

功能材料

立构规整性偶氮苯聚醚的制备及储能性质

王梦微, 李 杰, 吕小兵*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以合成的具有不同碳链长度的含偶氮苯基的外消旋端位环氧化合物为单体, 双金属 Salen 钴配合物 [(S,S,R,R,S,S)-SalenCo(III)Cl] / 双-(三苯基正膦基)氯化铵 (PPNCl) 为催化剂, 通过对映选择性均聚反应, 合成出一系列具有主链手性的立构规整性偶氮苯聚醚。采用 GPC、¹³CNMR 对其进行了表征, 通过 DSC 和 UV-Vis 考察了偶氮苯聚醚的热性质、光异构化和作为新一代太阳能热燃料的储能性质。结果表明, 全同反式偶氮苯聚醚均为半结晶材料, 熔点为 230~259 °C, 结晶温度为 197~221 °C; 聚醚中的偶氮苯基团在光照下可实现高效可逆的顺-反异构化转变。由于全同聚醚自结晶的特点, 其储能密度较无定形聚醚有明显提高, 最高可达 193.7 J/g, 说明结晶性对偶氮苯聚醚的储能密度起着重要作用。

关键词: 光储能材料; 储能密度; 偶氮苯; 立构规整性聚醚; 结晶; 功能材料

中图分类号: TQ317; O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 09-1820-07

Preparation and energy storage properties of stereoregular azobenzene-based polyethers

WANG Mengwei, LI Jie, LYU Xiaobing*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: A series of stereoregular azobenzene-based polyethers (azopolyethers) with main-chain chirality were synthesized *via* highly enantioselective resolution polymerization of *racemic* azobenzene-containing epoxides with different carbon chain lengths using bimetallic Salen cobalt complex [(S,S,R,R,S,S)-SalenCo(III)Cl]/bis(triphenylphosphine)iminium chloride (PPNCl) as catalyst, and then characterized by GPC and ¹³CNMR. The thermal properties, photoisomerization efficiency, and energy-storage performance of the obtained azopolyethers as a new generation of solar thermal fuels were investigated in detail. These isotactic-enriched azopolyethers with *trans*-azobenzene moieties were found to be semicrystalline materials with melting temperatures in the range of 230~259 °C and crystallization temperature within the scope of 197~221 °C. The azobenzene groups in the polyethers exhibited reversible *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* photoisomerization upon light irradiation. Due to the crystallization characteristic of isotactic polyethers, their energy storage densities were significantly higher than those of the corresponding amorphous polyethers, and the maximum energy storage density reached up to 193.7 J/g. This provides new ideas for future research of polyether energy storage materials.

Key words: solar thermal fuels; energy density; azobenzene; stereoregular polyethers; crystallization; functional materials

太阳能储量充足且环境友好, 但其分布受时间、空间的影响而严重不均匀^[1-3], 供给与需求不匹配^[4-5]。因此, 研究人员一直在探索太阳能的存储方案^[6]。太阳能热燃料是利用光活性材料将太阳能储存在物

质的高能化学键中, 再通过特定条件释放, 从而达到储存、利用太阳能的目的。

太阳能热燃料的储能基础是光活性分子的异构化行为^[7], 这些分子通常情况下会以基态存在, 吸

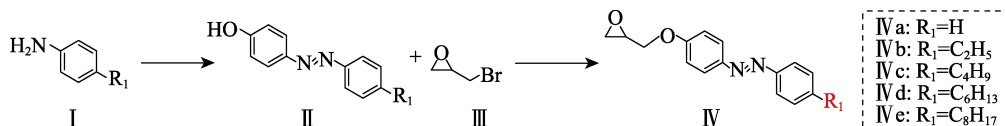
收稿日期: 2022-03-03; 定用日期: 2022-04-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220181

基金项目: 国家自然科学基金 (21920102006)

作者简介: 王梦微 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2451844409@qq.com。联系人: 吕小兵 (1970—), 男, 教授, E-mail: xblu@dlut.edu.cn。

收太阳能后转化为亚稳态, 基态和亚稳态之间的能量差即为储存的能量, 也称储能密度 (ΔH)。在特定的外界刺激下, 储存的能量会以热的形式释放, 分子回到基态, 可以再次储能^[4,8-9]。光异构化储能材料具有不产生副产物、循环性好、不损失活性物质等优势^[10]。理想的光异构化储能材料需要具有高的储能密度、长的回复半衰期 ($t_{1/2}$) 和优异的循环性能^[7], 但目前光异构化储能材料的研究仍面临着诸多挑战。例如: 降冰片二烯虽然具有较高的储能密度 (89 kJ/mol), 但循环性不佳^[8,11-14]; 四羰基二钌具有合适的储能密度 (83 kJ/mol) 和较高的循环性能, 但金属钌昂贵, 存在成本高等缺点^[15-16]。针对上述问题, 偶氮苯是一个很合适的选择, 具有合成简单、成本低廉、循环稳定等优势^[9-10,17], 但较低储能密度 (49 kJ/mol) 限制了其作为储能材料的应用。

1978 年, ADAMSON 等^[18]首次确定偶氮苯储能密度。目前, 已报道的偶氮苯储能材料包括偶氮苯衍生物、碳纳米管/石墨烯模板接枝的偶氮苯和偶氮苯聚合物三大类^[9,19-20]。2017 年, CHO 等^[8]在偶氮苯上接枝大位阻芳香基团, 电子效应和空间位阻增大了反式-顺式间的能级差, 一定程度上增加了储能密度。同年, HAN 等^[21]还实现了偶氮苯分子和有机相变材料的掺杂, 通过相变来增加储能密度。碳纳米管/石墨烯接枝的偶氮苯通常具有较高的储能密度, 这是由于碳纳米管/石墨烯模板的引入能够促使偶氮苯分子有序排列, 从而增强了分子间相互作用^[22-23]。最近, ZHOU 等^[24]、XU 等^[25]、袁晨瑞等^[26]通过光照改变偶氮苯聚合物的玻璃化转变温度 (T_g), 实现了聚合物的可逆固-液转变, 通过增加相变热来增加储能密度。上述报道都体现出在偶氮苯异构化过程中构建更多的能级差, 从而增加储能密度。当反式结构聚合物具有结晶性、顺式构型为无定形态时, 聚合物顺-反异构化过程中同时伴随着晶态变化, 释放出结晶能, 利于储能密度的增加。而目前报道的大多数聚合物都难以结晶, 因而具有较低的储能密度, 报道的最大值仅为 125.2 J/g^[27-28]。



第一步: 在反应瓶内将 4-正辛基苯胺 (I e) (6.00 g, 29 mmol) 分散于 50 mL 蒸馏水中, 随后置于 0 °C 冰水浴中, 依次用恒压滴液漏斗向其中缓慢滴加浓盐酸 (12 mol/L, 12.3 mL, 148 mmol)、亚硝酸钠水溶液 (1 mol/L, 29 mL, 29 mmol), 得到 4-正辛基苯的重氮盐溶液 (记为 A 溶液); 同时, 在另

因此, 如何使偶氮苯聚合物结晶是提高其储能密度的重要途径, 而增加聚合物构筑单元的有序性是促使其结晶的有效手段^[29-35]。

本文拟设计合成一系列具有不同碳链长度的含偶氮苯基的外消旋端位环氧化合物, 以双组分双金属 Salen 钴配合物 [(S,S,R,S,S)-SalenCo(III)Cl] 双-(三苯基正膦基)氯化铵 (PPNCl) 为催化剂, 以期制备出一系列立构规整性偶氮苯聚醚, 对该材料的热性质、光异构化和光储能性质进行研究。旨在探究聚合物立构规整性与其储能密度之间的联系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺、4-乙基苯胺、4-正丁基苯胺、4-正己基苯胺、4-正辛基苯胺, 化学纯, 上海安耐吉化学有限公司; 亚硝酸钠、苯酚、环氧溴丙烷、四正辛基溴化铵 [(Oct)₄NBr]、三异丁基铝 [Al(ⁱBu)₃], 化学纯, PPNCl, 分析纯, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司, PPNCl 使用前用干燥的二氯甲烷 (CH₂Cl₂) / 乙醚重结晶处理。(S,S,R,S,S)-SalenCo(III)Cl 的合成参考文献^[36], 结构经核磁、质谱表征正确; 硅胶 (200~300 目), 青岛美高集团有限公司; 其他常用化学试剂均为市售化学纯, 使用前均经过常规纯化手段处理。

Avance NEO 600 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Agilent 1260 型凝胶渗透色谱仪, 美国 Agilent 公司; Lambda 750S 型紫外-可见分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司; Netzsch DSC 206 型差示扫描量热仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; GD-13 型 LED 365 nm 紫外灯 (20 W), 深圳市鑫源光电科技有限公司; SD 型 450 nm LED 聚光灯 (10 W), 徐州爱佳电子科技有限公司。

1.2 合成方法

1.2.1 缩水甘油基偶氮苯 IVa~IVe 的合成

缩水甘油基偶氮苯 IVa~IVe 的合成路线如下所示, 以 4-正辛基-4'-缩水甘油基偶氮苯 (IVe) 为例, 详细说明制备过程, 主要分为两步。

一个反应瓶中, 将 NaOH (1.18 g, 29 mmol) 溶于 50 mL 蒸馏水中, 加入苯酚 (2.77 g, 29 mmol) 搅拌 20 min, 得到 B 溶液; 随后, 将 B 溶液置于 0 °C 冰水浴中, 用恒压滴液漏斗向其中缓慢滴加 A 溶液。滴加完毕后, 撤去冰水浴, 常温下反应 2 h, 过程中会有大量褐色不溶物析出。反应完成后, 向反应体

系中加入 NaOH 溶液至体系呈中性。对反应液进行过滤, 取滤渣, 将滤渣在 60 °C 真空下干燥 6 h, 即得 4-正辛基-4-羟基偶氮苯 (II e) (7.45 g, 产率 83%)。

第二步: 在反应瓶中依次加入第一步的 4-正辛基-4-羟基偶氮苯 (4.00 g, 13 mmol)、碳酸钾 (7.12 g, 52 mmol) 和环氧溴丙烷 (III, 4.77 g, 52 mmol), 以丙酮为溶剂, 70 °C 下回流 12 h。通过薄层色谱法 (TLC) 跟踪反应进程 [展开剂为 $V(\text{石油醚}) : V(\text{丙酮}) = 10 : 1$ 的混合液], 反应完毕后, 停止加热, 冷却并过滤反应液, 取滤液并旋干溶剂, 剩余有机物进行柱层析提纯 [展开剂为 $V(\text{石油醚}) : V(\text{丙酮}) = 10 : 1$ 的混合液], 得到 2.49 g 橙色固体, 即 4-正辛基-4-缩水甘油基偶氮苯 (IV e), 产率 53%。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.86 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 5.14 (s, 1H), 2.69~2.65 (m, 2H), 1.65 (dt, $J = 15.3, 7.6$ Hz, 2H), 1.30 (ddd, $J = 20.6, 13.3, 8.2$ Hz, 10H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ : 160.61, 150.99, 147.43, 146.02, 129.08, 124.58, 122.60, 114.84, 68.99, 50.02, 44.70, 35.89, 31.90, 31.35, 29.49, 29.31, 29.28, 22.69, 14.13。HRMS, m/z : $[\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ 理论值 367.2307, 测试值 367.2380。

4-缩水甘油基偶氮苯 (IV a) 制备方式与 IV e 相同, 只需要使用苯胺 (I a) 代替 4-正辛基苯胺即可, 产率 64%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.94~7.90 (m, 2H), 7.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.06~7.02 (m, 2H), 4.33 (dd, $J = 10.9, 3.0$ Hz, 1H), 4.04 (dd, $J = 10.9, 5.7$ Hz, 1H), 3.40 (td, $J = 6.2, 3.0$ Hz, 1H), 2.95 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.80 (dd, $J = 4.8, 2.6$ Hz, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ : 160.87, 152.76, 147.36, 130.49, 129.06, 124.77, 122.62, 114.89, 69.02, 50.00, 44.67。HRMS, m/z : $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ 理论值 255.1055, 测试值 255.1130。

4-正乙基-4-缩水甘油基偶氮苯 (IV b) 制备方式与 IV e 相同, 只需要使用 4-乙基苯胺 (I b) 代替 4-正辛基苯胺即可, 产率 53%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H),

7.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.32 (dd, $J = 10.9, 2.6$ Hz, 1H), 4.03 (dd, $J = 10.9, 5.7$ Hz, 1H), 3.40 (s, 1H), 2.94 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H), 2.80 (dd, $J = 4.4, 2.4$ Hz, 1H), 2.72 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ : 160.62, 151.01, 147.42, 147.25, 128.53, 124.59, 122.69, 114.84, 68.99, 50.02, 44.70, 28.83, 15.46。HRMS, m/z : $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ 理论值 283.1368, 测试值 283.1439。

4-正丁基-4-缩水甘油基偶氮苯 (IV c) 制备方式与 IV e 相同, 只需要使用 4-正丁基苯胺 (I c) 代替 4-正辛基苯胺即可, 产率 50%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.81 (t, $J = 10.6$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.30 (dd, $J = 10.9, 3.0$ Hz, 1H), 4.01 (dd, $J = 10.9, 5.7$ Hz, 1H), 3.38 (td, $J = 6.2, 3.1$ Hz, 1H), 2.93 (dd, $J = 11.0, 6.5$ Hz, 1H), 2.78 (dd, $J = 4.7, 2.6$ Hz, 1H), 2.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.66~1.61 (m, 2H), 1.41~1.34 (m, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ : 160.62, 151.00, 147.43, 145.98, 129.09, 124.58, 122.60, 114.84, 68.99, 50.02, 44.69, 35.58, 33.49, 22.36, 13.97。HRMS, m/z : $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ 理论值 311.1681, 测试值 311.1752。

4-正己基-4-缩水甘油基偶氮苯 (IV d) 制备方式与 IV e 相同, 只需要使用 4-正己基苯胺 (I d) 代替 4-正辛基苯胺即可, 产率 45%。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ : 7.90 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.32 (dd, $J = 10.9, 2.8$ Hz, 1H), 4.04 (dd, $J = 10.9, 5.7$ Hz, 1H), 3.45 (d, $J = 59.3$ Hz, 1H), 2.94 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.80 (dd, $J = 4.2, 2.5$ Hz, 1H), 2.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.68~1.62 (m, 2H), 1.32 (dd, $J = 11.7, 9.0$ Hz, 6H), 0.89 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3), δ : 160.61, 150.99, 147.43, 146.02, 129.08, 124.58, 122.60, 114.84, 68.99, 50.03, 44.70, 35.89, 31.73, 31.31, 28.97, 22.63, 14.12。HRMS, m/z : $[\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ 理论值 339.1996, 测试值 339.2070。

1.2.2 聚醚的合成

偶氮苯聚醚的合成方式及使用的催化剂如图 1 所示, 具体步骤如下。

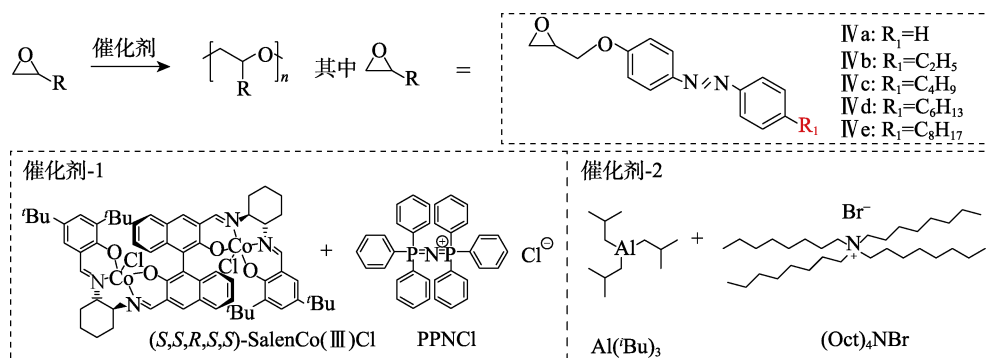


图 1 偶氮苯聚醚的合成方式及使用的催化剂

Fig. 1 Synthesis methods of azopolyethers and the catalysts used

在氩气气氛下的手套箱中, 称取一定量催化剂加入到 Schlenk 瓶中, 加入定量干燥后的 IVa~IVe, 将反应瓶置于预先设定好温度的油浴中开始反应。反应停止后, 向反应体系先后加入少量 CH_2Cl_2 和大量甲醇并剧烈搅拌, 过滤析出聚合物, 反复上述过程, 可得到黄色粉末状聚合物, 并于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 待用。催化剂-1 用于合成立构规整性聚醚, 催化剂-2 用于制备无规聚醚。

所有涉及空气和(或)水敏感化合物的实验操作均在氩气气氛下的手套箱中, 或在干燥氮气下使用标准 Schlenk 技术进行。

1.3 测试方法

1.3.1 顺式偶氮苯聚醚的制备

取 50 mg 反式偶氮苯聚醚分散于 CH_2Cl_2 中, 在 356 nm 的紫外光照射下发生异构化后, 室温下旋蒸除去溶剂, 即可得到顺式偶氮苯聚醚粉末。

1.3.2 热力学性质测试

取 3~5 mg 反式偶氮苯聚醚, 使用差示扫描量热仪(DSC)测试, 变温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 T_g 之上保持 10 min, 清除样品的热历史, 冷却到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 后再升温到 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 读取第二个升温/降温段的数据。

1.3.3 储能密度测试

取 3~5 mg 顺式偶氮苯聚醚, 使用 DSC 测试。变温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持恒温 5 min, 冷却到 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 后再升温到 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 读取第二个升温段的放热数据。

2 结果与讨论

2.1 立构规整性和无规聚醚的制备

2008 年, HIRAHATA 等^[36]发现, 基于手性联萘的双金属钴配合物与大位阻亲核试剂组成的催化体系(*S,S,R,S,S*)-SalenCo(III)Cl/PPNCl 对外消旋环氧烷烃立体选择性聚合呈现出优异的对映体选择性和活性。基于此研究结果, 本文设计合成一系列具有不同碳链长度的含偶氮苯基的外消旋端位环氧化合物 IVa~IVe(简称环氧烷烃), 以(*S,S,R,S,S*)-SalenCo(III)Cl/PPNCl 为催化剂, 制备了一系列全同偶氮苯聚醚, 结果如表 1 所示。由表 1 序号 1~5 可知, 制备的具有偶氮苯基侧链的立构规整性聚醚均为黄色固体粉末, 数均相对分子质量在 $1.87\times 10^4\sim 2.34\times 10^4$ 之间, 分散性指数为 1.70~2.51, 均具有较高的立构规整度(74%~88%)。同时本文还使用 $\text{Al}(\text{tBu})_3$ 和 $(\text{Oct})_4\text{NBr}$ 作为催化剂合成了一系列无规聚醚, 结果如表 1 序号 6~10 所示, 数均相对分子质量在 $0.43\times 10^4\sim 1.42\times 10^4$ 之间, 分散性指数为 1.22~1.79, 均为无规聚醚。无规和全同聚醚的亚甲基在 ^{13}C NMR 谱上的差异可

用来确定聚合物的立构规整度。图 2 为 IVa 的无规和全同聚醚的 ^{13}C NMR 谱图, 由图 2 可知全同聚醚在 $\delta\ 78.2$ 处只有一个尖锐的单峰, 此为等规三元组的特征峰, 记为 mm 连接单元; 而无规聚醚在 $\delta\ 78.0\sim 78.5$ 处呈现两处宽峰, 其中, $\delta\ 78.2$ 处为 mm 连接单元, $\delta\ 78.0$ 处为非等规三元组的特征峰, 包括间规三元组(记为 mr 或 rm 连接单元)和杂三元组(记为 rr 连接单元)。由此, 可以算出所合成全同聚醚的立构规整度为 88%。

表 1 外消旋偶氮苯基环氧烷烃均聚实验结果
Table 1 Results of homo polymerization of racemic azobenzene-based epoxides

序号	催化剂	单体	ee 值 ^① /%	M_n / ($\times 10^4$) ^②	PDI ^②	$T_g/T_m/T_c$ ^③ / $^\circ\text{C}$	ΔH ^④ (J/g)
1	1	IVa	88	2.1	1.97	- ^⑤ /258/221	193.7
2	1	IVb	n.d. ^⑥	2.07	2.51	-/245/206	158.8
3	1	IVc	85	1.87	1.98	-/259/197	178.6
4	1	IVd	74	2.07	1.80	-/232/202	152.0
5	1	IVe	81	2.34	1.70	-/230/(199,219) ^⑦	172.0
6	2	IVa	/ ^⑧	0.87	1.29	65/-/-	157.8
7	2	IVb	/	1.36	1.25	54/-/-	141.9
8	2	IVc	/	0.43	1.30	35/-/-	130.7
9	2	IVd	/	1.42	1.79	-/200/177	165.9
10	2	IVe	/	1.32	1.22	-/206/202	144.4

注: 序号 1~5, 反应投料为 n (环氧烷烃): n [(*S,S,R,S,S*)-SalenCo(III)Cl]: n (PPNCl) = 200 : 1 : 2, 室温下反应 0.5 h; 序号 6~10, 反应投料为 n (环氧烷烃): n [$\text{Al}(\text{tBu})_3$]: n [(Oct)₄NBr] = 100 : 3 : 1, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。① ee 值为对映体过量值, 由 ^{13}C NMR 计算, 计算方法见参考文献[36]; ② M_n 为数均相对分子质量, PDI 为分散性指数, 均由凝胶渗透色谱法测定; ③ 反式聚醚的热性质, 用 DSC 测定, 其中, T_g 指在该温度下, 非晶态高分子由玻璃态转变为高弹态; T_m 为熔融温度, 指在该温度下, 物质从晶态转变为熔融态; T_c 为结晶温度, 指在该温度下, 物质从熔融态转变为晶态; ④ 顺式聚醚的储能密度 (ΔH), 用 DSC 测定; ⑤ “-” 代表不具有明确的 T_g 或 T_m 或 T_c , 下同; ⑥ “n.d.” 代表未检出; ⑦ 该聚合物降温时在 199 和 219 $^\circ\text{C}$ 处有结晶峰; ⑧ “/” 代表该聚合物没有立构规整性, 下同。

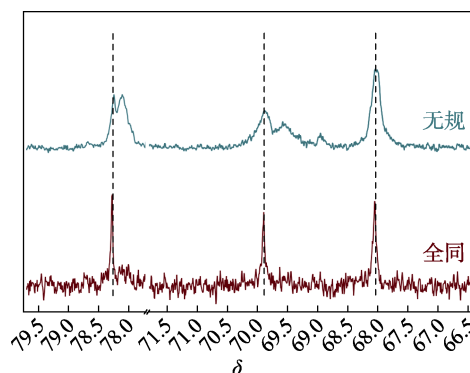


图 2 IVa 的无规和全同聚醚的 ^{13}C NMR 谱图
Fig. 2 ^{13}C NMR spectra of atactic- and isotactic-polyethers of IVa

聚合物的立构规整度对其热性质有很大影响。DSC 测试表明, 所有含有反式偶氮苯基团的立构规整性聚醚均为半结晶材料, 具有较高的熔点 (T_m) (230~259 °C) 和结晶温度 (T_c) (197~221 °C)。图 3 为 IVa 的全同聚醚 (表 1 序号 1) 的 DSC 曲线。由图 3 可知, IVa 的全同聚醚是一种典型的半结晶材料, 其熔融温度 $T_m = 258$ °C, 熔融焓 $\Delta H_m = 34.2$ J/g。而 IVa 的无规聚醚 (表 1 序号 6) 是一种典型的无定形聚合物, 其仅具有 65 °C 的 T_g 。由此可知, 聚醚立构规整度的提高有利于提高其结晶度。

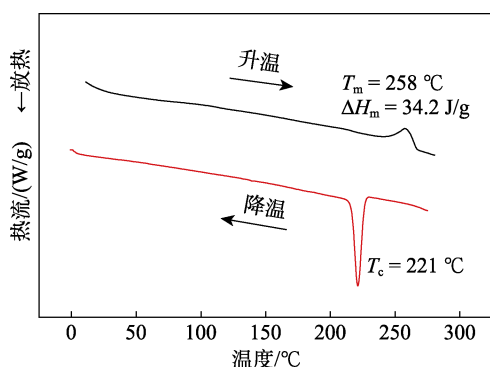


图 3 IVa 的全同聚醚的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of isotactic-polyether of IVa

2.2 聚醚的光异构化研究

图 4 为 IVa 的全同聚醚的反式-顺式异构化及聚醚实物图。

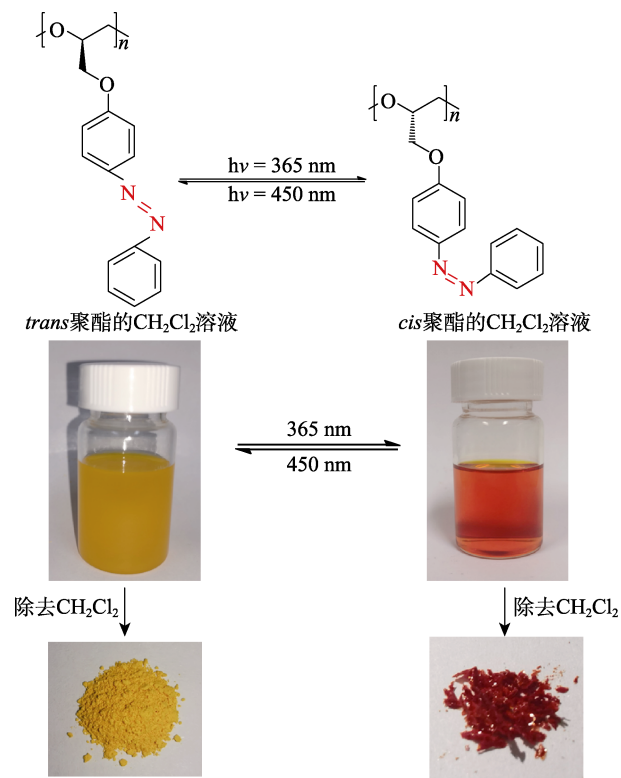


图 4 IVa 的全同聚醚的反式-顺式异构化及实物图

Fig. 4 *Trans-cis* isomerization and physical of isotactic-polyether of IVa

由图 4 可知, 在 365 nm 紫外光照射下, 聚合物侧链偶氮苯的 N=N 双键发生异构化, 由反式转化为顺式。立构规整性反式偶氮苯聚醚由于溶解性不佳, 只能分散在 CH_2Cl_2 溶液中形成黄色悬浊液。通过紫外照射, N=N 双键的顺式-反式 (*trans-cis*) 异构化使聚醚的溶解度显著提高, 且颜色发生明显的变化, 得到红色澄清溶液, 除去溶剂后得到酒红色粉末。

溶解度差异与偶氮苯的分子结构有关^[24,37]。顺式构型的偶氮苯分子呈棒状, 具有更好的对称性。因此, 当聚合物主链规整时, 聚合物分子能完成高度的堆积形成晶态, 而晶态物质的溶解需要更多的能量来克服分子间相互作用, 因而溶解性较差。反式构型的偶氮苯分子呈弯曲状, 聚合物分子难以有序堆积形成无定形态, 更容易溶于溶剂。

紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 可清晰表征偶氮苯聚醚的顺式-反式光异构化过程。图 5a 为 IVa 的全同聚醚在紫外光照射下吸收光谱的变化。

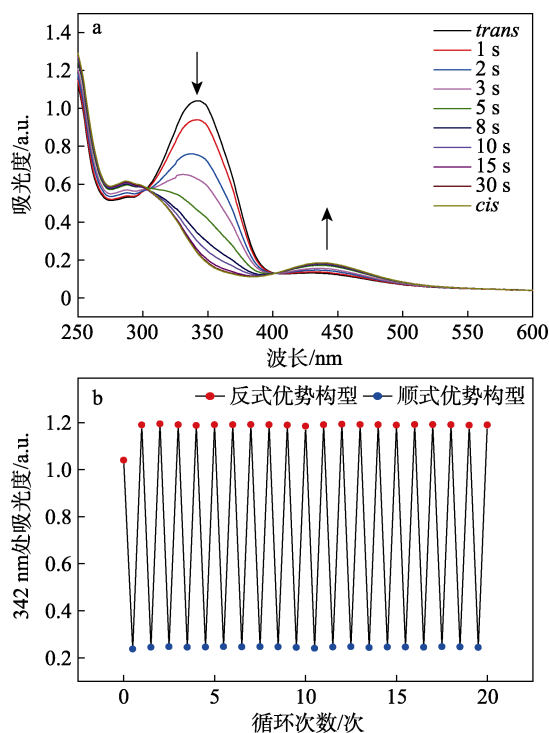


图 5 IVa 的全同聚醚在紫外光照射下的吸收光谱 (a) 及循环性能 (b)

Fig. 5 Absorption spectra (a) and cyclic properties (b) upon irradiation with UV light of isotactic-polyether of IVa

由图 5a 可知, 反式偶氮苯聚醚在 342 nm 处有很强的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰, 随着 365 nm 紫外光的照射, 反式偶氮苯迅速发生顺式-反式光异构化: 342 nm 处的反式 $\pi-\pi^*$ 吸收峰显著减少, 同时伴随 440 nm 处顺式 $\pi-\pi^*$ 吸收峰的变强。450 nm 的蓝光照射顺式聚醚, 又可以将顺式聚醚完全转化为反式聚醚。重复上述

过程, 记录 $\pi-\pi^*$ 吸收峰最大处 (342 nm) 的吸光度, 得到图 5b。图 5b 为 IVa 的全同聚醚的循环性能。由图 5b 可知, 在多次循环下偶氮苯聚醚的吸光度几乎完全保持, 说明偶氮苯衍生物分子表现出良好的循环稳定性。同时由于聚合物分子中存在偶氮苯的取向和堆积, 因此初始吸光度略低于照射后吸光度。

$^1\text{H NMR}$ 是表征偶氮苯顺-反异构体的常用方法。图 6 为 IVa 的全同聚醚的顺-反异构体的 $^1\text{H NMR}$ 谱图。由图 6 可知, 反式聚醚的芳香族质子信号在 δ 7.8、7.4 和 6.8 处出现信号峰, 而顺式聚醚的芳香族质子信号出现在 δ 7.2、7.1、6.8 和 6.6 处。

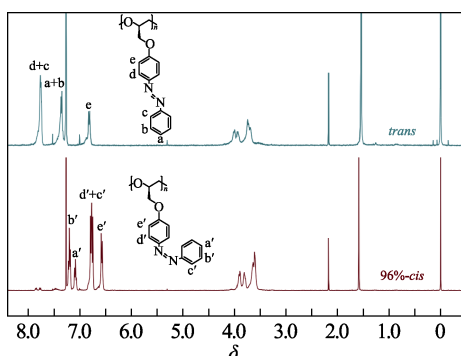


图 6 IVa 的全同聚醚顺-反异构体的 $^1\text{H NMR}$ 谱图
Fig. 6 $^1\text{H NMR}$ spectra of *cis*- and *trans*- isomers of isotactic polyether of IVa

2.3 聚醚的储能密度研究

图 7a 为 IVa~IVe 的全同聚醚储能密度, 图 7b 为 IVa~IVe 的无规聚醚的储能密度, 图 7c 为 IVa~IVe 的单体、全同聚醚和无规聚醚的储能密度比较。由图 7a 可知, IVa 的全同顺式聚醚在 50~120 °C 的温度范围内出现放热峰, 焓变值为 193.7 J/g, 此为顺式-反式转变时放出的热量, 即储能密度 (ΔH), 其值略高于在相同条件下 IVb~IVe 的全同聚醚 (表 1 序号 2~5) 的储能密度。这是由于短碳链的全同聚醚结晶性强于其他长碳链聚醚 (IVb~IVe 的全同聚醚) 造成的。比较图 7a、b 和 c 可知, 相同条件下, 顺式无规聚醚的储能密度 ΔH 比其对应单体立构规整性聚醚略低。值得注意的是, 由于具有较长碳链的无规聚醚 (IVd 和 IVe 的无规结构聚醚) 出现了结晶现象, 而结晶现象的出现使得 ΔH 显著增加。因此, 全同聚醚与无规聚醚的储能密度的区别会减小。例如: IVd 的无规结构聚醚储能密度可达 165.9 J/g, 而 IVd 的全同聚醚储能密度仅为 152.0 J/g。单体 IVa~IVe 的 ΔH 比其对应的聚醚低, 而且随着碳链长度的增加呈现出递减趋势。说明单体碳链长度的增加会从分子结构上影响偶氮苯的取向和堆积, 进而影响储能密度。

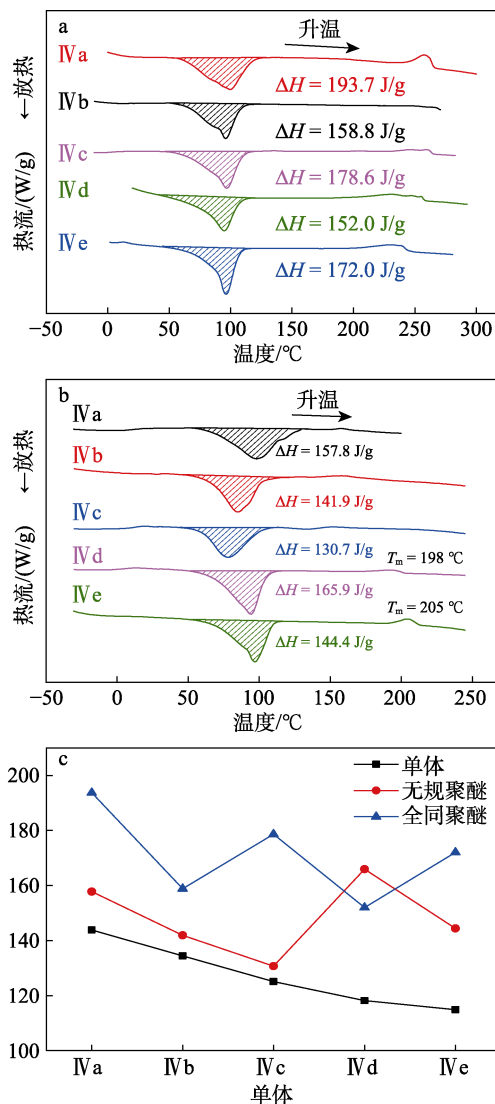


图 7 IVa~IVe 的全同聚醚储能密度 (a); IVa~IVe 的无规聚醚的储能密度 (b); 储能密度比较 (c)
Fig. 7 Energy densities of isotactic polyethers of IVa~IVe (a); Energy densities of atactic polyethers of IVa~IVe (b); Comparison of energy density (c)

3 结论

本文通过具有不同碳链长度的含偶氮苯基的外消旋端位环氧化合物 (IVa~IVe) 对映选择性聚合反应合成了一系列高立构规整性聚醚, 并研究了偶氮苯聚醚的顺-反异构化过程、热力学性质以及储能密度。全同反式偶氮苯聚醚均为半结晶材料, 熔点为 230~259 °C, 结晶温度为 197~221 °C。通过提高聚醚的立构规整性可以实现聚合物结晶, 进而提高热力学性质和储能密度, IVa 的全同聚醚储能密度可达 193.7 J/g, 远高于本文所研究其他类型聚醚。同时发现, 偶氮苯聚醚侧链的碳链长度会在分子结构上影响聚合物的结晶性, 从而影响热力学性质和储

能密度。本文利用立构规整性聚合物的自结晶特点提高偶氮苯聚醚的储能密度的方式为聚合物储能材料的研究提供了新思路。

参考文献:

- [1] WANG H, HUANG J, SONG M J, *et al.* Simulation and experimental study on the optical performance of a fixed-focus fresnel lens solar concentrator using polar-axis tracking[J]. *Energies*, 2018, 11: 1-16.
- [2] ELLABBAN O, ABU-RUB H, BLAABJERG F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39: 748-764.
- [3] BORJESSON K, LENNARTSON A, MOTH-POULSEN K. Efficiency limit of molecular solar thermal energy collecting devices[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2013, 1: 585-590.
- [4] KUCHARSKI T J, TIAN Y C, AKBULATOV S, *et al.* Chemical solutions for the closed-cycle storage of solar energy[J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4: 4449-4472.
- [5] COOK T R, DOGUTAN D K, REECE S Y, *et al.* Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds[J]. *Chemistry Review*, 2010, 110(11): 6474-6502.
- [6] GUR I, SAWYER K, PRASHER R. Searching for a better thermal battery[J]. *Science*, 2012, 335(6075): 1454-1455.
- [7] JIANG Y (江艳). Preparation of photoisomerized materials based on azobenzene and their energy storage performance[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2020.
- [8] CHO E N, ZHITOMIRSKY D, HAN G G D, *et al.* Molecularly engineered azobenzene derivatives for high energy density solid-state solar thermal fuels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 8679-8687.
- [9] DONG L Q, FENG Y Y, WANG L, *et al.* Azobenzene-based solar thermal fuels: Design, properties, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 7339-7368.
- [10] JEONG S P, RENNA L A, BOYLE C J, *et al.* High energy density in azobenzene-based materials for photo-thermal batteries via controlled polymer architecture and polymer-solvent interactions[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 1-12.
- [11] PHILIPPOPOULOS C, ECONOMOU D, ECONOMOU C, *et al.* Norbornadiene quadricyclane system in the photochemical conversion and storage of solar-energy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1983, 22(4): 627-633.
- [12] KUISMA M J, LUNDIN A M, MOTH-POULSEN K, *et al.* Comparative ab-initio study of substituted norbornadiene-quadricyclane compounds for solar thermal storage[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(7): 3635-3645.
- [13] GRAY V, LENNARTSON A, RATANALERT P, *et al.* Diaryl-substituted norbornadienes with red-shifted absorption for molecular solar thermal energy storage[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(40): 5330-5332.
- [14] FU L X (符林霞), FENG Y Y (冯奕钰), FENG W (封伟). Photo-thermal storage and release of an azobenzene-grafted polynorbornene film[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2019, 50(12): 1272-1279.
- [15] KANAI Y, SRINIVASAN V, MEIER S K, *et al.* Mechanism of thermal reversal of the (fulvalene)tetracarboxydiruthenium photoisomerization: Toward molecular solar-thermal energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(47): 8926-8929.
- [16] BOESE R, CAMMACK J K, MATZGER A J, *et al.* Photochemistry of (fulvalene)tetracarboxydiruthenium and its derivatives: Efficient light energy storage devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(29): 6757-6773.
- [17] HUANG T Y (黄天宇), WANG W H (王万辉), YU X Q (于晓强). Visible light promoting the synthesis of symmetric aromatic azo compounds[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 3(7): 1507-1512.
- [18] ADAMSON A W, VOGLER A, KUNKELY H, *et al.* Photocalorimetry-enthalpies of photolysis of *trans*-azobenzene, *trans*-ferrioxalate and *trans*-cobaltioxalate ions, chromium hexacarbonyl, and diruthenium decarbonyl[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 100(4): 1298-1300.
- [19] HOU Y M (侯玉梅), HU Y (胡彦), SUN C R (孙长瑞), *et al.* Synthesis and properties of azobenzene-terminated PDMA photosensitive polymers[J]. *Journal of Fuyang Normal University (Natural Science)* (阜阳师范大学学报: 自然科学版), 2021, 38(3): 33-38.
- [20] CHEN S (陈思), XIE K L (谢孔良). Synthesis and photochromic properties of azobenzene compounds containing chiral carbon[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)* (东华大学学报: 自然科学版), 2009, 35(5): 554-559.
- [21] HAN G G D, LI H S, GROSSMAN J C. Optically-controlled long-term storage and release of thermal energy in phase-change materials[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1-10.
- [22] YANG W X, FENG Y Y, SI Q Y, *et al.* Efficient cycling utilization of solar-thermal energy for thermochromic displays with controllable heat output[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(1): 97-106.
- [23] QIU Q F, SHI Y R, HAN G G D. Solar energy conversion and storage by photoswitchable organic materials in solution, liquid, solid, and changing phases[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(35): 11444-11463.
- [24] ZHOU H W, XUE C G, WEIS P, *et al.* Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 145-151.
- [25] XU W C, SUN S D, WU S. Photoinduced reversible solid-to-liquid transitions for photoswitchable materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(29): 9712-9740.
- [26] YUAN C R (袁晨瑞), XU W C (许文聪), LIANG S F (梁烁丰), *et al.* Polymers for photoinduced reversible solid-to-liquid transitions[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2020, 51(10): 1130-1139.
- [27] LI X L (李晓丽), ZHAO X L (赵霄雷), PENG J W (彭锦雯), *et al.* Synthesis and photoresponse properties of photoinduced-solid-liquid transition of azopolymers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(6): 43-38.
- [28] SAYDJARI A K, WEI S P, WU S. Spanning the solar spectrum: Azopolymer solar thermal fuels for simultaneous UV and visible light storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7(3): 1-4.
- [29] CHILDERS M I, LONGO J M, VAN ZEE N J, *et al.* Stereoselective epoxide polymerization and copolymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(16): 8129-8152.
- [30] HERZBERGER J, NIEDERER K, POHLIT H, *et al.* Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: Synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(4): 2170-2243.
- [31] LONGO J M, DICICCIO A M, COATES G W. Poly(propylene succinate): A new polymer stereocomplex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(45): 15897-15900.
- [32] LI J, LIU Y, REN W M, *et al.* Asymmetric alternating copolymerization of meso-epoxides and cyclic anhydrides: Efficient access to enantiopure polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11493-11496.
- [33] LI J, REN B H, CHEN S Y, *et al.* Development of highly enantioselective catalysts for asymmetric copolymerization of meso-epoxides and cyclic anhydrides: Subtle modification resulting in superior enantioselectivity[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1915-1922.
- [34] LI J, REN B H, WAN Z Q, *et al.* Enantioselective resolution copolymerization of racemic epoxides and anhydrides: Efficient approach for stereoregular polyesters and chiral epoxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(22): 8937-8942.
- [35] LI J, WANG M W, LIU Y, *et al.* Photoinduced reversible semicrystalline-to-amorphous state transitions of stereoregular azopolymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(33): 17898-17903.
- [36] HIRAHATA W, THOMAS R M, LOBKOVSKY E B, *et al.* Enantioselective polymerization of epoxides: A highly active and selective catalyst for the preparation of stereoregular polyethers and enantiopure epoxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(52): 17658-17659.
- [37] BARRETT C J, MAMIYA J I, YAGER K G, *et al.* Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(10): 1249-1261.