

含1,3,4-噻二唑和偶氮苯聚酰胺的合成及其光学性能

齐程远 于世钧* 王 红 王赫麟 靳奇峰

(辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)

摘 要 合成了同时含有偶氮苯和1,3,4-噻二唑的新型聚酰胺(P1,P2),采用FT-IR、 ^1H NMR、GPC和TGA技术对其结构进行了表征和热性能测试。P1和P2的特性粘数分别为0.14和0.12 dL/g,质均相对分子质量 M_w 和相对分子质量分布指数PDI分别为28.8、24.8 kg/mol和1.71、1.74,质量损失5%的温度分别为320和322℃。长烷氧基侧链的引入改善了聚合物在氯仿和四氢呋喃等有机溶剂中的溶解性。采用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱对聚合物的光学性能进行了研究。结果表明,在365 nm紫外光照射下,聚合物中偶氮苯发生反-顺异构化,P1和P2光稳态时顺式异构体比例分别为86.8%和77.4%,反-顺异构化效率分别为82.7%和73.7%。在366和363 nm光激发下,P1和P2的固体分别在418和425 nm处紫光波长范围内发射荧光。

关键词 偶氮苯,噻二唑,聚酰胺,合成,光学性能

中图分类号:O631

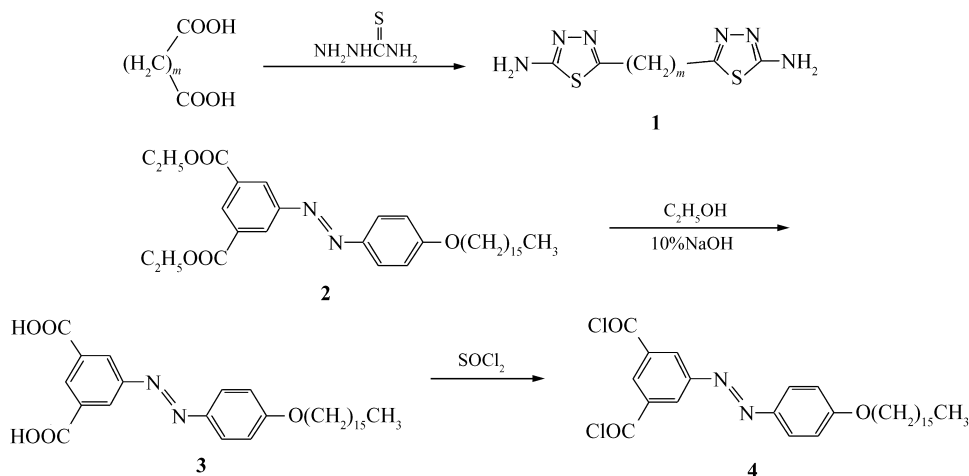
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1240-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00576

偶氮聚合物具有独特的光响应性能,在紫外或可见光照射下偶氮生色团可以发生反-顺异构化,在非线性光学材料、光电分子开关、光致微结构及信息存储等领域有广泛的应用前景^[1-2]。1,3,4-噻二唑及其衍生物除具有生物活性,从而广泛应用在工业、农业及医药^[3]等领域外,还具有良好的光敏性能,可用于荧光剂、闪烁剂,还可应用于光电功能高分子领域作为电致发光材料^[4-5]。聚酰胺具有优良的力学性能、加工性能、耐腐蚀性、化学稳定性、热稳定性及高强度和高模等特性,目前广泛用于工业、先进复合材料、航空航天、电子信息和工程建设等领域,但由于聚酰胺的高熔点(T_m)、高玻璃化转变温度(T_g)和在普通有机溶剂中的难溶性导致其应用受到了很大的限制^[6]。本文设计合成了2种含有正十六烷氧基偶氮苯和1,3,4-噻二唑结构的聚酰胺,研究了聚合物的溶解性、热稳定性、光响应性能和荧光性能。通过引入长烷氧基侧链,改善了聚合物在有机溶剂中的溶解性,聚合物分子中偶氮苯结构和噻二唑结构可产生反-顺异构化和荧光性能,在光电功能高分子材料领域中将具有一定的应用价值。

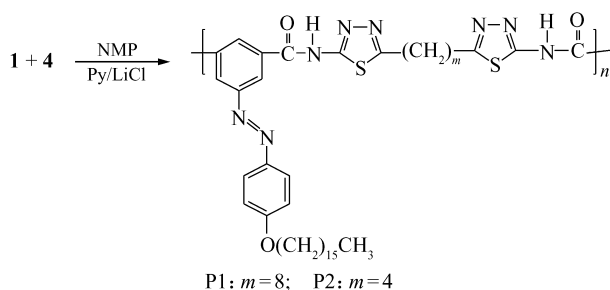
功能聚酰胺合成路线如Scheme 1所示。



2011-12-30 收稿,2012-03-13 修回

国家自然科学基金(20973088)、辽宁省教育厅科学研究基金(2009A392)资助项目

通讯联系人:于世钧,教授; Tel:0411-82158598; Fax:0411-82158309; E-mail:sjyu@lnnu.edu.cn; 研究方向:有机合成及功能高分子



Scheme 1 Synthetic route of polyamides

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WGD-30/6 型双光束红外分光光度计(美国 Bruker 公司),KBr 压片;Bruker-AVANCE 500Hz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂;X4 型熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);F-7000 Florescence Spectrophotometer 荧光光谱仪(日本日立公司);Diamond TGA(美国 Perkin Elmer 公司), N_2 气气氛,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;PL-GPC-220 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标样;乌氏粘度计,THF 为溶剂,测试温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,浓度为 0.5 g/dL ;Q1000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司),载气:高纯 N_2 气, $50\text{ mL}/\text{min}$,升温速度 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

癸二酸、己二酸、氨基硫脲、三氯氧磷、无水 LiCl 均为化学纯试剂,吡啶、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)均为分析纯试剂,二氯亚砷, $82\text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸馏得到。以上药品及试剂均来自上海国药公司。

1.2 化合物 1 的合成

化合物 1a:将 0.01 mol 癸二酸、 0.02 mol 氨基硫脲和 5 mL 三氯氧磷加入三口瓶中,搅拌,升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h ,继续升温至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h ,反应结束后,倒入碎冰中,用 40% NaOH 溶液中和,调节 pH 值为 $8\sim 9$,析出大量沉淀,抽滤,DMF 重结晶,得白色粉末 1a。收率 75.2% ,熔点 $>300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

化合物 1b:以己二酸为原料,合成方法同化合物 1a,收率 83.2% ,熔点 $258.0\sim 260.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 化合物 3 的合成

参考文献[7]方法,以间苯二甲酸为原料通过硝化、酯化、还原、重氮化偶联、烷基化制得化合物 2。

取 5.66 g (0.01 mol) 化合物 2 置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 无水乙醇和 10% 的 NaOH 溶液 40 mL ,搅拌均匀后回流 24 h ,用稀盐酸中和调至 pH 值为 $2\sim 3$,抽滤,乙醇重结晶,得黄色针状晶体 3。收率 97.7% ,熔点 $204.6\sim 206.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 化合物 4 的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.02 g (2 mmol) 化合物 3 和过量的二氯亚砷,回流 12 h 。反应结束后减压蒸出过量的二氯亚砷,再加入 5 mL 沸程 $60\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 石油醚洗涤,减压蒸馏,得到的固体直接用于下一步反应。

1.5 聚合物的合成

将 2 mmol 化合物 1 的 NMP 溶液、 0.1 g LiCl 加入圆底烧瓶中,搅拌下缓慢滴加 2 mmol 化合物 4 的 NMP 溶液,搅拌均匀后,滴加 2 mL 吡啶, N_2 气保护下升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌反应 3 h 。冷却后倾入 200 mL 甲醇中,抽滤,分别用蒸馏水、乙醇洗涤,真空干燥得黄色产品。P1 收率 89.0% ;P2 收率 89.9% 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 化合物 1 和 P1 的红外光谱(图 1)分析 化合物 1a:IR(KBr), σ/cm^{-1} : $3301, 3110(-\text{N}-\text{H})$;

2935, 2852 (vs, s, 烷基); 1623 (s, C=N); 1334 (s, C—N); 692 (s, C—S—C)。P1: IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3168 (s, —N—H); 2924, 2856 (vs, s, 烷基); 1682 (s, C=O); 1600, 1502, 1468 (s, Ar); 1310 (s, C—N); 1244, 1142 (vs, s, —C—O—C—); 836, 673 (m, Ar—H); 722 (m, $-(\text{CH}_2)_n-$, $n > 4$)。

从化合物 1a 与 P1 红外光谱比较可见, 3301 和 3110 cm^{-1} 处的氨基 N—H 伸缩振动强吸收峰消失, 出现了 3168 cm^{-1} 酰胺中 N—H 伸缩振动吸收峰。1682 cm^{-1} 处出现酰胺 C=O 伸缩振动吸收峰, 同时出现苯环及烷氧基特征吸收峰。

化合物 1b 和 P2 红外光谱分别与化合物 1a 和 P1 类似。

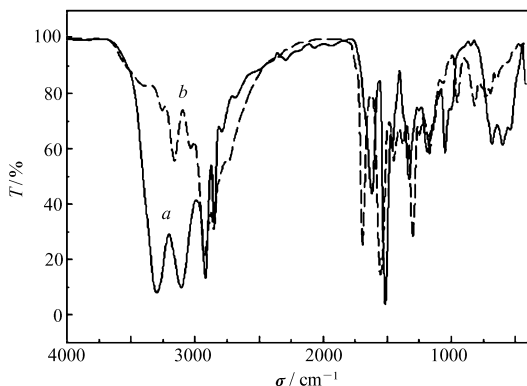


图 1 化合物 1a(a) 和 P1(b) 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of 1a(a) and P1(b)

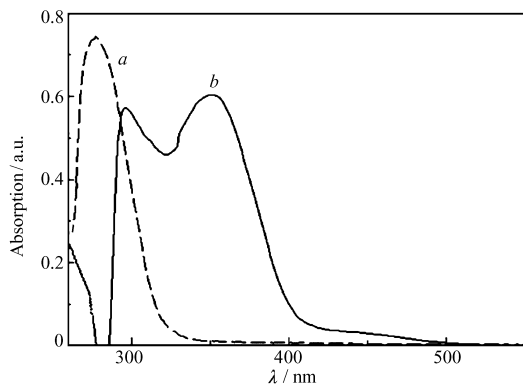


图 2 化合物 1a(a) 和 P1(b) 的 UV-Vis 谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of 1a(a) and P1(b)

2.1.2 化合物 1 和 P1 的紫外光谱(图 2)分析 化合物 1a 在 275 nm 出现噻二唑 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰; P1 的紫外光谱除噻二唑的吸收峰外, 在 355 和 443 nm 分别出现偶氮苯的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰。

化合物 1b 和 P2 紫外光谱分别与化合物 1a 和 P1 类似。

2.1.3 聚合物的核磁共振氢谱(图 3)分析 聚合物 P1: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ : 13.15 (s, 2H, H^{12}), 8.70 ~ 8.90 (s, 3H, $\text{H}^{1,2}$), 7.80 (d, 2H, H^4), 6.85 (d, 2H, H^3), 3.85 (t, 2H, H^8), 2.75 (t, 4H, H^5), 2.15 (m, 4H, H^6), 1.70 (m, 2H, H^9), 0.80 ~ 1.20 (br, 34H, $\text{H}^{7,10}$), 0.65 (t, 3H, H^{11})。

P2 的 ^1H NMR 谱图与 P1 类似, 不同之处在于没有 7 号氢质子信号峰。

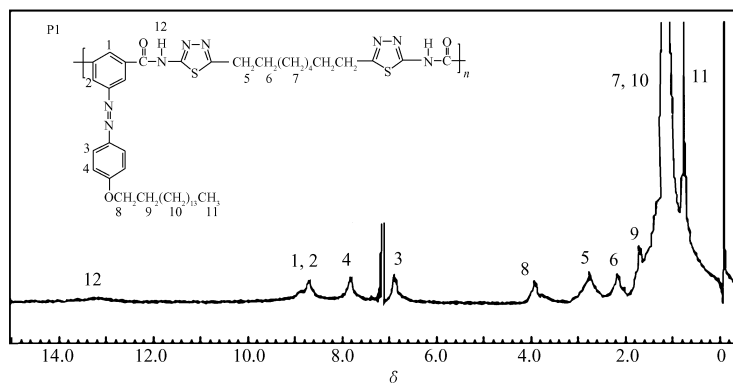


图 3 P1 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of P1

2.2 聚合物的性能

2.2.1 聚合物的溶解性和分子量 表 1 列出了 P1 和 P2 的溶解性, 所合成的 2 种聚酰胺均可溶于 THF、 CHCl_3 、DMF、DMAc、DMSO 和 NMP 等常用有机溶剂, 而谷红波等^[8]合成的含苯并噻唑半芳香聚酰胺不溶于这些有机溶剂, 长烷氧基的引入显著改善了聚合物的溶解性。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, P1 和 P2 在 THF 溶液中的特性粘度分别为 0.14 和 0.12 dL/g 。由 GPC 测得 P1、P2 的质均相对分子质量 M_w 和数均相对分子质量 M_n 分别为 28.8、24.8 kg/mol 和 16.9、14.3 kg/mol ; 相对分子质量分布指数 PDI 分别为 1.71 和

1.74。

表 1 P1 和 P2 的溶解性
Table 1 The solubility of P1 and P2

Polymers	THF	CHCl ₃	DMF	DMAc	DMSO	NMP
P1	+	+	+	+	+	+
P2	±	±	+	+	+	+

+ :dissolved; ± :partly dissolved.

2.2.2 聚合物的热学性能 图 4 为聚合物的热失重(TG)曲线,聚合物 P1 的 5% 失重温度是 320 ℃。随温度的升高,首先是偶氮苯结构的破坏^[9],释放出 N₂ 气;随之为碳氢氧裂解连续失重。490 ℃ 后剩余物为焦炭。P2 与 P1 类似,5% 失重温度为 322 ℃,495 ℃ 后剩余物为残余焦炭。以上结果表明,在 N₂ 气氛中聚合物具有良好的热稳定性。图 5 为聚合物的 DSC 曲线。聚合物 P1 和 P2 的玻璃化转变温度(*T_g*)分别为 79.2 和 80.4 ℃,而张文熊等^[10]通过缩聚和共缩聚得到 2 种半芳香聚酰胺,*T_g* 分别为 120 和 111 ℃,Wang 等^[11]合成了 2 种芳香聚酰胺,*T_g* 分别为 218 和 278 ℃,长烷氧基的引入降低了聚合物的 *T_g*。在 DSC 曲线上没有观测到熔融温度,所合成的聚酰胺为非结晶态聚合物。

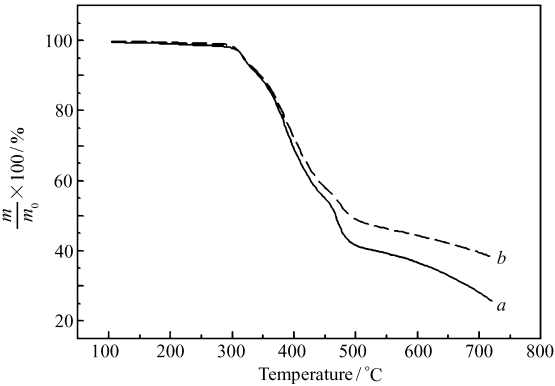


图 4 聚合物的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of polymers
a. P1; b. P2

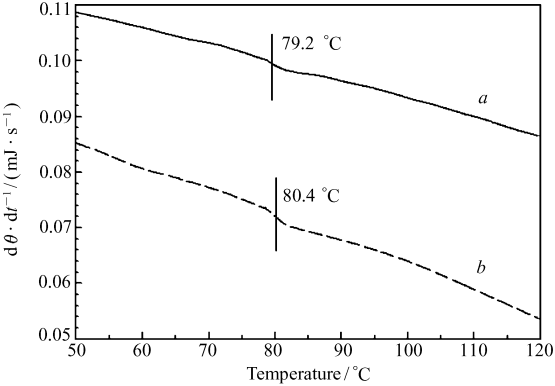


图 5 聚合物的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of polymers
a. P1; b. P2

2.2.3 聚合物的光学性能 图 6 为聚合物 P1 的 THF 溶液(2×10^{-5} g/L)的反-顺异构化吸收光谱。在紫外光照射前,293 nm 处的吸收峰为噻二唑结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰,355 nm 强吸收峰和 443 nm 弱吸收峰分别对应为偶氮苯的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰。在 365 nm 紫外光照射下,偶氮苯结构发生反-顺异构体变化,354 nm 处吸光度逐渐减弱,293 和 443 nm 处吸光度有所增强,8 min 后达到光稳态,偶氮

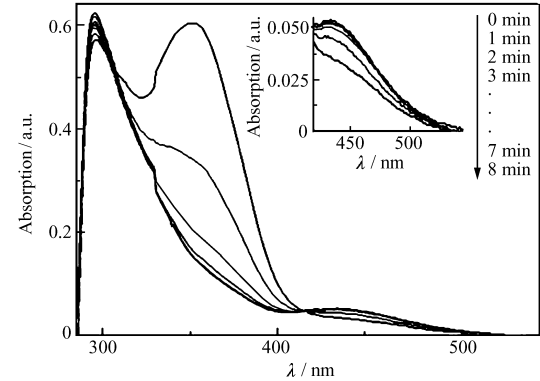


图 6 P1 的光致反-顺异构化吸收光谱
Fig. 6 Trans-cis photoisomerization absorption spectra of P1

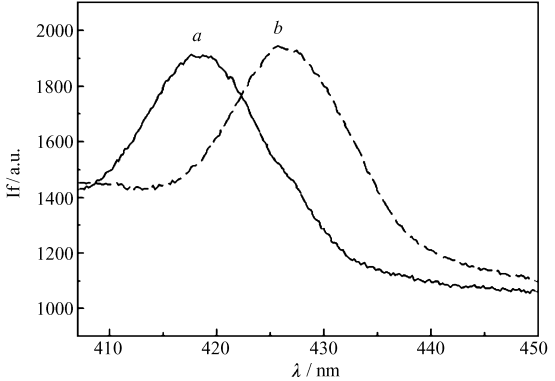


图 7 聚合物 P1 (a) 和 P2 (b) 的荧光发射光谱
Fig. 7 Fluorescence emission spectra of polymers P1 (a) and P2 (b)

苯结构 π - π^* 吸收峰波长蓝移至 326 nm。P2 的光致反-顺异构化变化与 P1 类似,光照 6 min 后达到光稳态,偶氮苯结构 π - π^* 吸收峰波长由光照前 354 nm 蓝移至 329 nm。P1 和 P2 光稳态时顺式异构体的比例^[12]分别为 86.80% 和 77.36%,偶氮苯基团的光致反-顺异构化效率^[13]分别为 82.66% 和 73.68%。

P1 和 P2 固体的荧光发射光谱如图 7 所示。P1 和 P2 固体分别以 366 和 363 nm 为激发波长,分别在 418 和 425 nm 出现发射荧光峰,表明 P1 和 P2 固体发射紫外光,由于聚合物结构中存在噻二唑基团,从而导致聚合物发射荧光。

3 结 论

合成了 2 种含有正十六烷氧基偶氮苯和 1,3,4-噻二唑的新型聚酰胺,2 种聚酰胺在 THF 及氯仿等普通有机溶剂中具有良好的溶解性,同时具有较高的热稳定性、光致反-顺异构化性能和荧光性能,在光电功能高分子材料领域具有较大的潜在应用价值。

参 考 文 献

- [1] Sandhyak Y, Chennakattuk S P, Naoto T. Stable Polymeric Materials for Nonlinear Optics: A Review Based on Azobenzene Systems[J]. *Prog Polym Sci*, 2004, **29**(1): 5-74.
- [2] Keving Y, Christopher J B. Novel Photo-switching Using Azobenzene Functional Materials[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **182**(3): 250-261.
- [3] ZHOU Yanfen, CHEN Hongbo. Recent Advances in of 1,3,4-Thiadiazoles[J]. *Chem Intermed*, 2009, (6): 21-25 (in Chinese).
周艳芬, 陈宏博. 1,3,4-噻二唑及其衍生物的研究进展[J]. 化工中间体, 2009, (6): 21-25.
- [4] ZHANG Zhiming, LI Guowen, MA Yuguang, et al. Synthesis of Novel Oxadiazole Dimmer Derivatives Containing Thiophene Ring as Electron Transfer Materials in OEL Devices[J]. *Chinese J Org Chem*, 2000, **20**: 529-532 (in Chinese).
张志明, 李国文, 马於光, 等. 用于电子传输材料的含噻吩环噻二唑衍生物的合成[J]. *Chinese J Org Chem*, 2000, **20**: 529-532.
- [5] CHEN Xiwen, LI Zhongxiao, XIE Hongquan, et al. Synthesis and Electroluminescence of Oxadiazole-substituted: Ionic Conductive Polyphenylenexinylene[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2000, **21**: 1301-1304 (in Chinese).
陈希文, 李仲晓, 谢洪泉, 等. 主链含噻二唑的离子传导型聚对苯乙炔衍生物的合成及发光性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, **21**: 1301-1304.
- [6] Pourjavadi A, Zamanlu M R, Zohuriaan-mehr M J. Partially Aromatic Polyamides Based on Tetraphenylthiophene Diamine: Synthesis and Characterization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, **77**: 1144-1153.
- [7] LI Cong, YU Shijun, ZHANG Yue, et al. Synthesis and Properties of Polymer Containing 1,3,4-Oxadiazole and Azobenzene Units[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(10): 1138-1143 (in Chinese).
李聪, 于世钧, 张跃, 等. 含有偶氮苯和 1,3,4-噻二唑结构聚合物的合成及性能[J]. 应用化学, 2010, **27**(10): 1138-1143.
- [8] GU Hongbo, HE Jinmei, HU Jun, et al. Synthesis and Characterization of New Semi-aromatic Polyamide[J]. *Mater Sci Technol*, 2010, **18**(1): 107-110 (in Chinese).
谷红波, 贺金梅, 胡君, 等. 含苯并噻唑半芳香聚酰胺的合成与表征[J]. 材料科学与工艺, 2010, **18**(1): 107-110.
- [9] LI Zhongbing, ZENG Fandi, HE Changsheng. Synthesis and Characterization of Ethylenediamine Modified Poly(DL-Lactic Acid)[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2005, **21**(2): 154-157 (in Chinese).
李中兵, 曾繁涤, 赫长生. 三类偶氮聚合物的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(2): 154-157.
- [10] ZHANG Wenxiong, LI Mingmin, JING Qi, et al. Synthesis and Characterization of Thermotropic Polyamide Liquid Crystalline Block Copolymers[J]. *Acta Polym Sin*, 2007, (11): 1069-1074 (in Chinese).
张文熊, 李名敏, 井琦, 等. 一种热致液晶聚酰胺嵌段共聚物的合成及其表征[J]. 高分子学报, 2007, (11): 1069-1074.
- [11] Wang Y, Jiang L Y, Takeshi Matsuura, et al. Investigation of the Fundamental Differences between Polyamide-imide (PAI) and Polyetherimide (PEI) Membranes for Isopropanol Dehydration via Pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2008, **318**: 217-226.
- [12] Xu S G, Yang M J, Cao S K. Synthesis and Optical Properties of Two Series of Soluble Acridine-containing Copolyimides[J]. *Polymer*, 2007, **48**: 2241-2249.
- [13] Faghihi Khalil, Hagibeygi Mohssen. New Polyamides Containing Azobenzene Unites and Hydantoin Derivatives in Main Chain: Synthesis and Characterization[J]. *Eur Polym J*, 2003, **39**: 2307-2314.

Synthesis and Optical Properties of Polyamide Containing 1,3,4-Thiadiazole and Azobenzene

QI Chengyuan, YU Shijun*, WANG Hong, WANG Helin, JIN Qifeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract Two polyamides (P1, P2) containing both azobenzene and 1,3,4-thiadiazole were synthesized. Their structures and properties are characterized by FT-IR, ^1H NMR, GPC and TGA. The intrinsic viscosity of P1 and P2 are 0.14 dL/g and 0.12 dL/g, the M_w and polydispersity index (PDI) of P1 and P2 are 28.8, 24.8 kg/mol and 1.71, 1.74, respectively. Temperatures at mass loss of 5% for P1 and P2 are 320 $^\circ\text{C}$ and 322 $^\circ\text{C}$, respectively. The introduction of long side chain of alkoxy significantly improved the solubility of the two polymers in common organic solvents such as chloroform, tetrahydrofuran and so on. Their optical properties were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence emission spectroscopy. The results indicated that the azobenzene in the polymers involved a *trans-cis* photoisomerization under the radiation of 365 nm UV light; the contents of *cis*-isomer-photostationary in P1 and P2 are 86.8% and 77.4% with corresponding efficiency of 82.7% and 73.7% for the *anti-cis* isomerization. Fluorescence emission peaks of P1 and P2 appeared at 418 nm and 428 nm under excitation at 366 nm and 363 nm.

Keywords azobenzene, thiadiazole, polyamide, synthesis, optical properties

《应用化学》2013 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行人,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>