

· 研究简报 ·

一种有机酰胺类配体及其金属凝胶的结构及性能^{*}

强 璐 朱晶莹 唐黎明^{**} 戴泽辉 陈 凯

(清华大学化学工程系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 设计合成了一种带有长链烷基和配位基团的新型有机配体 2-吡啶甲醛-4'-十二烷氧基苯甲酰胺(简称 **L**), 并采用核磁(¹H-NMR)、红外(FTIR)、电喷雾质谱(ESI-MS)和元素分析确认其结构. 在乙醇和水的混合溶剂中, 配体 **L** 可使溶剂凝胶化, 并可与多种金属离子(Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ))作用, 形成金属凝胶. 采用扫描电镜分析表明, **L** 自身形成的凝胶及金属凝胶的微观形貌均为相互搭接的纤维状结构. 采用紫外光谱分析表明在乙醇溶液中 **L** 分子形成了聚集体. 采用平板流变仪分析表明引入金属离子可提高凝胶的强度. 进一步合成了 **L** 与 Cu(Ⅱ)的配合物, 通过对比配合物与金属凝胶的红外光谱和紫外光谱, 证明金属凝胶中配体 **L** 与金属离子间形成了配位作用.

关键词 超分子凝胶, 配体, 金属凝胶, 配位作用

超分子凝胶是一类由小分子通过非共价作用(主要包括氢键、配位键、 π - π 堆积及亲疏溶剂作用等^[1])组装形成的凝胶^[2], 因其具有独特的刺激响应性和多样的微观结构, 已成为近年来的研究热点^[3-8]. 其中, 基于金属离子和有机配体间配位作用形成的超分子凝胶又被称为金属凝胶^[9-10], 由于金属离子的引入, 使得金属凝胶在催化、分子器件、光电材料、模板合成等领域展现出广泛的应用前景^[11-16]. 与常规超分子凝胶相比, 金属凝胶的研究还相对滞后, 特别在有机配体的设计方面, 还缺乏理论指导. 最近, 我们设计合成了一种带有长链烷基和配位基团的新型有机配体 2-吡啶甲醛-4'-十二烷氧基苯甲酰胺(简称 **L**). **L** 不仅可以使醇和水的混合溶剂凝胶化(形成的凝胶简称为 **L** 凝胶), 而且可与多种金属离子以配位作用形成金属凝胶, 本文主要报道了这种新型金属凝胶的形成、结构及性能.

1 配体 **L** 的合成及表征

配体 **L** 是通过两步反应合成的(见示意图 1), 第一步, 由对羟基苯甲酰胺(**1**)和 2-吡啶甲醛(**2**)合成 2-吡啶甲醛-4'-羟基苯甲酰胺(**3**)^[17], 产率约 80%. 第二步, 由 2-吡啶甲醛-4'-羟基苯甲酰

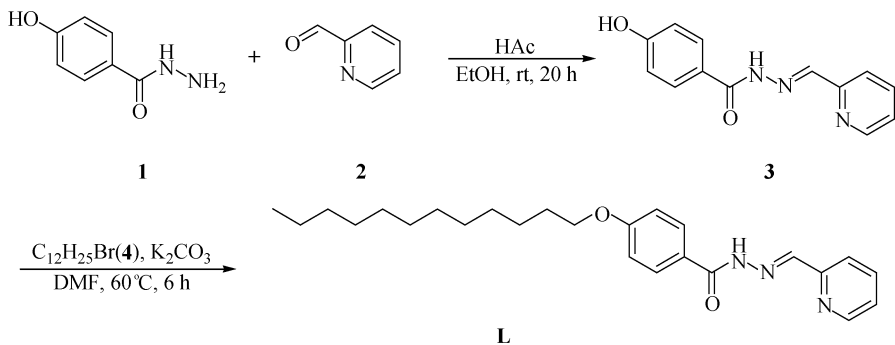
胺(**3**)和 1-溴代十二烷(**4**)合成 **L**. 向装有干燥管、磁力搅拌、回流冷凝管的三口瓶中加入 2.00 g (8.3 mmol) 2-吡啶甲醛-4'-苯甲酰胺和 30 mL 的 DMF, 60℃ 下加热搅拌溶解后, 加入 1.14 g (8.3 mmol) K₂CO₃. 将 2.35 g (9.4 mmol) 1-溴代十二烷溶于 20 mL DMF, 缓慢滴入三口瓶, 60℃ 搅拌反应 6 h. 冷却后, 将反应液抽滤, 向滤液中加入过量稀盐酸, 抽滤得到黏稠的白色物质. 向其中加入过量 NaOH 溶液, 搅拌 1 h 后抽滤, 得到浅粉色固体粉末, 经乙醇重结晶后得到白色固体, 即为 **L**, 产率约 50%, 熔程 129 ~ 130℃.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ , 如图 1 所示): 0.83 ~ 1.78 (m, 23H, **L** 中虚线框部分的 H), 4.05 (t, 2H, **L** 中实线框部分的 H), 7.06 (d, 2H, a), 7.42 (m, 1H, g), 7.90 (d, 2H, b), 7.96 (t, 2H, e 和 f), 8.46 (s, 1H, d), 8.61 (d, 1H, h), 11.92 (s, 1H, c). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1636 (C=O), 2852, 2921 (C—H), 3215 (N—H). ESI-MS: m/z 410.43 [M+H]⁺, 841.14 [2M+Na]⁺. 元素分析, 计算值 C₂₅H₃₅N₃O₂: C 73.31%, H 8.61%, N 10.26%; 实测值: C 73.23%, H 8.70%, N 10.25%.

^{*} 2012-10-10 收稿, 2012-11-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20874055 和 21174079)和国家高技术发展计划(863 计划, 项目号 2009AA062903)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12325



Scheme 1 Synthesis of ligand **L**

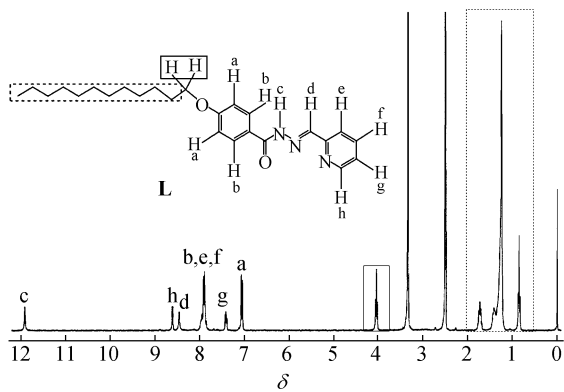


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of **L**

2 **L** 凝胶及金属凝胶的形成及性能

采用共混法,在乙醇和水的混合溶液中制备 **L** 凝胶. 将一定量的 **L** 加热溶解在 x g 乙醇中,冷却至室温,再注入 y g 水(保证 $x + y = 1$ g),室温下静置 2 h 得到凝胶. 通过倒置小瓶的方法证明凝胶的形成(见图2(a))^[2]. 研究发现,在醇水

质量比 1:1到 9:1较宽的范围内均可形成凝胶,其中醇水比为 1:1时,**L** 的最低凝胶浓度可达 0.5 wt%. 采用扫描电镜观察干凝胶的微观形貌,其为互相搭接的纤维状结构(见图 2(a)),纤维的平均直径约为 1 μm ,长度可达到上百 μm ,纤维之间有一定的搭接和缠结.

采用 SHIMADZU MultiSpec-1501 型紫外-可见分光光度计,测定不同浓度下 **L** 乙醇溶液的紫外吸收光谱(见图 3(a)),在 28 ~ 560 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,特征峰 λ_{max} (307 nm)处的摩尔消光系数随浓度增加而显著减小(见图 3(b)),表明 **L** 在乙醇溶液中形成了聚集体^[18]. 由于 **L** 分子一端为疏水的烷基长链,另一端具有相对亲水的吡啶基,在乙醇和水的混合溶液中,由于亲疏水作用及其它聚集作用,**L** 分子倾向于在一维方向组装生长,形成互相搭接的网络而束缚住溶剂,宏观上就形成了凝胶.

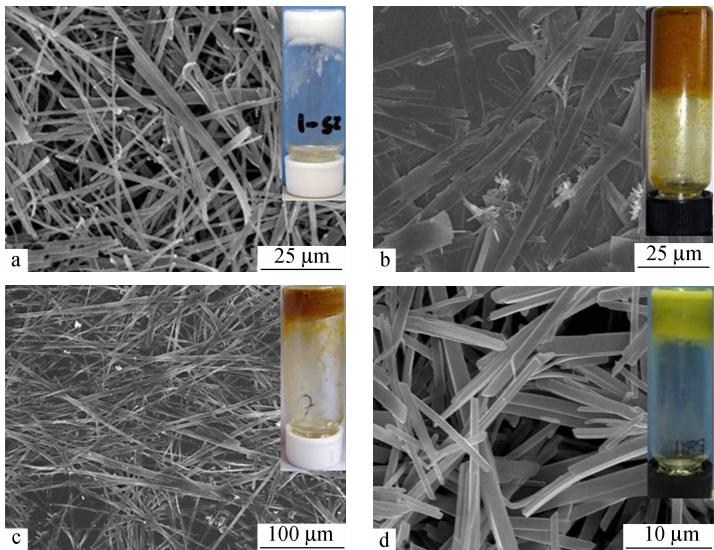


Fig. 2 SEM images of (a) **L** gel at C₂H₅OH/H₂O ratio 1:1, (b) metallogel of CuAc₂ at C₂H₅OH/ H₂O ratio 1:1.5, (c) metallogel of CuAc₂ at C₂H₅OH/H₂O ratio 9:1 and (d) metallogel of CuSO₄ at C₂H₅OH/H₂O ratio 1:1

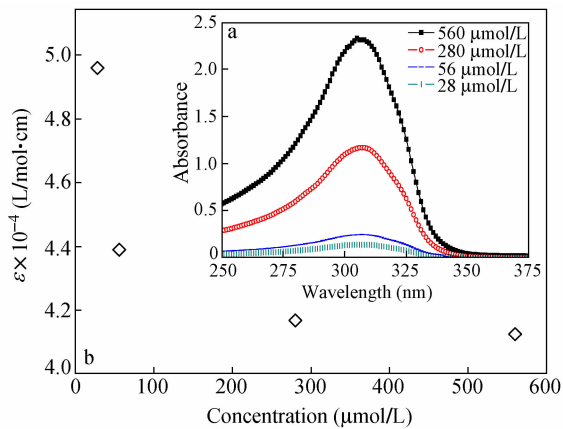


Fig. 3 UV spectra (a) and the corresponding extinction coefficient at $\lambda_{\max}$ (b) of **L** in ethanol at different concentrations

同样以共混法在乙醇和水的混合溶剂中制

Table 1 Formation conditions and colors of different metallogels ^a				
Metal salt	C ₂ H ₅ OH/H ₂ O weight ratio	Gelation time	Color of metal salt in aqueous solutions	Color of metallogels
NiAc ₂	1:1	< 10 min	Reseda	Light yellow
ZnAc ₂	2:1	1 ~ 2 h	Colorless	Grey white
CoAc ₂	1:1	2 ~ 3 h	Pink	Orange red
CuAc ₂	1:1.5	3 ~ 4 h	Light blue	Khaki
CuAc ₂	9:1	> 5 h	Blue	Brown
CuSO ₄	1:1	< 5 s	Light blue	Yellow-green

^a Conditions: the total weight of **L** and metal salt is 20 mg and their molar ratio is 2:1. **L** is dissolved in *x* g alcohol and metal salt is dissolved in *y* g water, *x* + *y* = 1 g, the metallogel concentration is 2 wt%.

采用扫描电镜观察由 CuAc₂ 和 CuSO₄ 形成金属凝胶的微观形貌,由图 2(b) ~ 2(d) 可见,在不同醇水比和不同阴离子下形成金属凝胶的微观形貌均为典型的纤维状网络结构。值得注意的是 CuAc₂ 在醇水比适中(1:1.5)和醇水比很高(9:1)时都能与 **L** 形成凝胶(图 2(b),2(c)),下面将主要以 CuAc₂ 金属凝胶为例进行研究。

采用 Physica MCR-300 型平板流变仪(平板直径 25 mm),在频率从 1 到 100Hz 变化过程中,测定 **L** 凝胶及 CuAc₂ 金属凝胶的流变性。由图 4 可以看出在 2 wt% 浓度下,金属凝胶的储能模量(*G'*)和损耗模量(*G''*)均高于 **L** 凝胶。同样在该浓度下,**L** 凝胶的凝胶破坏温度仅为 40℃,而 CuAc₂ 金属凝胶的凝胶破坏温度提高到 60℃,表明 CuAc₂ 金属凝胶的强度高于相应的 **L** 凝胶。

3 金属凝胶中配体与金属离子的结合形式

为了确定金属凝胶中配体与金属离子的结合形式,合成 **L** 与 Cu(Ⅱ) 以 2:1 配位的配合物。将 0.2 g(0.5 mmol)的 **L** 加热溶于 5 mL 乙醇中,将 0.049 g(0.25 mmol)的乙酸铜溶解在 5 mL 乙醇

备金属凝胶。固定 **L** 和金属盐摩尔比 2:1,将金属盐的水溶液直接注入 **L** 的乙醇溶液,室温静置一段时间即可形成凝胶。改变金属盐的种类(CoAc₂, ZnAc₂, NiAc₂, CuAc₂ 和 CuSO₄),可以得到不同的金属凝胶,且不同体系形成凝胶的时间不同(见表 1)。金属凝胶的颜色与 **L** 凝胶、相应的金属盐水溶液的颜色均不同;另外,金属盐中对应的阴离子不同,导致配位环境存在差异,使得形成金属凝胶的颜色也不同^[19](见表 1)。根据晶体场理论,大多数配合物中 d 轨道的分裂能 Δ 的大小刚好落在可见光范围内,d 电子吸收可见光的一部分而发生 d-d 跃迁,配合物透射或反射出的光就是有颜色的,颜色的变化体现了金属凝胶中配位作用的存在。

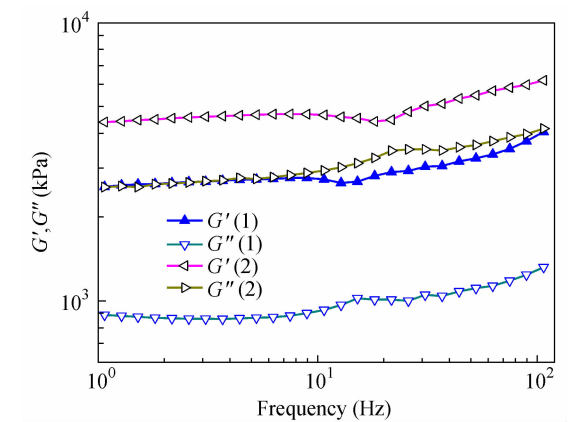
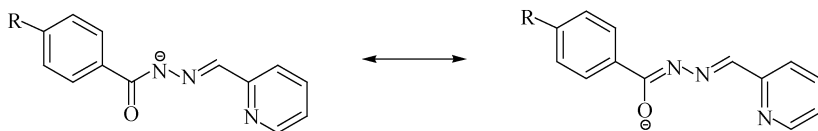


Fig. 4 Storage modulus (*G'*) and loss modulus (*G''*) of gels at different frequencies
(1) **L** gels at 2 wt%; (2) CuAc₂ metallogel at 2 wt%

中,然后,将乙酸铜溶液缓慢滴加到 **L** 的乙醇溶液中,70℃下搅拌反应 1 h,得到褐色溶液,置于冰箱中冷却,析出黄褐色固体,抽滤并烘干,得到配合物,简记为 CuL₂。CuL₂ 的 ESI-MS 分析结果为:*m/z* 882.57 [*M* + *H*]⁺, 1785.42 [*2M* + *Na*]⁺。根据这些准分子离子的 *m/z* 值可知,CuL₂ 配合物是

由 **L** 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 以 2:1 比例形成的。

进一步对 **L** 及 CuL_2 进行红外光谱分析(见图 5), 相对于 **L**, CuL_2 在 3215 cm^{-1} 处没有出现 N—H 的吸收峰, 且 1636 cm^{-1} 的羰基吸收峰向低波数移动至 1603 cm^{-1} 。基于 N—H 吸收峰的消失, 可以推断羰基吸收峰发生位移的原因是 N—H 中的 H 在配合物形成时离去, 使配体分子有一个更



Scheme 2 Resonance formula of **L** ($-\text{R} = -\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)

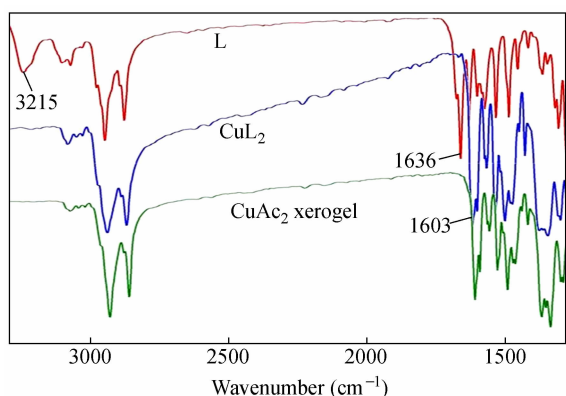


Fig. 5 IR spectra of **L**, CuL_2 and CuAc_2 xerogel

以乙醇为溶剂, 测定 **L**, CuL_2 及 CuAc_2 金属凝胶的紫外吸收光谱。如图 6 所示, **L** 在 310 nm 左右出现的吡啶基团的吸收峰, 在 CuL_2 和金属凝胶的紫外吸收谱图上均红移至 380 nm 左右。这是由于配位作用使 **L** 分子形成了一个连续的共轭体系(如示意式 2), 共轭作用使 $\pi-\pi^*$ 的 ΔE 降低, 从而使吸收峰红移。上述结果表明, 在金属凝胶中, 配体 **L** 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 间形成了配位作用。

4 结论

以氢核磁、红外、电喷雾质谱和元素分析确认了 **L** 的分子结构。 **L** 本身可以在醇水混合溶液中

加稳定的共振形式(见示意式 2), 此时 $\text{C}=\text{O}$ 变为 $\text{C}-\text{O}^-$, 电荷密度的增加使得氧更易与金属离子形成配位键, 使羰基吸收峰向低波数移动^[20]。将 CuAc_2 金属凝胶烘干, 对得到的干凝胶粉末进行红外光谱分析, 其谱图与 CuL_2 的红外谱图一致(见图 5)。

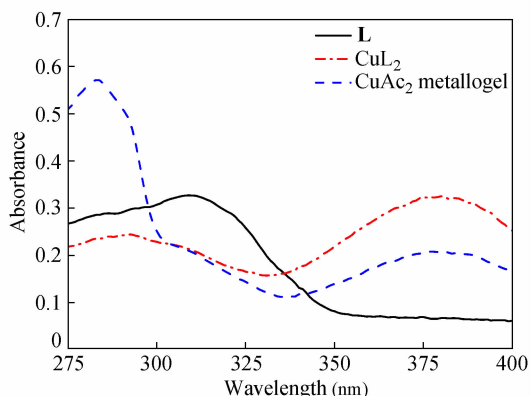


Fig. 6 UV absorption curves of **L**, CuL_2 and CuAc_2 metallogel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

自组装为一维生长搭接的纤维, 并形成凝胶。采用紫外光谱分析证明在乙醇溶液中 **L** 分子形成了聚集体。 **L** 可与 $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 等金属离子在特定醇水比下形成金属凝胶, 且 $\text{Cu}(\text{II})$ 金属凝胶的微观形貌均为纤维。金属离子的引入使得金属凝胶的强度高于相应的 **L** 凝胶。合成并确认了 **L** 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配合物 CuL_2 , 通过红外光谱和紫外光谱分析, 确认金属凝胶中 **L** 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 间形成了配位作用。

REFERENCES

- 1 Terech P, Weiss R G. Chem Rev, 1997, 97: 3133 ~ 3159
- 2 Estroff L A, Hamilton A D. Chem Rev, 2004, 104: 1201 ~ 1218
- 3 Kiyonaka S, Sugiyasu K, Shinkai S, Hamachi I. J Am Chem Soc, 2002, 124: 10954 ~ 10955
- 4 Mariyama M, Mizoshita N, Yokota T, Kishimoto K, Kato T. Adv Mater, 2003, 15: 1335 ~ 1338
- 5 Lee K Y, Mooney D J. Chem Rev, 2001, 101: 1869 ~ 1879
- 6 Wang Yujiang (王毓江), Tang Liming (唐黎明), Chen Liang (陈亮). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (2): 364 ~ 367
- 7 Jung J H, Shinkai S, Shimizu T. Chem Mater, 2003, 15: 2141 ~ 2145

- 8 Neabo J R, Vigier-carriere C, Rondeau-gagne S, Morin J F. *Chem Commun*, 2012, 48(81): 10144 ~ 10146
- 9 Piepenbrock M O M, Lloyd G O, Clarke N, Steed J W. *Chem Rev*, 2010, 110: 1960 ~ 2004
- 10 Chen Kai(陈凯), Jin Xin(金鑫), Tang Liming(唐黎明). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2010, 22(6): 1094 ~ 1101
- 11 Xing B, Choi M F, Xu B. *Chem Eur J*, 2002, 8(21): 5028 ~ 5032
- 12 Shirakawa M, Fujita N, Tani T, Kaneko K, Ojima M, Fujii A, Ozaki M, Shinkai S. *Chem Eur J*, 2007, 13(15): 4155 ~ 4162
- 13 Chen K, Tang L, Xia Y, Wang Y. *Langmuir*, 2008, 24: 13838 ~ 13841
- 14 Li B, Tang L, Qiang L, Chen K. *Soft Matter*, 2011, 7: 963 ~ 969
- 15 Qiang L, Tang L, Li B, Chen K. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(5): 613 ~ 622
- 16 Gee W J, Batten S R. *Chem Commun*, 2012, 48(40): 4830 ~ 4832
- 17 Bernhardt P V, Chin P, Sharpe P C, Richardson D R. *Dalton Trans*, 2007, (30): 3232 ~ 3244
- 18 Liu Haiyang(刘海洋), Guo Pingye(郭平叶), Xu Zhiguang(徐志广), Ying Xiao(应晓), Jiang Huanfeng(江焕峰), Chang Chikwong(张启光). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2007, 23(3): 504 ~ 508
- 19 Tam A Y, Wong K M, Wang G, Yam V W. *Chem Commun*, 2007, 2028 ~ 2030
- 20 Armstrong C M, Bernhardt P V, Chin P, Richardson D R. *Eur J Inorg Chem*, 2003, (6): 1145 ~ 1156

STRUCTURE AND PROPERTIES OF AN ORGANIC ACYLHYDRAZONE LIGAND AND ITS METALLOGELS

Lu Qiang, Jing-ying Zhu, Li-ming Tang, Ze-hui Dai, Kai Chen

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A novel organic ligand 2-pyridylaldehyde-4'-dodecyloxybenzoyl hydrazone (**L**) with a long alkyl chain and a coordination group was designed and synthesized. The molecular structure of **L** was confirmed by ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectrum, Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum, electrospray ionization-mass (ESI-MS) spectrum and elemental analysis (EA). **L** itself could gel the mixture of ethanol and water at suitable weight ratios to form white gels (defined as **L** gel) by mixing method. **L** could also gel the ethanol and water mixture with a series of metal ions, including $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ to form metallogels. The SEM observation revealed that networks of fibers were formed in both the **L** gel and the $\text{Cu}(\text{II})$ based metallogels. As indicated by the ultraviolet (UV) absorption spectra, the drastic decrease in the extinction coefficient at λ_{max} as the concentration of **L** confirmed the formation of aggregates of **L** molecules in ethanol. The rheological properties of the gel samples were tested by plate rheometer. The metallogels displayed improved strength and gel stability compared to **L** gel at the same gel concentration. Furthermore, the coordination complex of **L** and $\text{Cu}(\text{II})$ at molar ratio of 2:1 was synthesized and confirmed by ESI-MS. According to the FTIR spectra and UV absorption spectra of the coordination complex and the CuAc_2 based metallogel, the coordination between **L** and metal ions was found to exist in the metallogel.

Keywords Supramolecular gel, Ligand, Metallogel, Coordination