



阴离子配位抑制偶氮苯型分子镊子热弛豫行为研究

朱甲佳, 陈雅芝, 赵伟*, 吴彪*

医药分子科学与制剂工程工业与信息化部重点实验室, 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488

*通讯作者, E-mail: zhaohem@bit.edu.cn; wubiao@bit.edu.cn

收稿日期: 2023-07-17; 接受日期: 2023-08-23; 网络版发表日期: 2023-11-28

国家自然科学基金(编号: 22171023, 22101024, 91856102)和北京市自然科学基金(编号: 2222025)资助项目

摘要 偶氮苯型“分子镊子”通过不同波长的光照刺激实现底物的结合与释放, 在分子识别、催化和跨膜传输等领域受到广泛关注. 其中, 热弛豫作为光开关分子最基本的光物理化学行为之一, 与底物螯合效应和分子结构的电荷分布相关, 其机理研究对设计新型光控体系具有指导意义. 阳离子或中性底物与顺式偶氮异构体的螯合作用能够抑制偶氮苯分子的热弛豫速率. 然而, 阴离子底物配位往往加快其热弛豫速率. 这主要是因为阴离子配位使得偶氮双键区域的电荷密度增加, 降低了顺式异构体稳定性. 为解决这一问题, 本文设计了双(苯基邻位二胺)的偶氮苯型配体, 利用预组织的多重氢键作用, 提高了配体与阴离子配位强度, 减弱了电荷密度增加的影响, 成功实现了对偶氮苯热弛豫速率的抑制. 相比于自由配体, 氯离子配位的单螺旋结构的热弛豫速率下降20%, 硫酸根离子配位组装的双螺旋结构的热弛豫速率下降50%.

关键词 阴离子配位, 偶氮苯, 分子镊子, 多胺, 热弛豫

1 引言

分子镊子的概念由Whitlock等^[1]在1978年提出, 通过将两个咖啡因片段与刚性的双炔单元结合, 在顺式构型下能够通过 π - π 作用与芳香类底物形成“三明治”形的复合物. 偶氮苯型化合物因其顺式(*Z*)和反式(*E*)异构体的构型差异以及对底物配位能力的不同被广泛应用于分子镊子的设计(图1a)^[2], 并通过光刺激实现了底物的可控结合与释放. 另外, 分子镊子与底物的结合强度, 螯合作用诱导的电子效应同样影响光开关分子的异构化行为^[3-5], 如转化效率和热弛豫.

热弛豫是由不稳定的顺式结构在自然状态下返回到稳定的反式结构的过程, 一般用速率(*k*)或半衰期时

间($\tau_{1/2}$)描述. 热弛豫过程不仅揭示了光异构化的基本机制, 而且其行为研究和过程控制对于设计能够应用于不同场景的光开关分子具有指导意义, 如分子机器、反应催化、光电器件和药物传递系统等^[6-9]. 研究发现, 中性底物或阳离子型底物与偶氮顺式异构体的强螯合效应均能有效延缓偶氮苯的热弛豫速率^[10,11]. 然而, 阴离子底物结合对偶氮热弛豫行为的影响通常表现为加快的趋势^[12]. 这一现象主要受限于阴离子配位体系中“阴离子配位螯合效应”与“电荷密度增加”的相互制衡(trade-off)关系^[13,14]. 如图1b所示, 当顺式偶氮苯异构体与阴离子配位时, 螯合效应能增加顺式异构体稳定性, 热弛豫减慢($\tau_{1/2}$ 增大); 同时阴离子配位可诱导偶氮N=N键区域的电荷密度增加, 顺式异构体稳

引用格式: Zhu J, Chen YZ, Zhao W, Wu B. Anion coordination suppressed thermal relaxation of azobenzene based molecular tweezers. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2568-2574, doi: 10.1360/SSC-2023-0147

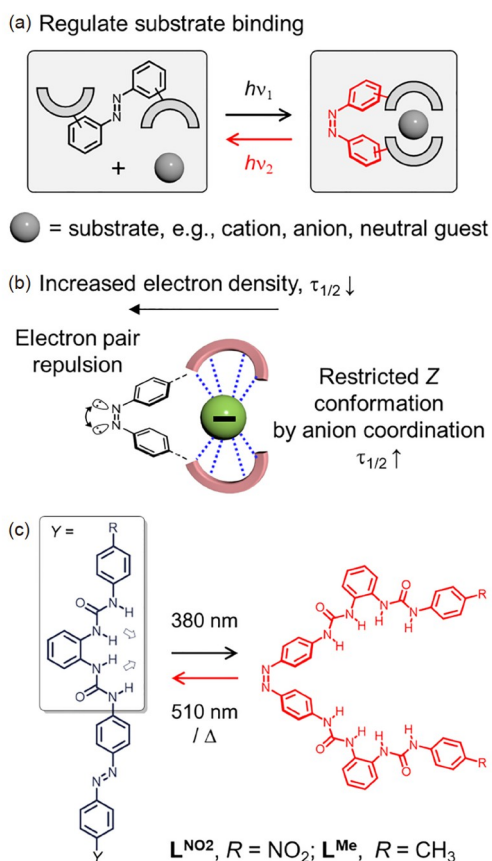


图 1 (a) 含偶氮苯基光开关分子镊子的光异构化调节底物结合模型; (b) 阴离子配位诱导电荷密度转移N=N区域, 电子对排斥作用增加对热弛豫的影响示意图; (c) 配体 L^{NO_2} 和 L^{Me} 光异构化示意图(网络版彩图)

Figure 1 (a) Photo-switchable, tweezer-like azobenzene-spaced receptors indicating tunable substrate binding upon isomerization; (b) anion coordination stabilized Z isomer shows the competition versus increased lone pair repulsion of N=N in Z-isomer; (c) photoisomerization of ligand L^{NO_2} and L^{Me} (color online).

定性下降, 热弛豫加快($\tau_{1/2}$ 缩短). 早期研究发现, 偶氮苯型双单脲配体在阴离子配位影响下热弛豫速率明显加快^[13,15,16], 相比于反式异构体, 顺式异构体与阴离子的配位强度没有变化, 这主要受限于顺式偶氮苯较大的空间位阻, 分子镊子的螯合作用难以实现. 因此, 如何增大阴离子配位强度, 减弱电荷影响, 从而抑制热弛豫速率, 是阴离子配位参与的偶氮苯分子镊子研究尚未解决的问题^[12].

近期, 我们设计合成了基于偶氮苯基元的双(苯基邻位二脲)配体 L^{NO_2} (图1c)^[17,18], 通过磷酸根离子配位作用实现了三螺旋和四面体组装结构的光照可控转

化. 相比于偶氮苯型双单脲配体, 双(苯基邻位二脲)基元氢键结合位点增加, 有望减弱顺式偶氮苯异构体空间位阻的影响. 因此, 我们设想“能否利用双(苯基邻位二脲)基元, 通过多重氢键作用增强其阴离子配位强度, 从而实现偶氮热弛豫速率的抑制”? 为研究此问题, 我们同时设计了末端为4-甲基苯取代的双二脲配体 L^{Me} . 相比于 L^{NO_2} , L^{Me} 配体中远端脲基NH的酸性降低, 氢键给予能力减弱, 具有较弱的阴离子配位能力. 通过研究两个配体顺反异构体与氯离子或硫酸根离子的配位作用和热弛豫行为, 证实阴离子配位成功抑制了偶氮苯的热弛豫速率.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

4,4'-偶氮苯二苯胺、1,2-苯二胺和4-硝基苯异氰酸酯购于萨恩化学技术有限公司(安耐吉), 4-硝基氯甲酸苯酯自上海迈瑞尔生化科技有限公司, 4-甲基苯异氰酸酯和三乙胺购自北京伊诺凯科技有限公司(TCI), 四氢呋喃、甲苯、乙醇和乙醚等有机试剂均购自北京通广精细化工公司, 纯度为分析纯.

光源为市售380和510 nm的LED灯(3 W), 核磁共振谱(NMR)测试仪器为Bruker Advance 400 MHz核磁共振波谱仪(德国), 紫外吸收光谱测试仪器为赛默飞Evolution One紫外-可见分光光度计(美国), 单晶衍射测试仪器为Bruker D8 Venture Photon II单晶衍射仪(德国), 热弛豫实验温度控制装置为上海启前电子科技有限公司DC-3006低温恒温槽(中国), 傅里叶变换红外光谱测试仪器为Thermo IS5.

2.2 实验方法

配体合成: L^{NO_2} 的合成参考文献报道^[17]. 以4,4'-偶氮苯二苯胺、1,2-苯二胺、4-硝基苯基氯甲酸酯和4-甲基苯异氰酸酯为原料, 通过三步反应制得 L^{Me} 配体. 4,4'-偶氮苯二苯胺与4-硝基苯基氯甲酸酯反应制备偶氮苯双氨基甲酸酯前体, 控制1,2-苯二胺和4-甲基苯异氰酸酯反应的化学计量比制备单脲单胺前体, 之后与偶氮苯双氨基甲酸酯前体反应可制备 L^{Me} 配体. 详细合成步骤, 提纯分离方法和产物表征谱图参见网络版补充材料.

光异构化实验方法: 为保证配体的溶解度和光异

构化产率, 光异构化实验所涉及溶液溶剂均为: 20% v/v DMSO/CH₃CN. 用385 nm, 3 W的紫外灯对预制的配体或Cl⁻配合物、SO₄²⁻配合物溶液(浓度为1 mmol/L, 抗衡阳离子为四甲基铵或四乙基铵)在核磁管中进行原位光照, 1 h后在避光条件下快速上机进行¹H NMR测试, 随后用510 nm 3 W绿光照射1 h或45℃加热2 h后, 同样进行¹H NMR测试.

热弛豫实验方法: 通过在核磁管中原位监测的方法, 对配体及其配合物的异构体比例进行跟踪. 制备目标物质反式状态下的核磁溶液, 浓度为1 mmol/L, 溶剂为20% (v/v) DMSO-*d*₆/CD₃CN; 在暗室中, 紫外光(380 nm, 3 W)照射核磁溶液1 h, 照射后的核磁样品置于预设温度的低温恒温槽中(温度误差±0.01℃). 根据异构体比例变化趋势, 每隔一段时间核磁检测其谱图变化, 直至顺式异构体比例低于20%. 统计顺式异构体随时间变化趋势, 根据一级反应动力学方程进行拟合, 可得出不同温度下的热弛豫速率常数; 根据Eyring方程可推导出不同物质在298 K时的热弛豫翻转能垒(ΔG^\ddagger)和热弛豫时间.

核磁滴定实验方法: 制备浓度为25 mmol/L的四甲基氯化铵盐溶液, 备用; 准备浓度为1 mmol/L的自由配体核磁样品, 收集纯配体的¹H NMR谱图. 根据计算当量数, 向含有配体的核磁样品中加入一定量的四甲基氯化铵盐溶液, 采集¹H NMR谱图; 重复以上过程, 直至核磁谱图不再有明显化学位移变化. 统计特定质子化学位移随氯化铵盐当量变化曲线, 通过在线计算网站(supramolecular.Org/bindfit/)进行拟合, 可得到不同异构体与氯离子的结合常数.

3 结果与讨论

3.1 自由配体的异构化行为研究

通过核磁监测自由配体在光照刺激下的异构化行为发现, 在380和510 nm光照下配体L^{NO2}和L^{Me}均表现了良好的可逆光异构化, 具体数据参见网络版补充材料. 相比之下, 配体L^{Me}具有更好的光异构化产率, 这主要得益于顺式异构体的n- π^* 吸收峰(459 nm)与反式异构体的 π - π^* 吸收峰(391 nm)位置明显分离; 而配体L^{NO2}的末端硝基苯取代基吸收峰与顺式异构体n- π^* 吸收峰发生明显重叠, 抑制了光转换效率. 同时, 连续交替光照下的紫外光谱证实两个配体均具有良好的抗疲

劳性. 紫外光谱显示在343和464 nm左右存在两个等吸光点, 表明自由配体的光异构化行为符合一级反应. 通过跟踪顺式自由配体在不同温度下的热弛豫过程发现, 热弛豫行为同样符合一级反应动力学方程, 通过Eyring公式计算得出配体L^{NO2}和L^{Me}在298 K下的热弛豫半衰期分别为3.7和4.7 h. 与文献报道的双单脲配体的半衰期(1.8 h)相比^[15], 略有提升, 这可能是因为顺式结构中双二脲配体的分子内氢键作用较强, 对顺式结构具有一定的稳定能力. 自由配体的光异构化产率和热弛豫参数详见表1.

3.2 配体与Cl⁻结合常数的测定

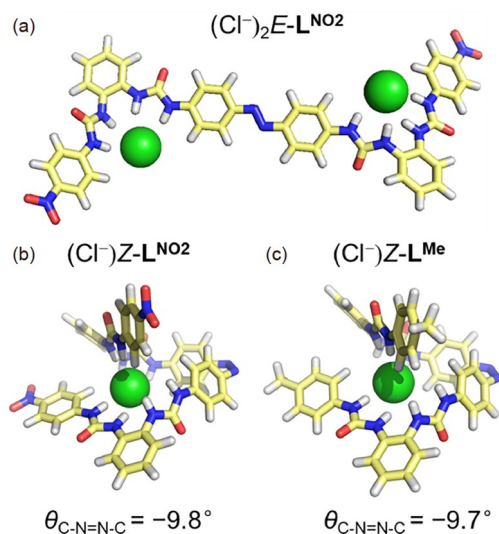
配体的顺反异构体具有明显的构象差异, 反式结构中双二脲基远相距较远, 每个二脲基元能够与一个氯离子配位, 形成A₂L型配合物; 顺式结构中双二脲基于距离较近, 形成AL型配合物. 通过密度泛函理论(DFT, B3LYP,6-31G(d))计算优化了两个配体顺反异构体与氯离子的配合物结构, 如图2所示. 反式结构中, 偶氮苯中心近似于平面结构; 单个配体与两个氯离子配位, 每个氯离子与二脲基元形成四重氢键作用. 两个氯离子之间的距离约为16.5 Å, 根据Pauli repulsion规则, 氯离子之间排斥作用可忽略. 顺式结构中, 氯离子同样通过四重氢键作用配位, 但只有末端的两个脲基参与配位, 靠近偶氮中心的两个脲基则由于顺式偶氮结构较大的空间位阻影响, 无法参与氢键作用. 顺式偶氮中心二面角分别为-9.8°和-9.7°, 这与顺式偶氮苯类分子的晶体结构类似^[19], 同样说明顺式结构偶氮苯存在明显的空间位阻. 四重氢键作用对氯离子的配位作用与早期文献报道的氯离子结合构型一致^[20], 生命中氯离子结合蛋白结构同样依靠四重氢键作用稳定氯离子^[21].

核磁滴定实验分别测定了两个配体顺反异构体与氯离子的结合常数. ¹H NMR谱图表明, 随着氯离子的加入, 配体的核磁发生明显变化, 脲基NH的化学位移向低场移动, 表明配体通过脲基与氯离子之间的氢键作用配位. 对于反式异构体, 由于两侧二脲基元位置较远, 两个氯离子之间的配位干扰忽略不计, 在实际拟合中按照两个独立的1:1配位模式简化处理(具体计算方法和步骤参见网络版补充材料第4部分). 结果表明, 配体L^{NO2}和L^{Me}的反式异构体与氯离子的结合常数分别为975 ± 61和710 ± 32 M⁻¹; 顺式异构体与氯离

表1 配体及其配合物的光异构化和热弛豫数据汇总^{a)}Table 1 Photoswitching and thermal relaxation properties of bis-bis(urea) ligands and their anion complexes^{a)}

配体种类	PSS ₃₈₀ (E/Z) ^{b)}	PSS ₅₁₀ (E/Z) ^{b)}	$\tau_{1/2}$ (h) ^{c)}
L^{NO_2}	16:84	92:8	3.7
$(Cl^-)L^{NO_2}$	17:83	80:20	4.5
$(SO_4^{2-})_2L^{NO_2}$	22:78	87:13	7.4
L^{Me}	5:95	87:13	4.7
$(Cl^-)L^{Me}$	5:95	81:19	4.3
$(SO_4^{2-})_2L^{Me}$	5:95	92:8	5.1

a) 通过¹H NMR (20% v/v DMSO-*d*₆/CD₃CN, 400 MHz)实验测定, L^{NO_2} 和 L^{Me} 配体分别采用四乙基铵和四甲基铵作为抗衡阳离子; b) PSS表示光稳态, 照射时间: 60 min; c) 通过Eyring曲线拟合得到的298 K时的半衰期

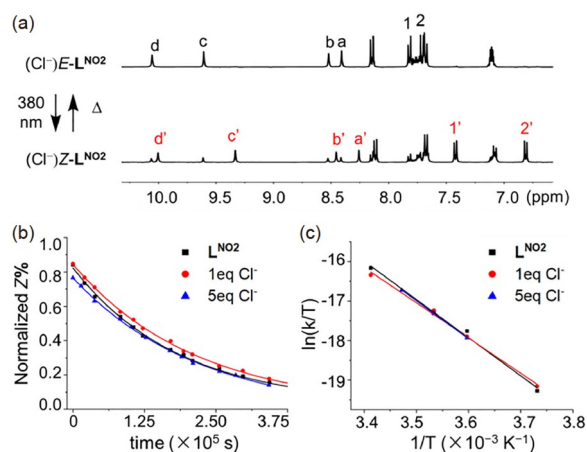
图2 DFT计算模拟的氯离子配位结构图. (a) $(Cl^-)_2E-L^{NO_2}$; (b) $(Cl^-)Z-L^{NO_2}$; (c) $(Cl^-)Z-L^{Me}$ (网络版彩图)Figure 2 DFT-optimized structures for chloride coordinated complexes. (a) $(Cl^-)_2E-L^{NO_2}$, (b) $(Cl^-)Z-L^{NO_2}$, and (c) $(Cl^-)Z-L^{Me}$ (color online).

子的结合常数分别 1239 ± 33 和 $510 \pm 8 M^{-1}$. 相比于 L^{NO_2} , L^{Me} 的氯离子结合能力较小, 主要由于末端甲基苯的给电子能力较强导致相邻脲基NH的酸性降低, 氢键结合能力减弱. 与理论计算模拟结构预测一致, 顺反异构体与氯离子的配位强度主要取决于末端脲基NH的酸度. 因此, 相比于反式异构体, L^{NO_2} 顺式异构体与氯离子结合能力增大, L^{Me} 顺式异构体的氯离子结合能力减小.

3.3 氯离子配位单螺旋结构的异构化行为

核磁和紫外-可见光谱实验证实, 氯离子配位对配体的光异构化产率没有影响. 如图3a和表1所示, 在380和510 nm光照下, 氯离子配合物表现了与配体相似的光异构化产率. 然而, 偶氮基元的 $Z \rightarrow E$ 热弛豫速率受氯离子配位作用影响明显. 通过¹H NMR监测不同温度下异构体分布, 研究了氯离子配合物热弛豫行为. 根据Eyring公式可得出298 K时 $(Cl^-)Z-L^{NO_2}$ 和 $(Cl^-)Z-L^{Me}$ (氯离子当量数为1时)的热弛豫半衰期分别为4.5和4.3 h. 与自由配体相比, $(Cl^-)Z-L^{NO_2}$ 的热弛豫半衰期延长了21.6%; $(Cl^-)Z-L^{Me}$ 的热弛豫半衰期缩短了8.5%, 这与两个配体顺反异构体与氯离子配位强度的变化顺序一致.

为进一步理解氯离子结合能力与热弛豫速率之间的关系, 搭建了配体在氯离子存在下的光异构体流程图, 如图4所示. 根据早期研究可知, 氯离子结合对配体的光异构化产率没有影响; 对光异构化速率的影响主要取决于两个因素, 如图1b所示, 顺式结构与氯离子的结合能力和氯离子结合后偶氮双键区域的电荷密度. 在早期研究中, 阴离子配位无法克服偶氮双键电荷密度增加的影响, 使得偶氮配体与阴离子结合后热弛豫速率明显加快. 对于配体 L^{NO_2} , 氯离子的配位作用

图3 (a) $(Cl^-)E-L^{NO_2}$ 异构化核磁图对比(1 mM, 20% v/v DMSO-*d*₆/CD₃CN, 400 MHz, 298 K). 自由配体 L^{NO_2} 及不同当量氯离子存在下的(b)顺式异构体在278 K时的热弛豫变化图和(c) Eyring公式处理图(网络版彩图)Figure 3 (a) Stacked ¹H NMR spectra of $(Cl^-)E-L^{NO_2}$ upon isomerization (1 mM, 20% v/v DMSO-*d*₆/CD₃CN, 400 MHz, 298 K). (b) Normalized Z-isomer fraction plots at 278 K and (c) Eyring plots of L^{NO_2} and the complexes with different equivalents of chloride anion (color online).

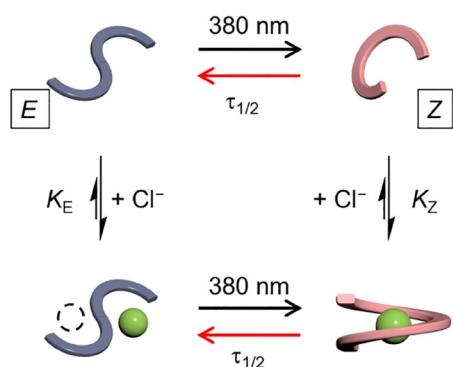


图4 光异构化和氯离子配位作用平衡示意图(网络版彩图)
Figure 4 The equilibria involved in chloride coordination and photoisomerization (color online).

使得热弛豫半衰期由3.7 h延长到4.5 h. 这是少见的阴离子配位作用抑制偶氮类配体热弛豫速率的现象. 主要因为顺式结构与氯离子的配位强度(1239 M^{-1})大于反式结构的配位强度(975 M^{-1}), 顺式结构在氯离子配位作用下稳定性增加; 此外, 末端硝基苯的吸电子作用使得偶氮双键区域的电荷密度受阴离子配位作用的影响较小. 相比之下, 受氯离子配位作用影响, 配体 L^{Me} 的热弛豫半衰期则由4.7 h缩短到4.3 h. 由于末端甲基苯的给电子效应, 且其顺式异构体的氯离子配位强度(510 M^{-1})小于反式异构体的配位强度(710 M^{-1}), 顺式结构与氯离子配位后稳定性无法提高; 同时, 阴离子配位诱导的电荷排斥使得偶氮双键区域的电荷密度增强. 因此, $(\text{Cl}^-)\text{Z-L}^{\text{Me}}$ 的热弛豫速率比自由配体较快. 这与早期文献报道的阴离子配位作用诱导热弛豫速率加快的结论一致^[12]. 本研究表明, 通过增加末端取代基的吸电子能力, 增加顺式结构的阴离子配位能力, 均有利于实现对偶氮基元热弛豫速率的抑制^[22].

此外, 在上述的氯离子配合物热弛豫研究中, 氯离子当量数为1, 反式结构中两个二脲结合位点只有一个参与氯离子配位. 为进一步研究反式结构的阴离子配位作用对热弛豫速率的影响, 随后研究了5个当量氯离子存在下配体 L^{NO_2} 的热弛豫行为. 不同温度下的热弛豫实验表明, 298 K下 $(\text{Cl}^-)_5\text{Z-L}^{\text{NO}_2}$ 的热弛豫半衰期为3.8 h, 如图3所示. 相比于 $(\text{Cl}^-)\text{Z-L}^{\text{NO}_2}$ 的热弛豫速率(半衰期为4.5 h)明显加快, 主要是由于反式结构中两个二脲位点都与氯离子配位, 反式结构氯离子配合物的稳定性增大, 使热弛豫速率加快. 前期文献报道中也证实, 增加客体当量数有助于加速热弛豫速率.

综上所述, 通过比较两个配体顺反异构体与氯离子的配位能力和热弛豫行为可以看出, 热弛豫速率除了与配体自身的电荷分布有关, 顺反异构体的阴离子配位能力也会对此造成影响. 吸电子基团、顺式结构较强的阴离子配位均有助于抑制偶氮基元的热弛豫速率.

3.4 硫酸根配位双螺旋结构的异构化行为

为进一步研究阴离子配位作用对偶氮基双二脲配体光异构化行为的影响, 将阴离子由氯离子更换为电荷、尺寸和形状较大的硫酸根离子(SO_4^{2-}). 早期报道发现, 硫酸离子能够与两个二脲基元通过八重氢键作用配位, 比氯离子配位作用更稳定. 单晶衍射结构表明, 配体 L^{NO_2} 在反式状态下与硫酸根离子能够形成2:2的复式配合物, 如图5a, b所示. 两个硫酸根离子与两个配体结合, 每个硫酸根与两个双二脲基元形成八重氢键作用. 此时, 两个偶氮苯几乎处于同一个平面, 这与理论模拟中反式配体与氯离子的配位结合构型类似(图2a). ^1H 和2D DOSY核磁实验同样表明, 配体 L^{NO_2} 的反式结构与硫酸根形成2:2复式配合物. 反式状态下, L^{Me} 配体同样能够与硫酸根离子形成2:2复式配合物.

^1H NMR表明, 硫酸根离子配位作用对配体光异构化产率影响很小, 380和510 nm光照射下均表现了与相应的自由配体相当的光异构化产率, 详细数据见表1. 在380 nm可见光照射下, 反式2:2配合物异构化为顺式配合物. ^1H 和DOSY核磁表明, 顺式配合物尺寸与反式2:2配合物尺寸相近, 同样为2:2配合物. L^{NO_2} 配体顺反异构体与硫酸离子配位后的2D DOSY实验扩散系数分别为 $(6.9 \pm 0.02) \times 10^{-10}$ 和 $(7.1 \pm 0.03) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. 理论模拟结构表明(图5c), 顺式状态下硫酸根离子同样能与配体形成八重氢键作用. 复式配合物的纵向长度变短, 两个硫原子的距离由15.5 Å缩短为12.6 Å. 由于偶氮苯基元顺式状态下的位阻较大, 顺式结构难以与硫酸根形成1:1配合物, 核磁和理论计算实验均证明顺式结构2:2配合物的形成. 紫外-可见光谱实验表明, 两个配体与硫酸根离子配位后仍保持良好的光异构化抗疲劳性, 详细数据参见网络版补充材料.

热弛豫实验表明, 硫酸根离子的配位作用对两个配体的热弛豫速率均有抑制作用. 通过一级反应动力学拟合和Eyring方程得出(图5d), $(\text{SO}_4^{2-})_2\text{Z-L}^{\text{NO}_2}$ 和 $(\text{SO}_4^{2-})_2\text{Z-L}^{\text{Me}}$ 在298 K时的半衰期分别为7.4和5.1 h.

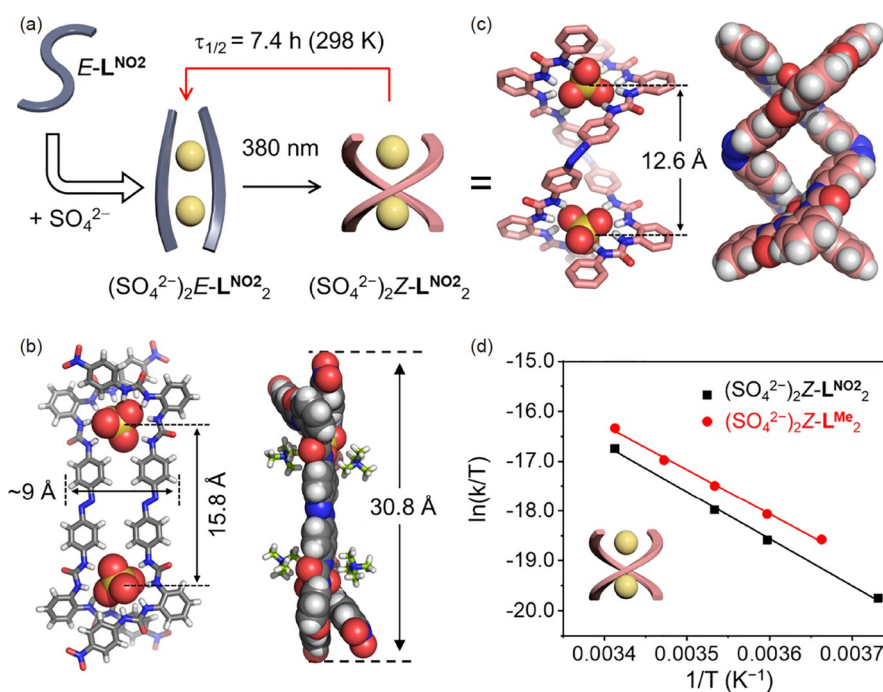


图5 (a) 硫酸根配位诱导的双螺旋结构及其光异构化行为; (b) 双螺旋 $\text{TEA}_4(\text{SO}_4)_2\text{E-L}^{\text{NO}_2}$ 的单晶衍射结构图; (c) 双二脲配体的顺式结构与硫酸根离子的理论模拟结构; (d) 双螺旋组装结构的热弛豫Eyring公式处理图(网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic presentation for the sulfate coordination driven double helicate and its isomerization. (b) Single crystal X-ray diffraction structures of double strands $\text{TEA}_4(\text{SO}_4)_2\text{E-L}^{\text{NO}_2}$. (c) Optimized structure of Z-isomerized double helicate. (d) Eyring plots for the thermal relaxation of double helicites (color online).

与自由配体、氯离子配合物相比, 硫酸根配合物由于结构的拓扑复杂性增加, 表现出更明显的热弛豫速率抑制现象. 主要原因是硫酸根离子通过八重氢键作用与配体配位, 其配位结合强度高; 同时顺式2:2配合物为螺旋结构, 其拓扑复杂度高.

4 结论

综上所述, 本文设计合成了一类偶氮苯基双二脲

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Chen CW, Whitlock Jr. HW. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 4921–4922
- Tecilla P, Bonifazi D. *Chemistryopen*, 2020, 9: 538–553
- Wang Y, Bie F, Jiang H. *Org Lett*, 2010, 12: 5786
- Lee S, Flood AH. *J Phys Org Chem*, 2013, 26: 79–86

配体, 表现了特征的氯离子和硫酸根离子配位性质. 顺式配体能够与氯离子和硫酸根离子分别形成1:1和2:2配合物. 氯离子配位作用对配体中偶氮基元热弛豫速率的影响取决于顺式结构与氯离子的配位强度. 强配位作用、配体末端取代基的吸电子作用均有助于抑制热弛豫速率. 硫酸根离子更强的配位作用, 配合物的拓扑复杂性也能抑制偶氮的热弛豫速率. 本文研究为理解阴离子配位参与的光刺激响应体系的光异构化行为提供了新的理论参考和实验指导.

- 5 Parks FC, Liu Y, Debnath S, Stutsman SR, Raghavachari K, Flood AH. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 17711–17723
- 6 Welleman IM, Hoorens MWH, Feringa BL, Boersma HH, Szymański W. *Chem Sci*, 2020, 11: 11672–11691
- 7 Yang Z, Liu Z, Yuan L. *Asian J Org Chem*, 2021, 10: 74–90
- 8 Johnson TG, Sadeghi-Kelishadi A, Langton MJ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 10455–10461
- 9 Duan H, Han S, Zhan T, Liu L, Zhang K. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202212707
- 10 Shinkai S, Nakaji T, Ogawa T, Shigematsu K, Manabe O. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 111–115
- 11 Würthner F, Rebek J. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1995, 1727–1734
- 12 Wezenberg SJ. *Chem Commun*, 2022, 58: 11045–11058
- 13 Dąbrowa K, Niedbała P, Jurczak J. *J Org Chem*, 2016, 81: 3576–3584
- 14 Dąbrowa K, Jurczak J. *Org Lett*, 2017, 19: 1378–1381
- 15 Dąbrowa K, Niedbała P, Jurczak J. *Chem Commun*, 2014, 50: 15748–15751
- 16 Choi YR, Kim GC, Jeon HG, Park J, Namkung W, Jeong KS. *Chem Commun*, 2014, 50: 15305–15308
- 17 Wang Y, Li B, Zhu J, Zhang W, Zheng B, Zhao W, Tang J, Yang X, Wu B. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202201789
- 18 Liang L, Zhao W, Yang XJ, Wu B. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 3218–3229
- 19 DiNardi RG, Douglas AO, Tian R, Price JR, Tajik M, Donald WA, Beves JE. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202205701
- 20 Li H, Kou L, Liang L, Li B, Zhao W, Yang XJ, Wu B. *Chem Sci*, 2022, 13: 4915–4921
- 21 Dutzler R, Campbell EB, Cadene M, Chait BT, MacKinnon R. *Nature*, 2002, 415: 287–294
- 22 Shen Z, Xu Y, Wang C, Qiao B. *ChemPhotoChem*, 2022, 6: e202200004

Anion coordination suppressed thermal relaxation of azobenzene based molecular tweezers

Jiajia Zhu, Ya-Zhi Chen, Wei Zhao*, Biao Wu*

Key Laboratory of Medicinal Molecule Science and Pharmaceutics Engineering, Ministry of Industry and Information Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

*Corresponding authors (email: zhaocem@bit.edu.cn; wubiao@bit.edu.cn)

Abstract: The azobenzene-based molecular tweezers can regulate the uptake and release of substrate upon light irradiation making it extensively studied in the fields of molecular recognition, catalysis, and transmembrane transport. The investigation of thermal relaxation behaviors contributes to understanding the photochemical and photophysical properties of photoswitch molecules and provides design principles of new azobenzene molecules. Strong coordination of cationic or neutral substrates with the *cis* isomer can suppress the thermal relaxation rate of azobenzene units. However, due to the increased charge density in the azobenzene double bond region, anion coordination typically accelerates the thermal relaxation rate. In this study, azobenzene-based *bis-bis*(urea) ligands were designed. With enhanced multiple hydrogen bonding interactions, the thermal relaxation rate of azobenzene was successfully suppressed upon anion coordination. Compared with the free ligand, the thermal relaxation rate of chloride-coordinated single helix was decreased by 20%, and the thermal relaxation rate of sulfate-coordinated double helicate was decreased by 50%.

Keywords: anion coordination, azobenzene, molecular tweezers, oligoureas, thermal relaxation

doi: [10.1360/SSC-2023-0147](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0147)