

羧酸吡啶类分子间氢键对光致异构化及光化学稳定性影响的谱学研究

吴英¹, 周宏伟², 卜凤泉³, 田颜清², 姜世梅^{1*}

1. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012
2. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012
3. 吉林大学再生医学科学研究所分析生化室, 吉林 长春 130012

摘要 以丁二酸胆甾醇单酯(CSA)作为质子给体,以4-对烷氧基苯甲酰氧基-4-苯乙烯基吡啶(NCn)作为质子受体,通过羧酸和吡啶之间的氢键作用形成氢键诱导液晶化合物(CSA·NCn)。利用紫外光谱研究了含苯乙烯基吡啶基团的液晶化合物NCn及其与丁二酸胆甾醇单酯(CSA)的氢键复合物CSA·NCn在溶液中的光致变色及光化学反应。结果表明,在乙醇溶液中紫外光照射下二者均发生顺反异构化,分子间氢键对顺反异构化反应没有太大的影响;NCn化合物在氯仿溶液中,紫外光照射下发生光化学反应,而CSA·NCn的氯仿溶液,紫外光照射下只发生顺反异构化,这一方面说明光化学反应发生在吡啶的氮端,同时也表明这类氢键液晶化合物中的氢键比较稳定,光照下不发生解离;在NCn和CSA·NCn的乙醇溶液中加入H₂SO₄,两者均发生质子化。表明强酸可以破坏CSA·NCn化合物中的氢键,使含吡啶端基解离出来,同H⁺发生质子化。

关键词 苯乙烯基吡啶;分子间氢键;光异构化;光化学反应

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)03-0503-04

引言

近年来,人们对基于分子识别和分子自组装方式构成的多组分体系寄予了极大的关注。这种方法可以为人们提供一种新的途径去设计和开发所需特殊性质的材料。氢键是构筑此类超分子结构的主要的分子间作用力。通过适当的质子给体和质子受体间的氢键作用,不仅可以改变原来是液晶的质子给受体的相变行为,也可以诱导原来不是液晶的质子给受体使其成为液晶。芳香羧酸和吡啶之间的氢键作用被广泛用于此类氢键诱导液晶材料的构筑^[1-5]。

我们已经通过变温红外光谱和变温拉曼光谱研究了另外一种芳香羧酸和吡啶之间的氢键复合液晶。讨论了分子间氢键的热稳定性及其对液晶行为、分子间排列的影响^[6]。本文利用丁二酸胆甾醇单酯(CSA)作为质子给体,以4-对烷氧基苯甲酰氧基-4-苯乙烯基吡啶(NCn)作为质子受体,通过羧酸和吡啶之间的氢键作用形成了氢键诱导液晶化合物(CSA·NCn)。其中苯乙烯基吡啶类化合物(NCn)是液晶化合物,

具有向列相和近晶相,而丁二酸胆甾醇单酯(CSA)不是液晶化合物;两者的1:1氢键复合物则是液晶化合物,且具有近晶相(Sc)和胆甾相,作者已用DSC、偏光显微镜对此类氢键诱导液晶化合物(CSA·NCn)的相变温度和液晶行为进行了研究。本文利用紫外吸收光谱研究了羧酸和吡啶之间的分子间氢键对光异构化、光化学反应的影响,以进一步探讨分子间氢键的稳定性和反应活性。

1 实验部分

实验所用HCl₃, EtOH为天津天泰精细化学品有限公司生产,分析纯。HCl和H₂SO₄为天津长青试剂厂生产,优级纯。配制溶液要求现用现配,浓度不超过5×10⁻⁵ mol·L⁻¹,避光保存。

实验所用紫外光谱仪为日本Shimadzu UV-3100型双光路光谱仪。所得图中各吸收线均为将石英池吸收及其他各因素自动差减后所得溶液的吸收光谱。紫外吸收光谱的测试条

收稿日期: 2006-11-12, 修订日期: 2007-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20171014, 50573029), 教育部留学回国启动基金项目, 教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IR T0422)和吉林大学创新基金项目资助

作者简介: 吴英, 女, 1959年生, 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室高级工程师 *通讯联系人 e-mail: smjiang@jl.u.edu.cn

件为: 狭缝 2 nm; 扫描速度 200 nm · min⁻¹; 扫描范围 220 ~ 500 nm。照射用紫外光波长为 365 nm。

2 结果与讨论

苯乙烯基吡啶化合物, 由于其可能在液晶、光电功能材

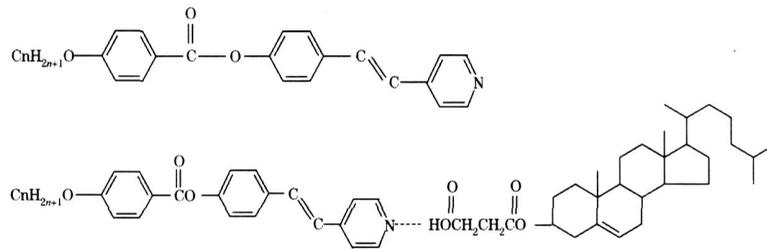


Fig 1 Molecular structures of NcN and CSA · NcN

2.1 含苯乙烯吡啶基团化合物的光异构化反应

图 2 为 NcN 在乙醇溶剂中不同光照时间下的紫外吸收光谱。301 和 310 nm 峰随光照时间增加而吸光度降低, 并向短波方向有少许位移。这是因为此类化合物反式结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁强度比顺式结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁强度强, 且顺式结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁比反式结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁位于更短波长^[11, 12]。顺、反式异构体吸收波长的不同, 除两者生色系统的差异外, 还因为在顺式结构中, 两个苯环受 2,2-两个氢的位阻使两个苯环扭转, 位于同一平面外。反式异构体电子离域范围大, 键张力较小。这类化合物只需很少的能量即发生顺反变化, 这同一些偶氮类、西佛碱类化合物不同。此结果表明 NcN 在光照下发生顺反异构化。同时位于 260 nm 的苯与羰基的共轭吸收带, 受分子中 C=C 双键顺反异构化的影响, 吸收峰强度亦在缓慢增加。

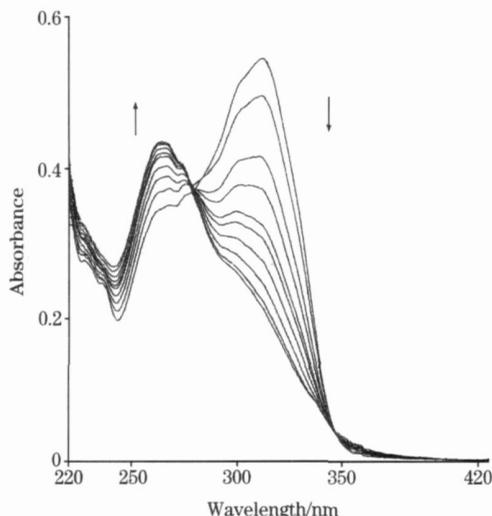


Fig 2 UV-Vis spectra of NcN at different irradiation time in EtOH

图 3 为 CSA · NcN 在乙醇溶剂中不同光照时间下紫外吸收光谱。通过与图 2 对比, 发现两者的变化趋势完全一致, 表明 CSA · NcN 也同 NcN 一样在光照下分子中发生同样的

料、二阶非线性光学方面有实际应用前景^[7, 8], 已引起人们的广泛兴趣。苯乙烯基吡啶化合物的光化学性质类似于二苯乙烯, 具有 C=C 双键, 双键两端分别连接苯环和吡啶环, 形成共轭大键, 在光照下可发生顺-反异构反应, 加成反应和二聚反应等不同的光化学反应^[9, 10]。

两类苯乙烯基吡啶液晶化合物分子结构式如图 1 所示。

顺反异构化反应, 其分子间氢键对顺反异构化没有太大的影响。

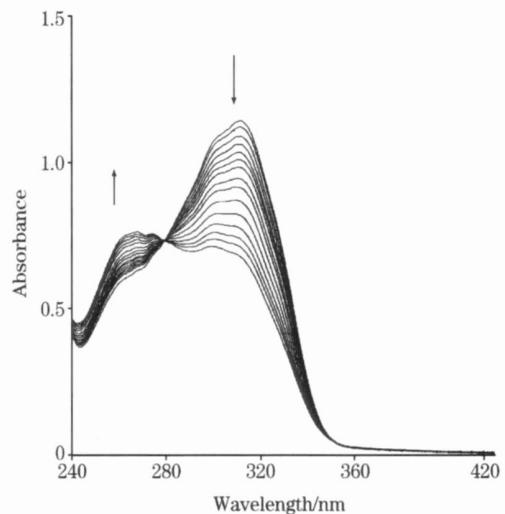


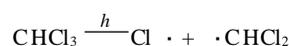
Fig 3 UV-Vis spectra of CSA · NcN at different irradiation time in EtOH

2.2 NcN 和 CSA · NcN 化合物在氯仿溶液中的光化学反应

图 4 为 NcN 在氯仿溶液中紫外光照下不同时间的紫外光谱。从图中可以看出, 随光照时间的增加, 310 和 301 nm 峰逐渐降低。而在 345 nm 处有新峰出现, 随光照时间的增加其吸光度逐渐增强。同时位于 260 nm 的峰也有明显增强, 并逐渐向短波方向移动。在 280, 335 nm 处出现两个等吸收点。

在日光下, NcN 的氯仿溶液不出现 345 nm 峰。而 NcN 的乙醇溶液即使是在同样的光照条件下也没有这个新峰出现。说明新出现的峰不仅同紫外光照射有关, 也与氯仿溶剂有关。

氯仿在紫外光照下可能发生了光化学反应^[13]



由于 CHCl_3 解离出 $\cdot\text{CHCl}_2$ 自由基, 被含苯乙烯吡啶基团化合物中的具有孤对电子的 N 端捕获, 这样对于整个分子的

贡献相当于连上吸电子基团。光化学反应的最终结果,相当于分子键合上强的吸电子基团,电子跃迁总能级降低。表现在紫外光谱中,谱带发生红移。因此,含苯乙烯吡啶基团的化合物在氯仿溶液中紫外灯照射下,会在长波方向出现新峰。

CSA·NCn 同 NCn 结构上相似,都含有苯乙烯基吡啶基团,但不同之处在于 CSA·NCn 中吡啶端胆甾类羧酸通过分子间氢键作用,形成自组装体系。

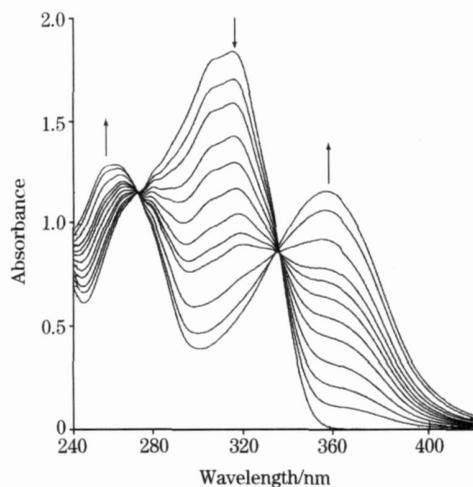


Fig 4 UV-Vis spectra of NCl at different irradiation time in HCCl_3

图5为 CSA·NC1 在氯仿溶剂中不同光照时间下的紫外光谱。与 NCl 在同样条件下的图4相比,有很大的差别,在 345 nm 处没有新峰出现。说明 CSA·NC1 在氯仿溶剂中紫外光照射下没有发生与 NCl 类似的光化学变化。将此图与发生顺反异构化的图3相比,发现两图基本一致。表明 CSA·NC1 在氯仿溶剂中紫外光照射下与其在乙醇溶剂中紫外光照射下的行为一致,只发生顺反异构化,而没有相应的光化学反应发生。此结果证实了我们前面的推论,即光化学反应发生在 NCn 吡啶端 N 原子上。因 CSA·NCn 的吡啶

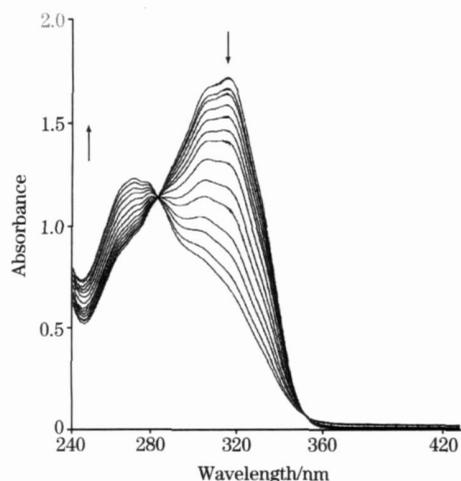


Fig 5 UV-Vis spectra of CSA·NC1 at different irradiation time in HCCl_3

N 端同胆甾羧酸形成分子间氢键,紫外光不足以打开氢键使吡啶 N 端解离出来同溶液中的氢离子及自由基发生光化学反应。紫外光照对氢键没有产生足够的破坏力,表明这类氢键诱导液晶化合物分子中的氢键比较稳定,光照下不发生解离。

2.3 质子化

为了进一步检测分子间氢键的稳定性,在 NCl 和 CSA·NC1 的乙醇溶液中滴入 HCl 或 H_2SO_4 , 吡啶环会发生质子化,吸收峰向长波方向移动。图6给出了 NCl 的乙醇溶液中加入 H_2SO_4 , 化合物发生质子化的紫外光谱。可以看出 300 nm 附近峰消失,而在 350 nm 附近出现新峰,吸收峰红移近 50 nm。同时 260 nm 峰受质子化影响向短波方向移动。我们再来看一下氢键复合物的情形。图7为 CSA·NC1 的乙醇溶液中加入 H_2SO_4 的紫外光谱。同 NCl 化合物的图6相比,变化完全一致。表明 CSA·NC1 同 NCl 发生同样的质子化。这一结果显示,强酸 H_2SO_4 或 HCl 等可以破坏复合物 CSA·NC1 中的氢键,使含吡啶端基解离出来,同 H^+ 络

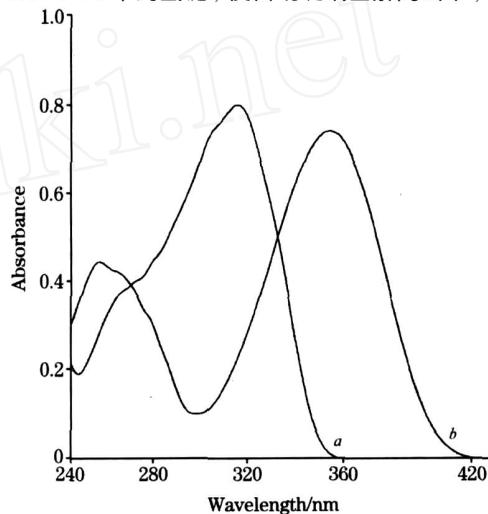


Fig 6 UV-Vis spectra of NCl in EtOH (a) and in EtOH adding H_2SO_4 (b)

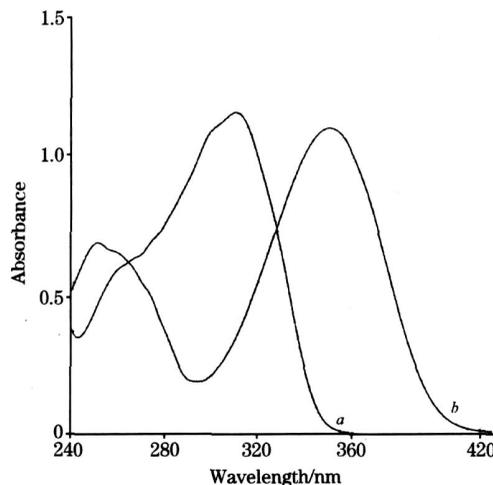


Fig 7 UV-Vis spectra of CSA·NC1 in EtOH (a) and in EtOH adding H_2SO_4 (b)

合发生质子化, 电子跃迁谱带红移。

3 结 论

在乙醇溶液中紫外光照射下含苯乙烯基吡啶基团的液晶化合物 NCn 及其与丁二酸胆甾醇单酯 (CSA) 的氢键复合物 CSA ·NCn 均发生顺反异构化, 分子间氢键对顺反异构化反应没有太大的影响; NCn 化合物在氯仿溶液中, 紫外光照射

下发生光化学反应, 而 CSA ·NCn 的氯仿溶液, 在紫外光照射下只发生顺反异构化, 这一方面说明光化学反应发生在吡啶的氮端, 同时也表明这类氢键液晶化合物中的氢键比较稳定, 光照下不发生解离; 在 NCn 和 CSA ·NCn 的乙醇溶液中加入 H₂SO₄, 两者均发生质子化。表明强酸可以破坏 CSA ·NCn 化合物中的氢键, 使含吡啶端基解离出来, 同 H⁺ 发生质子化。

参 考 文 献

- [1] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, et al. Chem. Rev., 2001, 101: 4071.
- [2] HAO Yu-ying, GAO Zhi-xiang, WANG Hua, et al(郝玉英, 高志翔, 王 华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 491.
- [3] Kato T, Fukumasa M, Jean M, et al. Chem. Mater., 1995, 7: 368.
- [4] McCubbin J A, Tong X, Zhao Y, et al. Chem. Mater., 2005, 17: 2574.
- [5] Massiot P, Imperor-Clerc M, Veber M, et al. Chem. Mater., 2005, 17: 1946.
- [6] Jiang S M, Xu W Q, Zhao B, et al. Mater. Sci. Eng. C, 2000, 11: 85.
- [7] Huck D M, Nguyen H L, Coles S J, et al. J. Mater. Chem., 2002, 12: 2879.
- [8] Nemoto N, Abe J, Miyata F, et al. J. Mater. Chem., 1998, 8: 1193.
- [9] McMahon J J, Gergel T J, Otterson D M, et al. Surface Science, 1999, 440: 357.
- [10] Quina F H, Whitten D G. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 1602.
- [11] Cowan D O, Drisko R L(D O 科恩, R L 德里斯科). Elements of Organic Photochemistry(有机光化学原理). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1989. 369.
- [12] HUANG Liang, YU De-quan(黄 量, 于德泉). The Application of UV Spectroscopy in Organic Chemistry(紫外光谱在有机化学中的应用). Beijing: Science Press(科学出版社), 1988.
- [13] Paez R M, Hoggard P E. Photochem. Photobiol. Sci., 2003, 2: 142.

The Influence of Pyridyl-Carboxylic Acid Intermolecular H Bond on Photoisomerization and Photochemical Stabilities

WU Ying¹, ZHOU Hong-wei², BU Feng-quan³, TIAN Yan-qing², JIANG Shi-mei^{1*}

1. State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

3. Department of Analytical Biochemistry, Institute of Frontier Medical Sciences, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract A new type of liquid crystalline was formed through self-assembly via intermolecular hydrogen bonding between the carboxylic acid and the pyridyl group of the stilbazoles. Cholesteryl butane diacid single ester (CSA) was synthesized for use as H-bond donor and the stilbazole derivatives (NCn) were prepared as H-bond acceptors. The spectroscopic behavior and the photochemical stabilities of these two compounds, NCn and its intermolecular H-bonding complex CSA ·NCn were investigated by UV-Vis spectroscopy. The results show that these two compounds easily undergo photoisomerization from trans to cis isomers in alcohol. In chloroform solution, the CSA ·NCn only undergoes trans-cis photoisomerization, while NCn exhibits not only trans-cis isomerization but also a special photoreaction. The reason is that in CSA ·NCn compounds, the pyridyl N-end group is forms intermolecular H-bonding with CSA, and can't catch the H⁺ and the radical. It is proved that this intermolecular H-bond was very stable when being exposed to UV light.

Keywords Stilbazole; Intermolecular H-bond; Photoisomerization; Photoreaction

(Received Nov. 12, 2006; accepted Feb. 12, 2007)

* Corresponding author