

基于 4-氨基吡啉衍生物的有机凝胶及其离子响应

李 洋, 刘树雪, 崔 巍, 黄耀东*

(天津大学 化工学院 系统生物工程教育部重点实验室, 天津 300350)

摘要: 以 4-氨基吡啉为原料, 合成了烷氧基侧链数目不同的凝胶因子——吡啉酰胺衍生物 V1、V2 和 V3, 测试了其凝胶能力和离子响应性质。SEM 结果表明, V1、V2 和 V3 所形成的凝胶是纤维状三维网络结构; XRD 结果显示, V1、V2 和 V3 均为层状结构。采用 FTIR、UV 和 ^1H NMR 考察了它们的成胶驱动力, 结果表明, 氢键、 π - π 作用和范德华力是形成凝胶的推动力。离子响应测试表明, 该系列凝胶化合物能够分别对 F^- 和 Cu^{2+} 的刺激作出响应, 通过在体系中加入 F^- 和 F^- 的质子化, 或者使体系中的 Cu^+ 氧化和 Cu^{2+} 还原、 Cu^{2+} 的释放和络合, 可以实现凝胶-溶胶的多次可逆转变。该系列凝胶可以通过热、氧化还原反应或者添加适当的化学物质来调控体系的相变, 是一类多重响应型有机小分子凝胶。

关键词: 有机凝胶; 吡啉酰胺; 氢键; 离子响应; 凝胶-溶胶可逆转变; 功能材料

中图分类号: O625.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2031-08

Organogels Based on 4-Aminopyridine Derivatives and Their Ion Response

LI Yang, LIU Shu-xue, CUI Wei, HUANG Yao-dong*

(Key Laboratory of Systems Bioengineering, Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Picolinamides with one, two and three alkoxy chains, named V1, V2 and V3, were synthesized. Their gelation properties and ionic response properties were tested. The scanning electron microscopy (SEM) results showed that three compounds could form fibrous gelation with ribbon like three-dimensional network structures. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that all compounds were lamellar structures. Their gelation forces were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultra-violet-visible spectroscopy (UV) and proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy. The results indicated that the driving forces of gelation were hydrogen bonding, π - π interaction, and van der Waals interaction. The organogels of compounds V1, V2 and V3 could exhibit stimuli responses to both F^- and Cu^{2+} . Their reversible gel-sol transitions could be induced by adding and removing F^- , or reducing Cu^{2+} and oxidizing Cu^+ , coordinating Cu^{2+} and releasing Cu^{2+} , respectively. So, this series of organogels can regulate the phase transition of the system by heat, oxidation and reduction reaction or adding appropriate chemical substances and is a kind of multi-response organic small molecular gels.

Key words: organogels; picolinamide; hydrogen bond; ion response; reversible gel-sol transition; functional materials

Foundation item: Natural Science Foundation of Tianjin (15JCYBJC20100)

有机小分子凝胶是一种特殊的软物质材料, 由少量有机小分子凝胶因子通过非共价弱作用力(氢键、 π - π 作用力、范德华力、静电力或配位键作用力等)形成一个巨大的三维网络, 并将大量的有机溶剂分子禁锢在网络中, 使原本液态的体系变成不能

流动的果冻状物质而形成。有机小分子凝胶不但相对容易合成, 而且可以根据需要对其分子结构进行修饰, 引入可以调控的基团或者可以反应的基团, 最终制备出可以感应热、光、电、化学物质等外部刺激的智能凝胶。离子敏感型有机小分子凝胶作为

智能凝胶的一种,其凝胶状态(有时还包括颜色和发光性能)会随着外来离子的加入发生改变,因此可以将其用于制作离子探针和化学传感器。迄今为止,已经研究出了能够高效检测多种阳离子的有机小分子凝胶探针^[1],而有机小分子凝胶阴离子探针由于受选择性和最低检测限等因素的制约,相比之下发展得比较缓慢。由于氟离子在生物体、工业和环境方面的重要作用,至今已经报道了不少对氟离子敏感的凝胶,其中一些因为凝胶相和颜色同时发生改变而能够裸眼识别氟离子^[2-4]。但是,能够同时响应阳离子和阴离子的多重响应型有机凝胶的报道却很少。因此,本文设计合成了同时响应阳离子和阴离子的多重响应型有机凝胶。

吡啶具有芳香性,其 N 原子不但拥有良好的配位能力,能够与很多金属离子形成配位键,而且还是一个良好的氢键生成位点,能够与多种类型的活泼氢形成氢键。所以,吡啶环结构不但在晶体工程领域有广泛的应用,而且出现在很多有机小分子凝胶因子中^[5]。酰胺类化合物是小分子有机凝胶因子库中的一大类,酰胺基团是制造氢键的重要片段,可以根据化合物分子结构的不同形成分子间氢键或者分子内氢键,甚至可以通过一定手段实现分子间氢键在不同位置转换的可逆变化^[6]。

基于目标化合物容易合成、拥有多重响应潜力的设计初衷,考虑到吡啶环和酰胺基团的特性,本文将研究的目标锁定为吡啶酰胺衍生物。以 4-氨基吡啶为原料,通过酰胺化反应合成了含有不同烷氧

基侧链数的 3 种吡啶酰胺衍生物 V1、V2 和 V3,测试了其凝胶性能、成胶驱动力、凝胶的结构和多重响应性质。旨在为多重响应型有机凝胶的设计合成提供参考。

1 实验部分

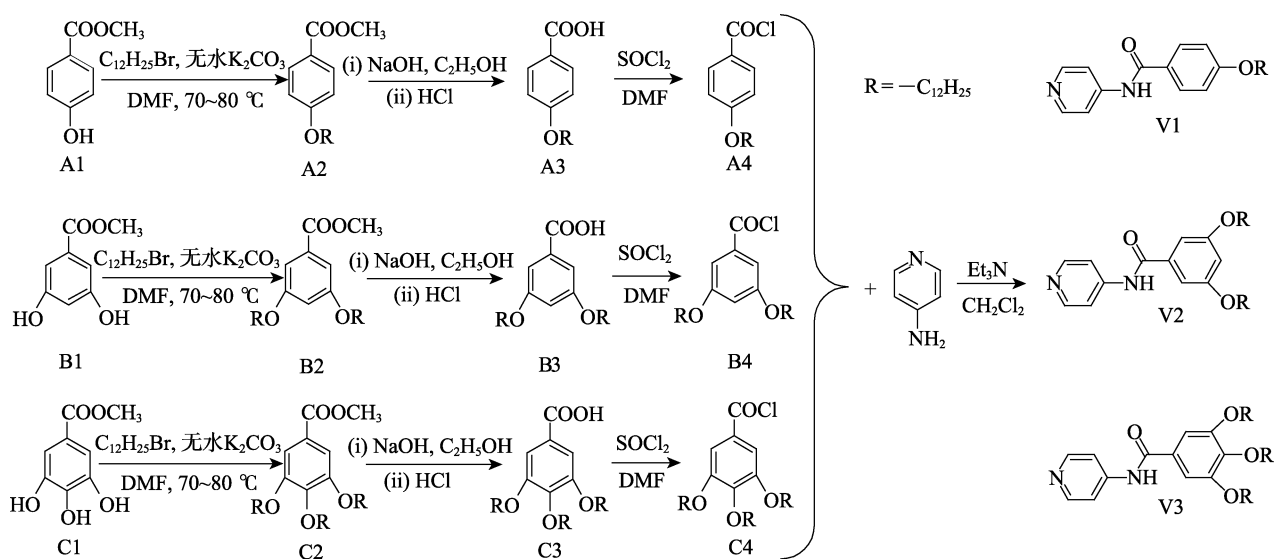
1.1 试剂与仪器

对羟基苯甲酸甲酯、3,5-二羟基苯甲酸甲酯和 3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯,北京偶合科技有限公司;溴代十二烷,上海阿拉丁有限公司;无水 CaCl_2 ,上海泰坦科技股份有限公司;NaOH、无水 K_2CO_3 、无水 MgSO_4 、NaCl、 SOCl_2 、无水乙醇、二氯甲烷和三乙胺,天津市江天化工技术有限公司。以上试剂均为 AR。采用常规方法对二氯甲烷和三乙胺进行除水处理。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;AVANCE III-400M 型液体核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;X 射线衍射仪,瑞士 Bruker 公司;X-4 型显微熔点仪,北京泰克仪器有限公司;TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Z7 型四用紫外分析仪,上海顾村光电仪器厂;MiorOTOF-Q11 型液相色谱-高分辨串联质谱仪,美国 Bruker Daltonics 公司;Lambda 35 型紫外-可见分光光度计,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 凝胶因子的合成

本文的 3 个凝胶因子 4-氨基吡啶衍生物的合成没有苛刻的反应条件,其合成路线如下所示。



分别从对羟基苯甲酸甲酯、3,5-二羟基苯甲酸甲酯和 3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯出发,经过醚化反应、水解反应和酰胺化反应,与 4-氨基吡啶反应生成含烷氧基侧链数目不同的吡啶酰胺衍生物 V1、V2 和

V3。

1.2.1 对十二烷氧基苯甲酸甲酯 (A2) 的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 1.52 g (0.01 mol) A1, 50 mL DMF, 待溶解后,加入 2.07 g (0.015 mol)

无水 K_2CO_3 , 室温搅拌 0.5 h, 用移液管向其中加入 2.9 mL (0.024 mol) 溴代十二烷, 加热升温至 70~80 °C, 反应 8 h, TLC [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=3:1] 监测反应。反应结束后冷却反应液至室温, 过滤, 用 10 mL 二氯甲烷洗涤滤饼, 减压蒸馏滤液, 除去绝大部分的 DMF 后加入 30 mL 二氯甲烷, 用 3×30 mL 水洗涤 3 次后, 用无水硫酸镁干燥有机相, 旋蒸除去溶剂, 得到 3.11 g 白色固体, 即为 A2, 产率 97%。A2 不需要纯化直接用于下一步反应。B2 和 C2 可以用相同方法合成。

1.2.2 对十二烷氧基苯甲酸 (A3) 的合成

在 250 mL 单口瓶中加入 1.60 g (0.005 mol) A2, 用少量的二氯甲烷溶解, 加入 50 mL 无水乙醇, 搅拌均匀后, 加入用 5 mL 蒸馏水溶解的 0.80 g 氢氧化钠, 加热回流, 用 TLC [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=3:1] 监测反应。反应结束后, 将反应液冷却至室温, 用质量分数 10% 的稀盐酸将反应液的 pH 调至 1~2, 然后倒入冰水中, 析出大量白色沉淀, 过滤, 滤饼 40 °C 干燥后得到 1.50 g 白色固体, 即为 A3, 产率 98%。A3 不需要纯化直接用于下一步反应。B3 和 C3 可以用相同方法合成。

1.2.3 4-(十二烷氧基)-*N*-4-吡啶基苯甲酰胺 (V1) 的合成

在装有无水氯化钙干燥管的 50 mL 三口瓶中加入 0.76 g (2.48 mmol) A3, 用移液管加入 2 mL 氯化亚砷, 用滴管滴入 3 滴 DMF, 室温下隔绝潮气反应 6 h, 氮气保护下减压蒸馏除去所有液体, 得到淡黄色的对十二烷氧基苯甲酰氯 (A4), 并将其溶于 4 mL 干燥的二氯甲烷中备用。

氮气保护下, 在 100 mL 三口瓶中加入 0.29 g (3.08 mmol) 4-氨基吡啶, 20 mL 干燥的二氯甲烷, 搅拌溶解后加入 0.6 mL (4.32 mmol) 三乙胺, 在冰水浴下逐滴加入溶有 A4 的二氯甲烷溶液, 加完后常温下反应 4 h, 过滤, 滤液用 3×20 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥后旋蒸浓缩, 得到粗产物 V1。V1 粗品用硅胶柱层析 [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=15:1], 得到 0.81 g 白色固体纯品 V1, V1 产率 86%。采用相同方法合成目标化合物 V2 和 V3。

1.3 表征

V1: m.p., 125~127 °C。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS), δ : 8.50 (d, J =5.4 Hz, 2H, Py-H), 8.29 (s, 1H, -CONH), 7.83 (d, J =8.6 Hz, 2H, Py-H), 7.61 (d, J =5.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, J =8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (t, J =6.5 Hz, 2H, -OCH₂), 1.71~1.87 (m, 2H), 1.01~1.54 (m, 18H), 0.87 (t, J =6.5 Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz, TMS), δ : 165.2, 162.2, 155.3, 150.7, 127.9,

125.1, 114.3, 109.8, 72.3, 30.3~26.6, 23.1, 14.0。HRMS: calculated for C₂₄H₃₅N₂O₂, [M+H]⁺: 383.2699, found: 383.2682。

V2: m.p., 80~82 °C。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS), δ : 8.52 (d, J =4.8 Hz, 2H, Py-H), 8.19 (s, 1H, -CONH), 7.59 (d, J =8.0 Hz, 2H, Py-H), 6.95 (d, J =1.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.62 (s, 1H, Ar-H), 3.97 (t, J =6.4 Hz, 4H, -OCH₂), 1.84 (m, 4H), 1.29~1.52 (m, 36H), 0.87 (t, J =6.6 Hz, 6H)。 ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz, TMS), δ : 165.5, 159.5, 155.3, 150.7, 134.7, 109.8, 104.6, 103.3, 72.3, 30.3~26.6, 23.1, 14.0。HRMS: calculated for C₃₆H₅₉N₂O₂, [M+H]⁺: 567.4526, found: 567.4540。

V3: m.p., 65~67 °C。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS), δ : 8.54 (d, J =5.0 Hz, 2H, Py-H), 7.90 (s, 1H, -CONH), 7.60 (d, J =5.7 Hz, 2H, Py-H), 7.04 (s, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 6H, -OCH₂), 1.87 (m, 6H), 1.26~1.47 (m, 54H), 0.88 (m, 9H)。 ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz, TMS), δ : 165.8, 162.5, 155.3, 150.9, 145.2, 133.6, 126.3, 105.2, 72.6, 30.3~26.6, 23.1, 14.0。HRMS: calculated for C₄₈H₈₃N₂O₄, [M+H]⁺: 751.6353, found: 751.6361。

1.4 测试方法

临界凝胶浓度 (CGC) 测试: 向透明的小玻璃瓶中加入待测样品及一定量的有机溶剂, 密封, 加热溶解, 冷却至室温后, 将小瓶倒置观察, 此时如果没有液体沿瓶壁流下, 说明化合物在该溶剂中已经形成凝胶。然后不断增加有机溶剂, 重复上述操作, 直到瓶壁有液体沿瓶壁流下, 记下此时的浓度即为临界凝胶浓度。相转变温度测试: 采用恒温槽测定相转变温度, 测试温度 30~70 °C, 升温速率为 1 °C/min, 每个样品重复 3 次, 误差为 ±1 °C。微观结构表征: 利用扫描电子显微镜, 将凝胶加热倒在铜片上自然干燥形成干凝胶, 喷金, 放大倍数 (Mag) 视情况而定。XRD 表征: 采用 X 射线衍射仪, 扫描范围为 0.5°~16.0°, 扫描速率 3(°)/min。FTIR 表征: 采用傅里叶变换红外光谱仪, 波长范围 1400~3500 cm⁻¹。UV 表征: 采用紫外-可见分光光度计, 波长范围 200~500 nm。

2 结果与讨论

2.1 凝胶能力测定

凝胶因子凝胶能力的优劣可以比较直观地从其凝结溶剂的种类和 CGC 中看出, 凝结溶剂的种类越多, CGC 越低, 凝胶因子的凝胶能力越强。作者采用常规的玻璃瓶倒置法^[7]检测了合成的 3 个产物对一些常见有机溶剂的凝胶情况, 这些溶剂包括了极性、非极性溶剂, 质子性溶剂和非质子性溶剂, 结果如表 1 所示。

表 1 V1、V2 和 V3 的凝胶测试结果

Table 1 Gelation results of compounds V1, V2 and V3

溶剂	CGC/(g/L)		
	V1	V2	V3
甲醇	10	50	18
乙醇	12	33	15
异丙醇	15	67	40
叔丁醇	17	S	S
正丁醇	21	PG	S
二氯甲烷	14	S	S
氯仿	39	S	S
1,2-二氯乙烷	70	PG	81
环己烷	Ins	S	S
四氢呋喃	S	S	S
1,4-二氧六环	15	S	S
石油醚	SP	PG	12
丙酮	95	PG	PG
乙酸乙酯	PG	33	50
苯	Ins	S	S
甲苯	Ins	S	S
氯苯	43	S	S
吡啶	PG	S	S
二甲苯	48	PG	S
三乙胺	Ins	PG	91
DMF	SP	PG	PG
DMSO	17	P	PG
乙腈	38	50	98

注: S: 溶液; PG: 部分凝胶; Ins: 不溶解; SP: 加热时溶解, 冷却时沉淀。

由表 1 可知, V1、V2 和 V3 的凝胶能力有较大差别: V1 凝结了测试的 23 种有机溶剂中的 14 种, V2 为 5 种, V3 为 8 种。从 3 个凝胶因子都能凝结的溶剂来看, V1 的 CGC 均低于 V2 和 V3 的。因此, V1 在 3 个凝胶因子中凝胶能力最好。理论上, 在一定范围内, 柔性的烷基侧链越长, 数目越多, 分子的疏水性就越强, 其在弱极性或者非极性的溶剂中就更容易溶解。从表 1 来看, V3 溶于 23 种有机溶剂中的 12 种, V2 是 10 种, V1 是 1 种, 跟理论相吻合。凝胶的形成是凝胶因子在溶剂中的溶解和结晶达到动态平衡的结果。V1 具有最好的凝胶能力, 说明其在所检测的溶剂中最有能力达到溶解和结晶的平衡。

凝胶的相转变温度 (T_{gel}) 是凝胶和溶胶相互转变的临界温度, 它的大小反映了凝胶热稳定性的高低。本文采用常规的 T_{gel} 测定方法^[8-9], 分别测定了 V1、V2 和 V3 在同一溶剂 (乙醇) 中不同质量浓度下的 T_{gel} , 以及 V1 在不同溶剂中 (乙醇、1,2-二氯乙烷、1,4-二氧六环) 不同质量浓度下的 T_{gel} , 结果见图 1。由图 1a 可以看出, 在乙醇中, 随着凝胶因子质量浓度的增大, T_{gel} 也增大。这是因为随着质

量浓度的增大, 凝胶因子增多, 它们之间的相互作用力增大, 因此热稳定性升高, T_{gel} 增大。由图 1b 可知, 相同质量浓度的 V1, 在 1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷和乙醇中的 T_{gel} 并不相同, 跟文献中同一凝胶因子在不同溶剂中 T_{gel} 不同的报道一致^[10]。这是因为在凝胶体系的作用力中, 除了凝胶因子分子间的作用力外, 还存在溶剂分子与凝胶因子分子间的作用力、不同的溶剂分子跟同一凝胶因子分子的作用力不同, 造成同一凝胶因子在不同溶剂中形成凝胶的热稳定性不同。

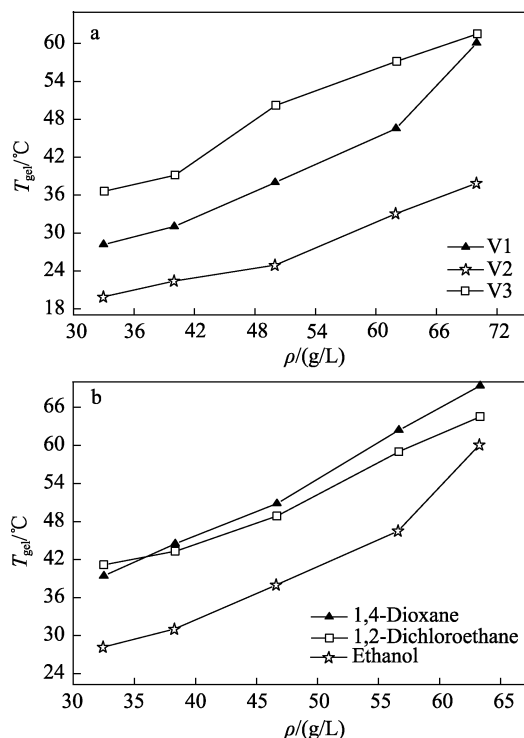


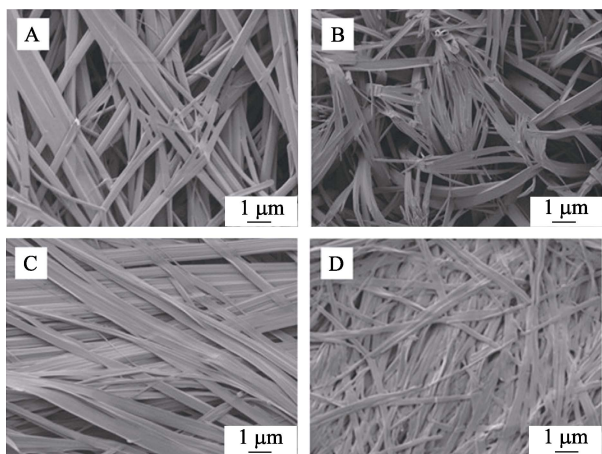
图 1 V1、V2、V3 在乙醇中不同质量浓度下的 T_{gel} (a) 和 V1 在 1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷和乙醇中不同质量浓度下的 T_{gel} (b)

Fig. 1 Plots of T_{gel} at different mass concentration of compounds V1, V2 and V3 in ethanol (a), and T_{gel} at different mass concentration of compound V1 in 1,4-dioxane, 1,2-dichloroethane and ethanol (b)

2.2 凝胶的微观形貌观测

为了观察 V1、V2、V3 在不同溶剂中形成凝胶的形貌, 本文采用 SEM 测试了不同干凝胶的形貌。V1、V2 和 V3 乙醇干凝胶 (图 2A、B、C) 和 V3 石油醚干凝胶 (图 2D) 的 SEM 测试结果见图 2。从图 2 可以看出, 4 个样品的形貌均为纤维状的网络结构, 区别只在于纤维宽度和聚集密度有差别。根据文献报道, 具有强大定向能力的分子间作用力, 比如氢键或者卤键, 往往有利于凝胶形成纤维状结构^[11-12]。考虑到 V1、V2 和 V3 的分子结构,

氢键存在的可能性应该很高, 因此其可以形成纤维状结构。



A—V1/乙醇; B—V2/乙醇; C—V3/乙醇; D—V3/石油醚
图 2 不同溶剂中形成干凝胶的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the xerogels formed in different solvents

2.3 凝胶的微观结构测定

X 射线衍射是研究凝胶微观结构的有效方法, 因此, 本文对 V1、V2 和 V3 乙醇干凝胶进行了 XRD 表征, 结果见图 3。

从图 3a 可以看出, V1 干凝胶在 2θ 为 3.26° 、 6.50° 、 9.78° 、 13.12° 处衍射峰的晶面间距 (d) 分别是 2.72、1.35、0.90、0.67 nm, 晶面间距符合 $1:(1/2):(1/3):(1/4)$ 的关系, 表明其是层状结构^[13]。从图 3b 可以看出, V2 干凝胶在 2θ 为 6.40° 、 9.44° 、 12.89° 处的 d 分别是 1.39、0.93、0.69 nm, 缺失了 (001) 晶面的衍射峰。由于晶体的生长具有择优取向的现象, 在 XRD 图中某些晶面衍射峰的缺失并不少见, 通过对出现的衍射峰分析也可以推出样品的微观结构^[14-16]。由 V2 干凝胶的 (002) 晶面的 d 值 1.39 nm, (003) 晶面的 d 值 0.93 nm, (004) 晶面的 d 值 0.69 nm 可知, V2 也为层状结构。从图 3c 可以看出, V3 干凝胶在 2θ 为 1.98° 、 4.05° 、 6.90° 、 8.04° 处的 d 分别是 4.45 nm、2.21 nm、1.45 nm、1.10 nm, 晶面间距符合 $1:(1/2):(1/3):(1/4)$ 的关系, 表明 V3 也是层状结构。

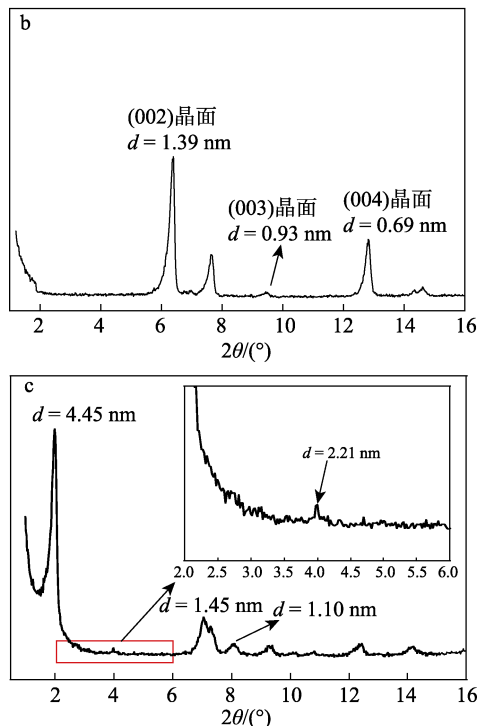
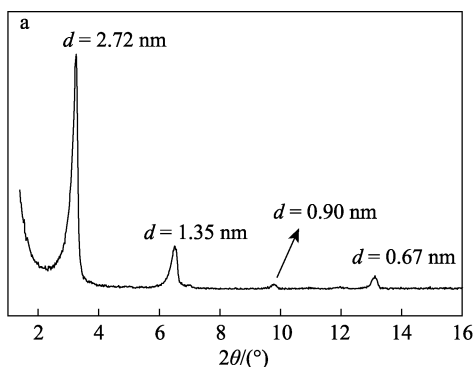


图 3 V1(a)、V2(b)、V3(c)乙醇干凝胶的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of the xerogels of V1 (a), V2 (b) and V3 (c) in ethanol

2.4 形成凝胶的驱动力测定

为了分析形成凝胶的驱动力, 本文对 V1 的二氯甲烷溶液 (1.96×10^{-2} mol/L) 和二氯甲烷干凝胶进行了红外光谱测试, 结果见图 4。由图 4 可以看出, V1 在二氯甲烷溶液中的 N—H 伸缩振动吸收 $\nu_{\text{N-H}}$ 、N—H 面外弯曲振动吸收 $\delta_{\text{N-H}}$ 、羰基伸缩振动吸收 $\nu_{\text{C=O}}$ 、亚甲基不对称伸缩振动吸收 $\nu_{\text{as(-CH}_2\text{-)}}$ 和对称伸缩振动吸收 $\nu_{\text{s(-CH}_2\text{-)}}$ 分别位于 3354 、 1520 、 1673 、 2895 和 2829 cm^{-1} 处; 而在干凝胶状态下, 这些吸收峰分别移动到 3339 、 1532 、 1661 、 2905 和 2836 cm^{-1} 处。 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 分别向低波数方向位移 15 和 12 cm^{-1} , 表明 N—H 的 H 和羰基的 O 形成了分子间氢键 (酰胺形成分子内氢键时羰基的红移波数比较小^[17])。说明氢键参与了凝胶的形成, 是形成凝胶的推动力。根据文献报道, $\nu_{\text{as(-CH}_2\text{-)}}$ 和 $\nu_{\text{s(-CH}_2\text{-)}}$ 与烷基链的构型有关, 在全反式构型时它们的波数低于不规整构型 (比如间扭曲构型) 时的波数, 而波数的升高意味着范德华力的降低^[18]。溶液状态下的亚甲基不对称伸缩振动吸收 $\nu_{\text{as(-CH}_2\text{-)}}$ 和对称伸缩振动吸收 $\nu_{\text{s(-CH}_2\text{-)}}$ 小于凝胶状态下的, 除了表明 V1 的侧链在溶液中的构型比凝胶状态下的构型更为规整外, 也反映范德华力参与了凝胶的形成, 是形成凝胶的推动力。

对于具有共轭结构的小分子有机凝胶因子来说, 紫外光谱能够确定他们在凝胶形成过程中有无 π - π 作用力的参与。由于 V1 能够在二氯甲烷中形成

凝胶但不能在四氢呋喃中形成。所以，分别测定了不同质量浓度的 V1 四氢呋喃溶液和二氯甲烷溶液，观察吸收峰的变化情况，从而确定有无 $\pi-\pi$ 作用力对 V1 分子的聚集施加影响。不同质量浓度 V1 四氢呋喃溶液的紫外光谱图和不同质量浓度 V1 二氯甲烷溶液的紫外光谱图分别见图 5a 和 b。由图 5a 可知，在四氢呋喃溶液中，随着 V1 质量浓度的增大，紫外吸收峰没有发生移动，说明没有 $\pi-\pi$ 作用力促进溶质分子的聚集；在二氯甲烷溶液中（图 5b），随着 V1 质量浓度的增大，紫外吸收峰发生了明显的红移，说明在 $\pi-\pi$ 作用力的推动下，溶质分子发生了聚集，也就是说， $\pi-\pi$ 作用力是凝胶因子分子聚集形成凝胶的驱动力。

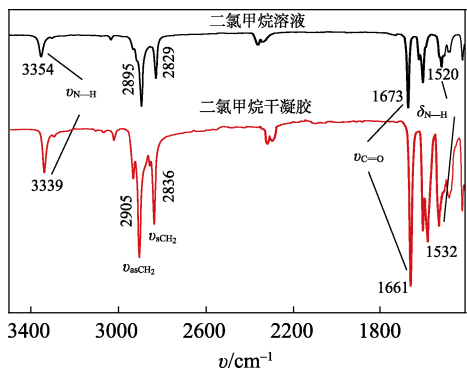


图 4 V1 的红外光谱
Fig. 4 FTIR spectrum of V1

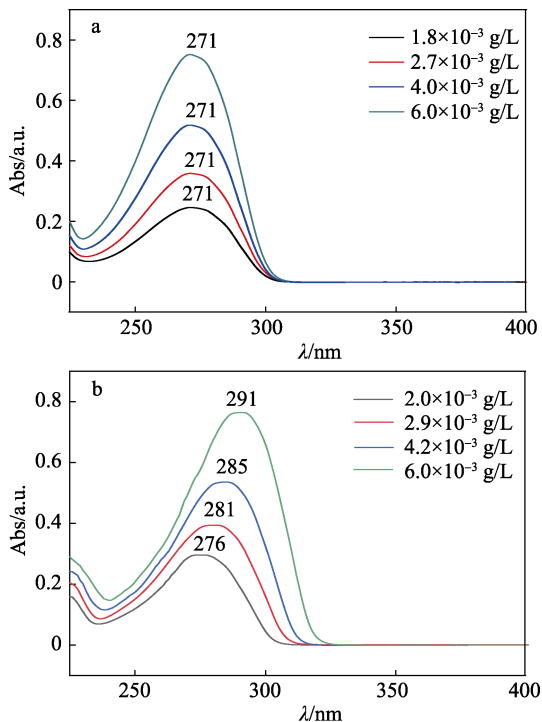


图 5 不同浓度的 V1 四氢呋喃溶液 (a) 和 V1 二氯甲烷溶液 (b) 的紫外光谱图
Fig. 5 UV spectra of tetrahydrofuran solution (a) and dichloromethane solution (b) of compound V1

2.5 凝胶的离子响应

本文合成的 3 种凝胶因子 V1、V2 和 V3 具有能够形成氢键的酰胺基团和能够形成金属配位键的吡啶环，在理论上它们形成的凝胶应该是离子响应型的智能凝胶。因此，作者以 V1 的凝胶为例，进行了阴离子和阳离子刺激的响应实验。

首先，称取 5 份各 16 mg 的 V1 分别放入小玻璃瓶中，各加入 1 mL 二氯甲烷溶剂后密封，加热溶解，冷却至室温形成凝胶。然后，分别在这 5 组凝胶的表面小心地加入 V1 2 倍物质的量的四丁基氟化铵 (TBAF)、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵和乙酸胺，静置并观察凝胶的变化，结果如图 6 所示。由图 6a 可知，分别加入 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 AcO^- 的凝胶都没有发生变化，而加入 F^- 的凝胶变成了溶胶，说明凝胶能对 F^- 起特异性响应。从响应机理分析，由于 F^- 能够优先于羰基上 O 跟酰胺上 H 形成氢键，它的加入破坏了凝胶体系中的氢键网络，使凝胶变成了溶胶。如果在该溶胶中加入与 F^- 等量的质子性溶剂比如甲醇， F^- 能够跟质子形成新的氢键，凝胶中被破坏的氢键网络重新形成，结果溶胶又转化成凝胶（图 6b）。

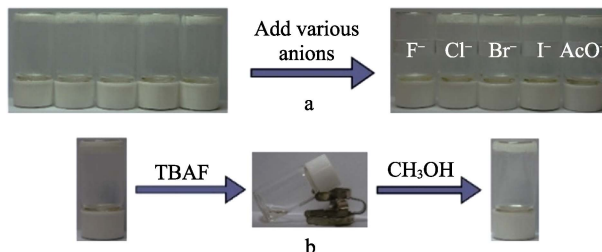


图 6 (a) V1 的二氯甲烷凝胶对不同阴离子的响应和 (b) 凝胶-溶胶-凝胶的转换
Fig. 6 (a) Response of formed gel of V1 in dichloromethane to different anions and (b) gel-sol-gel transitions

为了检验 F^- 是否能够与 V1 中的酰胺 H 形成氢键，分别进行了 V1 氘代氯仿溶液在没有 F^- 和有 2 倍物质的量 F^- 时的核磁共振测试，结果如图 7 所示。由图 7 可知，V1 上酰胺 H 的核磁共振峰出现在 $\delta 8.29$ 处，当加入 2 倍物质的量的 TBAF 后，该共振峰消失，表明酰胺 H 确实与 F^- 发生作用形成了氢键。该测试结果与文献报道一致^[19]。

本文采用类似的方法对凝胶的阳离子响应性进行了测试。在凝胶的表面小心地分别加入高氯酸汞、高氯酸锌、高氯酸镁和高氯酸铜，静置，结果如图 8a 所示。由图 8a 可知，凝胶对 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的刺激没有响应，但在 Cu^{2+} 的作用下变成了溶胶。在前面的红外光谱测试中，已经证明酰胺基的 H 跟另一分子的羰基上 O 形成了分子间氢键，因此可以推

断, Cu^{2+} 能够破坏凝胶的原因在于它和吡啶环的 N 形成了配位键, 改变了凝胶因子分子的排布方式, 破坏了凝胶中的氢键体系, 使凝胶变成了溶胶。基于这样的分析, 可以设想: 如果除去 Cu^{2+} 或者阻止 Cu^{2+} 跟吡啶 N 形成配位键, 原有的氢键体系就会恢复, 溶胶就应该会重新变成凝胶, 反之亦然。除去 Cu^{2+} 的方法之一是将它还原成 Cu^+ , 可以通过加入等物质的量的抗坏血酸 (ASA) 来达到; 阻止 Cu^{2+} 跟吡啶 N 形成配位键的有效方法是加入等物质的量的合适化合物, 让其跟 Cu^{2+} 形成更稳定的配合物。合适的化合物包括氨 (氨水或者氨气) 和乙酰乙酸叔丁酯 (*t*-BAA), 它们都能跟 Cu^{2+} 形成更稳定的配位化合物。将 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ 或者阻止它跟吡啶 N 形成配位键后形成凝胶, 如果用氧化剂 (如四氟硼酸亚硝, BF_4NO) 将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} 或者再加入适量的 Cu^{2+} , 凝胶就会再次变成溶胶。在上述分析结果上进行了相关的实验, 结果如图 8b 所示。总之, V1 形成的凝胶对 Cu^{2+} 有特异性响应, 并且可以通过氧化还原反应或者加入不同的化学物质实现溶胶-凝胶的可逆转化, 是多重响应的智能有机凝胶。

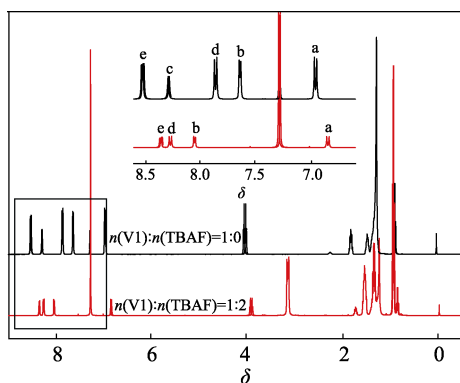


图 7 V1 氘代氯仿溶液中有、无 F^- 的核磁共振氢谱图
Fig. 7 ^1H NMR spectra of V1 in CDCl_3 with and without F^-

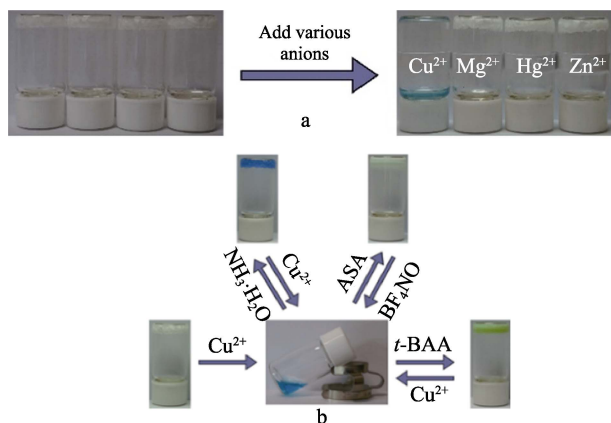


图 8 (a) V1 的乙醇凝胶对不同阳离子的响应和 (b) V1 乙醇凝胶的多重响应性

Fig. 8 (a) Response of formed gel of V1 in ethanol to different cations and (b) their multiple responses

为了从光谱上说明 Cu^{2+} 是否跟吡啶 N 发生了相互作用, 本文对 V1 的乙醇溶液 ($2.9 \times 10^{-2} \text{ g/L}$) 进行了 Cu^{2+} 滴定, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着 Cu^{2+} 的逐步加入, 体系的吸光度逐步增大并且最大吸收波长红移。当加入的 Cu^{2+} 达到 2.8 倍物质的量的 V1 时 (Cu^{2+} 质量浓度为 $5.6 \times 10^{-2} \text{ g/L}$), 吸收强度和波长红移接近极限, 继续增加 Cu^{2+} 的量两者基本上没有再发生变化。 Cu^{2+} 滴定实验表明, Cu^{2+} 和 V1 吡啶上 N 形成了配位化合物并导致吸光度增大和吸收波长红移, 当 V1 和 Cu^{2+} 的配位反应达成平衡时, 再增加 Cu^{2+} 质量浓度不会使最大吸收波长红移。

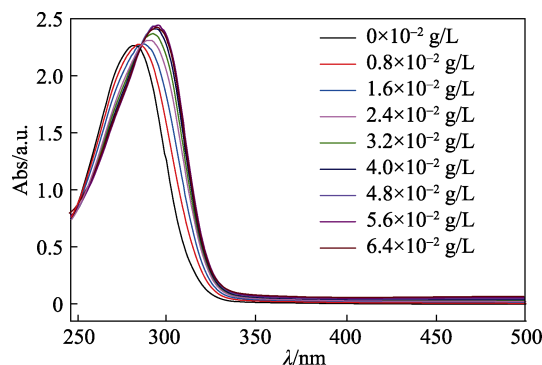


图 9 Cu^{2+} 滴定 V1 乙醇溶液的紫外光谱图

Fig. 9 UV absorption spectra of ethanol solution of V1 containing different concentrations of Cu^{2+}

3 结论

本文合成的吡啶酰胺衍生物 V1、V2 和 V3 能够在多种有机溶剂中形成稳定的凝胶。其中, V1 凝结了测试有机溶剂中的 14 种, V2 为 5 种, V3 为 8 种, V1 的临界凝胶浓度最低; 所形成凝胶的微观形貌都为条带状, 属于层状结构; 该系列化合物的成胶驱动力包括氢键、 π - π 作用力和范德华力。

形成的凝胶是一类多重响应型的有机小分子凝胶, 能够特异性地响应 F^- 和 Cu^{2+} , 对其他常见的多种阴离子和阳离子均没有响应性, 因此具有检测 F^- 和 Cu^{2+} 的潜力。此外, 可以通过氧化还原反应或者添加合适的化学物质实现凝胶-溶胶的可逆转换, 为多重响应型有机凝胶的设计和合成提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Piepenbrock Marc-oliver M, Lloyd Gareth O, Clarke Nigel, *et al.* Metal- and anion-binding supramolecular gels[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4): 1960-2004.
- [2] Tu Tao, Fang Weiwei, Sun Zheming. Visual-size molecular recognition based on gels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(37): 5304-5313.
- [3] Zhang Yuping, Jiang Shimei. Fluoride-responsive gelator and colorimetric sensor based on simple and easy-to-prepare cyano-substituted amide[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2012, 10(34): 6973-6979.

- [4] Rajamalli P, Prasad Edamana. Low molecular weight fluorescent organogel for fluoride ion detection[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(14): 3714-3717.
- [5] Du Xuewen, Zhou Jie, Shi Junfeng, *et al.* Supramolecular hydrogelators and hydrogels: From soft matter to molecular biomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13165-13307.
- [6] Lorenzo Meazza, Jonathan A Foster, Katharina Fucke, *et al.* Halogen-bonding-triggered supramolecular gel formation[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(1): 42-47.
- [7] Wang Luyuan (王路远), Liu Shuxue (刘树雪), Huang Yaodong (黄耀东), *et al.* Preparation and properties of the two-component hydrogels based on pyrazine dicarboxylic acid and melamine[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2017, 38(5): 806-813.
- [8] Tan Hm, Moet Abdelsamie, Hiltner Anne, *et al.* Thermoreversible gelation of atactic polystyrene solutions[J]. *Macromolecules*, 1983, 16(1): 28-34.
- [9] Xiong Yun (熊芸), Liu Qingyao (柳轻瑶), Yang Yajiang (杨亚江), *et al.* Reaction-type gelators of 2,4-bis(*N*-alkylureido) toluene derivatives and the organogel formation at room temperature[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2008, 66(3): 391-397.
- [10] Zhang Meijie (张梅杰), Cao Wenwen (曹雯雯), Huang Yaodong (黄耀东), *et al.* Synthesis and properties of organogels based on aromatic alcohol derivatives[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6):601-607.
- [11] Liu Kaiqiang, Peng Junxia, Xue Min, *et al.* Synthesis and gelation behaviors of five new dimeric cholesteryl derivatives[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(3): 475-482.
- [12] Huang Yaodong, Li Huimin, Li Ziyang, *et al.* Unusual C-I...O halogen bonding in triazole derivatives: gelation solvents at two extremes of polarity and formation of superorganogels[J]. *Langmuir*, 2017, 33(1): 311-321.
- [13] Park Y S, Kim D, Lee H, *et al.* Donor-acceptor-donor-type liquid crystal with a pyridazine core[J]. *Organic Letters*, 2006, 8(21): 4699-702.
- [14] Hyett Geoffrey, Blackman Christopher S, Parkin Ivan P. The effect of oxygen-containing reagents on the crystal morphology and orientation in tungsten oxide thin films deposited *via* atmospheric pressure chemical vapour deposition (APCVD) on glass substrates [J]. *Faraday Discussions*, 2007, 136(1): 329-343.
- [15] Pokroy Boaz, Zolotoyabko Emil. Microstructure of natural plywood-like ceramics: a study by high-resolution electron microscopy and energy-variable X-ray diffraction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(4): 682-688.
- [16] Huang Yaodong, Yuan Yuqin, Tu Wei, *et al.* Preparation of efficient organogelators based on pyrazine-2,5-dicarboxylic acid showing room temperature mesophase[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(21): 3221-3230.
- [17] Huang Yaodong, Dong Xuelin, Zhang Lili, *et al.* Structure-property correlation of benzoyl thiourea derivatives as organogelators[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1031: 43-48.
- [18] Bao Chunyan, Lu Ran, Jin Ming, *et al.* Helical stacking tuned by alkoxy side chains in *p*-conjugated triphenylbenzene discotic derivatives[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12(12): 3287-3294.
- [19] Zhai Yan, Chai Wei, Huang Yaodong, *et al.* Organogelators based on *p*-alkoxybenzamide and their self-assembling properties[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(4): 488-493.

(上接第 2030 页)

- [12] Yang H, Sothen R, Cahela D R, *et al.* Breakthrough characteristics of reformat desulfurization using ZnO sorbents for logistic fuel cell power systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (24): 10064-10070.
- [13] Liu Zhaotie (刘昭铁), Zhou Jinglai (周敬来), Zhang Bijiang (张碧江). Effect of carbonyl sulfide on catalytic performance in FT synthesis over Fe-Cu-K catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 1995, 23(2): 119-124.
- [14] Li L, King D L. H₂S removal with ZnO during fuel processing for PEM fuel cell applications [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(4): 537-541.
- [15] Shangguan Ju (上官炬), Zhao Yousheng (赵有生), Fan Huiling (樊惠玲), *et al.* A method for reducing the concentration of carbonyl sulfide at the outlet of hydrogen sulfide desulfurization sorbent: CN101797477A[P]. 2010-08-11.
- [16] Shangguan J, Zhao Y S, Fan H L, *et al.* Desulfurization behavior of zinc oxide based sorbent modified by the combination of Al₂O₃, and K₂CO₃ [J]. *Fuel*, 2013, 108(11): 80-84.
- [17] Niu Xinshan (牛鑫善), Wang Guangjian (王广建), Wang Guanqing (王冠庆), *et al.* Research progress of zinc-based desulfurizer in different process [J]. *Petroleum Refinery Engineering (炼油技术与工程)*, 2016, 46(4): 1-4.
- [18] Zhang Pengyuan (张鹏远), Zheng Lili (郑丽丽), Chen Jianfeng (陈建峰). Preparation and characterization of ultrafine alumina I : preparation of the precursor pseudoboehmite and its influence on the morphology of alumina [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition) (北京化工大学学报: 自然科学版)*, 2003, 30(2): 10-13.
- [19] Feng Xu (冯续), Zhao Suyun (赵素云), Li Bo (李博), *et al.* Factor affecting zinc oxide desulfurization [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程技术)*, 2010, 31(4): 6-8.
- [20] Shang Liandi (商连弟), Wang Huihui (王惠惠). Production and modification of activated alumina [J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2012, 44(1): 1-6.
- [21] Lee J, Jang E, Kwak J H. Acid-base properties of Al₂O₃: effects of morphology, crystalline phase, and additives [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345: 135-148.
- [22] Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review [J]. *Catalysis Today*, 2014, 226(1): 2-13.
- [23] Liu Hongxing (刘洪星). Study on the desulfidation properties and modification of zinc based oxide sorbents supported on γ -Al₂O₃ from hot coal gas [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2010.
- [24] Sasaoka E, Taniguchi K, Uddin M A, *et al.* Characterization of reaction between ZnO and COS [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(7): 2389-2394.