

含氧杂环/环己基大体积结构二元酸酐的合成与研究

熊 磊^{1,2} 陈时建¹ 郭建业¹ 张玲丽¹ 江莹红¹ 刘 峰²

(1.南昌大学科学技术学院生物化学系,南昌 330029;2.南昌大学化学学院,南昌 330031)

摘 要 以呋喃、四氢苯酐与氯化偏苯三酸酐为反应物,通过 Diels-Alder 反应、还原和亲核取代反应合成了一种新型含呋喃杂环/环己基脂环的二元酸酐,并对其结构和溶解性进行了研究。红外光谱(FT-IR)与核磁共振氢谱(¹H-NMR)均证实了目标产物被成功合成,且该二元酸酐在常规有机溶剂中具有良好的溶解性。

关键词 氧杂环,环己基,二元酸酐,聚酰亚胺

Synthesis and research of oxygen heterocyclic/cyclohexyl dianhydride with bulky structure

Xiong Lei^{1,2} Chen Shijian¹ Guo Jianye¹ Zhang Lingli¹ Jiang Yinghong¹ Liu Feng²

(1.Department of Biochemistry, College of Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330029; 2.School of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A new oxygen heterocyclic/cyclohexyl dianhydride with bulky structure, (1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-epoxynaphthalene-6,7-diyl)bis(methylene)bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate) was synthesized by diels-alder reaction, reduction and esterification, starting from tetrahydrophthalic anhydride, furan and trimellitic anhydride acid chloride. FT-IR and ¹H-NMR spectra indicated that the new dianhydride was successfully performed, and showed excellent solubility in common organic solvents.

Key words oxygen heterocyclic ring, cyclohexyl, dianhydride, polyimide

聚酰亚胺(PI)是一种杂环聚合物,其分子重复结构单元中含有酰亚胺基团^[1]。其分子中的芳杂环结构所形成的共轭体系、阶梯及半阶梯链结构,使得芳香族聚酰亚胺分子链具有很强的刚性、分子链段自由旋转的能垒较高。因此,使其具备了其他高聚物无法比拟的优异性能,如耐高温性、化学稳定性、高强度、高折射率、高绝缘性和良好的气体选择性^[2-4]等。基于以上特点,PI已经广泛应用于宇航、电子电器工业、光学材料、记忆材料、半导体及膜分离技术等领域^[5-8]。但传统PI难溶难熔,难以加工,使其使用受到一定限制^[9]。目前,提高其可加工性的方式主要表现在4个方面^[10]:(1)主链中引入柔性基团;(2)引入扭曲、非共面结构;(3)引入超支化结构;(4)引入大体积侧基。其中以引入大体积侧基的效果最为显著。本研究通过Diels-Alder反应、还原反应和亲核取代反应等方法制备了一种新型含氧

杂环/环己基大体积结构的二元酸酐,该酸酐除含有大体积结构以外,还保留了芳环结构。以期由此制备出强度高、热稳定性好,且加工性能良好的PI材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢苯酐(分析纯),濮阳惠成化工公司;氯化偏苯三酸酐(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;呋喃、氢化锂铝(LiAlH₄)、四氢呋喃(THF)、吡啶、氯仿、正己烷、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、丙酮、乙酸乙酯(EAC),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, FTS-40 型),赛默飞世尔科技公司, KBr 压片,扫描范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹;显微熔点仪(SGW-X4 型),上海精密科

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(171462)

作者简介:熊磊(1985-),男,博士,讲师,主要从事高分子有机合成研究。

学仪器有限公司;核磁共振仪(^1H -NMR, DRX 500 型),德国 Bruker 公司,三甲基硅基团 TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂。

1.2 含氧杂环/环己基二元醇的合成

在 100mL 单口瓶中,加入 17g(0.25mol)呋喃和 7.61g(0.05mol)四氢苯酐在 N_2 保护下室温反应 24h,用旋转蒸发仪旋除过量的呋喃得到白色固体,将白色固体在真空干燥箱中烘干,得到呋喃单酐。

参照文献[11],另取 250mL 三颈瓶,加入 2.85g(75mmol) LiAlH_4 ,置于冰浴条件下,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 75mL 无水 THF。在 N_2 保护条件下,将混有呋喃单酐 13.66g(62.1mmol) 50mL 的 THF 溶液缓慢(约 1h)滴加于上述三颈瓶中,室温反应 8h。反应结束后,向三颈瓶中缓慢滴加足量的 0.5%(wt,质量分数,下同)氢氧化钠溶液直至白色沉淀完全析出,用水和 THF 反复洗涤,得到滤液,浓缩后析出固体,60℃ 真空干燥,得到淡黄色固体 7.75g,产率 60%,m. p.:138~140℃。

1.3 含氧杂环/环己基二元酐的合成

250mL 三颈瓶中,加入 7.98g(38mmol)氯化偏苯三酸酐,20mL THF 与 3.16g(40mmol)吡啶,生成白色固体。将溶有 3.12g(15mmol)呋喃杂环/环己基二元醇的 80mL THF 缓慢滴加于上述溶液中,冰浴下反应 6h,抽滤后用大量无水 THF 洗涤,真空干燥箱 60℃ 烘干,得到白色固体 3.31g,产率 40%,m. p.:176~179℃。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为含氧杂环/环己基二元醇和含氧杂环/环己基二元酐的 FT-IR 谱图。

由图 1(a)可知,在 1425 和 1055 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰分别为伯醇 O—H 的面内弯曲振动和 C—O 的伸缩振动,而在 3407 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰是分子间氢键所致。同时,在 1700 cm^{-1} 左右并未出现羧基 C=O 的特征吸收峰,说明分子中的羧基已被全部还原成醇羟基。1207 cm^{-1} 处为桥环上 C—O—C 的伸缩振动特征吸收峰,1559 和 1649 cm^{-1} 处的吸收峰可被认为是碳环上 C=C 的伸缩振动。

由图 1(b)可知,1784 和 1854 cm^{-1} 处的两个较强峰为酸酐 C=O 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动。1227 和 1714 cm^{-1} 处的两个较强峰分别为酯基中 C—O—C 的对称伸缩振动和 C=O 的伸缩振动。

而在 3428 cm^{-1} 左右出现的较强吸收峰则有可能是空气中水分子造成的。

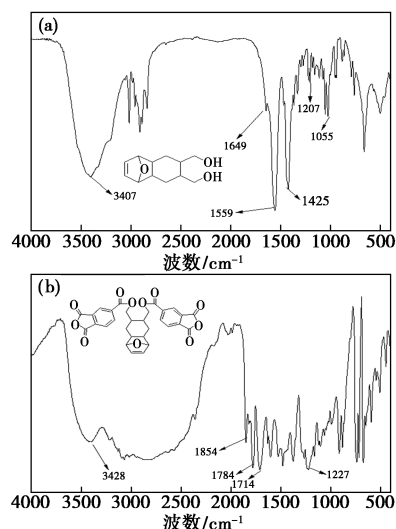


图 1 含氧杂环/环己基二元醇(a)和含氧杂环/环己基二元酐(b)的 FT-IR 谱图

2.2 ^1H -NMR 分析

图 2 为含氧杂环/环己基二元醇和含氧杂环/环己基二元酐的 ^1H -NMR 谱图。

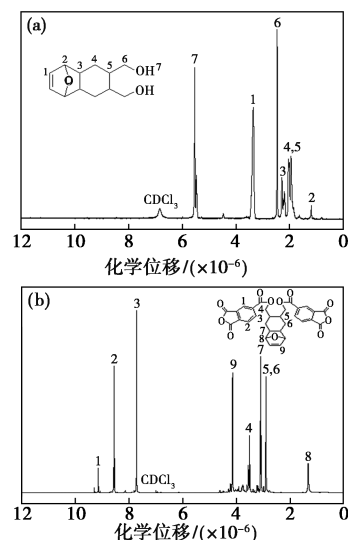


图 2 含氧杂环/环己基二元醇(a)和含氧杂环/环己基二元酐(b)的 ^1H -NMR 谱图 (600MHz, CDCl_3 , $\times 10^{-6}$)

从图 2(a)可知,化学位移(δ)为 1.20(s, 2H)、2.06~1.95(d, 6H)、2.30(t, 2H)、2.48(s, 4H)、3.36(s, 2H)和 5.53(d, 2H)。其中, $\delta=2.48$ 处出现了亚甲基氢的化学位移说明酸酐已开环,而 $\delta=5.53$ 处的羟基化学位移说明酸酐已经成功被还原成醇。

从图 2(b)可知,化学位移(δ)为 9.15(s, 2H)、

8.56(d,2H)、7.74(s,2H)、3.51(m,4H)、2.90(d,6H)、3.11(t,2H)、1.33(s,2H)和4.16(d,2H)。其中, $\delta=5.53$ 处—OH的化学位移消失, $\delta=9.15$ 、8.56、7.74处出现了苯环质子化学位移,说明二酐已被成功合成。

2.3 含氧杂环/环己基二元酸酐的溶解性

所得含氧杂环/环己基二元酐的溶解性测试结果见表1。由于该二元酸酐分子中引入了含氧杂环结构,又含有环己基大体积结构,能够增加分子间距离,减小分子间范德华力,且分子中的酯基属于柔性链段,提高了分子的非共面性,因此该二元酸酐在常见溶剂中均有较好的溶解性,为进一步制备PI提供了更多参考。

表1 含氧杂环/环己基二元酐的溶解性

溶剂	正己烷	二甲基亚砷	甲苯	THF	DMF
溶解性	—	+	—	+h	+
溶剂	EAC	丙酮	氯仿	DMAc	
溶解性	+	—	+h	+	

注:“+”:可溶;“—”:难溶;“+h”:加热条件下可溶。

3 结论

通过分子设计制备了一种新型含氧杂环/环己基脂环族的二元酸酐。该二元酸酐在常规溶剂中具有较好的可溶性,为PI的进一步合成提供了有利依据。该二元酸酐在保留芳环结构的同时,还引入了酯基、呋喃杂环与环己基脂环结构。若制备成PI,在保留其热性能与力学性能的同时,还能增加分子的柔性,减小分子间的作用力,提高其加工能力。同时,杂环及脂环结构的引入还能提高PI在光学^[4]、电学^[5]、膜分离技术^[7]和存储介质^[12]方面的应用。

参考文献

- [1] 张亚飞,庆健,王海风.共聚聚酰亚胺胶粘剂的制备与性能研究[J].化工新型材料,2018,46(3):168-174.
- [2] Moncada J, Terraza C A, Taglea L H, et al. Synthesis, characterization and studies of properties of six polyimides derived from two new aromatic diamines containing a central silicon atom[J]. European Polymer Journal, 2017, 91: 354-367.
- [3] Yao Hongyan, Zhang Na, Shen Kunzhi, et al. From a flexible hyperbranched polyimide to a microporous polyimide network: microporous architecture and carbon dioxide adsorption[J]. Polymer, 2017, 115: 176-183.
- [4] Wen Pushan, He Rui, Li Xiangdan, et al. Syntheses and characterizations of high refractive index and low birefringence polyimides containing spirobifluorene in the side chain[J]. Polymer, 2017, 117: 76-83.
- [5] Liu Xiaoxu, Li Yanpeng, Guo Wenmao, et al. Dielectric and mechanical properties of polyimide composite films reinforced with graphene nanoribbon[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 320: 497-502.
- [6] Xiong Lei, Wang Xiulong, Qi Haixia, et al. Synthesis of a new siloxane-containing alicyclic dianhydride and the derived polyimides with improved solubility and hydrophobicity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3): 1493-1501.
- [7] Zhuang Yongbing, Seong Jonggeun, Do Yuseong, et al. High-strength, soluble polyimide membranes incorporating Tröger's base for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 55-65.
- [8] Liu Junjie, Tan Jinghua, Zeng Yi, et al. Synthesis and characterization of high-barrier polyimide containing rigid planar moieties and amide groups[J]. Polymer Testing, 2017, 61: 83-92.
- [9] 熊兵,陈平.含硫聚酰亚胺的合成与表征及性能研究[J].化工新型材料,2017,45(10):88-93.
- [10] 李从严,伊朗,徐舒婷,等.含叔丁基、醚键和双酚A单元可溶性聚酰亚胺的合成与表征[J].高分子学报,2016(7):938-945.
- [11] 熊磊,陈杰,谢琦林,等.含环己基脂环族二元酸酐的制备与性能研究[J].化工新型材料,2018,46(4):108-110.
- [12] Zhao Jing, Peng Ling, Zhu Yaliang, et al. Synthesis and memory characteristics of novel soluble polyimides based on asymmetrical diamines containing carbazole[J]. Polymer, 2016, 91: 118-127.

收稿日期:2018-08-26

(上接第111页)

- [8] 郭军红,张鹏中,慕波,等.氧化石墨烯增强聚苯乙烯/硬脂酸丁脂微胶囊相变材料的研究[J].功能材料,2016,47(12):12178-12183,12188.
- [9] Wu G, An J L, Sun D W, et al. Robust microcapsules with polyurea silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 4(2):11614-11620.
- [10] 苏政权,刘伟伦.分光光度法测聚氨基酯胶粘剂中NCO含量的研究[J].聚氨酯工业,2005,20(3):39-42.
- [11] 商德发,韩杰,李微,等.改性聚氨基酯固相微萃取吸附材料的合

成及光谱分析[J].齐齐哈尔大学学报(自然科学版),2010,26(6):41-44.

- [12] 颜超.聚氨酯型相变微胶囊的制备及在Outlast/真丝织物上的应用[D].杭州:浙江理工大学,2010.
- [13] 杨文涛.叔丙乳液的合成及在防腐涂料中的应用研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [14] 余锡宾,吴虹.正硅酸乙酯的水解缩合过程研究[J].无机材料学报,1996,11(4):703-707.
- [15] 林健.催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J].无机材料学报,1997,12(3):363-369.

收稿日期:2017-08-30

修稿日期:2018-09-19