

5 种新型聚酰亚胺的合成及光谱学性能研究

徐山祖, 李 先, 王甫鹏, 杨艳华*
(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 为探讨芳基基团对聚酰亚胺光谱学性能的影响, 采用 Suzuki 偶联反应对分子结构进行修饰, 制备具有不同电荷特性芳基取代基的 5 种聚酰亚胺分子, 并对制备的化合物进行核磁表征. 结果表明, 引入的基团影响了分子中的各向异性, 导致制备的聚酰亚胺的特征峰核磁氢谱化学位移存在差异. 对制备的聚酰亚胺进行紫外-可见光谱测试结果显示, 引入的基团影响了分子的共轭效应, 致使最大吸收峰波长发生红移或蓝移.

关键词: 聚酰亚胺; 各向异性; 共轭效应; 红移; 蓝移

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2022) 03 - 0116 - 05

DOI: 10. 14091/j. cnki. kmxyxb. 2022. 03. 022

Research on Synthesis and Spectroscopic Properties of Five Novel Polyimides

XU Shanzu, LI Xian, WANG Fupeng, YANG Yanhua*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: In order to study the effect of aryl groups on the spectral properties of polyimide, Suzuki coupling reaction was used to modify the molecular structure, and five polyimide molecules with different charge characteristic aryl substituents were prepared. The prepared compounds were characterized by nuclear magnetic characterization. The results showed that the anisotropy in the molecules was affected by the introduced groups, resulting in the difference of the chemical shifts of the characteristic peaks of polyimides. Then the prepared polyimides were tested by Ultraviolet-visible spectrum, and the results showed that the molecular conjugation effect was affected by the introduced groups, resulting in the bathochromic-shift or blue-shift of the maximum absorption peak wavelength.

Key words: polyimide; anisotropy; conjugation effect; bathochromic-shift; blue-shift

芳香型聚酰亚胺由于具有低介电性能和强机械强度等特性, 已被广泛应用于微电子领域. 然而, 在电场作用下, 聚酰亚胺分子链中存在从二胺单体到二酐单体的电荷转移复合物, 致使聚酰亚胺呈现深棕色或紫褐色, 限制了其在光学器件领域的应用. 一般情况下, 通过引入柔性链接、不对称结构基团或空间体积较大的芳香基团^[1], 影响电荷转移效应, 从而起到改善聚酰亚胺光学性能的作用. 我们前期的工作^[2-4]主要聚焦于聚酰亚胺结构对电稳态存储性能的影响, 在此基础上, 我们采用相同

的合成方法制备取代基不同的聚酰亚胺, 进一步探讨结构对核磁和光学性能的影响. 因此, 本文拟通过引入不同电荷特性的芳基取代基团, 调控聚酰亚胺分子的光谱学性能, 旨在为获得适合制造光学器件的聚酰亚胺材料提供参考依据.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 购自南京化学试剂有限公司, 加入 KOH 减压蒸馏后除水备用;

收稿日期: 2021 - 08 - 08

基金项目: 云南省科技厅基础研究专项青年项目 (ZX20210076); 云南省大学生创新创业训练计划项目 (202111393026); 昆明学院引进人才科研项目 (YJL2008).

作者简介: 徐山祖 (2001—), 男, 云南大理人, 2020 级本科生, 主要从事光电功能材料研究.

*通信作者: 杨艳华 (1989—), 男, 云南昆明人, 讲师, 博士, 主要从事光电功能材料研究, E-mail: yh_yangkmu@126.com.

所有芳基硼酸和有机试剂均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司, 所有试剂和溶剂均为分析纯。

Bruker Avance II-400 型核磁共振仪测试化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR; 日本岛津 UV-2450/2550 型紫外-可见分光光度计测试化合物的光谱图。根据之前的研究^[2-4]结果, 合成化合物 1、2 和 3。

1.2 实验步骤

1.2.1 二胺单体的合成

根据之前的研究^[4]结果, 以 4-氨基-N-(4-氨基苯基)-N-(2-溴苯基)苯甲酰胺(化合物 3)为底物, 经 Suzuki 偶联反应进行结构修饰, 合成路线如图 1 所示, 反应涉及的物质的量完全相同, 此处不再赘述。

二胺单体 4a($\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$): ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.52(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.40(d, 3H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.30~7.23(m, 2H, ArH), 7.18(d, 3H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.99(d, 2H, $J = 12.0$ Hz, ArH), 6.52(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.30(d, 4H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 5.40(s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.01(s, 2H, $-\text{NH}_2$), 4.85(s, 2H, $-\text{NH}_2$)。 ^{13}C NMR(101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 170.1, 150.5, 147.2, 141.4, 140.8, 136.0, 133.2, 131.0, 130.1, 129.4, 128.7, 128.2, 127.9, 127.5, 127.1, 123.0, 114.3, 112.5, 51.6。

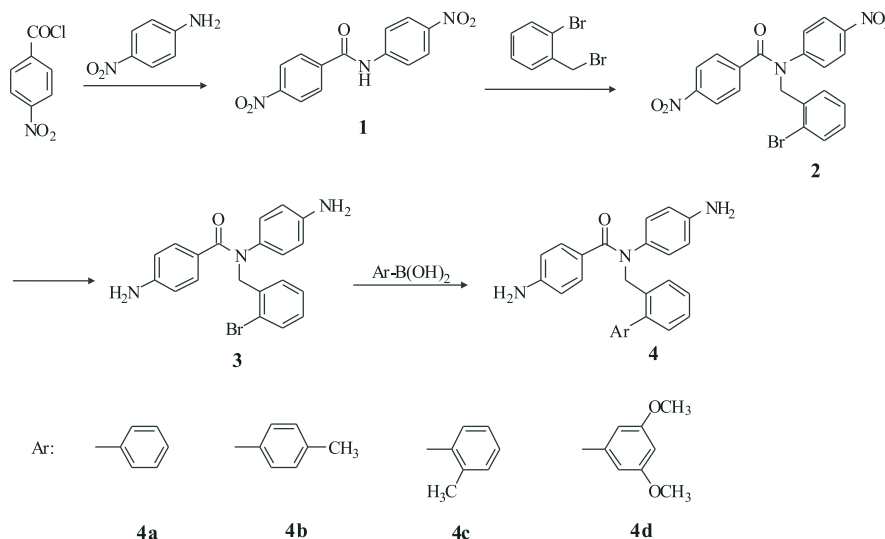


图 1 二胺单体的合成路线

二胺单体 4b($\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$): ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.50(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.36(t, 1H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 7.29(t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.21(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.13(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.06(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.99(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.53(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.30(d, 4H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 5.40(s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.01(s, 2H, $-\text{NH}_2$), 4.85(s, 2H, $-\text{NH}_2$), 2.34(s, 3H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR(101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 170.2, 150.5, 147.3, 141.3, 137.9, 136.7, 136.0, 133.2, 131.0, 130.1, 129.3, 129.3, 128.3, 128.2, 127.8, 127.7, 127.0, 123.1, 114.3, 112.5, 51.6, 21.2。

二胺单体 4c($\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$): ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.54(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH),

7.39(t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.29(s, 1H, ArH), 7.26(d, 2H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 7.20~7.16(m, 1H, ArH), 7.03(q, 3H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 6.88(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.51(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.31(q, 4H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 5.41(s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.03(s, 2H, $-\text{NH}_2$), 4.62(q, 2H, $J = 12.0$ Hz, $-\text{NH}_2$), 1.85(s, 3H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR(101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 170.1, 150.5, 147.3, 140.6, 140.3, 136.3, 135.7, 133.3, 131.0, 130.3, 129.6, 129.5, 128.1, 127.9, 127.9, 127.5, 126.9, 126.0, 123.0, 114.3, 112.5, 51.6, 20.0。

二胺单体 4d($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$): ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.48(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.37(t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.28(t, 1H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.15(d, 1H, $J = 4.0$ Hz, ArH), 6.98

(d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.53 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, ArH), 6.47 (s, 1H, ArH), 6.30 (d, 6H, $J = 12.0$ Hz, ArH), 5.40 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.01 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 4.88 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 3.73 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 170.2, 160.6, 150.5, 147.2, 142.9, 141.4, 136.0, 133.1, 131.0, 129.8, 128.3, 128.0, 127.0, 123.1, 114.2, 112.5, 107.5, 99.7, 55.7, 51.3.

1.2.2 聚合物的合成

根据之前的研究^[4]结果,合成所有聚酰亚胺化合物,并进行核磁氢谱表征.

聚酰亚胺 3-PMDA ($(\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_5)_n$): ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.30 (s, 2H, ArH), 7.95 ~ 7.22 (m, 12H, ArH), 5.20 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$).

聚酰亚胺 4a-PMDA ($(\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5)_n$): ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.31 ~ 8.15 (m, 2H, ArH), 7.70 ~ 7.03 (m, 17H, ArH), 5.10 (t, 2H, $J = 28.0$ Hz, $-\text{CH}_2-$).

聚酰亚胺 4b-PMDA ($(\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5)_n$): ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.29 (t, 2H, $J = 28.0$ Hz, ArH), 7.67 ~ 6.83 (m, 16H, ArH), 5.09 (d, 2H, $J = 28.0$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 2.36 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

聚酰亚胺 4c-PMDA ($(\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5)_n$): ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.30 ~ 8.21 (m, 2H,

ArH), 7.85 ~ 7.55 (m, 4H, ArH), 7.44 ~ 7.21 (m, 8H, ArH), 7.16 ~ 6.83 (m, 4H, ArH), 4.86 (d, 2H, $J = 32.0$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

聚酰亚胺 4d-PMDA ($(\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7)_n$) 在氘代二甲亚砜中溶解度太差,未能测出核磁氢谱.

2 结果与讨论

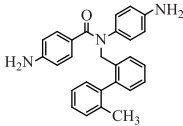
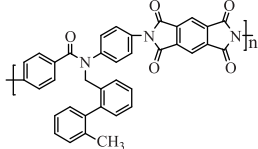
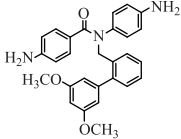
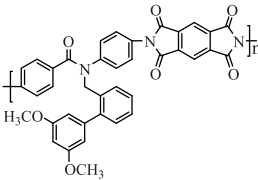
2.1 核磁表征

化合物 3 经 Suzuki 偶联反应后,分别引入苯基、对甲基苯基、邻甲基苯基和 3,5-二甲氧基苯基等基团,得到二胺单体 4a, 4b, 4c 和 4d. 以上物质分别与均苯四甲酸二酐经化学酰亚胺法得到聚酰亚胺 3-PMDA, 4a-PMDA, 4b-PMDA, 4c-PMDA 和 4d-PMDA. 二胺单体和聚酰亚胺的核磁氢谱特征峰化学位移值(δ)如表 1 所示. 二胺单体 4a, 4b, 4c 和 4d 的 $-\text{CH}_2-$ 化学位移值分别为 5.40, 5.40, 5.41 和 5.40, 相比较于化合物 3 的 5.45, δ 减小, 向高场方向移动. 同时二胺单体 4a, 4b, 4c 和 4d 的 $-\text{NH}_2$ 化学位移值相比较化合物 3 的 5.06 和 4.94, δ 减小, 也向高场方向移动, 说明引入芳基修饰的二胺单体, 增加了分子中 π 电子的流动性, 产生感应磁场, 影响了分子的各项异性效应, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{NH}_2$ 恰好处于屏蔽区, δ 都向高场移动^[5].

表 1 聚酰亚胺及其二胺单体结构式与光谱学数据

编号	结构式	特征峰化学位移(δ)	编号	结构式	特征峰化学位移(δ)	最大吸收波长/nm
3		5.45 ($-\text{CH}_2-$) 5.06 ($-\text{NH}_2$) 4.94 ($-\text{NH}_2$)	3-PMDA		5.20 ($-\text{CH}_2-$)	310
4a		5.40 ($-\text{CH}_2-$) 5.01 ($-\text{NH}_2$) 4.85 ($-\text{NH}_2$)	4a-PMDA		5.10 ($-\text{CH}_2-$)	308
4b		5.40 ($-\text{CH}_2-$) 5.01 ($-\text{NH}_2$) 4.85 ($-\text{NH}_2$) 2.34 ($-\text{CH}_3$)	4b-PMDA		5.09 ($-\text{CH}_2-$) 2.36 ($-\text{CH}_3$)	311

表 1 (续)

编号	结构式	特征峰化学位移(δ)	编号	结构式	特征峰化学位移(δ)	最大吸收波长/nm
4c		5.41 (-CH ₂ -) 5.03 (-NH ₂) 4.62 (-NH ₂) 1.85 (-CH ₃)	4c-PMDA		4.86 (-CH ₂ -) 1.88 (-CH ₃)	298
4d		5.40 (-CH ₂ -) 5.01 (-NH ₂) 4.88 (-NH ₂) 3.73 (-OCH ₃)	4d-PMDA		-	296

聚酰亚胺 4d-PMDA 在氘代试剂中的溶解性太差, 未能测试核磁氢谱. 聚酰亚胺 4a-PMDA, 4b-PMDA 和 4c-PMDA 中-CH₂-的 δ 分别为 5.10, 5.09 和 4.86, 相比较于 3-PMDA 的 5.20, δ 变小, 都向高场方向移动, 说明分子中的各向异性效应影响了-CH₂-的 δ . 然而, 4b-PMDA 和 4c-PMDA 中-CH₃的 δ 分别为 2.36 和 1.88, 相比较于 4b 和 4c 的 2.34 和 1.85, δ 偏大, 向低场方向移动, 说明两种物质中的-CH₃ 处于去屏蔽区. 同时所有聚酰亚胺中-CH₂-的 δ 都比二胺单体的偏小, 说明-CH₂-处于屏蔽区, δ 都向高场移动.

2.2 聚酰亚胺的紫外-可见光谱测试

测试紫外-可见光谱 (UV) 试剂为二氯甲烷, 溶液浓度为 5×10^{-5} mol/L. 将测试结果进行归一化处理, 得到的 5 种聚酰亚胺 UV 图谱, 如图 2 所示, 最大吸收波长数据如表 1 所示.

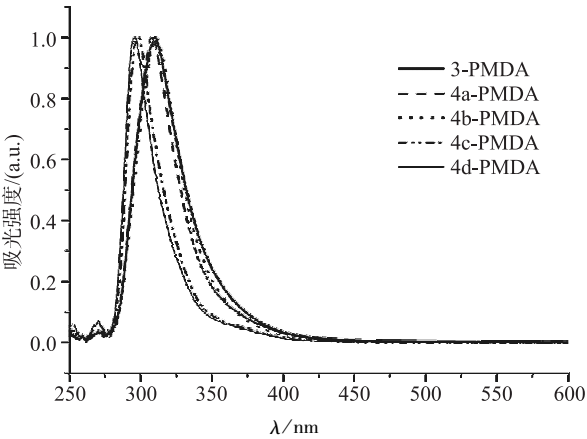


图 2 聚酰亚胺归一化紫外-可见光谱图

5 种聚酰亚胺的 UV 图谱中, 只有一个位于 290 ~ 320 nm 区间的最大吸收波长, 这是由电子供体 (二胺部分) 与电子受体 (二酐部分) 间的分子内电荷转移导致的^[2]. 在 250 ~ 275 nm 波长范围内有两个很弱的吸收峰, 这是由分子内含有的杂原子多重键生色团 (C = O) 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致的, 这种跃迁符合轨道重叠禁阻和对称性禁阻的条件, 所以吸收强度很弱^[6]. 相较于聚酰亚胺 3-PMDA 的最大吸收波长值 310 nm, 经 Suzuki 偶联反应引入的芳基基团不同, 导致每个聚酰亚胺分子的最大吸收波长值间存在差异.

虽然聚酰亚胺 4a-PMDA 在结构上只比 4b-PMDA 少了一个对甲基基团, 但是相较于 4a-PMDA 的最大吸收波长值 308 nm, 4b-PMDA 的为 311 nm, 波长红移, 说明 4b-PMDA 含有对-CH₃ 基团中 C-H 键的电子与整个分子中的 π 电子重叠, 产生超共轭效应, 使得 π 电子的离域空间增加, 降低了分子的 π^* 轨道能量, 导致 UV 光谱发生红移. 相较于 4a-PMDA 的 UV 光谱, 3-PMDA 最大吸收波长红移 2 nm, 说明-Br 连接在共轭体系上后, 形成了 p- π 共轭效应, 使 π 电子的离域范围增大, 导致光谱发生红移^[5].

4c-PMDA 和 4d-PMDA 的最大吸收波长值分别为 298, 296 nm, 波长蓝移, 说明 4c-PMDA 中的邻-CH₃ 基团和 4d-PMDA 中的两个-OCH₃ 基团, 增加了分子间的空间位阻效应, 减弱了分子的刚性和平面性, 使得分子中的 π 电子离域性减弱, 提升了分子的 π^* 轨道能量, 导致 UV 光谱发生蓝移.

3 小结

综上所述,本研究合成了 5 种具有均苯四甲酸二酐部分的聚酰亚胺,由于 Suzuki 偶联反应引入的芳基基团电荷特性不同,不仅导致聚酰亚胺分子中存在各向异性效应,而且扰乱了分子的共轭体系,致使聚酰亚胺特征峰在核磁氢谱中的化学位移存在差异,以及紫外-可见光谱图谱发生红移或蓝移。此外,由于聚酰亚胺的取代基不同,还可能会影响聚酰亚胺薄膜的吸水性、热稳定性和透明性等性质,对于该问题我们将在后续的工作中继续深入研究。

[参考文献]

- [1] LIU Y, ZHANG Y, LAN Q, et al. High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties [J]. Chem Mater, 2012, 51 (6): 1302-1314.
- [2] YANG Y H, LU H, LIU J Q, et al. Synthesis and binary/ternary write-once read-many-times electrical memory behaviors of carbazole-based polyimides bearing flexible linkage segment [J]. Eur Polym J, 2018, 108: 10-19.
- [3] YANG Y, XIA J, ZHENG Y, et al. Synthesis and non-volatile electrical memory characteristics of triphenylamine-based polyimides with flexibility segments [J]. New J Chem, 2018, 42 (23): 19008-19019.
- [4] 苏志友, 蒋文伟, 王友林, 等. 含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺的合成 [J]. 昆明学院学报, 2020, 42 (3): 75-80.
- [5] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学: 上册 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [6] 宋心琦, 周福添, 刘建波. 光化学: 原理·技术·应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [44] KIM E J, JEON J R, KIM Y M, et al. Mineralization and transformation of monofluorophenols by *Pseudonocardia benzenivorans* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87 (4): 1569-1577.
- [45] MALLEY L A, CHRISTOPH G R, STADLER J C, et al. Acute and subchronic neurotoxicological evaluation of tetrahydrofuran by inhalation in rats [J]. Drug and Chemical Toxicology, 2001, 24 (3): 201-219.
- [46] IGARASHI Y, OGURA H, FURIHATA K, et al. Maklamicin, an antibacterial polyketide from an endophytic *Micromonospora* sp. [J]. Journal of Natural Products, 2011, 74 (4): 670-674.
- [47] TALUKDAR M, DAS D, BORA C, et al. Complete genome sequencing and comparative analyses of broad-spectrum antimicrobial-producing *Micromonospora* sp. HK10 [J]. Gene, 2016, 594 (1): 97-107.
- [48] KALINOVSKAYA N I, KALINOVSKY A I, ROMANENK L A, et al. New angucyclines and antimicrobial diketopiperazines from the marine mollusk-derived actinomycete *Saccharothrix espanaensis* an 113 [J]. Natural Product Communications, 2010, 5 (4): 597-602.
- [49] DASARIA V R R K, MUTHYALAB M K K, NIKKUA M Y, et al. Novel Pyridinium compound from marine actinomycete, *Amicolatopsis alba* var. nov. DVR D4 showing antimicrobial and cytotoxic activities in vitro [J]. Microbiological Research, 2012, 167: 346-351.
- [50] YOON S H, HA S M, KWON S, et al. Introducing EzBioCloud: a taxonomically united database of 16S rRNA and whole genome assemblies [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2017, 67 (5): 1613-1617.
- [51] ARTAVIA-LEÓN A, PACHECO-LEIVA M, MOYA-ROMÁN C, et al. Ant microbial symbionts are a new model for drug discovery [J]. Drug Discovery Today (Disease Models), 2018, 28: 27-33.
- [52] BATEY S F D, GRECO C, HUTCHINGS M I, et al. Chemical warfare between fungus-growing ants and their pathogens [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2020, 59: 172-181.

(上接第 99 页)