

偶氮苯光色基元修饰的杯芳烃的荧光性能和液晶行为

龚林波 龚淑玲* 董海青 张春雷 陈远荫

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘要 对甲基偶氮苯酚 **1** 与 1,6-二溴己烷反应合成 4-甲基-4'-(ω -溴己氧基)偶氮苯 **2** 化合物 **2** 与杯[4]芳烃作用得到下缘有偶氮苯光色基元修饰的杯[4]芳烃 **3** 用 ^1H NMR 和 ESIMS 验证了化合物 **3** 的结构。荧光光谱分析表明, 在生色团浓度为 $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的范围内, 化合物 **3** 的荧光强度比化合物 **1** 高 2~4 倍, 说明偶氮苯基元键连到杯芳烃骨架上后, 其荧光量子产率可以明显提高。用热台显微镜和 DSC 分析了化合物的液晶行为。化合物 **2** 降温过程中在 $87.4 \sim 84.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 呈现液晶性, 而化合物 **3** 在升温过程中, 于 $209.4 \sim 219.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 形成镶嵌织态。杯芳烃骨架有利于偶氮苯液晶单元构象的固定以及高温液晶相的形成。

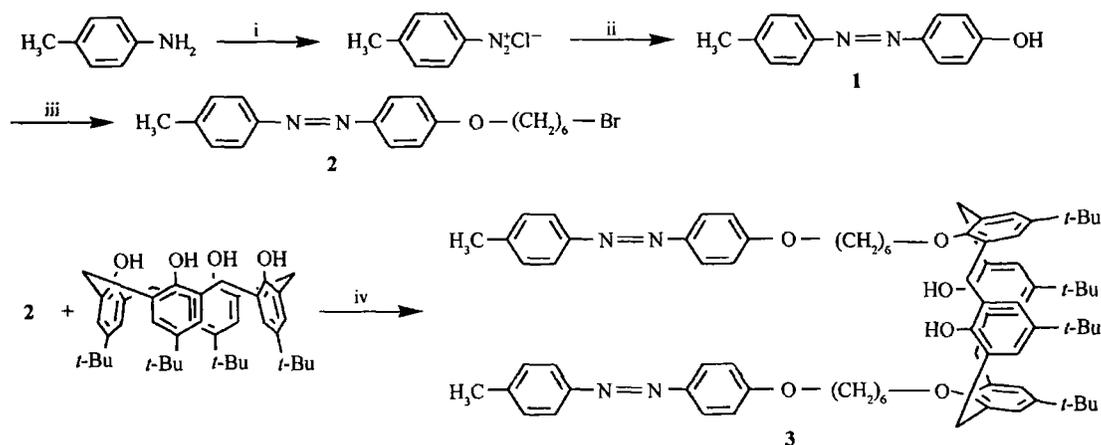
关键词 偶氮苯, 杯[4]芳烃, 热致液晶, 荧光

中图分类号: O621.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)09-1023-04

杯[n]芳烃是由苯酚单元通过亚甲基经 2,6 位连接而成的一类具有独特空穴结构的环状低聚物, 其上缘和下缘均有可进一步修饰的活性点, 是一类很好的分子平台。基于杯芳烃构筑的新型光活性分子^[1-3]及液晶衍生物^[4,5]一直备受关注。偶氮类试剂用于测定金属离子具有灵敏度高、选择性好的优点^[6]。偶氮苯及其衍生物的光化学活性以及可逆的顺式-反式异构化的能力, 已成为分子开关和数据储存装置的一种很有前景的材料^[7]。通过重氮化反应可将不同的偶氮基团引入杯芳烃上缘^[8,9], 利用偶氮基团的软配位环境及杯芳烃主体的独特形态构成对过渡金属离子具有色变识别功能的主体分子^[10,11]。敖波等^[12]合成了具有液晶性的上缘偶氮化的杯[4]芳烃衍生物, 其初始相变温度较低且相变温度范围较宽。将偶氮苯基团引入杯芳烃下缘的研究相对较少。Rojana thanes 等^[13]合成了杯芳烃下缘含有偶氮苯基团的杯芳冠醚, 它对 K^+ 、 Na^+ 有络合作用, 偶氮基团的氮上孤对电子参与了配合, 这种配合作用导致顺式与反式热平衡移动, 可望用于合成新型的光开关电极。Matsuzawa 等^[14]利用杯芳烃下缘长的烷基链形成的洞穴包合偶氮苯液晶小分子, 所制成的混合分子流动膜中液晶小分子垂直取向于水表面, 有效地得到了超薄液晶膜。本文通过对甲基偶氮苯酚 **1** 与 1,6-二溴己烷反应合成 4-甲基-4'-(ω -溴己氧基)偶氮苯 **2**^[15], 化合物 **2** 与杯[4]芳烃作用得到下缘有偶氮苯光色基元修饰的杯[4]芳烃 **3** 合成途径如下所示。采用荧光光谱、热台显微镜和差示扫描量热法研究和比较了化合物的光谱性质和液晶行为。



Reagents and conditions: (i) NaNO_2 , 3 equiv. HCl , $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$; (ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, NaOH , $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$;
(iii) $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$, K_2CO_3 , acetone, reflux; (iv) K_2CO_3 , acetone, reflux

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Varian Mercury VX 300型核磁共振仪(美国), 300 MHz TMS 作内标, CDCl₃作溶剂; Finnigan-LCQ Advantage型离子阱检测质谱仪(美国), 毛细管柱温 200 °C, 喷雾电压 4.5 kV, 正离子模式; RF-5301PC SHIMADZU型荧光仪(日本); Peak in Elmer Diamond DSC型差示扫描量热仪(美国), 升温 and 降温速率均为 5 °C/min; OLYMPUS BX51型偏光显微镜(日本); Reichert 7905型熔点测定仪(美国), 温度未校正。对叔丁基杯[4]芳烃参考文献[16]方法合成, 其它试剂均为分析纯, 所用溶剂经干燥和蒸馏后使用。

1.2 化合物的合成

参考文献[15], 将 2.14 g(0.02 mol)对甲苯胺溶于 3 mol/L的 HCl中, 冷却至 0 °C, 滴加 1.38 g(0.02 mol)亚硝酸钠溶液, 溶液呈黄色。继续搅拌 15 min, 此时体系呈酸性。将 1.88 g(0.02 mol)苯酚钠溶液滴加到上述黄色溶液中, 搅拌过程中逐渐出现黄色沉淀。滴加完毕后, 继续搅拌 15 min, 抽滤, 用蒸馏水洗至水溶液呈弱酸性, 固体于 V(乙醇)/V(水)=1:2的溶液中重结晶, 得到 3.3 g黄色晶体对甲基偶氮苯酚(1), 产率为 78.1%。

参考文献[15]方法, 在 N₂气保护下, 2.0 g(4.38 mmol)化合物 1, 6.8 g(0.028 mol)1,6-二溴己烷, 50 mL丙酮, 3.0 g(0.01 mol)无水 K₂CO₃搅拌回流反应 24 h, 过滤, 蒸除大部分丙酮, 然后用石油醚沉淀, 粗产物经柱层析分离(淋洗剂: CHCl₃)得到 1.3 g黄色固体 4-甲基-4'-(ω-溴己氧基)偶氮苯(2), 产率为 78.9%。

0.56 g(0.75 mmol)对叔丁基杯[4]芳烃-甲苯包合物, 0.80 g(2.0 mmol)化合物 2, 0.22 g(1.6 mmol) K₂CO₃, 50 mL干燥乙腈在 N₂气保护下于 80 °C搅拌回流反应至点板对叔丁基杯[4]芳烃原料点消失。减压蒸出大部分溶剂, 稍冷后加入 30 mL二氯甲烷和 30 mL体积分数为 10%的 HCl搅拌, 分出有机层, 水洗, 用无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液浓缩, 硅胶(粒度为 0.074~0.147 mm)柱层析分离, 用 V(二氯甲烷)/V(石油醚)=1:1的混合液淋洗, 得 1,3-双(对甲基偶氮苯氧己氧基)杯[4]芳烃 3, 0.67 g, 产率为 68.3%。

2 结果与讨论

2.1 1,3-双(对甲基偶氮苯氧己氧基)杯[4]芳烃 3的结构表征与反应研究

合成产物的 ¹H NMR、ESI-MS 表征结果列于表 1。

表 1 化合物 1, 2 和 3 的核磁、质谱测定结果

Table 1 ¹H NMR, ESI-MS results of compounds 1, 2, 3

Compound	Yield %	mp / °C	¹ H NMR, δ and ESI-MS
1	78.1	151~152	2.43(s, 3H, CH ₃), 6.95(d, 2H, J=8.7 Hz, ArH), 6.96(1H, overlapped OH), 7.30(d, 2H, J=8.1 Hz, ArH), 7.80(d, 2H, J=8.4 Hz, ArH), 7.87(d, 2H, J=8.7 Hz, ArH)
2	78.9	100~101	1.86(m, 8H, (CH ₂) ₄ CH ₂ Br), 2.41(s, 3H, CH ₃), 3.43(t, 2H, J=6.6 Hz, CH ₂ Br), 4.04(t, 2H, J=5.8 Hz, OCH ₂), 6.98(d, 2H, J=7.5 Hz, ArH), 7.28(d, 2H, J=7.5 Hz, ArH), 7.81(d, 2H, J=7.5 Hz, ArH), 7.93(d, 2H, J=7.5 Hz, ArH)
3	68.3	206~208	0.98(s, 18H, C(CH ₃) ₃), 1.28(s, 18H, C(CH ₃) ₃), 1.85(m, 16H, (CH ₂) ₄), 2.42(s, 6H, CH ₃), 3.32(d, 4H, J=12.6 Hz, ArCH ₂ Ar), 3.99(t, 4H, J=7.5 Hz, CH ₂ O), 4.05(t, 4H, J=6.6 Hz, CH ₂ O), 4.29(d, 4H, J=12.6 Hz, ArCH ₂ Ar), 6.83(s, 4H, ArH), 6.95(d, 4H, J=7.5 Hz, ArH), 7.05(s, 4H, ArH), 7.27(d, 4H, J=7.5 Hz, ArH), 7.74(s, 2H, OH), 7.80(d, 4H, J=7.5 Hz, ArH), 7.86(d, 4H, J=7.5 Hz, ArH); ESI-MS m/z=1237.6[M+] ⁺

1,3-双(对甲基偶氮苯氧己氧基)杯[4]芳烃 3 的 ESI-MS 质谱图出现 m/z=1237.6[M+]⁺峰, 说明其可能具有预期的双取代杯[4]芳烃结构。¹H NMR 谱中叔丁基和芳氢均表现为 1:1 的单峰, 表明其具有高度对称性。杯[4]芳烃单元的亚甲基表现为 1:1 对双峰, 说明杯[4]芳烃单元为锥式构象。化合物 3 的羟基峰表现为单峰, 这些都证明了产物具有 1,3-双取代杯[4]芳烃结构。

对叔丁基杯[4]芳烃与 4-甲基-4'-(ω-溴己氧基)偶氮苯 2 反应, 即使采用全取代所需 4 倍量的化合

物 2 碱的用量也增加, 主要产物仍然为 1, 3 双取代杯 [4] 产物, 未分离得到纯的四取代产物。

2.2 荧光性能

以 $V(\text{MeOH}) : V(\text{THF}) = 15 : 1$ 的混合液为溶剂, 配制不同浓度的化合物 1、2 和 3 的溶液。选取最佳激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 307 \text{ nm}$, 分别测定化合物 1、2 和 3 在不同浓度下的荧光发射光谱。将 3 种化合物发射光谱的最大荧光强度对偶氮苯生色团浓度作图, 结果见图 1。图中可以看出, 在生色团浓度为 $0.008 \sim 0.800 \text{ mmol/L}$ 的范围内, 在含有相同生色团浓度的情况下, 化合物 1 和 2 的荧光强度相差不大, 但是化合物 3 的荧光强度却比化合物 1、2 的荧光强度高 2 ~ 4 倍, 这说明将偶氮苯基团键联到杯芳烃骨架上后, 生色团的荧光强度增强。可能原因之一为化合物 3 的分子体积较大, 分子在溶液中的活动受限, 分子碰撞猝灭的几率降低, 荧光强度增强。此外固定在杯芳烃 1、3 位的 2 个偶氮苯基通过柔性链段的运动而靠近, 由于 $\pi-\pi$ 作用, 分子中偶氮苯单元排列的有序性增加, 分子刚性增强, 荧光量子产率提高。

偶氮苯基团的浓度大于 0.8 mmol/L 时, 3 种化合物的荧光强度均趋向于 0 差异不明显。可能是由于浓度较高时, 分子碰撞的几率增大, 有很强的荧光猝灭作用所致。

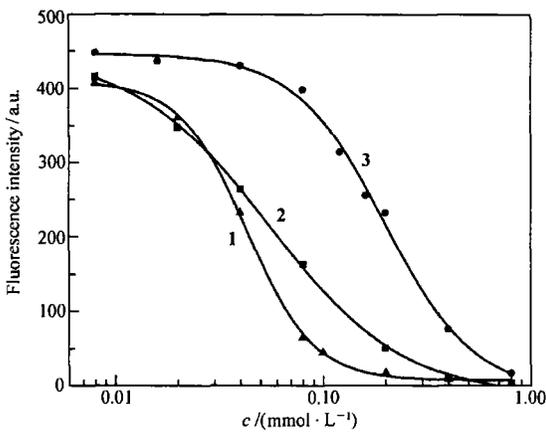


图 1 化合物 1、2 和 3 最大荧光强度与生色团浓度的关系

Fig 1 Fluorescence intensities of compounds 1, 2, 3 at different concentrations

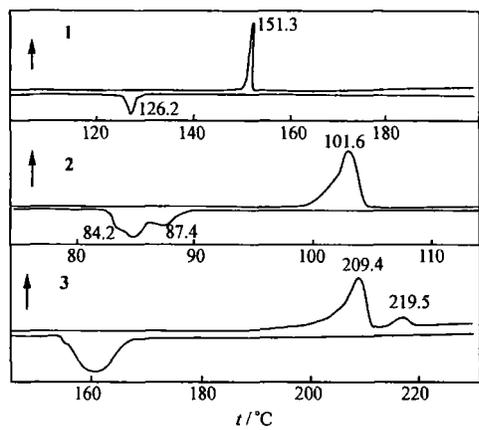


图 2 化合物 1、2 和 3 的 DSC 曲线

Fig 2 The DSC curves of compounds 1, 2, 3

2.3 液晶行为

化合物 1、2 和 3 的 DSC 谱图见图 2 通过热台偏光显微镜观察的液晶化合物的织态特征见图 3。DSC 分析表明, 化合物 1 在升、降温过程中都只出现 1 个峰, 表明升温 and 降温过程中不出现液晶相态。化合物 1 升温过程中在 $151.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个熔融吸热峰, 直接从晶态变成各向同性; 降温过程中在 $126.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现结晶峰。化合物 2 升温过程中在 $101.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个熔融峰, 降温过程中在 87.4 和 $84.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 分别呈现 1 个较大的放热峰和 1 个较小的肩峰。偏光显微镜观察到化合物 2 在降温过程中首先出现许多形状规则的球晶, 随着球晶的长大, 聚集成破碎的焦锥织态 (图 3a), 这是近晶态的典型形态。化合

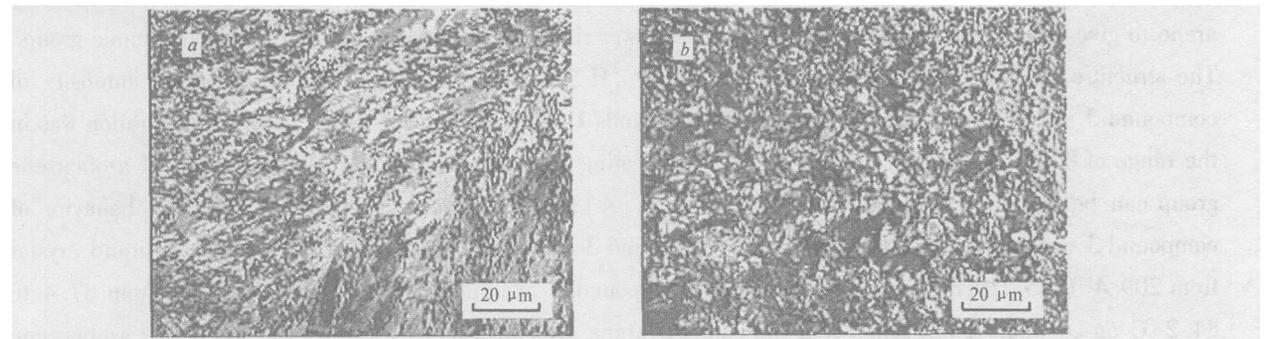


图 3 在偏光显微镜下观察的化合物液晶相的织态

Fig 3 The POM images of the liquid crystalline phase

a. compound 2 at $84.7 \text{ }^\circ\text{C}$ in cooling process; b. compound 3 at $215.0 \text{ }^\circ\text{C}$ in heating process

物 3 与化合物 2 相比, 有较高的相转变温度和热稳定性。DSC 谱图显示加热过程中, 化合物 3 在 209.4 和 219.5 °C 呈现 1 个较大的吸热峰和 1 个较小的吸热峰。偏光显微镜观察到化合物 3 在这个温度区间形成镶嵌织态(图 3b)。只有反式构型的偶氮苯基团是介晶单元, 所以化合物 3 在液晶相时偶氮苯单元应该是反式构型。将偶氮苯基团键联到杯芳烃骨架上后, 有利于 2 个侧基的相互作用, 增加偶氮苯单元排列的有序性。杯芳烃骨架对于偶氮类液晶单元构象的固定以及高温液晶相的形成都是有利的。

参 考 文 献

- 1 (a) LIN Lin(林琳), WU CaiYing(吴采樱). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 1997 **25**: 850
- 2 MA Hu-mi(马会民), MA Quan-Li(马泉莉). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 2002 **30**(9): 1 137
- 3 Amadori N, Accorsi G, Rio Y, *et al*. *New J Chem*[J], 2004 **28**: 1 627
- 4 Xu B, Swager T M. *J Am Chem Soc*[J], 1993 **115**(3): 1 159
- 5 Gu T, Accorsi G, Amadori N, *et al*. *Tetrahedron Lett*[J], 2001 **12**: 2 309
- 6 ZHANG Hua Shan(张华山), MOU Wen Yu(牟文瑜), CHENG Jie Ke(程介克). *Chem Reag*(化学试剂)[J], 1992 **14**(5): 279
- 7 WU Li Feng(吴立峰), PENG Hua Gen(彭华根), WANG Xiao Gong(王晓工), *et al*. *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2000 **16**(4): 147
- 8 Bouoit M, on é sino s S Bassus J Perrin M, *et al*. *Tetrahedron Lett*[J], 2000 **41**: 2 563
- 9 Deligöz H, Ercan N. *Tetrahedron*[J], 2002 **58**: 2 881
- 10 Ma H, Jarzak U, Thiemann W. *Anal Chem Acta*[J], 1998 **362**: 121
- 11 Lu J Q, Chen R He X W. *J Electroanal Chem*[J], 2002 **528**: 33
- 12 AO Bo(敖波), WEI Xiao Q iang(魏孝强), ZOU Ping(邹萍). *J Sichuan Univ*(四川大学学报)[J], 2000 **7**(6): 949
- 13 Rojanathanes R, Pipoosanakaon B, Tun t h n i T, *et al*. *Tetrahedron*[J], 2005 **61**: 1 317
- 14 Matsuzawa Y. *Colloids and Surface A Physicochem Eng Aspects*[J], 2004 **247**: 47
- 15 Ujiié S, Imura K. *Polym J*[J], 1993 **25**(4): 347
- 16 Gutsche C D, Iqbal M. *Org Synth*[J], 1990 **68**: 234

Fluorescence Property and Liquid Crystalline Behavior of Calix[4] arene Containing Azobenzene Photochromic Group

GONG Lin-Bo, GONG Shu-Ling*, DONG Hai-Qing, ZHANG Chun-Lei, CHEN Yuan-Yin
(School of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The reaction of 4'-hydroxy 4-methyl azobenzene (**1**) and 1,6-dibromohexane afforded 6-bromo-1-(4-(4-methylphenyl)azo)phenyloxy hexane (**2**), which was further reacted with *p-tert* butylcalix[4]arene to give calix[4]arene derivative (**3**), whose lower rim was modified by azobenzene photochromic group. The structure of compound **3** was characterized by ¹H NMR and ESIMS. The fluorescence intensity of compound **3** is 2~4 times higher than that of compounds **1** and **2** as the azobenzene group concentration was in the range of 8.0×10^{-5} to 8.0×10^{-4} mol/L, indicating that the fluorescence quantum yield of azobenzene group can be improved by attaching it to the calix[4]arene skeleton. The liquid crystalline behavior of compound **3** was studied by POM and DSC. Compound **3** exhibited enhanced texture of smectic liquid crystal from 209.4 °C to 219.5 °C on heating while compound **2** exhibited liquid crystalline phase from 87.4 to 84.2 °C on cooling. It was found that the calix[4]arene skeleton can fix the conformation of the azobenzene photochromic group and help the formation of liquid crystalline morphology.

Keywords azobenzene, calixarene, mesogenic liquid crystal, fluorescence