

含偶氮苯基元联酰胺衍生物的 有机凝胶和光响应性质

李志明^{1,2}, 丁强¹, 谷晓俊², 辛红³, 白炳莲², 李敏¹

(1. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 2. 物理学院, 长春 130012;
3. 深圳大学化学与环境工程学院, 深圳 518060)

摘要 设计合成了具有不同末端烷基链长度的偶氮苯类联酰胺衍生物 N -(3,4- n -氧基苯基)- N' -4-(偶氮苯基)苯甲酰胺(D_n , $n=7,8,10$). D_n 可以形成稳定的有机凝胶, 末端烷基链增加有利于提高凝胶能力和热力学稳定性. 凝胶形成的驱动力主要为联酰胺基团间的分子间氢键以及偶氮苯基团间的 π - π 相互作用和烷基链间的范德华力. 在紫外光照射下, D_n 中的反式偶氮苯向顺式转化, 并且在溶液中的光响应性非常显著, 但凝胶态下偶氮苯的光致顺反异构不能诱导凝胶-溶胶的转变.

关键词 偶氮苯; 联酰胺; 有机凝胶; 光响应

中图分类号 O63; O648.17 **文献标志码** A

小分子有机凝胶是低分子量有机小分子(又称为凝胶因子)通过分子间弱相互作用力自组装形成三维网络结构, 进而捕捉大量溶剂使其失去流动性的一类材料^[1-3]. 有机小分子凝胶独特的特性使其在制备模板合成无机/半导体纳米材料、超疏水表面、电子传感、药物缓释、食品检测及清除海洋漏油等方面表现出很好的潜在应用价值. 偶氮苯衍生物是目前研究最多的光响应材料, 广泛应用于超分子化学、催化化学和材料科学领域^[4,5]. 光响应有机凝胶材料是将对环境光刺激的响应性与传统有机凝胶的自组织性、热可逆性进行结合的一类新型功能材料. 基于偶氮苯基团的光响应性有机凝胶是目前的研究热点之一^[6-10]. 我们^[11]曾报道了尾端为羟基取代的 BNB-t8 有机凝胶具有光响应性质, 在紫外-可见光诱导下发生偶氮苯的顺反异构化, 引起了凝胶-沉淀的可逆转变. 为了研究分子结构对有机凝胶性能及凝胶光响应性的影响, 建立有机凝胶结构与性能之间的关联, 本文设计合成了尾端不含有羟基的 N -(3,4- n -氧基苯基)- N' -4-(偶氮苯基)苯甲酰胺(D_n , $n=7,8,10$, 其分子结构式如图 1 所示), 系统研究了 D_n 的有机凝胶性质及光响应性质.

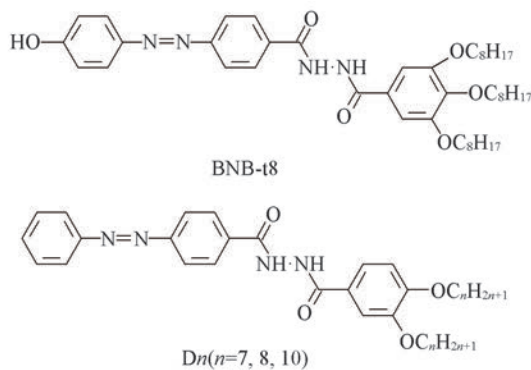


Fig.1 Molecular structure of compounds D_n ($n=7,8,10$)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氯亚砷、四氢呋喃、吡啶、乙醇、环己烷、1,2-二氯乙烷和二甲基亚砷均是北京化工试剂厂生产

收稿日期: 2017-01-10. 网络出版日期: 2017-08-25.

基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: 20170101112JC)和深圳市战略新兴产业发展专项资金(批准号: JCYJ20150525092941022)资助.

联系人简介: 李敏, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子凝胶研究. E-mail: minli@jlu.edu.cn

白炳莲, 女, 博士, 教授, 主要从事功能超分子凝胶研究. E-mail: baibinglian@jlu.edu.cn

的, 纯度为分析纯.

核磁共振波谱仪(^1H NMR, 300 MHz), 美国 Varian-Unity 公司; Spectrum One B 型红外光谱仪 (FTIR), 美国 Perkin Elmer 公司; Vario micro cube 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; UV-1601PC 型紫外-可见吸收光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; JSM-2100F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Bruker Avance D8 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; AR2000 型流变仪, 美国 TA 公司; 石英比色皿 (1 mm 厚度).

1.2 合成与表征

将 2.10 g 偶氮苯-4-苯甲酸溶解于 200 mL 二氯亚砷中, 加热搅拌回流 40 h, 冷却至室温, 减压蒸馏除去二氯亚砷, 于 80 °C 保温 2 h 确保二氯亚砷完全除尽, 得到偶氮苯-4-苯甲酰氯; 将其溶于 30 mL 四氢呋喃中, 在快速搅拌下缓慢加入到 50 mL *N*-(3,4-癸氧基苯基)-苯甲酰肼 (4.16 g) 的四氢呋喃溶液中, 然后滴加 2 mL 吡啶, 室温反应 10 h; 将反应后的溶液减压蒸馏至四氢呋喃剩余 20 mL, 冷冻, 抽滤, 干燥后得到橘红色粉末 D10. 用 20 mL 乙醇重结晶, 冷冻, 抽滤, 干燥后得到纯 D10 样品 2.36 g, 产率为 54.7%. 利用同样的方法获得 D7 和 D8.

D10: ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 0.85 (m, 6H), 1.26 (t, 24H), 1.45 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 4.03 (q, 4H), 7.08~7.05 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.62 (q, 1H), 7.94 (m, 2H), 8.03 (m, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.15 (s, 2H), 10.41 (s, 1H), 10.64 (s, 1H). FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3193, 2922, 2850, 1602, 1576, 1499, 1460, 1390, 1337, 1278, 1225, 1145, 1118, 1066, 1017, 997, 934, 858, 813, 795, 773, 699, 661, 551, 517. $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_4$ 元素分析实测值 (% , 计算值): C 72.98 (73.14), H 8.283 (8.59), N 8.37 (8.53).

D8: ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 10.65 (s, 1H), 10.42 (s, 1H), 8.12 (m, 2H), 8.03~7.95 (m, 4H), 7.63~7.50 (m, 4H), 7.33 (s, 1H), 6.98 (m, 1H), 4.02 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.45~1.27 (m, 20H), 0.86 (t, 6H). FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3192, 2953, 2920, 2850, 1681, 1653, 1599, 1566, 1519, 1498, 1458, 1386, 1338, 1273, 1223, 1138, 1012, 858, 773, 723, 686. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ 元素分析实测值 (% , 计算值): C 71.79 (71.97), H 8.04 (8.05), N 9.31 (9.33).

D7: ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 10.65 (s, 1H), 10.42 (s, 1H), 8.12 (m, 2H), 8.03~7.95 (m, 4H), 7.63~7.49 (m, 4H), 7.34 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 4.02 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.43~1.29 (m, 16H), 0.87 (t, 6H). FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3198, 2955, 2924, 2855, 1678, 1602, 1562, 1517, 1498, 1458, 1388, 1338, 1271, 1224, 1144, 1012, 856, 773, 725, 687. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$ 元素分析实测值 (% , 计算值): C 71.19 (71.30), H 7.76 (7.74), N 9.65 (9.78).

2 结果与讨论

2.1 D_n 的有机凝胶性质

表 1 列出 D_n 在不同溶剂中的凝胶性能. 由表 1 可以看出, 烷基链最长的 D10 凝胶能力最强, 可以在环己烷、1,2-二氯乙烷和 DMSO 中形成稳定的有机凝胶. 随着末端烷基链长度减小, 凝胶能力越来越差, D7 只能在环己烷中形成有机凝胶. 说明适当增加末端烷基链的长度, 有利于提高化合物的有机凝胶性能^[12-14]. 这可能是由于随着末端烷基链长度增加, 凝胶因子之间的范德华力相互作用增强, 从而降低了溶剂与凝胶因子之间的相容性, 导致凝胶因子在有机溶剂中的溶解性降低, 有利于达到溶解-析出平衡. 图 2 给出 D_n 凝胶因子在环己烷溶剂中的凝胶-溶胶转变温度曲线. 由图 2 可知, 转变温度随 D_n 浓度的增大而升高; 在同一浓度条件下, D10 的凝胶-溶胶转变温度明显高于 D7 和 D8, 说明末端烷基链的长度可以增加凝胶的热稳定性.

Table 1 Gelation properties of D_n *

Solvent	D7 (CGC, mg/mL)	D8 (CGC, mg/mL)	D10 (CGC, mg/L)
Cyclohexane	G(2.0)	G(2.0)	G(1.0)
1,2-Dichloroethane	S	G(17.5)	G(12.5)
DMSO	S	S	G(8.0)
Ethanol	P	P	P

* G: stable gel formed at room temperature. Numbers in parentheses present the critical gel concentration (CGC); S: soluble; P: precipitation.

图3给出Dn在环己烷中形成凝胶(10 mg/mL)的力学性质. 在剪切应变达到临界应变(此时凝胶完全被破坏)之前的很宽范围内, 贮存模量(G')一直高于损耗模量(G''), 说明Dn凝胶为“真凝胶”^[15]. 由图3可以看出, 随着末端烷基链长度增加, 有机凝胶的模量和临界应变都有所提高, 说明在相同浓度下, 与D7和D8相比, D10有机凝胶的力学强度及对外力的抵抗力较强^[16].

图4给出干凝胶的聚集形貌. 由图4(A, D, E)可以看出, 在环己烷中形成的干凝胶是由长纤维相

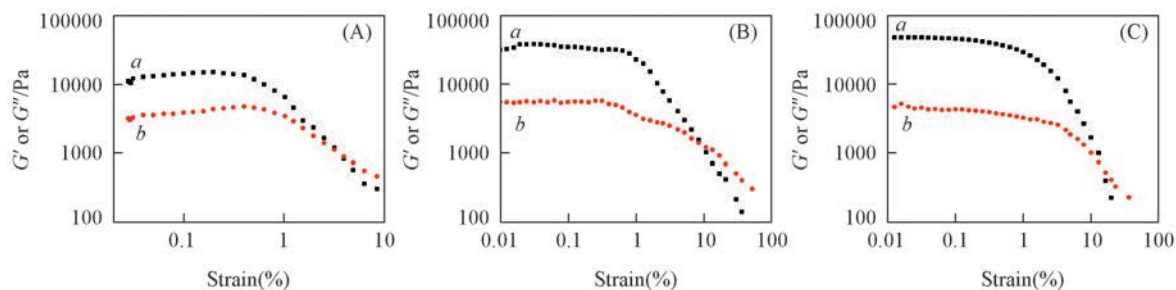


Fig.3 Amplitude dependencies of storage modulus(G' , a) and lose moulus(G'' , b) of D7(A), D8(B) and D10(C) gel in cyclohexane

The frequency is 1 Hz and the strain is 0.1%, 10 mg/mL.

互缠绕联结组成的网状结构. D10在二甲基亚砷(DMSO)中的干凝胶由1 μm 左右的平直纤维组成[图4(B)]. 图4(C)给出D10在1,2-二氯乙烷中的凝胶形貌, 大约是1 μm 的宽化纤维. 可以看出, Dn形成的干凝胶都呈现纤维形貌, 纤维的形成说明分子间存在方向性非常强的作用力.

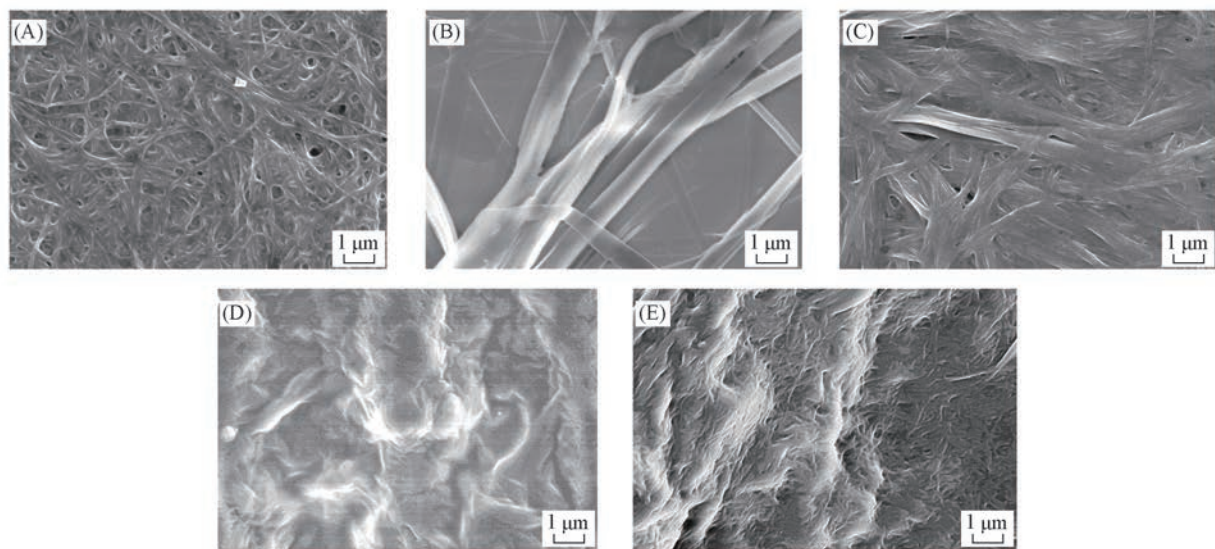


Fig.4 SEM images of D10(A—C), D7(D) and D8(E) xerogels in different solvents

(A) Cyclohexane, 1 mg/mL; (B) DMSO, 8 mg/mL; (C) 1,2-dichloroethane, 13 mg/mL; (D, E) cyclohexane, 4 mg/mL.

图5给出Dn在环己烷中形成干凝胶的XRD谱图. 可见, 在小角度区域都出现了尖锐的衍射峰, 说明Dn在环己烷中形成有序的聚集体结构.

凝胶的纤维形貌表明自组装由强的纵向分子间相互作用驱动. 图6给出D10在环己烷中干凝胶的变温红外光谱. 可以看到, 随着温度的升高, $-\text{NH}$ 的伸缩振动谱带从 3192 cm^{-1} 红移到 3293 cm^{-1} , 位于 1567 cm^{-1} (强键合)的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带强度随着升温明显减弱, 并且红移到 1573 cm^{-1} (部分

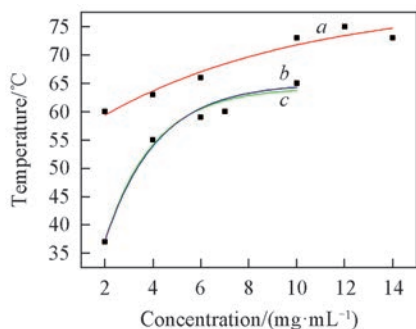


Fig.2 Plots of T_{gel} versus the concentration of D10 (a), D8(b) and D7(c) in cyclohexane

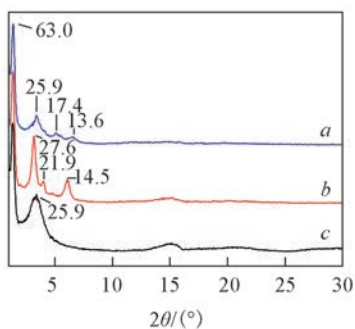


Fig.5 X-Ray diffraction patterns of D7(a), D8(b) and D10(c) xerogels in cyclohexane

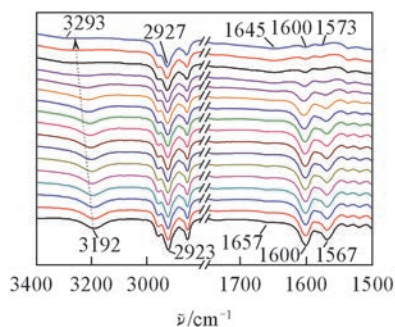


Fig.6 Temperature-dependent FTIR spectra of D10 xerogel in cyclohexane

From bottom to top: 30 to 190 °C, 10 °C interval.

红移到 1645 cm^{-1} 附近^[17], 而位于 1657 cm^{-1} (弱键合、弱吸收) 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带位移不明显 (被位于 1645 cm^{-1} 的较宽振动谱带覆盖), 说明干凝胶存在较强的 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ 的分子间氢键相互作用, 随着温度的升高, 分子间氢键明显减弱^[18,19]. 而 D7 和 D8 在环己烷中得到干凝胶的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动谱带分别位于 3202 和 3195 cm^{-1} 处, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱带分别位于 1666 和 1570 cm^{-1} (D7), 1662 和 1567 cm^{-1} (D8) 处, 说明 D7 和 D8 的干凝胶中 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 之间存在强的分子间氢键 (图 7).

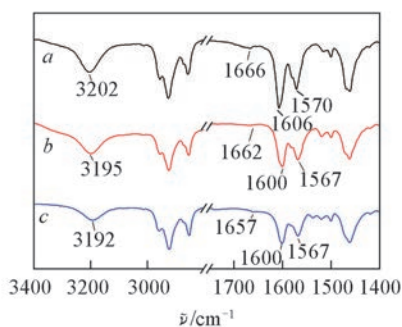


Fig.7 FTIR spectra of D7(a), D8(b) and D10(c) xerogels in cyclohexane

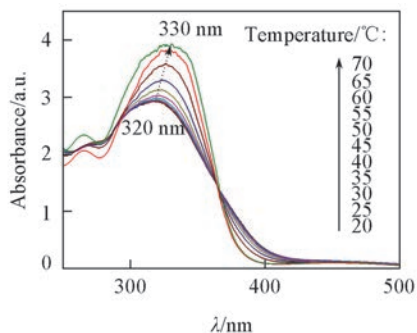


Fig.8 Temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of D10 solution in cyclohexane (0.6 mg/mL)

图 8 给出 D10 在 0.6 mg/mL 的环己烷浓溶液的变温紫外-可见光谱. 随着温度从 20 °C 升高到 70 °C , 位于 320 nm 处对应反式偶氮苯 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰红移至 330 nm , 说明在聚集形成过程中, 偶氮苯基团通过 $\pi-\pi$ 相互作用形成 H 型聚集体^[20~23]. 紫外-可见光谱、干凝胶的红外光谱和 SEM 的结果表明, 在偶氮苯基团之间 $\pi-\pi$ 相互作用, 联酰胺基团间氢键相互作用及烷基链间范德华作用的驱动下, 使凝胶因子形成 H -聚集体, 实现一维有序生长.

2.2 Dn 的光响应性

为了研究 Dn 的光响应行为, 采用氙灯 (500 W) 产生的紫外光照射 D10 的环己烷、1,2-二氯乙烷和二甲基亚砜溶液 (浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$), 用 UV-Vis 光谱进行了观察 (图 9). 可以看出, 随着紫外光照射时间的增加, 位于 326 nm 处对应反式偶氮苯 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰逐渐减弱, 而位于 440 nm 处对应顺式偶氮苯 $n-\pi^*$ 跃迁的吸收峰逐渐增强, $1\sim 2\text{ min}$ 后达到光稳态, 表明 D10 在紫外光照射下, 发生了反式到顺式的转变^[24]. 但在不同溶剂中达到光稳态时反式向顺式转化的比率有所差别, 环己烷中最大 (66%); 而二甲基亚砜和 1,2-二氯乙烷中的转化比率分别是 43% 和 32% . D7 和 D8 在环己烷中也有类似的结果 (图 10), 达到光稳态时反式向顺式转化的比率分别是 36% 和 16% . 虽然 D10 在溶液中的反式向顺式的转化比率高达 66% , 但在凝胶状态下, 紫外光照射有机凝胶不能诱导凝胶-溶胶转变, 紫外光照有机凝胶 1 h 后, 达到光稳态, 偶氮苯顺式转化率只有 13% (图 11), 纤维形貌基本保持不变. 可能是反式偶氮苯向顺式偶氮苯转化的过程中, 空间位阻增加, 而以横向的 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键相互作用为主要驱动力作用下形成的面对面平行堆积 (H -聚集体) 很难为顺式偶氮苯提供足够大的空间, 不利

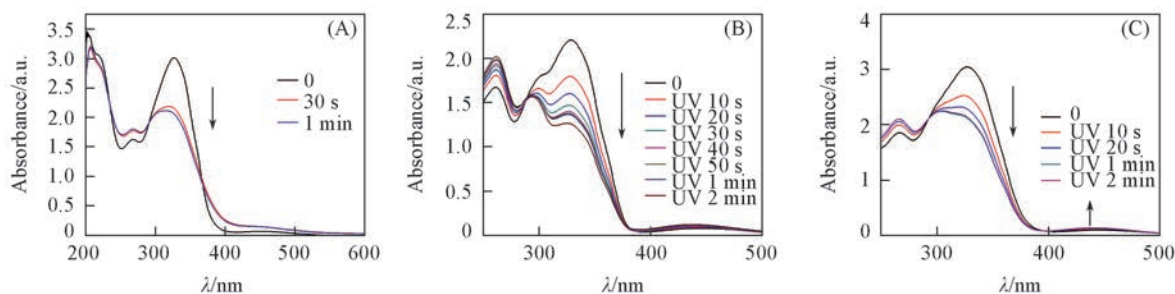


Fig.9 UV-Vis spectra of 1×10^{-3} mol/L D10 solution in cyclohexane (A), DMSO (B) and 1,2-dichloroethane (C) under UV light irradiation

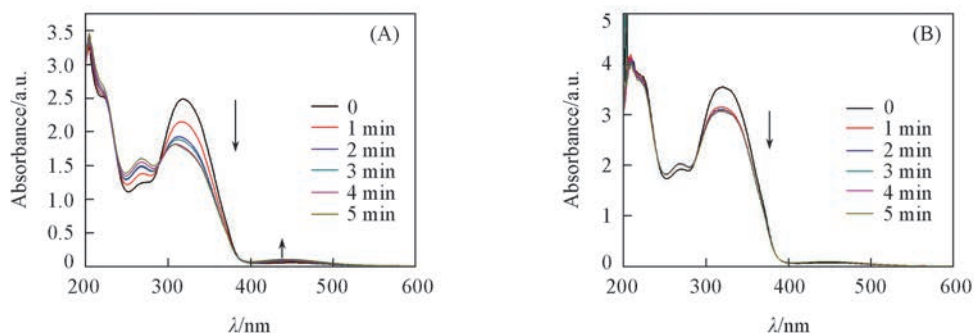


Fig.10 UV-Vis spectra of 1×10^{-3} mol/L D7 (A) and D8 (B) solutions in cyclohexane under UV light irradiation

于大量的反式偶氮苯向位阻较大的顺式转化, 因此不能诱导凝胶-溶胶转变. 而末端羟基取代的BNB-t8分子^[11]是以横向的 π - π 相互作用、联酰胺氢键相互作用和纵向的羟基间的氢键相互作用为主要驱动力形成的J-聚集体, 这可能是导致Dn和BNB-t8形成的有机凝胶光响应现象不同的主要原因.

综上所述, 本文设计合成了含偶氮苯基元的联酰胺衍生物Dn ($n=7, 8, 10$). 研究了Dn的凝胶性质, 发现它们均可以形成稳定的凝胶, 末端烷基链增加有利于提高凝胶能力和热力学稳定性. 对凝胶因子的聚集形貌、分子间相互作用及结构的研究表明, 凝胶形成的主要驱动力为联酰胺基团间的分子间氢键、偶氮苯基团间的 π - π 相互作用和烷基链间的范德华力, 在这些作用力的协同作用下, Dn分子形成H-聚集体, 定向生长成为纤维网络. 研究了Dn在溶液状态和凝胶状态下的光响应行为. 在紫外光照射下, Dn中的反式偶氮苯向顺式转化, 并且在溶液中的光响应性非常显著, 但凝胶态下偶氮苯的光致顺反异构不能诱导凝胶-溶胶的转变.

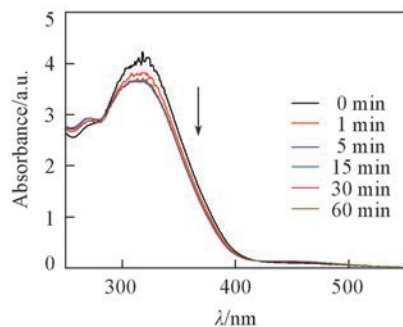


Fig.11 UV-Vis spectra of 1 mg/mL D10 gel in cyclohexane

参 考 文 献

- [1] Lehn J. M., *Science*, **1993**, 260, 1762—1763
- [2] Terech P., Weiss R. G., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3133—3160
- [3] George M., Weiss R. G., *Accounts Chem. Res.*, **2006**, 39, 489—497
- [4] Yagai S., Karatsu T., Kitamura A., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4054—4063
- [5] Klajn R., *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 2247—2279
- [6] Uchida K., Yamaguchi S., Yamada H., Akazawa M., Miyasaka H., *Chem. Commun.*, **2009**, 4420—4422
- [7] Matsuzawa Y., Tamaoki N., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(4), 1586—1590
- [8] Wang C., Chen Q., Sun F., Zhang D., Zhang G., Huang Y., Zhao R., Zhu D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(9), 3092—3096

- [9] Li X., Gao Y., Kuang Y., Xu B., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5364—5366
- [10] Yang R. M., Dong G. X., Zhao D. J., Yang Y. L., Liu Y. H., *Chem. Ind. Eng. Pro.*, **2015**, 34(6), 1661—1671(杨润苗, 董观秀, 赵德建, 杨雁玲, 刘玉海. 化工进展, **2015**, 34(6), 1661—1671)
- [11] Ran X., Wang H. T., Zhang P., Bai B. L., Zhao C. X., Yu Z. X., Li M., *Soft Matter*, **2011**, 7, 8561—8566
- [12] Zhang X., Li M., *J. Mol. Struct.*, **2008**, 892, 490—494
- [13] Zhang P., Wang H. T., Liu H. M., Li M., *Langmuir*, **2010**, 26(12), 10183—10190
- [14] Zhao C. X., Wang H. T., Bai B. L., Qu S. N., Song J. X., Ran X., Zhang Y., Li M., *New J. Chem.*, **2013**, 37, 1454—1460
- [15] Samanta S. K., Pal A., Bhattacharya S., Rao C., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 6881—6890
- [16] Zhang Y., Wang H. T., Zhao C. X., Bai B. L., Li M., *Soft Mater.*, **2014**, 12, 230—236
- [17] Bai B. L., Wei J., Kummetha R. R., Ozaki Y., Wang H. T., Li M., *Vib. Spectrosc.*, **2014**, 73, 150—157
- [18] Bai B. L., Mao X. Y., Xi Z. H., Ma J., Lin X. L., Wang H. T., Li M., *Liq. Cryst.*, **2014**, 41, 214—221
- [19] Xue C., Jin S., Weng X., Ge J. J., Shen Z., Shen H., Graham M. J., Jeong K. U., Huang H., Zhang D., Guo M., Harris F. W., Cheng S. Z. D., Li C. Y., Zhu L., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1014—1025
- [20] Bai B. L., Mao X. Y., Wei J., Wei Z. H., Li M., *Sensors Actuat. B, Chem.*, **2015**, 211, 268—274
- [21] Pritam C., Krishnendu D., Kumar D. P., *Langmuir*, **2017**, 33, 4500—4510
- [22] Wang F. J., Hashimoto K., Tajima K., *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 6014—6020
- [23] Ghosh S., Li X. Q., Stepanenko V., Wurthner F., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 11343—11357
- [24] Li H. M., Wang J., Ni Y. Z., Zhou Y. F., Yan D. Y., *Acta Chim. Sinica*, **2016**, 74, 415—421(李惠梅, 王洁, 倪云洲, 周永丰, 颜德岳. 化学学报, **2016**, 74, 415—421)

Organogel and Photo-responsive Behaviour of Hydrazone Derivatives Containing Azobenzene Groups[†]

LI Zhiming^{1,2}, DING Qiang¹, GU Xiaojun²,
XIN Hong³, BAI Binglian^{2*}, LI Min^{1*}

(1. Key Laboratory for Automobile Materials(JLU), Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China;
2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering,
Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract The hydrazone derivatives containing azobenzene groups N -(3,4- n -oxyphenyl)- N' -4-(azophenyl)-benzohydrazone D_n ($n=7, 8, 10$) with different terminal alkyl chain lengths were designed and synthesized. D_n can form a stable organogel and the terminal alkyl chains play crucial roles in improving the gel ability and thermodynamic stability. The main driving forces of gel formation are intermolecular hydrogen bonds between amide groups, π - π interactions among azobenzene groups and van der Waals forces between alkyl chains. Irradiation of the solution by UV light can lead to *trans-cis* isomerization of the azobenzene units. Although the conversion efficiency of *cis*-azobenzene in solution is notable, the photo-induced *trans-cis* isomerization of azobenzene in the gel cannot induce gel-sol.

Keywords Azobenzene; Hydrazone; Organogel; Photo-responsive

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(No.20170101112JC) and the Strategic New Industry Development Special Funds of Shenzhen, China(No.JCYJ20150525092941022).