衍生物, $Q_8M_8^H$ 与烯丙基缩水甘油醚按物质的量比 1:4 投料可以得到四取代产物, 烯丙基缩水甘油醚过量 (1:10) 则将得到八取代产物。(图 1-11) [19]

图 1-11 $Q_8M_8^H$ 参与的还原加成反应 (A. Sellinger)

R. M. Laine 等人提出, $Q_8M_8^H$ 与烯丙基醇、醚类和炔丙基酯类有机物在铂盐的催化作用下反应, 可以得到各种带有不同有机官能团的倍半硅氧烷衍生物。(图 1-12) [33] R. O. R. Costa 等人提出, 2-甲基-2-溴丙酸烯丙酯与 $Q_8M_8^H$ 在甲苯溶液中和铂盐催化下反应不能生成 1-(2-甲基-2-溴丙酯基) 正丙基二甲基硅基倍半硅氧烷 (OBPS), 他们改变合成路线, 先使 $Q_8M_8^H$ 与烯丙醇反应制得 1-羟基正丙基二甲基硅基倍半硅氧烷 (OHPS), 再用 2-甲基-2-溴丙酰溴与之反应, 成功制得了 OHPS。此外他们还用氯代苯乙烯与 $Q_8M_8^H$ 在甲苯溶液中和铂盐催化下反应, 将氯代的苯环引入了倍半硅氧烷。[34]

图 1-12 $Q_8M_8^H$ 与烯丙基醇类还原加成反应通式 (右列 4 种物质为文献 [33] 中提到的反应物)

$Q_8M_8^H$ 与有机物双键发生还原加成反应后, 得到的衍生物可用于进一步制备出含有倍半硅氧烷纳米粒子的聚合物复合材料。八取代反应得到的以笼形硅氧烷为中心的星形杂化分子可以进而聚合成网状高分子纳米杂化材料。前面提到的 J. J. Morrison 等人仿照笼形八聚氢倍半硅氧烷的反应, 将 $Q_8M_8^H$ 与笼形八聚乙烯基倍半硅氧烷反应, 也成功得到了含有倍半硅氧烷粒子的三维网状聚合物材料。

[20]

除此以外, 基于笼形八聚硅酸四甲基铵, I. Hasegawa 等人采用二甲基乙烯基氯硅烷作为硅烷基化试剂, 以四氢呋喃为溶剂, 在室温下反应, 成功地合成了笼形八聚(二甲基乙烯基硅氧基)倍半硅氧烷, 在八聚硅酸六面体的顶点上引入了双键官能团。^[32,35]

§ 1.3 金属杂化的立方笼形倍半硅氧烷

1.3.1 简介

立方笼形倍半硅氧烷骨架顶点上的硅原子可以被一些金属原子所取代; 笼形八聚倍半硅氧烷也可以通过侧基和钛、铁、钼、锡、锑等金属原子键联。参与杂化的金属原子上还可以连接其他有机基团^[1,4,21]。金属杂化的笼形八聚倍半硅氧烷对某些反应有特殊的催化效应, 是目前催化材料化学的新兴研究领域。

参与杂化的金属主要有铝、锡、锑等主族金属, 钛、钒、铬、锆、钼等过渡金属和硼、磷等部分非金属。其合成路线也是多种多样的: 主族金属, 如铝、锡、锑等和过渡金属羰基化合物可以与氢倍半硅氧烷的骨架直接相连; 从缺角笼形倍半硅氧烷出发, 可以合成金属取代(封角)或含金属有机配合物官能团的倍半硅氧烷; 基于笼形倍半硅氧烷的有机衍生物, 金属原子可以通过有机配体与倍半硅氧烷的侧基连接; 笼形八聚硅酸根离子则可以与某些过渡金属的有机螯合物离子形成盐类; 此外从硅单体和金属配合物出发, 还可以合成硅—氧—金属原子共同组成的立方笼形骨架结构。^[1,4,21]

1.3.2 金属杂化立方笼形倍半硅氧烷的典型合成法

1.3.2.1 基于氢倍半硅氧烷的金属杂化

氢倍半硅氧烷可以与主族金属有机化合物反应, 通常得到硅氧烷直接(或通过氧桥)与金属有机配合物或羰基配合物连接的新型化合物。(图 1-13)^[11] 例如, 笼形八聚氢倍半硅氧烷与三甲基甲锡基醚反应, 可以得到三甲基锡氧基取代的笼形八聚倍半硅氧烷, 后者还可以与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$ 或 $(\text{CH}_3)_3\text{COSb}(\text{CH}_3)_4$ 进一步反应得到四甲基锑氧基取代的笼形八聚倍半硅氧烷。^[36] 笼形八聚氢倍半硅氧烷与八羰基二钴按照 1:1 投料反应可以得到四羰基合钴单取代的氢倍半硅氧烷 $\text{H}_7[\text{Si}_8\text{O}_{12}]\text{Co}(\text{CO})_4$ 。^[37]

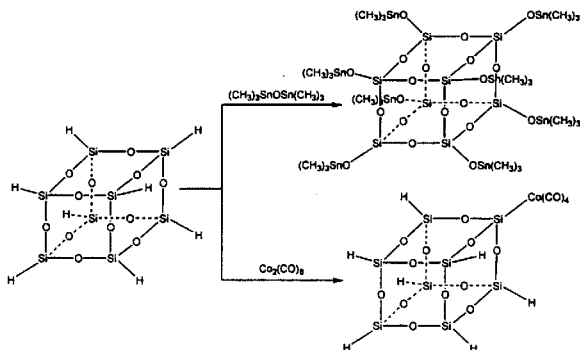


图 1-13 氢倍半硅氧烷的金属杂化实例

此外, 氢倍半硅氧烷可以与双键发生还原加成反应, 控制反应条件可以得到单取代产物, [38] 若将其与含双键的主族金属有机配合物反应, 则可以得到侧基与金属配位的倍半硅氧烷衍生物。如笼形八聚氢倍半硅氧烷与乙烯基二茂铁反应, 可以得到倍半硅氧烷的二茂铁衍生物 $H_7[Si_8O_{12}]CH_2CH_2[Cp_2Fe]$ 。[39]

1.3.2.2 基于缺角笼形七聚倍半硅氧烷的金属杂化

前面提到的缺角笼形七聚倍半硅氧烷是一种重要的合成中间体, 从它出发可以比较方便地合成各种具有指定结构的倍半硅氧烷金属杂化衍生物。缺角笼形七聚倍半硅氧烷的典型反应是封角加成, 选择合适的金属有机配合物或金属酰卤化合物也可以与之发生类似的封角反应, 得到一个顶点被金属原子取代的立方笼形结构。[1,4] 这方面的实例是很多的, 如: 缺角笼形七聚环己烷倍半硅氧烷 $(cy)_7Si_7O_9(OH)_3$ 与甲基三氯化锡或甲基三氯化锗反应, 封角可以得到甲基锡或甲基锗取代的立方倍半硅氧烷; [23,40] 与五甲基茂合三苾基锆反应, 封角可以得到五甲基茂合锆取代的立方倍半硅氧烷; [41] 与五甲基锑或乙醇铊反应, 可以得到羟基被四甲基锑氧基或铊氧基取代的金属取代中间体 $(cy)_7Si_7O_9(OSb(CH_3)_4)_3$ (图 1-14) [42] 或 $(cy)_7Si_7O_9(OTl)_3$ [43], 该中间体与三氯化锑或三氯化磷反应, 封角可以得到锑或磷取代的立方倍半硅氧烷; 与茂合三氯化钛 $CpTiCl_3$ 反应, 封角可以得到茂合钛(IV)取代的立方倍半硅氧烷 $(cy)_7Si_7O_{12}TiCp$; 与甲基三氯化锡或甲基三氯化锗反应, 封角也可以得到甲基锡或甲基锗取代的立方倍半硅氧烷。[42]

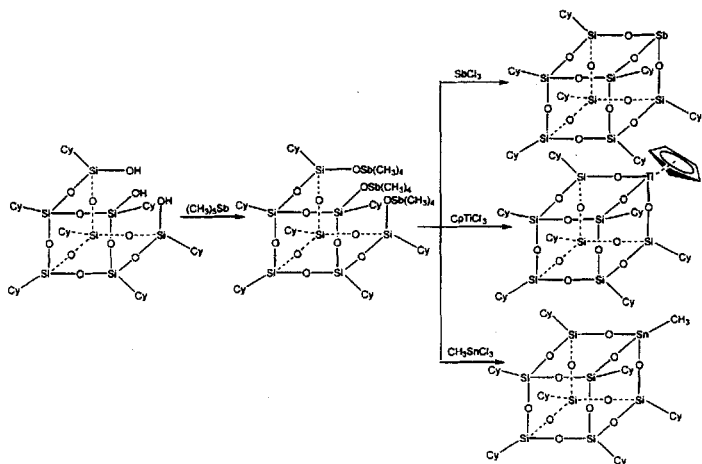


图 1-14 缺角笼形七聚倍半硅氧烷的金属杂化实例

缺角笼形七聚倍半硅氧烷通常以二聚体形式存在，而其金属衍生物也有很多具有这种二聚体结构。如 $(cy)_7Si_7O_9(OH)_3$ 与三正丙氧基钒酰 $(nPrO)_3V=O$ 或钒酰氯 $VOCl_3$ 反应，可以得到钒氧基封角的产物，^[44,45] 但该产物有形成二聚体的强烈倾向，在形成的二聚体中，桥连基团是含有一个 $V=O$ 重键的钒氧四面体（图 1-15）； $(cy)_7Si_7O_9(OH)_3$ 与 $Mo_2(O^tBu)_6$ 或 $W_2(O^tBu)_6$ 反应，均可以得到金属杂化的倍半硅氧烷二聚产物，^[46] 该二聚体的桥连基团是含有过渡金属多重键的二原子簇。 $(cy)_7Si_7O_9(OH)_3$ 与 $Ti[N(Si(CH_3)_3)_2]_3$ 或 $Ti[N(CH_3)_3]_2Cl_3$ 在三乙胺中反应，即可以较高的产率合成蓝色的以两个钛(III)氧四面体为桥连基团的钛杂化倍半硅氧烷二聚体。^[47] 产物中的两个钛原子间距 2.917\AA ，钛原子还有自由价，可以再与吡啶形成配位键。

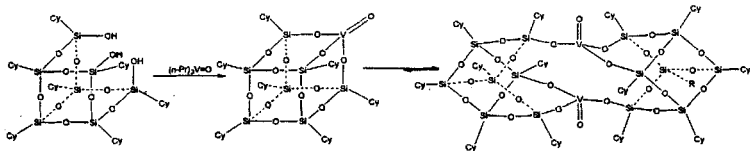


图 1-15 缺角笼形七聚倍半硅氧烷金属杂化二聚体实例

除此以外，缺角笼形七聚环己烷基倍半硅氧烷还可以与 $Os_3(CO)_{10}(C_6H_{14})_2$ 反应，得到倍半硅氧烷与过渡金属钨簇合物直接键联的特殊结构无机物。^[48]

1.3.2.3 基于笼形八聚硅酸根离子的金属杂化

笼形八聚硅酸根离子可以与少数过渡金属有机整合物离子形成盐类。典型的如二乙二胺合铜(II) $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 。将硅胶与二乙二胺合铜(II)盐在强碱性溶液中反应就可以得到倍半硅氧烷盐类 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 。^[49,50] 类似地, 二乙二胺合钴(III)盐与硅胶或四甲氧基甲硅烷在水溶液中反应, 可以得到骨架上接有羟基的 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2]_2\text{H}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, 相当于笼形八聚硅酸的酸式盐。^[51,52]

1.3.2.4 基于 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 的金属杂化

$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 也含有 Si-H 活性键, 其性质与氢倍半硅氧烷比较接近。 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 与乙烯基二茂铁反应, 也可以发生还原加成反应, 得到二甲基硅氧基倍半硅氧烷的二茂铁衍生物 $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}_7[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ 。(图 1-16)^[53]

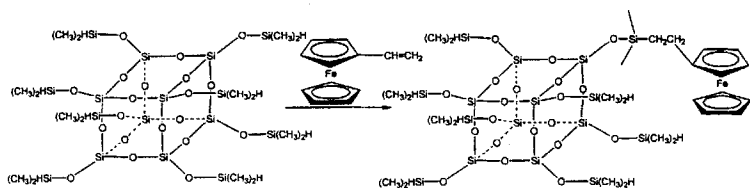


图 1-16 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 的二茂铁衍生物

1.3.2.5 含有金属原子的杂化立方笼

一些带有很大空间位阻基团的含硅小分子单体和某些含金属原子的分子可以共同水解, 形成硅原子和金属原子在立方体顶点处交替排列的笼形氧化物结构。^[1,21] 在这里具有空间效应的基团可以视为分子内模板剂, 在指定笼形结构的形成过程中起了重要作用。

对称四取代钛杂化硅氧烷的合成路线如下: 先用烷基锂和空间位阻极大的 2,4,6-三叔丁基苯酚反应制得 2,4,6-三叔丁基苯酚锂,^[54] 再与四氯化硅反应得到 2,4,6-三叔丁基苯基—三氯硅基醚, 再将其水解得到 2,4,6-三叔丁基苯基—三羟基硅基醚, 最后与钛酸异丙酯缩合合成对称四取代的钛杂化硅氧烷。(其结构见图 1-17)^[55] (2,4,6-三甲基苯基)(三甲基硅基)胺基硅酸、(2,6-二甲基苯基)(三甲基硅基)胺基硅酸、(2,6-二异丙基苯基)(三甲基硅基)胺基硅酸分别与钛酸乙酯或钛酸异丙酯, 叔丁基三(三甲基锡氧基)硅与茂合三氯化钛也可以分别发生上述反应。^[56]

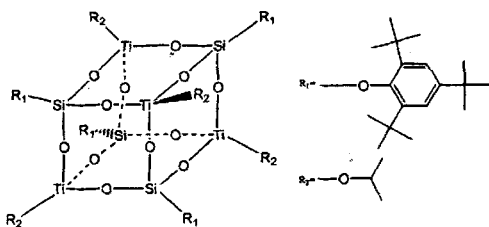


图 1-17 对称四取代的钛杂化硅氧烷结构示意图

第三主族的金属，如铝、镓、铟等也可以发生类似的反应，得到结构与之相近的一类杂化硅氧烷。^[21] (2,4,6-三甲苯基)(三甲硅基)胺基硅酸等含硅小分子单体与二异丁基氢化铝或三甲基铝，在 1,4-二氧六环或四氢呋喃溶剂中，于 65°C 下反应，可以得到对称四取代的铝杂化硅氧烷，其中硅原子携带着单体的官能基，而铝原子则是与溶剂形成了配位键。^[57] 上述硅单体与三甲基镓或三甲基铟在 1,4-二氧六环和正己烷溶剂中，于 65°C 下反应可得到对称四取代的镓(铟)杂化硅氧烷，其金属原子和二氧六环配位；^[21] 若硅单体与四甲基镓化锂或四甲基铟化锂在四氢呋喃和正己烷溶剂中，于 65°C 下也可以发生闭笼反应，产物中金属原子上连接有甲基并携带负电荷，锂离子与四氢呋喃配位并作为平衡电荷存在于产物中。^[58]

§ 1.4 立题意义

作为制备笼形八聚倍半硅氧烷的经典方法，完全水解法存在很多缺点，如反应时间长(数月数年)、反应选择性差(存在大量副产物，主产物选择性通常不超过 30%)、分离比较困难(需要真空升华或多步重结晶)、产率低(通常不超过 25%)等。受限于单体来源，完全水解法仅能用于制备少数侧链简单的笼形八聚倍半硅氧烷。缺角前驱体的制备过程也是利用硅单体的水解过程得到，所以与完全水解法类似，部分水解——封角法也存在很多缺点。

基于有机硅单体的水解合成法存在着一些弊端，致使其应用受到了很大限制。相比较而言，基于笼形八聚硅酸的合成法有很多优势。水合笼形八聚硅酸盐的合成过程可以在水溶液中进行，反应速度快，选择性几乎为 100%，产率极高，产品有很好的溶解性，便于提纯和进一步反应。但目前从水合笼形八聚硅酸盐出发的合成基本上局限于硅烷基化路线制备有机硅基取代的倍半硅氧烷衍生物，以

它为原料进行进一步合成的应用还不是十分广泛。所以本文主要研究以笼形八聚硅酸为原料合成倍半硅氧烷衍生物的方法。

目前见诸报道的金属杂化倍半硅氧烷的合成大多是以缺角笼形倍半硅氧烷为母体, 所得到杂化产物的笼形骨架大多由硅、氧和金属原子共同组成。含有完整六面体倍半硅氧烷骨架的金属杂化衍生物大多从活性较大的氢倍半硅氧烷(或 $Q_3M_8^H$) 出发, 含有金属原子的有机基团作为侧基与之相连。虽然金属杂化倍半硅氧烷的合成殊为不易, 但因其可能具有新颖的理化特性, 还是引起了人们的很大兴趣。由于含钛催化剂对有机化合物氧化反应具有很好的催化活性和选择性^[2,3], 钛硅固体材料近年来成为催化化学研究的热点。目前对钛硅固体材料的合成和性能研究基本上是围绕着钛硅分子筛展开的。完全有理由预测通过钛杂化, 倍半硅氧烷将具有一些特异的物理化学性质, 特别是可望获得一种新型的光化学催化剂, 但钛杂化倍半硅氧烷的合成及其相关研究却少见报道^[4]。

现见诸报道的钛杂化倍半硅氧烷的合成多是以缺角笼形倍半硅氧烷为原料, 在缺陷部位引入钛原子, 也有报道以硅单体与钛酸酯混合水解缩合得到多取代的钛硅氧骨架。这些方法所获得的钛硅材料中硅氧骨架的笼形结构都存在缺陷, 且普遍存在原料昂贵、反应时间长、转化率低等缺点。

在本人的学位论文中, 阐述了钛杂化倍半硅氧烷的一种新的合成方法。该方法以笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐为原料, 合成了一种与前述钛硅材料不同的钛硅固体化合物, 并对该物质的结构进行了表征。这种材料与众不同的特点是在结构中完整的氧基倍半硅氧烷纳米粒子为结构基元, 钛氧四面体为桥联基团将倍半硅氧烷连接, 进而形成钛硅固体材料。具有这种结构特征的钛硅材料, 尚未见报道。同时与传统的钛掺杂方法比较, 本方法有原料易得, 反应速度快, 转化率与产品收率高, 对设备与反应条件要求低等诸多优点。

参考文献:

- [1] P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *542*, 141.
- [2] 武汉大学, 吉林大学等校编, 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔修订. 《无机化学》(第三版), 高等教育出版社, 1994.
- [3] J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos, R. M. Almeida, *J. Mater. Res.*, **2001**, *16*, 2369.
- [4] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, et. al., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1409.

- [5] 张亚峰, 孙陆逸, 刘安华等. *化学世界*, **2001**, 2, 98.
- [6] J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11420-11430.
- [7] A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 4248.
- [8] L. H. Vogt, J. F. Brown, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 189.
- [9] M. M. Sprung, F. O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3996.
- [10] 袁长友, 胡春野. *国际网上化学学报*. **2000**, 2(5), 26.
- [11] G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 367.
- [12] M. G. Voronkov, T. N. Martynova, R.G. Mirskov, et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, 49(7), 1522; *Chem. Abstr.*, **1979**, 91, 157806.
- [13] M. G. Voronkov, T. N. Martynova, V. P. Korchkov, et al., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **1981**, (5), 125; *Chem. Abstr.*, **1982**, 96, 35388.
- [14] T. N. Martynova, V. P. Korchkov, P. P. Semyannikov, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 277.
- [15] J. F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1120.
- [16] R. Tamaki, Y. Tanaka, M. Z. Asuncion, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12416.
- [17] C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5586.
- [18] J. V. Crivello, R. Malik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1997**, 35(3), 407.
- [19] A. Sellinger, R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **1996**, V08, 1592.
- [20] J. J. Morrison, C. J. Love, B. W. Manson, et al., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3208.
- [21] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, et al., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2205.
- [22] J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4313.
- [23] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1741.
- [24] F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller, *Chem. Commun.*, **1999**, 2309.
- [25] S. Timothy, R. S. Haddad, G. J. Hong, et al., *Polymer Preprints*, **1999**, 40(1), 496.
- [26] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, K. P. Chaffee, et al., *Polymer Preprints*, **1997**, 38(1), 518.
- [27] R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, et al., *Organometallics*, **1998**, 17(24), 5222.
- [28] I. Hasegawa, S. Sakka, Y. Sugahara, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 208-210.
- [29] 胡春野, 覃燕, 袁长友. *科学通报*. **1999**, 44, 17, 1817.
- [30] 胡春野, 郭哲, 黄桂兰等. *合成化学*. **1998**, 6(1), 61.
- [31] 袁长友, 胡春野. *有机硅材料*. **2001**, 15(2), 1.
- [32] S. E. Yuchs, K. A. Carrado. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 261-262.

- [33] C. Zhang, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6979.
- [34] R. O. R. Costa, W. L. Vasconcelos, R. Tamaki, et. al., *Macromolecules*, **2001**, 34, 5398.
- [35] I. Hasegawa, S. Motojima, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 441, 373.
- [36] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics*, **1990**, 9, 2638.
- [37] G. Clazaferrri, R. Imhof, K. W. Törnroos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3741.
- [38] G. Clazaferrri, D. Herren, R. Imhof, *Helv. Chim. Acta*, **1991**, 74, 1278.
- [39] G. Clazaferrri, R. Imhof, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3391.
- [40] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, et. al., *Organometallics*, **1991**, 10, 1516.
- [41] F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3850.
- [42] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3859.
- [43] F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, et. al., *Organometallics*, **1995**, 14, 3920.
- [44] F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1689.
- [45] F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3618.
- [46] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, S. T. Chacon, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 115, 689.
- [47] F. J. Feher, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3440.
- [48] F. J. Feher, J. C. Liu, S. R. Wilson, et. al., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 5138.
- [49] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, I. K. Butikova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **1972**, 17, 10.
- [50] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Chem.*, **1972**, 296.
- [51] D. Hoebbel, W. Wieker, J. I. Smolin, et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 423, 225.
- [52] J. I. Smolin, J. F. Shepelev, R. Pomes, et. al., *Kristallografia*, **1975**, 20, 567.
- [53] M. Morán, C. M. Casado, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics*, **1993**, 12, 4327.
- [54] B. Cetinkaya, I. Gümriükcü, M. F. Lappert, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 2086.
- [55] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33(13), 1352.
- [56] A. Voigt, R. Murugavel, V Chandrasekhar, et. al., *Organometallics*, **1996**, 15, 1610.
- [57] M. Montero, A. Voigt, M. Teichert, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2504.
- [58] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 748.

第二章 笼形八聚硅酸倍半硅氧烷的合成

§ 2.1 引言

立方笼形八聚硅酸倍半硅氧烷最早是由 Hoebbel 等人于 1971 年合成的,^[1] X 射线晶体衍射和 ²⁹Si-NMR 的表征结果证明其具有非常规整的结构, 并含有大量的结晶水。^[2] I. Hasegawa 等人对其最佳合成条件进行了研究, 指出以正硅酸酯为硅源、四甲基氢氧化铵为碱催化水解的催化剂、甲醇为溶剂、Si:H₂O=1:10、Si:N=1:1、[Si]=1.0mol/L 的条件下反应, 正硅酸酯几乎可以定量地转化为立方笼形八聚硅酸倍半硅氧烷,^[3] 并提出了以其为母体, 利用烃基氯硅烷作为硅烷基化试剂, 进一步合成烷氧基倍半硅氧烷衍生物的新型合成技术路线。^[4] R. M. Laine 等人在硅烷基化方面也做了很多工作。^[5] 此外, 以之为母体还可以形成一系列立方笼形八聚硅酸根阴离子与过渡金属络合物阳离子形成的盐类。^[2]

本章主要介绍了笼形八聚硅酸四甲基铵倍半硅氧烷的实验室合成过程, 并以之为母体进行了硅烷基化反应。在前人的研究基础上, 本章对实验室合成工艺进行了一些改进。以水和无水乙醇代替甲醇为反应溶剂, 避免了有毒溶剂的使用并降低了合成成本; 在硅烷基化反应前除去反应液中过量的水, 因而减少了硅烷基化试剂的用量并提高了产品收率和纯度。对反应产物用 FT-IR、TG-DTA 和 ²⁹Si-NMR 等手段进行了结构表征, 结果证明本章所述的合成过程形成了规整性很高的倍半硅氧烷纳米粒子, 并且证明了本章介绍的硅烷基化过程能够对笼形八聚硅酸倍半硅氧烷进行有效的硅烷基化。

§ 2.2 笼形八聚硅酸四甲基铵的合成与结构分析

2.2.1 实验室合成

2.2.1.1 试剂

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
正硅酸乙酯	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	SiO ₂ 28.4%
四甲基氢氧化铵	A.R.	上海试剂一厂	25%水溶液
甲醇	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
无水乙醇	A.R.	上海建鑫化工试剂厂	99.7%
丙酮	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%

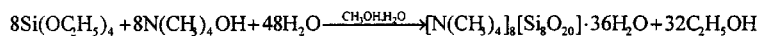
试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
去离子水			离子交换法制

2.2.1.2 表征手段

傅立叶变换红外分析: NEXUS 670 型 FT-IR 光谱仪, 粉末 KBr 压片, 扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} ; 差热-热重分析: METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851° 型差热热重分析仪, 升温范围 $25\sim 350^\circ\text{C}$, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.2.1.3 实验室合成操作

I. Hasegawa 等人报道了正硅酸乙酯在季铵碱存在的条件下, 在甲醇溶液中于室温下长时间水解即可选择性地得到笼形八聚硅酸季铵盐, ^[3,4] 方程式如下:



反应物投料正硅酸乙酯与四甲基氢氧化铵的摩尔比 Si:N 必须为 1:1, 在最终配成的反应液中, 正硅酸乙酯的浓度应为 1.0mol/L , 正硅酸乙酯与水的摩尔比 Si:H₂O 应为 1:10。笼形八聚硅酸季铵盐晶体含大量结晶水, 水溶性和醇溶性良好, 难溶于丙酮。

由于四甲基氢氧化铵常见的试剂规格为 25% 的水溶液, N(CH₃)₄OH:H₂O 大约为 1:15.2, 难以配制 Si:H₂O \approx 1:10 的反应溶液, 如果配成 Si:H₂O \approx 1:15.2 的反应溶液, 实验证明水过量对反应的转化率和选择性没有明显影响。分析纯正硅酸四乙酯密度 0.934 左右, SiO₂ 含量约 28.4%; 分析纯四甲基氢氧化铵 25% 水溶液密度自测值为 1.045。配制含 0.02mol 反应物的溶液需正硅酸四乙酯 4.53mL, 四甲基氢氧化铵 25% 水溶液 6.97mL, 甲醇约 8.5mL。将定容的四甲基氢氧化铵 25% 水溶液和甲醇加入 100mL 三颈烧瓶, 开动电磁搅拌, 充氮气保护。在室温、强烈搅拌下, 极其缓慢地滴加定容的正硅酸四乙酯, 控制滴速 $\leq 0.3\text{mL}/\text{min}$, 约 15min 加完。此时溶液略有乳浊, 于 1h 内逐渐变澄清。反应液于室温下强烈搅拌 24h 以上。停止搅拌后减压旋转蒸发 (控温 $35\sim 40^\circ\text{C}$), 待出现大量白色小晶体后停止蒸发, 转移出固体, 用丙酮洗涤去除固体吸附的溶剂, 抽滤得到粗制品笼形八聚硅酸四甲基铵, 呈白色细盐状晶体, 热失重分析显示硅元素转化率达到 100%。粗品纯度满足后续实验要求, 可直接使用, 若需要更高纯度可用重结晶法加以进一步提纯: 将粗品溶解于尽可能少的 1:1(v/v) 去离子水和甲醇混合液中, 若有少许不溶杂质可离心加以除去。减压蒸发 (控温 40°C 左右) 至出现少

量晶体。停止蒸发，冷至室温后放于 -18°C 冰箱中冰冻，小心勿使溶液结冰。晶体大量析出后趁冷抽滤，晶体用丙酮充分洗涤数次，尽量烘干。得到重结晶的笼形八聚硅酸四甲基铵，收率 25%，热失重分析显示每分子产品含 36 个结晶水，纯度 $\geq 99.3\%$ 。剩余母液仍含有大量产品，可再次溶解八聚硅酸四甲基铵粗产品并循环利用。

鉴于甲醇的毒性和合成成本，以去离子水代替甲醇作为溶剂进行合成尝试，结果也获得了成功。配制反应溶液时，用 8.5mL 去离子水代替甲醇，其它操作步骤不变。水溶液中反应产品结晶更加完全，颗粒较大并呈棒状。热失重分析显示水溶液中反应所得产品每分子含 58 个结晶水，硅元素转化率也达到 100%。

2.2.2 结构与性质分析

2.2.2.1 物理性状

水合笼形八聚硅酸四甲基铵为白色粉末状结晶，化学式 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ （结晶水的数目来源于文献^[6]，另有文献^[1,2]报道结晶水数目为 69，即化学式 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ ），分子量 1786.38 ± 0.06 （据 IUPAC 2001 年国际原子量表计算），在水和低级醇中溶解度极大，暴露于空气中缓慢失去结晶水并分解。

2.2.2.2 傅立叶变换红外分析

采用溴化钾压片法，分析结果见图 2-1。与四甲基氯化铵、无定形二氧化硅标准红外谱图比较，可知产物中含有四甲基铵根离子、Si-O 键、水羟基等基团。其中 3016cm^{-1} 、 1488cm^{-1} 、 1402cm^{-1} 、 951cm^{-1} 等处为四甲基铵根离子的吸收峰， 2966cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 、 776cm^{-1} 、 670cm^{-1} 、 460cm^{-1} 等处为 Si-O 键的吸收峰， 1020cm^{-1} 为 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动吸收带、 808cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键的对称伸缩振动带， 3300cm^{-1} 处的宽大强吸收峰为结晶水的吸收峰。值得注意的是，Si-O-Si 键在 1020cm^{-1} 处的反对称伸缩振动吸收峰为一狭窄的强吸收峰，与无定形二氧化硅在 1080cm^{-1} 左右出现的宽大的中强吸收峰有明显区别；这说明产物中硅原子和氧原子呈有序排列。另外，红外分析显示晶体中含有大量结晶水，这些结晶水对稳定硅氧笼形结构有重要意义，将水合笼形八聚硅酸盐长期暴露于空气中或置于干燥器中，结晶水会慢慢失去，同时笼形八聚硅酸根分解为难溶于水或低级醇的物质。

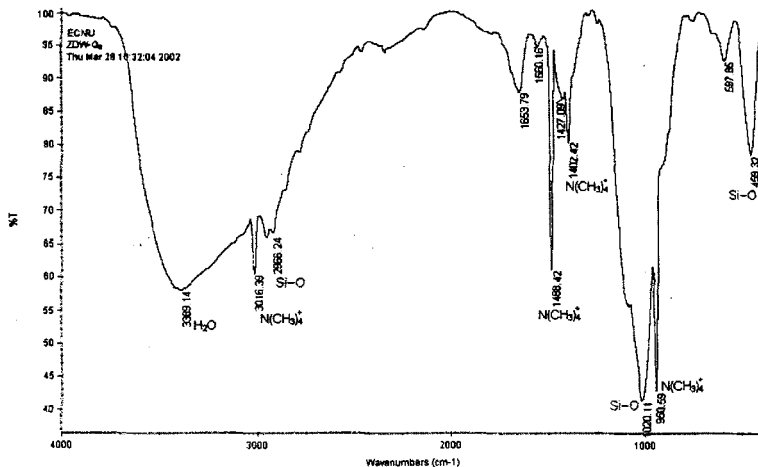


图 2-1 水合笼形八聚硅酸四甲基铵的 FT-IR 谱图

2.2.2.3 差热与热失重分析

实验参数设计如下：温度选择为从常温（25℃）至 350℃，升温速率定为每分钟 5℃。结果见图 2-2。分析结果显示，三十六水合笼形八聚硅酸四甲基铵常温下就开始失去结晶水，至 135~140℃ 完全失去结晶水，并开始分解，结晶水量约占总质量的 35.3%。加热至 250~300℃ 完全分解为 SiO₂，至 350℃ 残余质量百分比 27.0%，与按式量（36 水合）计算结果 SiO₂ 含量 26.9% 吻合较好。但产物中的结晶水的数目会随反应条件和结晶条件的不同而发生变化，其机理和两者间变化的规律目前还不清楚。

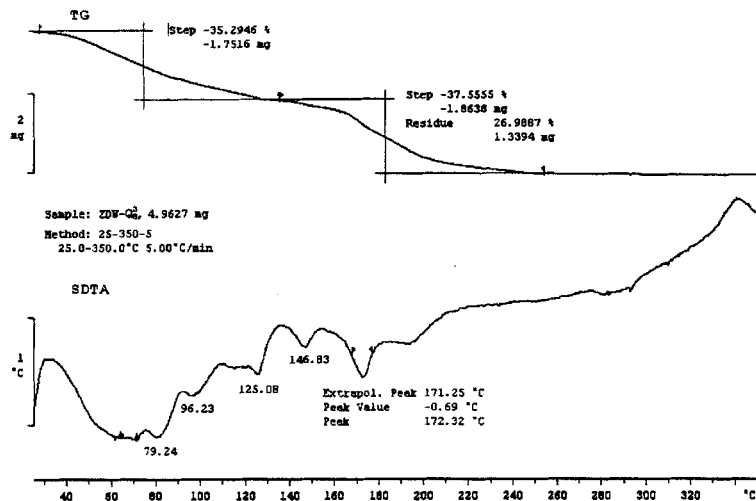


图 2-2 水合笼形八聚硅酸四甲基铵的 TG-DTA 谱图

§ 2.3 笼形八聚二甲基硅氧基倍半硅氧烷 (Q₈M₈^H) 的合成与结构分析

2.3.1 实验室合成

2.3.1.1 试剂

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
笼形八聚硅酸四甲基铵			实验室自制
二甲基-氢氯硅烷		ACROS	96%
甲醇	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
正己烷	A.R.	上海东懿化学试剂公司	99.0%
去离子水			离子交换法制

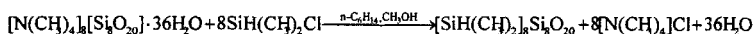
2.3.1.2 表征手段

傅立叶变换红外分析: NEXUS 670型FT-IR光谱仪, 粉末KBr压片, 扫描范围400-4000cm⁻¹, 分辨率4cm⁻¹; ²⁹Si-NMR核磁共振波谱分析: BRUKER DSX-300型核磁共振仪。

2.3.1.3 实验室合成操作

R. M. Laine等人报道了Q₈M₈^H的实验室制法,^[5] 笼形八聚硅酸四甲基铵与二

甲基-氢氯硅烷在甲醇 / 正己烷异相溶剂中直接反应就可以得到较高产率的 $Q_8M_8^H$ ，方程式如下：



移取二甲基氯硅烷 3.92 mL (0.0338 mol) 加入 100 mL 三颈烧瓶中，立即通干燥纯氮气保护，加入 11 mL 正己烷，搅拌使之混溶，放入 -18°C 冰箱中冰冻。取 Si(M):Si(Q)=7.5:1，将实验室制备的水合笼形八聚硅酸四甲基铵 1.0 g (0.0045 mol) 溶解于 3.5 mL 甲醇中，大约配成 Si 浓度 1.0 mol/L 的溶液 4.5 mL，放入 -18°C 冰箱中冰冻。将充分冰冻的二甲基氯硅烷溶液置于冰浴中，强烈搅拌下滴加充分冰冻的八聚硅酸盐溶液，滴加完毕后继续搅拌，待冰浴融化后继续搅拌 12 h 以上。因正己烷与甲醇不能混溶，反应液始终乳浊。停止搅拌后于通风橱中将反应液转移至分液漏斗中分液。下层为水醇相，将其用正己烷萃取 (5 mL × 5) 后弃去。合并正己烷相，每次用 5 mL 去离子水多次萃洗去除过量的二甲基氯硅烷直至洗液呈中性，合并洗液，再用正己烷萃取洗液 (5 mL × 2) 以提高收率。将合并的正己烷相减压旋转蒸发，得到一种白色固体粉末。抽滤收集，用冰冻的甲醇冲洗 (2 mL × 3)，再用冰水冲洗 (2 mL × 3)，真空干燥。产率约 70%~75%。

逐步减少二甲基氯硅烷的用量，重复实验，结果证明二甲基氯硅烷中硅(M)与八聚硅酸盐中硅(Q)比例为 8:1~6:1 时均能够完全取代。

2.3.2 结构与性质分析

2.3.2.1 物理性状

笼形八聚二甲基-氢硅氧基倍半硅氧烷 ($Q_8M_8^H$) 为白色小颗粒结晶，分子式 $[SiH(CH_3)_2]_8[Si_8O_{20}]$ ，式量 1017.97 ± 0.03 (据 IUPAC 2001 年国际原子量表计算)，在液态烷烃 (如正己烷) 中溶解性较好，微溶于冷水和冰冻的甲醇。

2.3.2.2 傅立叶变换红外分析

采用溴化钾压片法，分析结果见图 2-3。 $Q_8M_8^H$ 在 2144cm^{-1} 、 1258cm^{-1} 、 1104cm^{-1} 、 906cm^{-1} 、 557cm^{-1} 等处有强的吸收峰，在 2965cm^{-1} 、 1423cm^{-1} 、 839cm^{-1} 、 770cm^{-1} 等处有中强的吸收峰。与水合笼形八聚硅酸四甲基铵的红外吸收谱比较， 3016cm^{-1} 、 1488cm^{-1} 、 1402cm^{-1} 、 951cm^{-1} 等处的四甲基铵根离子吸收峰已消失， 2965cm^{-1} 、 1423cm^{-1} 处为甲基碳氢键的吸收峰 (2966cm^{-1} 处可能为 Si-O 键和甲基碳氢键吸收的叠加效果)， 1020cm^{-1} 处 Si-O 键的强烈吸收峰因受到外接二甲基硅

氧基的屏蔽向高场位移至 1104cm^{-1} 处。与四甲基硅烷 (TMS) 标准红外吸收谱比较, 1258cm^{-1} 、 906cm^{-1} 处为硅甲基的吸收峰。

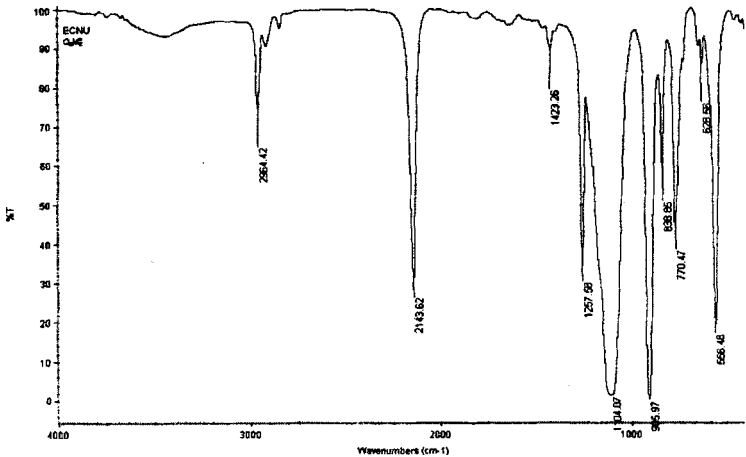
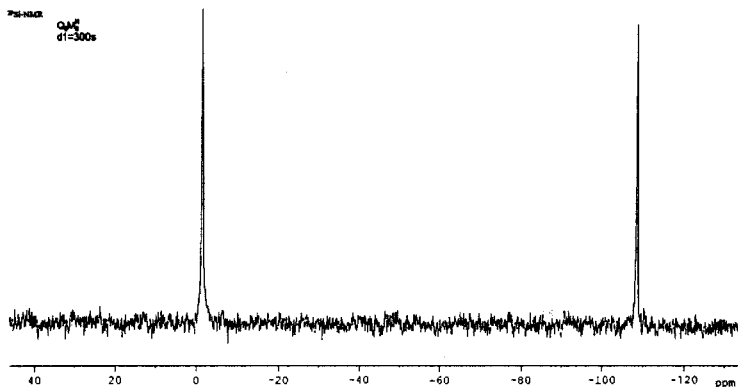


图2-3 $Q_8M_8^H$ 的FT-IR谱图

2.3.2.3 ^{29}Si NMR波谱分析

^{29}Si NMR结果见图2-4。分析结果显示 $Q_8M_8^H$ 有两个信号峰, 分别位于 $\delta = -108.3$ 处和 $\delta = -1.3$ 处, 与R. M. Laine等人报道值^[5]基本吻合。分析结果证明 $Q_8M_8^H$ 为一规整结构, 其中的硅只有两种化学状态, 分别位于外接的二甲基硅氧基上(M^H)和八聚硅氧烷笼中(Q^4)。可以设想 $Q_8M_8^H$ 为一对称性极好的球状结构, 其笼形八聚倍半硅氧烷母体上所有硅原子均处于相同的化学状态, 而连接在硅氧烷母体各个硅顶点上的二甲基硅氧基上所有硅原子的化学状态也是相同的。其中外接硅氧基的 M^H 硅化学位移为 $\delta = -1.3$ 、硅氧笼上的硅因受到外接二甲基硅氧基的屏蔽(亦即其化学环境由 Q^3 硅转变为 Q^4 硅)而向高场位移至 $\delta = -108.3$, (I. Hasegawa等人报道, 笼形八聚硅酸根笼上的 Q^3 硅化学位移为 $\delta = -99.2$ ^[3])与文献^[5]报道值相符。定量NMR显示两峰积分面积基本相同, 证明八聚硅氧烷笼的顶点已全部与二甲基硅氧基键联。需要提出的是, 因为 ^{29}Si NMR需要四甲基硅烷(TMS)作为内标, 在分辨率不高的核磁共振仪上很可能与化学位移 $\delta = -1.3$ 的二甲基硅氧基相叠加, 而出现外接二甲基硅氧基峰积分面积略大于笼上硅峰积分面积的异常现象。

图2-4 $Q_8M_8^H$ 的 ^{29}Si NMR 谱图

§ 2.4 讨论与小结

2.4.1 笼形八聚硅酸四甲基铵的实验室合成

I. Hasegawa 等人选用甲醇为反应溶剂，可能是出于其极性较大，对无机离子和有机物均有较好溶解能力的考虑。鉴于配制反应液时过量的水对转化率和笼形结构的形成均没有影响，且以甲醇为溶剂时反应初期阶段也存在不互溶的浑浊现象，故曾尝试采用水为溶剂进行合成，并获得了成功，避免了有毒溶剂的使用。鉴于笼形八聚硅酸四甲基铵在无水乙醇中也有较好的溶解性，故又尝试采用乙醇为溶剂进行合成。实验过程中发现寡聚硅酸季铵盐在以无水乙醇为溶剂的反应液中溶解能力不足，在反应后期可能会出现白色沉淀，如果在反应结束后补加无水乙醇，沉淀会立即溶解。但囿于实验条件，并未对所生成的沉淀进行结构分析，故无从得知产物是否为立方八聚体结构。

2.4.2 $Q_8M_8^H$ 的实验室合成

因为二甲基氯硅烷活性很高，遇水迅速反应生成二甲基硅醚，笼形八聚硅酸四甲基铵中含有的大量结晶水会消耗相当一部分二甲基氯硅烷；且若要使笼形八聚硅酸根的八个顶点都要取代二甲基一氢硅基，二甲基氯硅烷必须保证充分足量。文献中报道 $Q_8M_8^H$ 的合成过程中，在制备了笼形八聚硅酸四甲基铵后并未将其分离出，而是直接将含有中间产物的反应液进行下一步硅烷基取代，这样反应液中过量的水将消耗大量二甲基氯硅烷，文献^[5]报道的反应物投料比例为：氯硅

烷中 M^H 硅：八聚硅酸盐中 Q^3 硅 = 12:1, 文献^[6,7]中报道的硅烷基化反应中氯硅烷用量更是过量达34倍和25倍之多。鉴于二甲基氯硅烷价格相当昂贵, 故尝试将八聚硅酸盐分离提纯重结晶后再溶于无水甲醇, 可以除去原反应液中过量40%的溶剂水, 从而大大节省二甲基氯硅烷的消耗量。反应体系应用于干燥氮气保护, 可以减少空气中水蒸气对二甲基氯硅烷的影响。另外可以延长反应时间以保证取代完全, 并从而进一步减少二甲基氯硅烷的用量。这样做不仅降低了 $Q_8M_8^H$ 的生产成本、提高了产量, 而且减少了副产物二甲基硅醚的生成量、提高了产品纯度。但需要提出的是, 实验中发现正己烷可以与乙醇互溶, 因而在合成 $Q_8M_8^H$ 的过程中不宜用无水乙醇代替甲醇, 否则会造成产物分离困难, 带来不必要的麻烦。

2.4.3 结论

摩尔比1:1的正硅酸乙酯与四甲基氢氧化铵, 在甲醇溶液或水溶液中和室温下, 当四甲基氢氧化铵的浓度为1.0mol/L, 正硅酸乙酯与水的摩尔比不小于1:10时, 能够选择性地发生水解反应, 生成水合笼形八聚硅酸四甲基铵。

水合笼形八聚硅酸四甲基铵的甲醇溶液和过量数倍的二甲基氯硅烷的正己烷溶液在冰浴的低温下, 可以发生完全的硅烷基化反应, 生成笼形八聚二甲基氯硅氧基倍半硅氧烷 ($Q_8M_8^H$)。用结晶的水合笼形八聚硅酸盐溶于无水甲醇, 代替含有笼形八聚硅酸四甲基铵的反应液为原料进行硅烷基化反应, 可以减少硅烷基化试剂氯硅烷的用量。

对水合笼形八聚硅酸四甲基铵和 $Q_8M_8^H$ 的结构分析结果表明, 正硅酸酯在季铵碱的浓溶液中水解, 所得产物含有类似笼形八聚倍半硅氧烷的硅氧立方体结构单元, 该结论为后续合成实验产品的结构分析提供了佐证。

参考文献

- [1] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 384, 43.
- [2] P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 542, 141.
- [3] I. Hasegawa, S. Sakka, Y. Sugahara, et. al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 208.
- [4] I. Hasegawa, S. Motojima, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 441, 373.
- [5] A. Sellinger, R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **1996**, V08, 1592.
- [6] 胡春野, 覃燕, 袁长友. 科学通报. **1999**, 44, 17, 1817.
- [7] 袁长友, 胡春野. 有机硅材料. **2001**, 15(2), 1.

第三章 钛杂化倍半硅氧烷的合成与结构分析

§ 3.1 引言

由于含钛催化剂对有机化合物氧化反应具有很好的催化活性和选择性,特别是钛硅分子筛材料近年来成为催化化学研究的热点。^[1,2]因而人们预测通过钛掺杂,倍半硅氧烷将具有一些特异的物理化学性质,但钛掺杂倍半硅氧烷的合成及其相关研究却少见报道。^[3]

现见著报道的钛掺杂倍半硅氧烷的合成是以缺角笼形倍半硅氧烷为原料,在缺陷部位引入钛原子。缺角笼形倍半硅氧烷多从环烷基三氯硅烷开始,采用部分水解法制备,或以烷基倍半硅氧烷为原料,采用季铵碱催化降解法制得。^[4,5]也有报道以 2,4,6-三叔丁基苯基-三羟基硅基醚与钛酸异丙酯水解缩合得到多取代的钛掺杂倍半硅氧烷^[6]。这些方法所获得的钛硅材料中倍半硅氧烷结构都存在缺陷,且普遍存在原料昂贵、反应时间长、转化率低等缺点。

本章以立方笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐和二乙氧基二氯化钛为原料,合成了一种新型的钛硅固体材料。并对所得产物分别用 FT-IR、²⁹Si-NMR、粉末 XRD、UV-Vis 吸收光谱、高分辨 TEM、ICP 和元素分析等手段进行了结构表征。各种结构表征手段的结果显示,该钛硅固体材料与众不同的结构特点是:它以完整的氧基倍半硅氧烷为结构基元,以钛氧四面体为桥联基团,两者在二维平面上缔合并重复排列形成规整性较高的层状结构。进而形成钛硅固体材料。具有这种结构特征的钛硅材料,尚未见报道。同时与传统的钛掺杂方法比较,本方法有原料易得,反应速度快,转化率与产品收率高,对设备与反应条件要求低等优点。

§ 3.2 实验室合成

3.2.1 试剂

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
笼形八聚硅酸四甲基铵			实验室自制
四氯化钛	C.P.	上海金山区兴塔美兴化工厂	98%
无水乙醇	A.R.	上海建鑫化工试剂厂	99.7%
丙酮	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
无水碳酸钠		上海虹光化工厂	99.8%

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
去离子水			离子交换法制

3.2.2 表征手段

傅立叶变换红外分析: NEXUS 670 型 FT-IR 光谱仪, 粉末 KBr 压片, 扫描范围 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} ; $^{29}\text{Si-NMR}$ 核磁共振波谱分析: BRUKER DSX-300 型核磁共振仪; UV-Vis 透射光谱分析: VARIAN Cary 50 Probe 型紫外可见光谱仪, 扫描范围 $200\text{--}800\text{nm}$, 扫描速度 $1200\text{nm}/\text{min} / 12000\text{nm}/\text{min}$, 分辨率 $0.25\text{nm} / 2.5\text{nm}$; X 射线粉末衍射谱: BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 扫描范围 $5^\circ\text{--}60^\circ$, 分辨率 0.01° ; 高分辨透射电镜: JEOL JEM-2010 型 200kV 电子显微镜。

3.2.3 实验室合成操作步骤

3.2.3.1 倍半硅氧烷的脱水

称取重结晶的水合笼形八聚倍半硅氧烷四甲基铵 5.0g (0.0028mol) 溶于 50.0mL 无水乙醇。加入研细的无水碳酸钠粉末 5.0g , 搅拌 2h 以脱去倍半硅氧烷的结晶水, 静置, 吸取上层溶液离心除去沉淀, 得到笼形八聚倍半硅氧烷季铵盐的脱水乙醇溶液, ($[\text{Si}]=0.43\text{mol}/\text{L}$, $\rho=0.83\text{g}/\text{mL}$) 无色澄清。将该溶液置于干燥器内待用。

3.2.3.2 二乙氧基二氯化钛 $[\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ 的制备

量取 20.0mL 无水乙醇于 100mL 茄形瓶, 置于 -18°C 冰箱中充分冰冻, 取出后迅速加入 4.74g 冰冻的 TiCl_4 (0.025mol), 反应剧烈、放热。随后将其转移入 50.00mL 洗净干燥的容量瓶, 定容并摇匀。所得 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液 ($[\text{Ti}]=0.50\text{mol}/\text{L}$) 呈浅黄色。将该溶液继续冰冻待用。

3.2.3.3 钛杂化倍半硅氧烷的合成

移取 10.00mL 倍半硅氧烷脱水乙醇溶液至洗净干燥的 100mL 茄形瓶中, 加入 10.00mL 无水乙醇, 冰盐浴冷却。在搅拌下用吸量管缓慢滴加冰冻的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液。最初反应液中出现大量白色胶状沉淀, 反应液变粘稠, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 溶液的淡黄色褪去, 继续滴加 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液, 沉淀开始溶解, 反应液粘度下降, 至加入 2.31mL $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液时, 白色沉淀完全溶解, 反应溶液无色澄清。室温下继续搅拌 12h 。减压旋转蒸发除去大部分乙

醇后,在搅拌下向剩余溶液中滴加丙酮,析出一种白色固体,离心收集。将该白色固体溶于尽可能少的无水乙醇中,离心除去可能存在的悬浮固体杂质,滴加丙酮使产物沉析,离心分离。由于 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 可以溶于丙酮,若反应物中 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 过量,则该步操作时它不被丙酮沉淀而与产物分离。重复三次以除去可能过量的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 以及其它可溶于丙酮的杂质。最终得到产品为白色固体粉末,吸湿性很强,易溶于水和无水乙醇,产量约 0.34g。

§ 3.3 产物的结构表征

3.3.1 FT-IR

对钛杂化倍半硅氧烷作 FT-IR 分析(图 3-1),并与原料倍半硅氧烷的 FT-IR 谱图比较,结果显示:经钛杂化后,倍半硅氧烷原来 1020cm^{-1} 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收带位移到了 1080cm^{-1} ,且仍然比较尖锐,证明产物硅氧笼型结构得到了保留,规整性较好;由于钛氧四面体作为桥基团将倍半硅氧烷粒子组织成了网状结构,可以设想分子的刚性有所增加, Si-O-Si 反对称伸缩振动需要吸收更高能量的红外线,从而导致了谱带的蓝移。在 1150cm^{-1} 处新增乙氧基的 C-O 吸收带;在 710cm^{-1} 处没有出现 TiO_2 的 Ti-O-Ti 吸收带,说明钛原子没有以自身相互缔合的方式存在于生成物中; 3400cm^{-1} 处的宽大吸收峰为羟基的吸收峰。钛杂化产物在 956cm^{-1} 处可能出现了新的吸收带,但因 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 在 951cm^{-1} 处有一个极强的尖锐吸收峰对其存在干扰,致使该吸收带不甚清晰。

将原料倍半硅氧烷与钛杂化产物分别加热到 400°C 并保持 1h 以除去 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 等有机基团。再对其进行红外分析,结果显示两者 3016cm^{-1} 、 951cm^{-1} 处的 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 强锐吸收峰均已消失,可认为四甲基铵根基团已经除去。两者在 1080cm^{-1} 处和 808cm^{-1} 处均出现强度相同的 Si-O-Si 伸缩振动吸收峰。钛杂化倍半硅氧烷灼烧后, 956cm^{-1} 处新增的吸收带仍保留。以 808cm^{-1} 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动中强吸收带为内标,比较钛杂化倍半硅氧烷灼烧产物和原料倍半硅氧烷灼烧产物在 956cm^{-1} 处的吸收强度,前者约为后者的 2~3 倍,据此可推测 956cm^{-1} 处新增了 Si-O-Ti 键的特征振动吸收带,^[7] 说明产物中形成了 Si-O-Ti 键。

为证实上述观点,以 808cm^{-1} 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动中强吸收带为内标,对钛杂化倍半硅氧烷灼烧产物和原料倍半硅氧烷灼烧产物进行红外漫反射差谱分析,结果显示在反应产物中,原来倍半硅氧烷在 1030cm^{-1} 处的 Si-O-Si 吸收带

移到了 1080cm^{-1} ，并证实反应后产物在 956cm^{-1} 处新增 Si-O-Ti 的特征吸收带。

对钛杂化倍半硅氧烷的合成反应中最初生成的沉淀进行红外分析，倍半硅氧烷原来 1020cm^{-1} 处的 Si-O-Si 吸收带移到了 1040cm^{-1} ，且仍比较尖锐，证明反应过程中倍半硅氧烷的笼形结构得到了保留。 452cm^{-1} 处的 Si-O 键吸收峰依然存在。根据红外分析结果推测，该沉淀可能为倍半硅氧烷遇酸或活性 Ti-Cl 键网状交联的产物，随着 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的继续加入，已交联的倍半硅氧烷又受到 H^+ 或 Ti^{4+} 的亲电进攻，被拆散成可溶性分子或分子团。

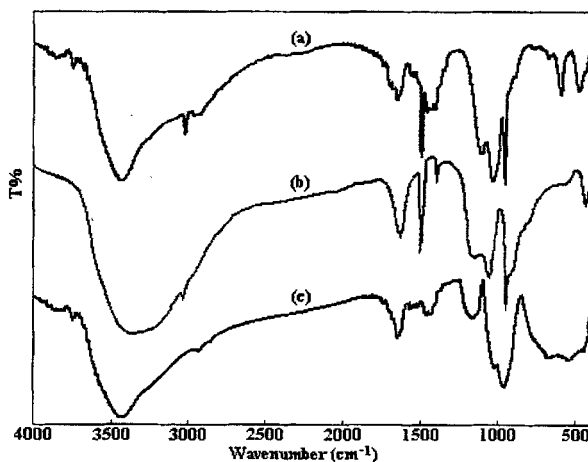


图 3-1 原料倍半硅氧烷与钛杂化产物的 FT-IR 谱图

(a)未反应八聚倍半硅氧烷四甲基铵, (b)钛杂化倍半硅氧烷, (c)钛杂化倍半硅氧烷灼烧产物对八聚倍半硅氧烷季铵盐灼烧产物漫反射差谱。

3.3.2 $^{29}\text{Si-NMR}$

利用钛杂化倍半硅氧烷的溶解性，将其溶解于氘代甲醇配制成高浓度溶液，利用液体 $^{29}\text{Si-NMR}$ 对其结构进行了表征，结果见图 3-2。钛杂化倍半硅氧烷只在 $\delta = -97.0\text{ppm}$ 处出现一个吸收峰，该位置属于 Q_3 硅的化学位移，^[8] 这证明了在钛杂化以后，倍半硅氧烷的笼形结构得到了保留，单一的吸收峰证明了钛杂化产物具有高度的规整性，所有的硅原子均有相同的化学环境。笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐的核磁共振信号峰出现在 $\delta = -99.2\text{ppm}$ 处，^[9] 与之比较可以发现，钛杂化后，倍半硅氧烷的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 信号峰向低场位移了 2ppm ，这是由于钛杂化后

硅原子的化学环境发生了微小的改变, 由 $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}^-$ 转变为 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OTi})$, 该结果与文献^[8,10]报道吻合, 据 Engelhardt 等人所著, 这个化学位移可能是由于 Si-O-Si 的键长或键角在钛杂化过程后受到 Si-O-Ti 基团的影响而发生了改变所致。^[11] 同时该信号峰也证明了所有的顶点硅氧基均与钛原子发生了结合。

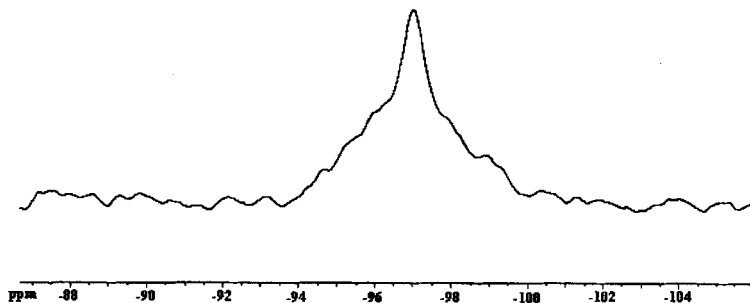


图 3-2 钛杂化倍半硅氧烷的 ^{29}Si -NMR 谱图

3.3.3 粉末 XRD

X-射线粉末衍射谱图(图 3-3, $\lambda=1.5406\text{\AA}$)显示, 原料倍半硅氧烷在 $2\theta=6.55^\circ$ ($d=13.5\text{\AA}$) 和 $2\theta=6.13^\circ$ ($d=14.4\text{\AA}$) 处出现极强的尖锐衍射双峰, 证明其具有非常规整的微观结构。经钛杂化后, 这两个衍射峰(晶面)已经消失, 说明经钛杂化后产物的晶体结构发生了改变。钛杂化倍半硅氧烷在 $2\theta=12.25^\circ$ ($d=7.22\text{\AA}$) 处出现尖锐衍射峰, 证明其结构仍存在较好的长程有序性, 且说明该钛硅固体材料可能具有层状结构。由于 O-Ti-O 结构中的 O-O 距离比四甲基铵根离子的直径小, 经钛杂化后倍半硅氧烷纳米粒子之间距离有所减小, 晶面间距也随之减小。

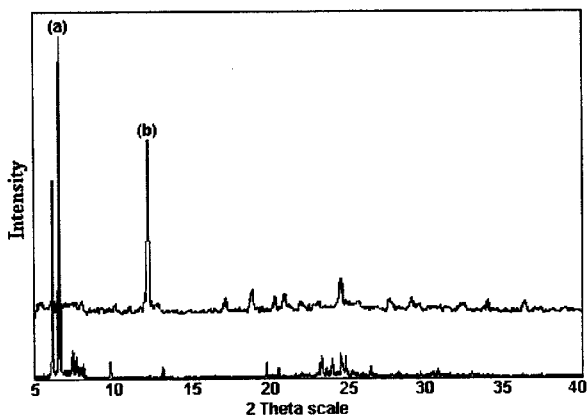


图 3-3 原料倍半硅氧烷与钛杂化产物的粉末 XRD 谱图
(a)未反应八聚倍半硅氧烷四甲基铵, (b)钛杂化倍半硅氧烷。

3.3.4 UV-Vis 吸收光谱

将钛杂化倍半硅氧烷溶于无水乙醇, 配成约 10^{-4} mol/L 的溶液, 以无水乙醇为参比物质测量钛杂化产物的 UV-Vis 吸收光谱。结果显示 (图 3-4), 产物对波长低于 300nm 的紫外光有很强的吸收, 而对 320nm 以上的近紫外线与可见光没有吸收, 与钛杂化分子筛 Titania-SBA-15 的固体 UV-Vis 光谱非常相似, [7] 说明产物中含有钛。但由于溶剂无水乙醇对波长低于 214nm 的紫外光有很强的吸收, 干扰了 200~214nm 波段的测量。

将钛杂化倍半硅氧烷、原料倍半硅氧烷和 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分别溶于无水乙醇, 配成约 10^{-2} mol/L 的相同浓度溶液, 均匀涂抹于石英片上后在红外干燥箱内烘干, 再以洁净石英片的吸收为参比值分别测量 UV-Vis 吸收光谱。结果显示 (图 3-4), 钛杂化产物在 300nm 处出现明显带边。 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的带边出现在 340nm, 而原料倍半硅氧烷在 200~800nm 的区域内没有出现紫外吸收, 该结果说明前文所述钛杂化过程成功将钛原子引入了倍半硅氧烷。

$\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和经钛杂化后倍半硅氧烷 UV-Vis 吸收光谱中的带边位置移动可以作如下解释: 该类含四价钛原子物质的 UV-Vis 吸收是由配体和中心金属钛之间的电荷转移跃迁 (还原跃迁) 引起的, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 中心钛的配位原子是 2 个氯原子和 2 个氧原子, 而钛杂化产物中钛的配位原子全部为氧原子, 由于氧的电负性大于氯, 钛杂化产物发生还原跃迁所需的能量比 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 更高, 这

就导致了产物 UV-Vis 吸收光谱带边的蓝移。

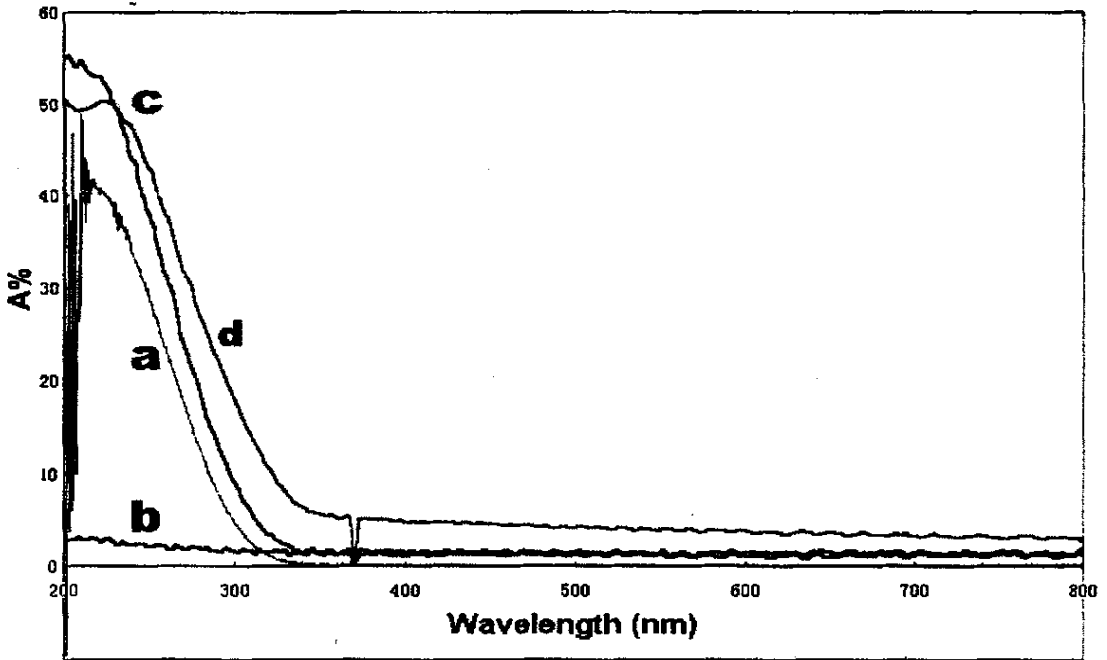


图 3-4 原料倍半硅氧烷与钛杂化产物的 UV-Vis 谱图

(a) 钛杂化倍半硅氧烷的无水乙醇溶液 (扣除无水乙醇本底), (b) 未反应八聚倍半硅氧烷四甲基铵涂膜, (c) 钛杂化倍半硅氧烷涂膜, (d) $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 涂膜。

3.3.5 高分辨率 TEM

钛杂化倍半硅氧烷的高分辨率透射电镜照片 (图 3-5) 显示, 该产物粒度相当均匀, 说明钛杂化产品的粒度在纳米级水平。从照片中可以观察到产物中倍半硅氧烷粒子呈现一定规律的有序排列, 且呈现层状结构。同时从照片上并未观察到任何晶态的 TiO_2 , 说明杂化过程中钛原子与倍半硅氧烷结合, 而没有发生自身的团聚。

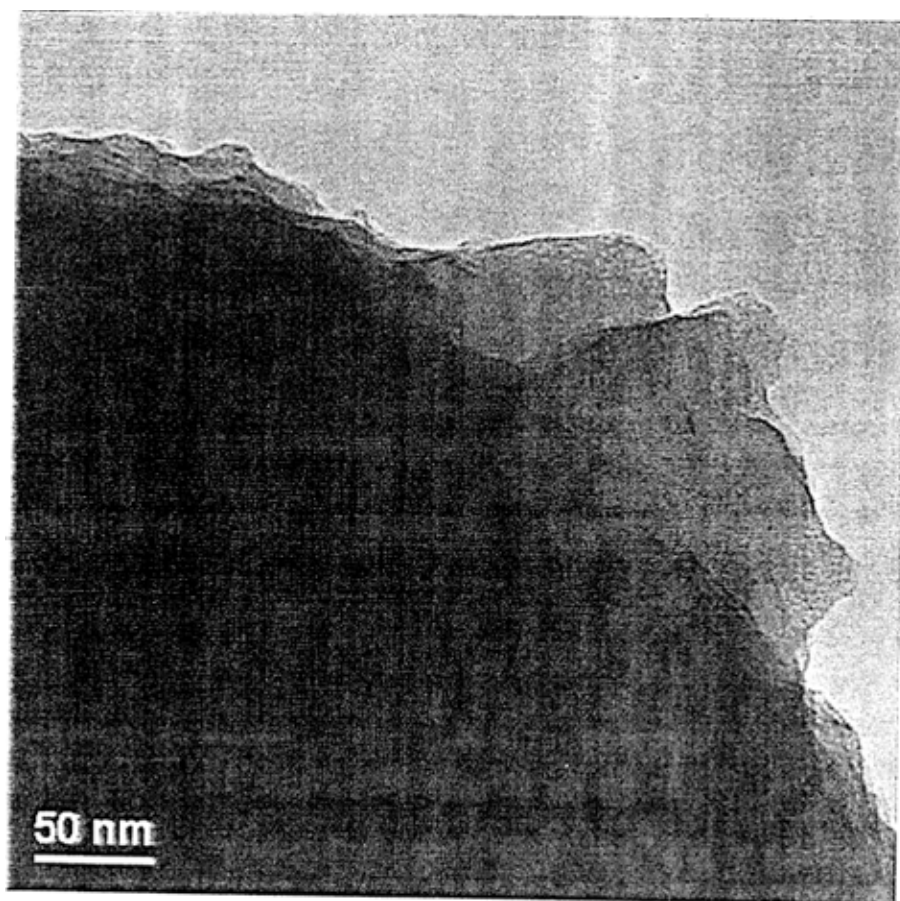


图 3-5 钛杂化倍半硅氧烷产物的 TEM 图像

3.3.6 ICP 和元素分析

对钛杂化倍半硅氧烷采用电感耦合等离子体原子发射光谱分析其钛硅原子组成比，原始数据如下：

	Si 212.4	Si 251.6	Si 288.1	Ti 323.4	Ti 323.6	Ti 336.1	Ti 337.2
Blank	9.493	5.089	4.516	2.206	0.007	0.373	0.410
StdEv	0.34	0.09	0.12	0.19	0.02	0.10	0.04
Blank-1	9.315	5.185	4.625	2.385	-0.017	0.488	0.410
Blank-2	9.884	4.998	4.531	2.221	0.017	0.317	0.367
Blank-3	9.281	5.083	4.392	2.013	0.022	0.315	0.454
Std1	180.0	99.7	76.6	857.9	494.9	1097.0	826.9
Concent.	0.00973	0.00973	0.00973	0.01000	0.01000	0.01000	0.01000
StdEv1	0.35	0.58	0.45	5.31	2.46	13.11	9.28
Std1-1	179.6	99.4	76.5	852.0	492.8	1085.0	818.1
Std1-2	180.0	99.4	76.2	862.3	494.3	1111.0	836.6
Std1-3	180.3	100.4	77.1	859.4	497.6	1095.0	826.0

	Si 212.4	Si 251.6	Si 288.1	Ti 323.4	Ti 323.6	Ti 336.1	Ti 337.2
Std2	333.4	185.5	141.5	2378.0	1379.0	3038.7	2267.3
Concent.	0.01946	0.01946	0.01946	0.03000	0.03000	0.03000	0.03000
StdEv2	2.00	1.42	0.85	14.73	7.81	24.01	17.62
Std2-1	335.5	187.0	142.5	2394.0	1388.0	3066.0	2286.0
Std2-2	333.3	185.2	141.2	2375.0	1375.0	3029.0	2265.0
Std2-3	331.5	184.2	140.9	2365.0	1374.0	3021.0	2251.0
Sample	14.96	15.05	15.11	19.28	19.27	19.20	19.32
StdEv	0.05	0.09	0.07	0.10	0.10	0.12	0.10
RSD%	0.31	0.61	0.45	0.49	0.51	0.60	0.53
Sample-1	14.99	15.13	15.16	19.37	19.35	19.32	19.39
Sample-2	14.99	15.07	15.13	19.29	19.30	19.18	19.36
Sample-3	14.91	14.95	15.03	19.18	19.16	19.09	19.20

为精确配置指定浓度范围的溶液, 对其采用了二次稀释法, 下面所列为实验数据的处理结果。

Weight1	0.0652	Weight2	10.0026
Vol.1	50.00	Vol.2	100.00
C1 (g/L)	1.3040	C2 (g/L)	0.1304
Si%	11.53	Ti%	14.77
Si ppm	15.04	Ti ppm	19.27
RSD%	0.48	RSD%	0.26
Si 212.4	14.96	Ti 323.4	19.28
Si 251.6	15.05	Ti 323.6	19.27
Si 288.1	15.11	Ti 336.1	19.20
Si:Ti	1.3308	Ti 337.2	19.32

ICP 数据显示, 该钛硅材料的钛硅原子物质的量比为 3:4, 亦即每个八聚倍半硅氧烷笼对应了 6 个钛原子。

对钛杂化倍半硅氧烷产物进行 C、H、N 等元素分析, 结果如下:

元素	Simple 1	Simple 2	Average
C	14.32%	14.36%	14.34%
H	4.862%	4.770%	4.816%
N	2.528%	2.492%	2.510%

原先设想在生成的钛杂化倍半硅氧烷中, 钛原子除与倍半硅氧烷键联以外, 多余的自由键价与乙氧基联结。现从元素分析的结果可以看出, 产物中碳元素的含量要少于前述设想的结构中碳元素的理论含量。结合氢元素的含量可以发现, 钛原子的多余自由键价除一部分与乙氧基键联以外, 还有大部分和羟基联结。这应该是由笼形八聚倍半硅氧烷季铵盐所含有的结晶水促使 Ti-OR 键(相当于钛酸酯键)水解导致的。计算结果表明, 和钛连接的乙氧基和羟基的物质的量比大

约为 1:3。此外元素分析结果还显示产品含有少量氮元素,这说明实验室合成的产品中显然还含有少量四甲基氯化铵。这应该是由季铵盐和钛杂化倍半硅氧烷溶解性相近的缘故,导致分离不完全而引起的,将实验室合成产品溶于乙醇并用去离子水稀释,再滴入硝酸银溶液则可产生氯化银沉淀,进一步印证了上述设想。

§ 3.4 讨论与结论

3.4.1 原料的选择与预处理

如前所述,正硅酸酯与四甲基氢氧化铵在甲醇溶液中水解,可以近似定量地生成氧基倍半硅氧烷——立方笼型八聚硅酸季铵盐,上述反应速率、选择性和收率远远高于倍半硅氧烷的传统合成路线,且成本大大降低。^[9]但以之为母体合成钛硅材料还未有报道。故本文选用笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐为原料进行钛杂化合成。

在杂化反应的钛源选用问题上,曾尝试以钛酸丁酯为原料,发现常温和加热回流等条件下均不能将 Ti 接入笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐,说明 Ti-OR 键活性不足。鉴于采用氯硅烷能够对笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐进行硅烷基化修饰,^[12-15]说明活性相当高的 Si-Cl 键既能够与倍半硅氧烷季铵盐反应而将其官能化,又不会破坏倍半硅氧烷粒子的笼形结构。故设想以活性同样很高的 Ti-Cl 键与倍半硅氧烷反应而得到钛原子修饰的倍半硅氧烷。然而,如果以四氯化钛为钛源,因 $TiCl_4$ 活性太高,与水或无水乙醇等物质反应均会剧烈放热,倍半硅氧烷的笼型结构可能会受到 Ti^{4+} 或其水解产物 H^+ 的亲电进攻而被破坏。考虑到 $TiCl_4$ 与乙醇反应可以得到两个氯被乙氧基取代的产物,其化学性质相对比较稳定。故而尝试选用 $TiCl_4$ 与乙醇反应的产物 $TiCl_2(OC_2H_5)_2$ ^[16] 为钛源,因 Ti-Cl 键活性比 Ti-OR 键高,在低温条件下可以假设倍半硅氧烷只能选择性地与 Ti-Cl 键反应,剩余的 Ti-OR 键则可得保留,并留用于进一步接其它所需官能团。

笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐晶体含有大量结晶水,如不加以除去会导致 Ti^{4+} 水解生成氢氧化物沉淀;但结晶水对保护倍半硅氧烷季铵盐的笼型结构有重要作用,如对晶体直接烘干除去结晶水,笼型结构将被破坏。^[14]因此尝试将八聚倍半硅氧烷季铵盐溶于无水乙醇,再用无机盐类干燥剂除去部分结晶水,这样倍半硅氧烷的笼型结构可以得到保留,且残余水份未影响钛杂化反应,收到了很好的

效果。

3.4.2 结构表征结果

ICP 分析提供了钛杂化倍半硅氧烷中钛硅原子数目比这一重要信息, 根据该信息结合 NMR、XRD 等谱图推测, 可以设想出钛杂化倍半硅氧烷具有如下图所示的微观结构:

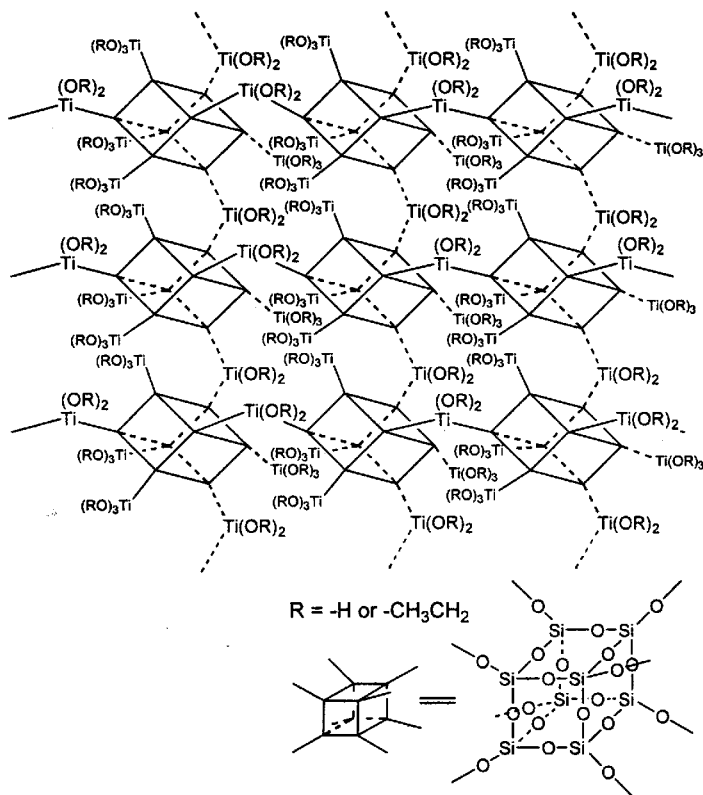


图 3-6 钛杂化倍半硅氧烷单层微观结构示意图

FT-IR 指出了产物中存在 Si-O-Ti 键且不存在 Ti-O-Ti 键, TEM 照片中也曾未出现 TiO_2 的晶体结构, 可以认为全部钛原子均与倍半硅氧烷连接。基于 XRD 的结果, 可以推测钛杂化倍半硅氧烷具有层状结构。ICP 确定了该材料钛硅比为 3:4, 即每个八聚硅氧笼对应 6 个钛氧四面体。NMR 确定每个硅氧基顶点都连接

有钛原子, 则每个八聚硅氧笼应该连接 4 个端基钛氧四面体和 4 个 μ^2 -桥联钛氧四面体。立方体笼形八聚倍半硅氧烷纳米粒子作为该钛硅材料的结构基元, 依靠钛氧四面体为桥联基团相互缔合成层状结构 (如图 3-6 所示), 进而形成钛硅复合固体材料。

3.4.3 钛杂化倍半硅氧烷的应用前景展望

四价的钛离子是较强的 Lewis 酸, 在钛硅分子筛催化有机化合物氧化反应的过程中起催化中心的作用。四价钛离子的催化活性与它在分子筛中所处的化学环境是密不可分的。^[1,2] 钛杂化倍半硅氧烷具有与钛硅分子筛较为相似的微观结构, 对钛杂化倍半硅氧烷在有机物氧化反应中相应的催化活性和选择性的探讨可以成为今后的一个研究方向。

钛原子在近紫外波段有较强的吸收, 而染料分子中较大的共轭基团对可见光有较强的吸收。如能将染料基团与杂化倍半硅氧烷中的钛原子直接键联, 可望拓宽材料的光吸收波段, 从而得到某种以倍半硅氧烷为载体的、具有光敏活性的纳米杂化材料, 实现某种特殊的光化学催化效果, 或实现光能向电能、化学能的转变。^[17]

3.4.4 结论

以立方笼型八聚倍半硅氧烷季铵盐和二乙氧基二氧化钛为原料, 于室温下在乙醇溶液中反应, 可以得到钛杂化的氧基倍半硅氧烷。这是一种新型的钛硅固体材料。对该材料进行结构表征的结果表明, 该材料与众不同的特点是, 在结构中以完整的氧基倍半硅氧烷纳米粒子为结构基元, 以钛氧四面体为桥联基团缔合, 进而形成钛硅固体材料。具有这种结构特征的钛硅材料, 尚未见报道。同时本合成方法与传统的钛杂化方法比较, 有原料易得, 反应速度快, 转化率与产品收率高, 对设备与反应条件要求低等优点。

参考文献

- [1] 张小明, 张兆荣, 索继栓等. *分子催化*. 1997, 3, 230.
- [2] 姚培洪, 蒋满俐, 牛笑梅. *兰化科技*. 1997, 6, 122.
- [3] W. C. Chen, L. H. Lee, B. F. Chen, et. al. . *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3644.
- [4] P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, 1997, 542, 141.
- [5] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, et. al., *Chem. Rev.*, 1996, 96, 2205-2236.
- [6] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1352-1354.
- [7] H. M. Ding, L. P. Wang, Y. K. Shan, et. al., *Chin. Chem. Lett.*, 2003, 8, 852-855.
- [8] J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos, et. al., *J. Mater. Res.*, 2001, 16, 2369-2376.
- [9] I. Hasegawa, S. Sakka, Y. Sugahara, et. al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 208-210.
- [10] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, et. al., *Nature*, 1994, 367, 347-351.
- [11] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley, New York, 1987.
- [12] A. Sellinger, R. M. Laine, *Chem. Mater.*, 1996, V08, 1592.
- [13] I. Hasegawa, S. Motojima, *J. Organomet. Chem.*, 1992, 441, 373.
- [14] 胡春野, 翠燕, 袁长友. *科学通报*. 1999, 44, 17, 1817.
- [15] 袁长友, 胡春野. *有机硅材料*. 2001, 15(2), 1.
- [16] 申泮文, 车云霞. *无机化学丛书 第八卷 钛分族*, 科学出版社, 1998.
- [17] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, 353, 737.

第四章 染料改性的钛杂化倍半硅氧烷

§ 4.1 引言

二氧化钛在吸收了一定波长的紫外光后,价带电子可以获得足够的能量越过禁带进入导带,同时在价带形成一个空穴,该空穴具有很强的氧化能力,可以将部分有机物氧化而降解。这一过程致使具有锐钛矿晶型结构的钛氧化物有非常特殊的光催化活性,关于二氧化钛作为光催化剂用于环境污染物光催化氧化降解的研究是近年催化化学研究的热点之一。钛硅固体材料是一种新兴无机复合材料,特别是钛硅分子筛材料,因其对有机物氧化反应具有很好的催化活性和选择性,近年来也成为催化化学引人注目的一个研究方向。^[1-4]

由于二氧化钛的禁带宽度较大,电子跃迁所需要的能量较高,因而只有紫外线能够引发二氧化钛参与的光催化氧化反应。为了使可见光也能够引发上述反应,提高二氧化钛的光催化效率,人们设想将钛原子与染料基团直接相连。由于染料基团多具有庞大的共轭体系, HOMO 和 LUMO 间的禁带宽度较窄,可见光就可以引起电子受激跃迁,而激发态的染料基团一旦能够与钛氧化物间发生电子传递过程,就可望制得可见光能够引发的光化学反应催化剂。

钛硅固体材料(通常是钛硅分子筛)常用的改性染料是具有芳香羧酸结构的染料,如罗丹明类。在微酸性条件下,钛原子上的羟基与罗丹明的羧基之间可以缩合,形成类似酯间的结构 $R-CO-OTi$, 罗丹明基团就可以通过这种桥键与钛相连。由于罗丹明分子稳定性不是很高,加之钛硅分子筛本身就可以催化罗丹明降解,导致罗丹明改性的钛硅固体材料通常不能长时间稳定存在。

由于前文合成的钛杂化倍半硅氧烷具有与钛硅分子筛非常相似的微观结构,可以设想将钛杂化倍半硅氧烷用染料进行改性,也可以使钛杂化倍半硅氧烷获得一些特殊的光化学性质。特别是如果一旦能够使染料基团与钛氧四面体之间发生光致电子转移效应,就可望制得一种新的光化学催化剂。有鉴于此,本章(和下一章)就针对有机生色基团对钛杂化倍半硅氧烷的改性展开研究。

在本章中,分别使用罗丹明-B 和甲基红对钛杂化倍半硅氧烷进行了改性,得到了两种经染料改性的倍半硅氧烷材料。并对其用 FT-IR 和 UV-Vis 进行了初步的结构表征和光化学性质分析。在对改性倍半硅氧烷的光化学性质进行分析时,发现染料基团的吸收光谱有一个明显的红移现象;在本章中利用结构化学理

论对这一现象给出了一个合理的解释。

§ 4.2 实验室合成

4.2.1 试剂

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
笼形八聚硅酸四甲基铵			实验室自制
四氯化钛	C.P.	上海金山区兴塔美兴化工厂	98%
罗丹明-B	进口分装	中国医药集团上海化学试剂公司	显微镜用
甲基红	指示剂	上海试剂三厂	
无水乙醇	A.R.	上海建鑫化工试剂厂	99.7%
丙酮	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
去离子水			反渗透法制

4.2.2 表征手段

傅立叶变换红外分析: NEXUS 670 型 FT-IR 光谱仪, 粉末 KBr 压片, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ; UV-Vis 透射光谱分析: VARIAN Cary 50 Probe 型紫外可见光谱仪, 扫描范围 200~800nm, 扫描速度 4800nm/min, 分辨率 1nm。

4.2.3 实验室合成操作步骤

4.2.3.1 罗丹明-B 改性的钛杂化倍半硅氧烷

移取 10.00mL 倍半硅氧烷脱水乙醇溶液 ($[\text{Si}]=0.43\text{mol/L}$, 制备方法如前所述) 至洗净干燥的 100mL 茄形瓶中, 加入 10.00mL 无水乙醇, 冰盐浴冷却。在搅拌下滴加冰冻的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液至最初生成的白色沉淀完全溶解, 所得无色澄清反应溶液于室温下继续搅拌 15min。再加入 0.0100g 罗丹明-B 固体粉末, 溶解后反应液呈洋红色并有橙黄色荧光。于室温下继续搅拌 12h。

4.2.3.2 甲基红改性的钛杂化倍半硅氧烷

称取 0.1g 甲基红固体, 溶于 100mL 无水乙醇中, 可温和加热, 常压折型过滤除去未溶解的甲基红固体和其它可能的杂质, 所得澄清滤液为甲基红室温下在无水乙醇中的饱和溶液, 呈深红色。(常时间储于室温下瓶底可能出现少许针状结晶, 不影响使用。) 将其储备于容量瓶中, 可供多次使用。

移取 10.00mL 倍半硅氧烷脱水乙醇溶液 ($[\text{Si}]=0.43\text{mol/L}$, 制备方法如前所

述)至洗净干燥的 100mL 茄形瓶中,加入 10.00mL 无水乙醇,冰盐浴冷却。在搅拌下滴加冰冻的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液至最初生成的白色沉淀完全溶解,所得无色澄清反应溶液于室温下继续搅拌 15min。再加入 5.00mL 甲基红的无水乙醇饱和溶液。于室温下继续搅拌 12h。

4.2.3.3 染料改性钛杂化倍半硅氧烷的提纯法

将染料改性钛杂化倍半硅氧烷的反应溶液减压蒸发浓缩,除去部分乙醇后,加入大量丙酮使产物沉淀。由于罗丹明-B 和甲基红均能够溶于丙酮,可以藉此将未反应的过剩染料除去。离心分离产物,将上清液弃去,用少许无水乙醇溶解沉淀,视染料过剩的情况该过程可重复数次。

此外,还有部分染料是以氢键、取向力等非共价键作用与钛杂化倍半硅氧烷疏松缔合的。除去这些染料比较简便的方法是超声波震荡法。将产物沉淀溶于少许无水乙醇,超声波震荡 10min,加入丙酮使产物沉淀,离心分离产物,弃去上清液,用少许无水乙醇溶解沉淀,重复超声波震荡数次,至丙酮洗脱液基本无色时,可认为未与钛杂化倍半硅氧烷反应的染料均已基本除去。

§ 4.3 产物的物理性状与结构表征

4.3.1 染料改性钛杂化倍半硅氧烷的物理性状

上述方法制备的染料改性钛杂化倍半硅氧烷均为有色固体粉末,易溶于无水乙醇成澄清有色溶液。罗丹明-B 改性的钛杂化倍半硅氧烷呈浅粉红色,溶于无水乙醇成粉红色或洋红色(浓度高时)溶液,甲基红改性的钛杂化倍半硅氧烷颜色较深,呈黑红色,溶于无水乙醇成大红色或暗红色(浓度高时)溶液。

4.3.2 FT-IR

对罗丹明-B 修饰和甲基红修饰的钛杂化倍半硅氧烷分别作 FT-IR 分析,并与原料钛杂化倍半硅氧烷的 FT-IR 谱图比较(图 4-1),结果显示:经两种染料修饰后,钛杂化倍半硅氧烷原来 1080cm^{-1} 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收带和 808cm^{-1} 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收带均没有明显位移,峰形也得到了了一定程度的保留,证明钛杂化倍半硅氧烷对羧酸性染料分子比较稳定,产物中硅氧笼型结构没有被破坏。 956cm^{-1} 处的 Si-O-Ti 特征吸收带没有消失和明显位移,说明在染料修饰过程中原先已形成的钛硅结构未发生明显变化。另取这两种染料的原料

固体分别作 FT-IR 分析, 并与染料修饰产物的 FT-IR 谱图比较, 可见两种染料修饰的钛杂化倍半硅氧烷 FT-IR 谱图中均没有观察到明显的染料基团的吸收信号, 这是由于染料掺杂的物质的量相对于倍半硅氧烷基体而言非常少, 染料基团微弱的吸收信号被 Si-O 结构很强的吸收峰所掩盖而造成的。

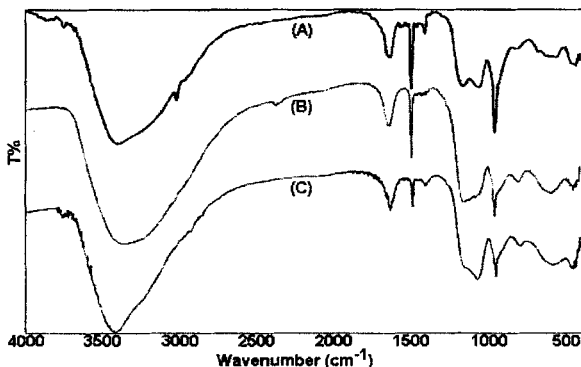


图 4-1 钛杂化倍半硅氧烷与染料修饰产物的 FT-IR 谱图 (A. 钛杂化倍半硅氧烷 B. 罗丹明-B 修饰的钛杂化倍半硅氧烷 C. 甲基红修饰的钛杂化倍半硅氧烷)

4.3.3 UV-Vis

将罗丹明-B 修饰的钛杂化倍半硅氧烷溶于无水乙醇, 配制成浓度相当稀的溶液, 对其进行 UV-Vis 分析, 并与原料罗丹明-B 无水乙醇稀溶液的 UV-Vis 谱图比较 (图 4-2), 结果显示: 两者可见光区吸收谱图的形状比较相似; 罗丹明-B 无水乙醇溶液的可见光区主吸收峰位于 543nm 处, 与钛杂化倍半硅氧烷键联后, 罗丹明-B 基团的吸收峰发生了 12nm 的红移, 达到了 555nm 处, 说明两者以化学作用相结合, 且钛原子对罗丹明-B 染料基团的分子轨道产生了一些影响。

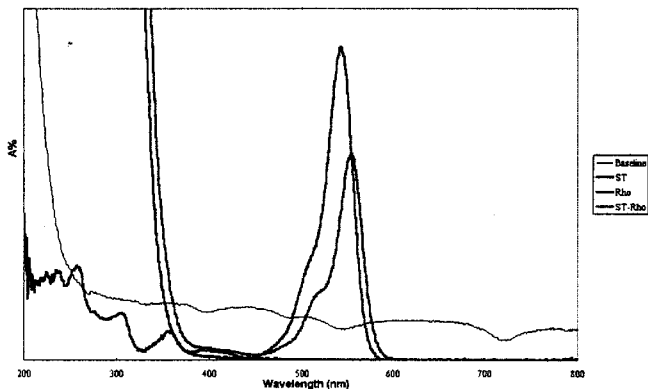


图 4-2 钛杂化倍半硅氧烷、罗丹明-B 修饰产物和罗丹明-B 的 UV-Vis 谱图 (无水乙醇溶液)

将甲基红修饰的钛杂化倍半硅氧烷溶于无水乙醇，配制成浓度相当稀的溶液，对其进行 UV-Vis 分析，并与原料甲基红无水乙醇稀溶液的 UV-Vis 谱图比较 (图 4-3)，结果显示：甲基红无水乙醇溶液的可见光区最大吸收峰位于 491nm 处，与钛杂化倍半硅氧烷键联后，甲基红基团的吸收峰发生了 25nm 的红移，达到了 516nm 处，说明甲基红基团与钛杂化倍半硅氧烷之间也以化学作用相结合，且钛原子对甲基红基团的分子轨道也产生了一些影响。

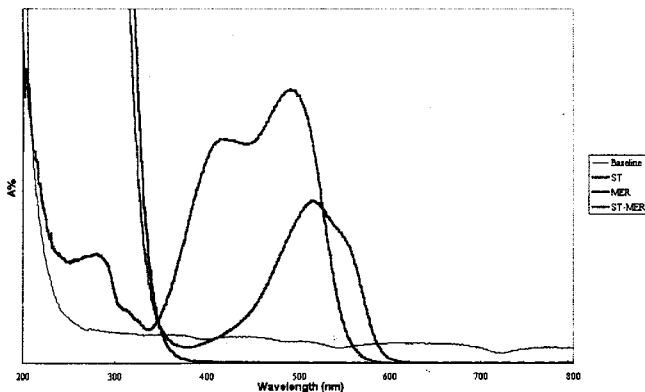


图 4-3 钛杂化倍半硅氧烷、甲基红修饰产物和甲基红的 UV-Vis 谱图 (无水乙醇溶液)

分别将经过两种染料修饰的钛杂化倍半硅氧烷无水乙醇溶液进一步稀释，配

制成浓度近似的极稀溶液,使其带边顶部可以被观测到。对其进行 UV-Vis 分析,并与原料钛杂化倍半硅氧烷的无水乙醇极稀溶液的 UV-Vis 谱图比较(图 4-4),结果显示:钛杂化倍半硅氧烷无水乙醇稀溶液的带边位于 306nm 处,(取 240nm~290nm 的数据进行线性回归分析得到)经过罗丹明-B 或甲基红修饰的两种钛杂化倍半硅氧烷,其钛原子吸收的带边分别位于 307nm 和 310nm 处,并没有发生明显的位移。另外可以发现,在配置成浓度近似的无水乙醇溶液时,经甲基红修饰的钛杂化倍半硅氧烷,在可见光区的吸收明显强于罗丹明-B 修饰的钛杂化倍半硅氧烷。这暗示着分别用这两种染料修饰的过程中,在相同的条件下,甲基红的掺杂量要大于罗丹明的掺杂量。

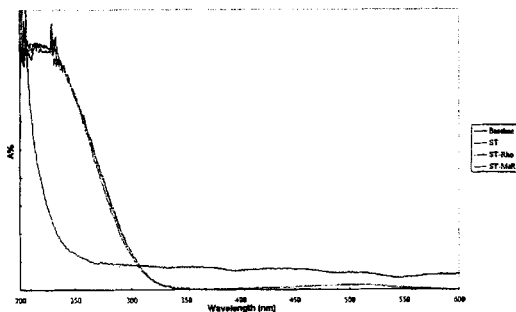


图 4-4 钛杂化倍半硅氧烷和经染料修饰产物的 UV-Vis 吸收谱带边比较(无水乙醇溶液)

§ 4.4 讨论与结论

4.4.1 改性染料的选择

前文已经提及,就目前文献中报道的实验结果看,钛硅固体材料常用的改性染料是罗丹明类芳香羧酸染料(结构见图 4-5)。在微酸性条件下反应,钛羟基与芳香羧基之间缩合而形成类似酯间的结构 $R-CO-OTi$,染料基团通过这种桥连基团与钛相连。这类材料稳定性通常不佳,光照就可以导致罗丹明基团分解而使改性材料逐渐褪色。

鉴于罗丹明分子的空间位阻效应比较大,羧基与钛羟基可能因存在空间障碍而比较难于反应,且导致产物不够稳定。故尝试改用具有类似结构的羧基官能团而空间位阻较小的偶氮染料甲基红(结构见图 4-5)作为改性染料。实验证明甲

基红也能够与钛杂化倍半硅氧烷发生反应生成染料基团与钛原子牢固连接的改性产物。并且发现甲基红的掺杂量明显大于罗丹明-B 的掺杂量，产物的稳定性也更佳。

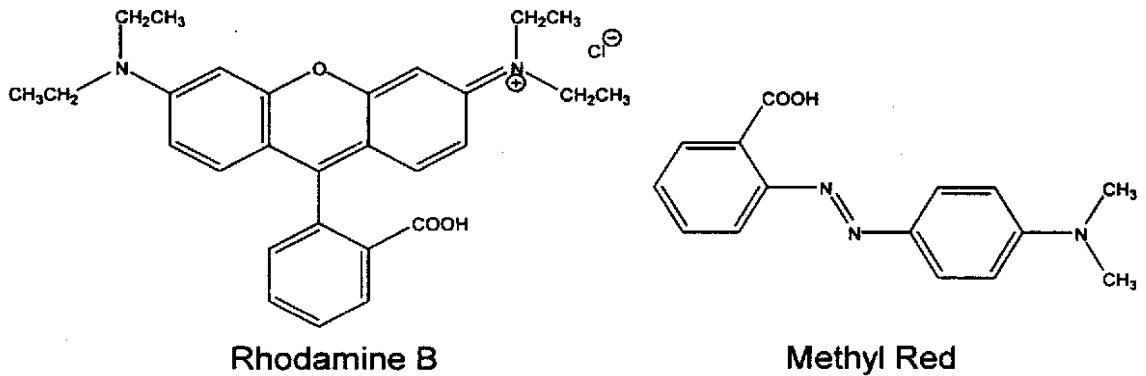


图 4-5 罗丹明-B 和甲基红的分子结构图

4.4.2 改性材料可见光吸收的红移现象

游离态的罗丹明-B 和甲基红分别溶于无水乙醇后，在可见光区主吸收峰的位置分别在 543nm 和 491nm 处；和钛杂化倍半硅氧烷反应后，染料基团的吸收峰分别位移到了 555nm 和 516nm。两种染料的生色基团在与钛杂化倍半硅氧烷键联了以后，可见光区的吸收峰不约而同地均向长波方向红移了数十纳米。这决非偶然现象，肯定是由于反应前后分子结构和生色基团化学环境的改变导致了光化学性质的变化。

染料基团有很大的共轭体系，它的 HOMO 和 LUMO 分别是该共轭体系成键轨道中能级最高的 π 轨道和反键轨道中能级最低的 π^* 轨道。电子在这两个轨道中发生跃迁导致染料基团对可见光的吸收。四价钛原子已经没有 3d 电子，在与染料基团形成 σ 键后，它的具有 π 对称性的 $3d_{xz}$ （或 $3d_{yz}$ ）轨道可以与染料基团的 π^* 反键轨道发生成键效应。由于钛原子的 3d 空轨道能量较高，混有部分 3d 成分的 π^* 反键轨道能级要略低于发生成键效应以前的 π^* 反键轨道。（图 4-6）这就导致了电子在这两个轨道中发生跃迁所需要的能量下降，从而使与钛原子连接后的染料基团对可见光的吸收峰向长波方向移动。

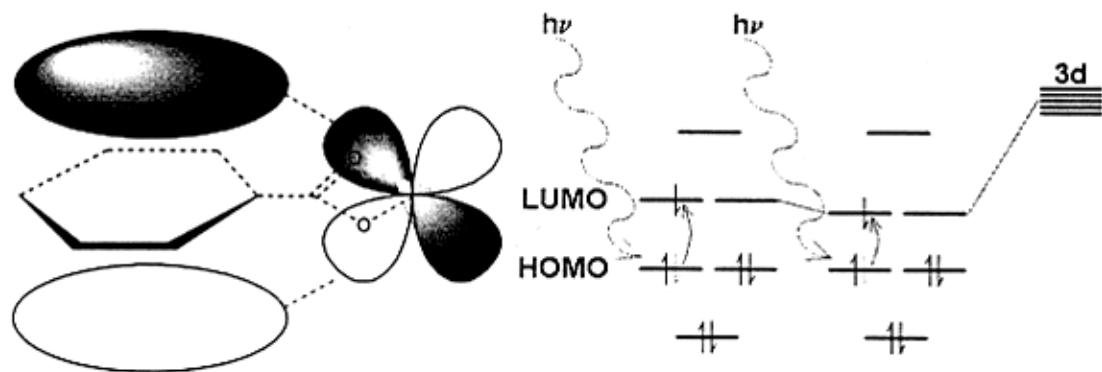


图 4-6 染料基团 π^* 分子轨道与钛原子 3d 轨道的成键作用示意图

4.4.3 结论

钛杂化倍半硅氧烷分别与罗丹明-B 和甲基红，在微酸性的无水乙醇溶液中（染料浓度约 0.005mol/L），在室温和连续搅拌的条件下反应，利用超声波振荡和有机溶剂反复溶解 / 沉淀产品以除去依靠分子间作用力吸附的染料分子，最终可以得到染料改性的钛杂化倍半硅氧烷产物。

在染料改性过程前后，染料生色基团在可见光区的吸收峰发生了数十纳米（波长）的红移。这可能是由于染料分子的最低反键 π^* 轨道与钛原子的空 3d 轨道发生微弱的成键作用，致使 π^* 轨道能级下降，染料基团电子跃迁所需要的能量降低而引起的。

仔细观察染料改性钛杂化倍半硅氧烷的 UV-Vis 光谱图，可以发现经过染料改性以后，钛的紫外吸收带边与染料基团的主吸收峰之间有比较弱的吸收带将两者相连。这可能是由于染料基团的可见光吸收和钛氧四面体的紫外光吸收之间发生的叠加效应，或是钛原子与配体之间发生了微弱的电子传递效应。虽然后者确实就是我们想要获得的最终目标，但该效应终究是不能确定而且又非常之弱的。这激励着我们继续探索其它更加优良的生色基团去对钛杂化倍半硅氧烷进行改性。

参考文献

- [1] Antoneli M., Ying J. Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34(18), 2014.
- [2] 于宏燕, 杨儒, 李敏等. *材料学报*. 2003, 17(3), 27
- [3] 张小明, 张兆荣, 索继栓等. *分子催化*. 1997, 3, 230.
- [4] 姚培洪, 蒋满俐, 牛笑梅. *兰化科技*. 1997, 6, 122.

第五章 邻苯二酚改性的钛杂化倍半硅氧烷

§ 5.1 引言

在前一章中,用芳香羧酸类的活性染料对钛杂化倍半硅氧烷进行了改性。其目的是想利用染料分子庞大的共轭基团与钛离子之间形成电荷转移化合物,以拓宽钛杂化倍半硅氧烷在可见光区的吸收带。该实验虽获得了成功,但由于染料分子较大的空间位阻效应和较差的光氧化稳定性,使得染料的掺杂量很小,且稳定性也不是很高。此外,染料分子的共轭基团与钛离子之间是通过羧酸酯键连接的,这给电子传递设置了障碍,且染料基团的可见光区吸收带通常和钛原子的紫外光区带边间隔较远,这意味着两者之间的能带隙较宽,电子在两者之间的系统间穿越就会比较困难。可见,用染料作为光敏化基团对钛杂化倍半硅氧烷进行改性的技术路线存在着一些不足之处。

由于四氯化钛反应活性太高,为安全起见实验室中通常将其溶解于甲苯中使用,以达到稀释的目的。四氯化钛溶于甲苯后,其颜色会发生显著的变化,由浅黄色加深为红棕色,可以设想 Ti^{4+} 与苯环易于形成电荷转移络合物。苯环的 π 电子云和 Ti^{4+} 的空价轨道重组成分子轨道,流动性较强的 π 电子在吸收可见光后可以激发到 Ti^{4+} 的空价轨道中,这就导致了化合物颜色加深。该现象所带来的启示是:苯环对钛化合物紫外吸收的敏化作用和红移效应是比较明显的。

在本章中,以邻苯二酚作为光敏化试剂对钛杂化倍半硅氧烷进行了改性,并对所得产物利用 FT-IR 和 UV-Vis 吸收光谱进行了初步的结构表征和光化学性质的分析。发现与活性羧酸染料相比较而言,邻苯二酚是一个更为优越的光敏化试剂。所得产物 UV-Vis 吸收带红移非常显著,光敏化基团掺杂量和产物的摩尔消光系数远大于染料改性产物,且性质更加稳定。对于所得改性产物光化学性质的显著改变,本章中利用分子轨道理论的一些结论给出了一个较为合理的解释。

§ 5.2 实验室合成

5.2.1 试剂

试剂品名	纯度等级	生产厂家	标称纯度 / 备注
笼形八聚硅酸四甲基铵			实验室自制
四氯化钛	C.P.	上海金山区兴塔美兴化工厂	98%
邻苯二酚	A.R.	上海精析化工科技有限公司	98.5%
无水乙醇	A.R.	上海建鑫化工试剂厂	99.7%
丙酮	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
甲苯	A.R.	中国医药集团上海化学试剂公司	99.5%
去离子水			反渗透法制

5.2.2 表征手段

傅立叶变换红外分析: NEXUS 670 型 FT-IR 光谱仪, 粉末 KBr 压片, 扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} ; UV-Vis 透射光谱分析: VARIAN Cary 50 Probe 型紫外可见光谱仪, 扫描范围 $200\sim 800\text{nm}$, 分辨率 2.5nm 。

5.2.3 实验室合成操作步骤

5.2.3.1 邻苯二酚的物理性状及其溶液配制

邻苯二酚又名儿茶酚, 试剂级的邻苯二酚为块状固体, 肉眼可见其所含结晶为无色透明。由于轻微氧化而整体显浅粉红至浅茶褐色。实验表明, 虽然邻苯二酚以苯环为主要碳骨架, 它却几乎不溶于甲苯等芳香烃类溶剂。邻苯二酚在无水乙醇中有很好的溶解能力, 这可能与分子间氢键的形成有关。

将 1.1g 邻苯二酚溶于无水乙醇, 定容于 100.00mL 的容量瓶中, 所得溶液体积摩尔浓度为 0.10mol/L , 目视无色, 澄清透明, 可留供多次使用。

5.2.3.2 邻苯二酚溶液与钛杂化倍半硅氧烷的反应

移取 10.00mL 倍半硅氧烷脱水乙醇溶液 ($[\text{Si}]=0.43\text{mol/L}$, 制备方法如前所述) 至洗净干燥的 100mL 茄形瓶中, 加入 10.00mL 无水乙醇, 冰冻后在搅拌下滴加冰冻的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 乙醇溶液至最初生成的白色沉淀完全溶解, 所得无色澄清反应溶液于室温下继续搅拌 15min 。再于搅拌下加入 10.00mL 邻苯二酚的无水乙醇溶液 (0.10mol/L), 混匀后反应液呈深褐色。于室温下继续搅拌 12h 。

5.2.3.3 邻苯二酐与四氯化钛的反应

移取 5.00mL 前述制备的邻苯二酐无水乙醇溶液 (0.10mol/L), 加入 1.00mL 前述制备的 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 无水乙醇溶液 ($[\text{Ti}]=0.50\text{mol/L}$), 反应液变为深红棕色。产物为邻苯二氧合钛(IV)酸乙酯 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 。

将 10mL 四氯化钛注射溶于 90mL 甲苯, 大致配成 $[\text{Ti}]=0.91\text{mol/L}$ 的四氯化钛溶液, 密封备用。称取 0.11g 邻苯二酐 (0.001mol) 并研细, 抽取 1.0mL 前述四氯化钛溶液并将两者混合搅拌。反应物呈棕黑色糊状物, 加入 10mL 无水乙醇后糊状物溶解, 也可得到深红棕色的邻苯二氧合钛(IV)酸乙酯溶液。

5.2.3.4 邻苯二氧合钛与倍半硅氧烷四甲基铵盐的反应

将前述邻苯二氧合钛的无水乙醇溶液滴入 10.00mL $[\text{Si}]=0.43\text{mol/L}$ 的笼形八聚倍半硅氧烷季铵盐的无水乙醇溶液, 反应现象也是先出现沉淀, 后沉淀溶解, 最终得到与前述邻苯二酐与钛杂化倍半硅氧烷反应液相同的深褐色溶液。

5.2.3.5 邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷

将前述邻苯二酐改性钛杂化倍半硅氧烷的深褐色反应溶液减压蒸发除去部分溶剂后, 在搅拌下滴加丙酮, 出现黄褐色沉淀。离心除去上清液, 将沉淀溶于少量无水乙醇, 重复数次以除去未反应的各种反应物和其它可溶性杂质。至固体产物用丙酮清洗时洗液近无色时止, 置真空干燥器内于常温下干燥。所得产品为黄褐色固体粉末, 易溶于无水乙醇, 但在水中溶解性较差。溶解性的改变应该是在改性过程中, 原来亲水的钛羟基被替换成了疏水的苯环结构所导致; 但苯环可以与乙醇分子的乙基碳端形成疏水作用, 致使改性产物在无水乙醇中仍具有较好的溶解能力。

§ 5.3 产物的结构表征

5.3.1 FT-IR

将经邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷固体粉末真空干燥后进行 FT-IR 分析 (图 5-1), 结果显示, 倍半硅氧烷原先在 1080cm^{-1} 处的 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收带和 808cm^{-1} 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收带均没有明显位移, 峰形也未发生明显变化, 证明在邻苯二酐改性过程中, 硅氧笼型结构得到了保留。钛杂化倍半硅氧烷 956cm^{-1} 处的 Si-O-Ti 特征吸收带没有消失和明显位移, 说明在邻

苯二酐改性过程中原先已形成的钛硅结构也未被破坏。

将邻苯二酐改性钛杂化倍半硅氧烷的 FT-IR 光谱与未经改性的钛杂化倍半硅氧烷进行比较 (图 5-1)。发现经邻苯二酐改性后, 产物在 793cm^{-1} 和 1255cm^{-1} 等处出现了新的吸收峰。与邻苯二酐的标准红外光谱图比较可以得出, 793cm^{-1} 处出现的吸收峰为苯环的面外弯曲振动峰, 1255cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{C}_{(\text{Ar})}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动吸收峰。从产物的红外光谱可以认定, 前述的实验过程成功地将邻苯二酐基团引入了钛杂化倍半硅氧烷中。与染料改性过程比较可以发现, 在用邻苯二酐改性的过程中, 生色基苯环的引入量远多于染料改性过程中生色染料基团的引入量, 以至于利用红外光谱就可以发现生色基团的存在。

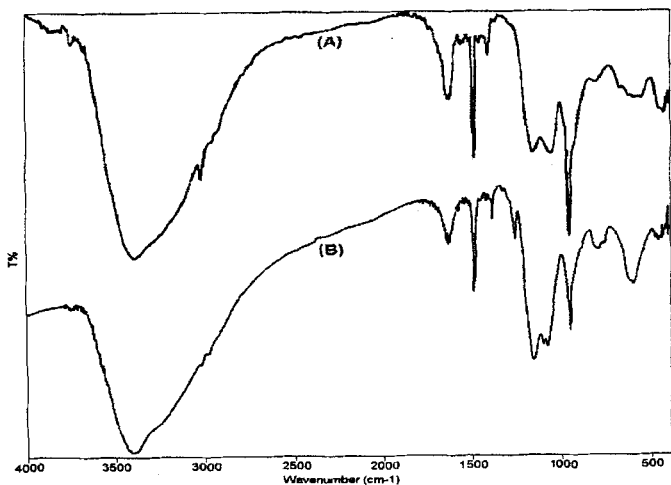


图 5-1 邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷 FT-IR 谱图

(a)邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷, (b)未改性的钛杂化倍半硅氧烷

5.3.2 UV-Vis

将经邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷固体溶于无水乙醇中, 配置成浓度相当稀的溶液。对其进行 UV-Vis 吸收分析, 结果见图 5-2。从 UV-Vis 吸收谱中可以发现, 经邻苯二酐改性后, 钛杂化倍半硅氧烷的紫外吸收带边基本没有移动, 但可以很明显地看到, 由于苯环的存在, 钛杂化倍半硅氧烷紫外吸收带边的尾部从原先的 300nm 延伸到 600nm 左右。与两种经染料改性的钛杂化倍半硅氧烷比

较,可以发现邻苯二酚改性的产物对可见光,特别是蓝紫色光的消光系数要明显大于经染料改性的钛杂化倍半硅氧烷。

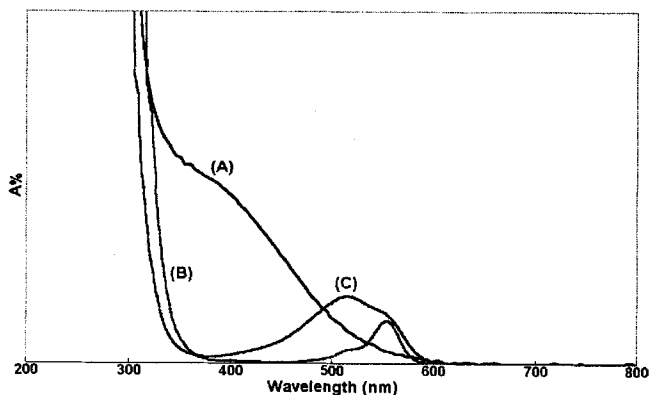


图 5-2 改性的钛杂化倍半硅氧烷 UV-Vis 谱图 (a)邻苯二酚改性的钛杂化倍半硅氧烷

(b) 罗丹明-B 改性的钛杂化倍半硅氧烷 (c) 甲基红改性的钛杂化倍半硅氧烷

将前述邻苯二酚改性钛杂化倍半硅氧烷的无水乙醇稀溶液进一步稀释,使其带边顶部可以被观测到。对其进行 UV-Vis 吸收分析,并与原料钛杂化倍半硅氧烷、邻苯二酚、邻苯二氧合钛结果见图 5-3。从 UV-Vis 吸收谱中可以发现,邻苯二酚改性产物的紫外吸收带边和钛杂化倍半硅氧烷的带边位置基本相同,但带边尾部向可见光区明显移动。将改性产物的 UV-Vis 吸收谱图与邻苯二氧合钛的 UV-Vis 吸收谱图比较可以发现,两者在可见光区和近紫外区非常相似。

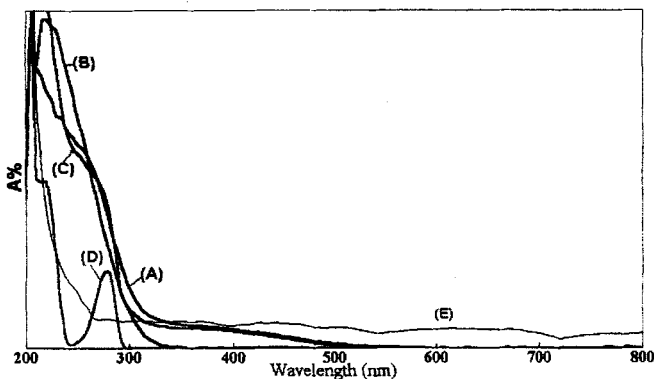


图 5-3 邻苯二酚改性的钛杂化倍半硅氧烷 UV-Vis 谱图 (a)邻苯二酚改性钛杂化倍半硅氧烷 (b)钛杂化倍半硅氧烷 (c)邻苯二氧合钛 (d) 邻苯二酚 (e)本底值(无水乙醇和石英比色皿)

§ 5.4 讨论与结论

5.4.1 光敏化试剂的选择

染料基团本身的光子吸收主要是在可见光区,这不仅意味着只需要较低能量的光子就可以激发电子,还意味着处于激发态电子的能量也较低。可能由于激发态能级低于钛原子轨道的能级,而导致染料基团的激发态电子难以传递到钛原子上。而苯环的紫外吸收位于 230nm 左右,^[1] 该能量高于钛杂化倍半硅氧烷实测的带边能量。可以设想如果将苯环与钛原子连接,由于处于激发态苯环上电子的能量高于钛氧四面体中电子发生还原跃迁的禁带能量,在两者之间发生电子传递的可能性就会大大增加,显然其摩尔消光系数会显著高于激发态能量较低的染料改性的钛杂化倍半硅氧烷。

有鉴于此,故尝试以苯环为敏化基团对钛杂化倍半硅氧烷进行改性。有文献报道邻苯二酚可以与二氧化钛发生反应,形成邻二氧苯环与钛原子的螯合物。^[2] 可以设想这种螯合结构的稳定性较其它结构的缔合体高。而且相对于庞大的染料分子而言,邻苯二酚分子的空间位阻显然要小很多,这对于提高有机基团的掺杂量和提高产物稳定性均有利。故本章选用邻苯二酚为光敏化试剂对钛杂化倍半硅氧烷进行改性,并获得了成功。

5.4.2 产物的生色基团

UV-Vis 光谱结果显示, 邻苯二酐改性钛杂化倍半硅氧烷产物的 UV-Vis 吸收谱图与邻苯二酐合钛非常相似, 可以据此认为在改性产物中生色基团就是与邻苯二酐合钛结构相近的邻苯二酐基与钛原子的螯合基团。(图 5-4) 有趣的是, 邻苯二酐本身的 UV-Vis 吸收峰中, 波长最长的一个仅在 278nm, 距离改性产物在可见光区的吸收带很远, 这说明 300~600nm 吸收带决非苯环或钛离子独立的电子跃迁吸收而引起, 有理由认为其产生原因是苯环与钛离子之间的电荷转移效应。

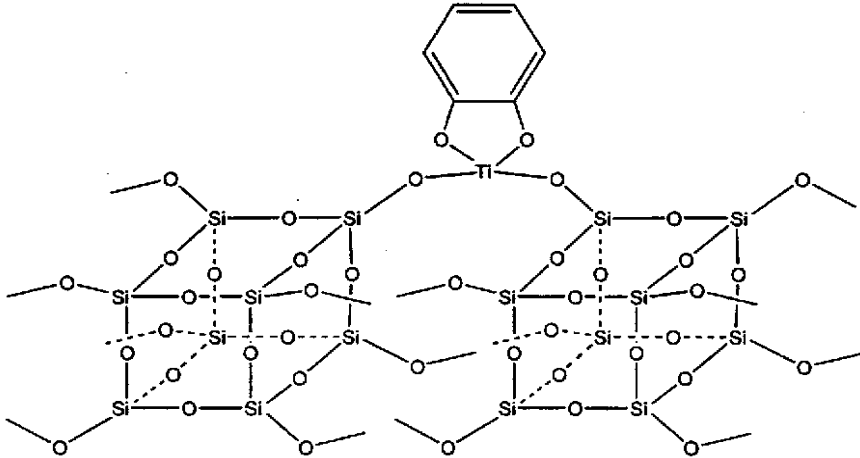


图 5-4 邻苯二酐改性的钛杂化倍半硅氧烷结构示意图

(简明起见, 图中仅给出了两个笼形倍半硅氧烷和一个桥联钛原子)

前文已经得出过结论: 类似于平面共轭体系与钛原子以 σ 键连接的结构中, 共轭体系的 LUMO, 即 π^* 反键轨道对称性与钛原子的 $3d_{xz}$ (或 $3d_{yz}$) 轨道匹配, 可以发生成键作用。由于苯环的 π^* 反键轨道能级较钛原子的 $3d$ 轨道高, 经过成键组合后新生成的分子轨道中能级较低的一个所含有钛原子 $3d$ 轨道的成分比较多, 其能级也远低于成键前苯环的 π^* 反键轨道, 导致 HOMO 电子受光激发跃迁时, 只需要较低能量 (可见光能量) 就可以进入新组合成的分子轨道, 且相当于该光激电子“部分”地转移到了钛原子的 $3d$ 轨道中。这种效应使得邻苯二酐改性钛杂化倍半硅氧烷的吸收谱带延伸到 600nm, 且摩尔消光系数很大。

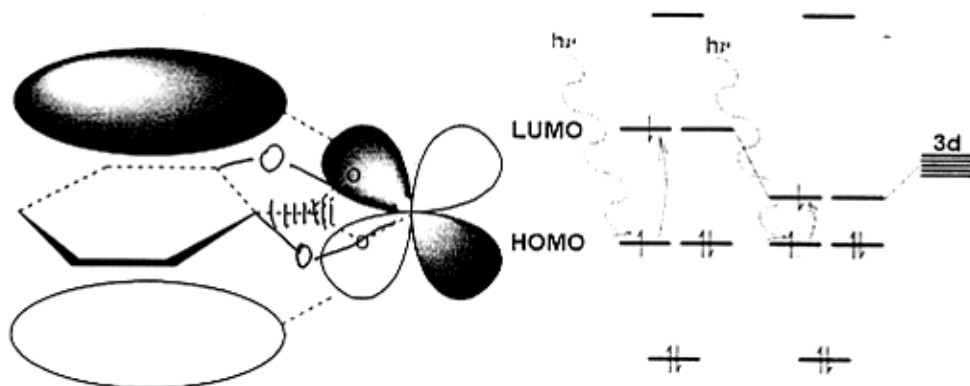


图 5-5 苯环 π^* 分子轨道与钛原子 3d 轨道的成键作用示意图

5.4.3 结论

邻苯二酚和钛杂化倍半硅氧烷在无水乙醇中反应, 或邻苯二酚和四氯化钛的反应产物再与笼形八聚硅酸倍半硅氧烷在无水乙醇中反应, 均能够得到邻苯二酚改性的钛杂化倍半硅氧烷。邻苯二酚的掺杂量和产物的摩尔消光系数均明显高于羧酸活性染料的改性工艺。

经邻苯二酚改性后, 钛杂化倍半硅氧烷对紫外—可见光的吸收带向长波方向扩展显著, 由原先的 300nm 延伸到 600nm。产物的生色基团是邻二氧基苯环与钛原子形成的螯合基团, 分子轨道理论认为产物对可见光产生强烈吸收的现象是由于苯环与钛离子之间存在部分的电荷转移效应引起的。

参考文献

- [1] 吴蕙君, 陈良, 杨珺萍编著. 《有机化学》, 华东师范大学出版社, 1996.
- [2] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, et. al., *Chem. Mater.*, 2004, 16, 1202.

研究生期间主要科研成果

1. "Synthesis and Characterization of New Titanium-silicon materials containing Cage-like Polyhedral Oligosilsesquioxanes"
D. W. Zhang, H. M. Ding and Y. K. Shan, Chin. Chem. Lett., (Submitted)
2. 化学和化工过程绿色化——Y型沸石催化乙酸苯酯 Fries 重排反应
吕丽莉, 张达威, 孔爱国, 蔡清海, 单永奎, *化学世界*, (In press)
3. "Keggin 结构多金属氧酸盐的热解性质"
孔爱国, 张素梅, 张达威, 吕丽莉, 金超, 单永奎, *高等学校化学学报*, (Accepted)
4. "一种离子液体双乙酸铵及其催化合成方法"
专利申请号: 200410018045.8
单永奎, 蔡清海, 张达威, 孔爱国, 戴立益

致 谢

首先感谢导师单永奎教授在论题设计、实验操作和论文撰写等环节给予的关心帮助。先生渊博的学识、严谨的治学态度和勤奋求实的工作作风使我受益匪浅。

非常感谢丁昆明老师在选题、实验操作和产品表征等方面热心的指点和帮助，没有丁老师的指导和帮助，本论文不可能顺利完成。

在论文测试方面，分析化学专业的程圭芳老师和赵洁、徒永华等同学以及分析测试中心的张贵荣老师提供了热情的帮助，在此向他们表示感谢。

在我于华东师范大学就读的七年学习生活中，化学系的王昭明老师、陆根土老师、陶德祥老师、汤杰老师、林海伦老师、杨帆老师、戴立益老师、陆嘉星主任、邹新琢老师、徐承天老师等诸位恩师给予我很多宝贵的知识。化学系陆根土老师、张以群老师、林海伦老师和吴良平老师、生物系汪昌寰老师、图书馆熊利红老师、计算中心王行恒老师和陈志云老师、计算机系俞黎阳老师、大外部徐璐璐老师以及哲学系陈蓉霞老师等恩师不仅传授我很多知识，还与我建立了深厚的友谊。化学系药品室的丁先泉老师和资料室的洪莲芬、李俊老师在实验试剂和文献方面提供了很多帮助。在此向恩师们表示衷心的感谢和崇高的敬意！

同一课题组的蔡清海博士、石恒真博士、顾颖颖博士、赖克强博士和金超、孔爱国、吕丽莉、李静以及其他各位同学在学术、实验用品和生活等诸多方面给予我悉心的帮助，和大家在一起学习、研究、相处非常地融洽和愉快！在我大学学习生涯中，张仰明、徐秀玲、龚勇华、王莉萍、刘元兰、陈黎明等诸位学长在学习、生活各方面给予我无私的帮助。还有本科期间的120余位同学和研究生期间的70余位同学，和他们在一起我感受到了大家庭的温暖。在此一并向同学们致以诚挚的谢意。

藉此，我还要向我的父母和家人致以最衷心的感谢，他们默默的奉献和拳拳的爱心是我最坚实的后盾和最强大的推动力！我19年的求学生涯完全是在他们无穷无尽的精神支持和精神鼓舞之下完成的。

最后，我要特别感谢山西省忻州市的赵志平同志，感谢她在我求学期间给予我无微不至的精神支持与关怀帮助！

张达威

2005年05月