

基于硅桥的 V 形有机凝胶因子的合成及性能研究

徐 凯 夏 艳 侯瑞斌 李东风*

(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘 要 以对氯甲苯和二氯二甲基硅烷为原料,经偶联、氧化、酯化、酰肼化等系列反应,得到中间体二(4'-酰肼基苯基)-二甲基硅烷,将其与 3,4,5-三辛氧基苯甲酸反应,合成了含有二甲基硅的 V 形二酰肼衍生物——N,N'-(4,4'-二甲基硅烷二基)双(苯甲酰基)双(3,4,5-三辛氧基苯并酰肼)。利用核磁共振氢谱仪、核磁共振碳谱仪、飞行时间质谱仪、傅里叶变换红外光谱仪对其结构进行了表征。合成的目标化合物只能在四氯化碳溶液中热可逆凝胶化,扫描电子显微镜分析表明干凝胶形貌类似火山岩结构。利用热重分析仪测定了目标化合物的热稳定性,其热分解温度为 397℃,表明该化合物具有良好的热稳定性。

关键词 对氯甲苯,二氯二甲基硅烷,干凝胶,热稳定性

Synthesis and property of V-shaped organogel based on Si bridge

Xu Kai Xia Yan Hou Ruibin Li Dongfeng

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Using p-chlorotoluene and dichlorodimethylsilane as starting materials, a series of reactions such as coupling, oxidation, esterification and hydrazide were used to obtain the intermediate bi(4'-hydrazidediphenyl)-dimethylsilane. This was further reacted with 3,4,5-trioctyloxybenzoic acid to successfully synthesize the target compound A, a V-shaped dihydrazide derivative containing dimethyl silicon. The structure was characterized by NMR proton spectrometer, NMR carbon spectrometer, TOF-Ms (time of flight mass spectrometer) and fourier transform infrared spectroscopy. The target compound A gel factor can only be gelled thermally and reversibly in a carbon tetrachloride solution. Scanning electron microscope analysis shown that the xerogel morphology resembled volcanic rock structure. The thermal stability of the target compound A was measured by a thermogravimetric analyzer, and its thermal decomposition temperature was 397℃, indicating that the compound had good thermal stability.

Key words p-chlorotoluene, dichlorodimethylsilane, dry-gel, thermal stability

近年来,作为新型软材料的超分子有机凝胶受到学者高度关注^[1-4]。超分子有机凝胶主要由液体和小分子有机凝胶因子(两者质量比为 99:1)组成,因而具有固体流变性^[5]。在小分子有机凝胶因子组装过程中,会形成不同的一维结构进而缠绕形成三维网状结构将溶剂分子嵌入其中,生成弹性超分子有机凝胶^[6-7]。超分子有机凝胶因子中分子间的动态相互作用和可逆性促使凝胶响应外部刺激,如温度、pH、声音和光,因此具有刺激性响应的小分子凝胶因子作为一种新材料,在分子传感器^[8-11]、药物载体、离子识别、发光材料、器官移植^[12]等方面具有潜在的应用前景。合成具有新颖化学结构的小分子有

机凝胶因子,使其在有机溶剂或水中形成凝胶,并应用于智能材料,是超分子化学领域研究的热点^[13-18]。Chen 等^[19]研究了基于 L-赖氨酸的凝胶,该凝胶具有相同的手臂结构但有不同的拓扑核(如低聚倍半硅氧烷、季戊四醇和十二烷),分支较少的凝胶具有更强的氢键和更高的机械强度。该课题组还研究了基于谷氨酸衍生物在极性核中不同官能团的作用,结构中苄氧羰基的存在能更有效地促进胶凝组装,二苯磷酸盐基团使分子间相互作用更强,从而改善了凝胶的性质。

氢键是形成超分子凝胶的主要驱动力,多重氢键的引入增强了分子间的相互作用,提高了小分子

基金项目:吉林省科学技术厅重点科技研发项目(专项支持)(20180201029SF)

作者简介:徐凯(1984-),男,硕士研究生,研究方向为有机光电功能材料。

联系人:李东风(1964-),男,博士,教授,主要从事有机光电功能材料及酚醛泡沫改性研究工作。

有机凝胶因子与溶剂形成凝胶的能力^[20],同时也降低了小分子有机凝胶因子的溶解性,不利于进一步研究其物性。基于此,本研究设计并合成了含有多重氢键的 V 形小分子凝胶因子——*N,N'*-(4,4'-二甲基硅烷二基)双(苯甲酰基)双(3,4,5-三辛氧基苯并酰肼)(记作目标化合物 A)^[20-21]。目标化合物 A 以含有一个特殊的 V 形结构的硅为核心,以双酰肼为手臂,以 3,4,5-三辛氧基苯基为末端基团。本研究用特殊的 V 结构调节分子间多重氢键的相互作用,在不降低形成凝胶能力的同时改善目标化合物 A 的溶解性,为物性的进一步研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验用药品购自北京百灵威科技有限公司;实验用试剂(均为分析纯)购自北京化工厂,甲苯需事先用钠和二苯甲酮在回流条件下除水、精制。

核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, 400MHz Avance 400 型,氘代氯仿为溶剂,内标为四甲基硅烷),瑞士 Bruker 公司;核磁共振碳谱仪(¹³C-NMR, 400MHz Avance 400 型,氘代氯仿为溶剂,内标为四甲基硅烷),瑞士 Bruker 公司;液相质谱联用仪(Agilent 1100 Series LC/MSD Trap SL 型),美国 Agilent 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS 50 型),美国 Perkin Elmer 公司;热重分析仪(TG, TGA Q500 型),美国 Perkin Elmer 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5500LV 型),日本海曙欧普仪器设备有限公司;真空冷冻干燥机(FD-1D50 型),北京博医康实验仪器有限公司;飞行时间质谱仪(TOF-MS, Shimadzu MALDI AXIMA-CFRt 型),日本 Shimadzu 公司。

1.2 *N,N'*-(4,4'-二甲基硅烷二基)双(苯甲酰基)双(3,4,5-三辛氧基苯并酰肼)的合成及表征

根据文献^[22-25]合成了实验所需的中间体:二(4'-甲基苯基)-二甲基硅烷(中间体化合物 2);二(4'-甲酸苯基)-二甲基硅烷(中间体化合物 3);二(4'-甲酸乙酯基苯基)-二甲基硅烷(中间体化合物 4);二(4'-甲酰肼基苯基)-二甲基硅烷(中间体化合物 5);3,4,5-三辛氧基苯甲酸(中间体化合物 6)。

量取二氯甲烷 30mL,称取 0.506g(1mmol)中间体化合物 6、*N,N*-二异丙基乙胺 0.155g(1.2mmol)、0.162g(1.2mmol)的 1-羟基苯并三唑、0.1093g(1.2mmol)的 1-(3-二甲基氨基丙基)3-

乙基碳二亚胺盐酸盐,将上述物质依次加入单口瓶中,在氮气保护下反应 30min,得到反应混合液。称取 0.655g 中间体化合物 5(2mmol),加入混合溶液中。在室温、氮气保护下反应 24h,然后停止反应,减压旋蒸移除多余溶剂;将残留液倒入水中,用二氯甲烷萃取。收集有机液,用无水硫酸镁干燥、抽滤,移除溶剂,得到粗产物。用甲醇与二氯甲烷体积比为 1:25 的提纯剂进行硅胶柱层析分离提纯,得到白色固体产物 1.49g,产率为 57.32%,记作目标化合物 A。

目标化合物 A 的 ¹H-NMR 表征结果如下: 7.72(d, *J* = 7.5 Hz, 2H); 7.41(d, *J* = 7.6 Hz, 2H); 7.15(s, 1H); 3.94(dt, *J* = 24.6, 6.5 Hz, 3H); 2.17(s, 2H); 1.49~1.36(m, 2H); 1.28(s, 7H); 1.33~1.23(m, 7H); 0.88(td, *J* = 6.8, 3.2 Hz, 5H); 0.53(s, 2H); 0.07(s, 1H)。

目标化合物 A 的 ¹³C-NMR 表征结果如下: δ = 206.83, 153.22, 77.35, 77.23, 77.03, 76.71, 69.29, 31.91, 31.84, 30.89, 30.37, 29.54, 29.40, 29.29, 26.11, 22.69, 22.67, 14.07。

TOF-MS 表征结果如下:(质荷比 *m/z*) [*M* + *H*⁺] = 1304.91。

1.3 干凝胶的制备

以四氯化碳为溶剂,制备干凝胶。将适量四氯化碳加入到一定量目标化合物 A 中,加热形成溶液,冷却后形成凝胶,冷冻干燥后得到干凝胶。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 分析

将中间体 4 与过量的水合肼在回流条件下反应,制备二(4'-甲酰肼基苯基)-二甲基硅烷(中间体化合物 5)。以 *N,N*-二异丙基乙胺、1-羟基苯并三唑、1-(3-二甲基氨基丙基)3-乙基碳二亚胺盐酸盐为催化剂,将中间体化合物 5 与中间体化合物 6 在室温条件反应,得到目标化合物 A。

图 1 为目标化合物 A 的 ¹H-NMR 谱图。由图可知:化学位移 δ = 7.72 和 7.41 处为与硅桥相连的苯基—CH₂—的氢原子;δ = 7.15 处为末端苯基中—CH₂—的氢原子;δ = 4.00 和 3.94 处为末端苯基与—OC₈H₁₇相连中—CH₂—的氢原子;δ = 2.20 处为酰肼基的—NH—的氢原子;δ = 0.56 处为末尾—OC₈H₁₇中—CH₃的氢原子;δ = 0.10 处为末尾—OC₈H₁₇中—CH₂—的氢原子与硅原子相连

的 $-\text{CH}_3$ 的氢原子。该谱图中产物化学位移、峰面积、峰形与目标化合物 A 的一致,说明成功合成了目标化合物 A。

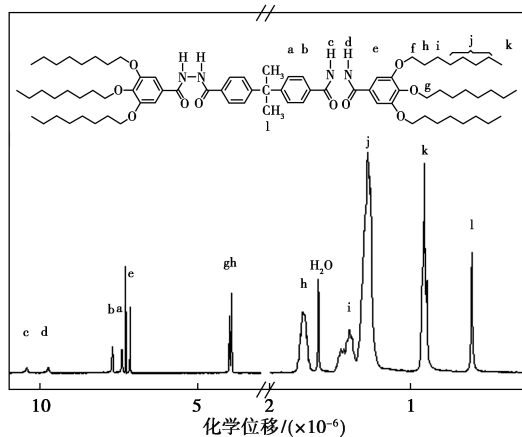


图 1 目标化合物 A 的 ^1H -NMR 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为目标化合物 A 的 FT-IR 谱图。从图可以看出:目标化合物 A 在 3418cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰;在 1640cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;在 1068cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 单键的伸缩振动峰;在 3165cm^{-1} 处出现的吸收峰为苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰;在 1401cm^{-1} 处出现的吸收峰为长链烷基上甲基的弯曲振动峰。FT-IR 分析表明,能够形成氢键的基团间相互作用较强。TOF-MS 分析也证明成功合成了目标化合物 A。

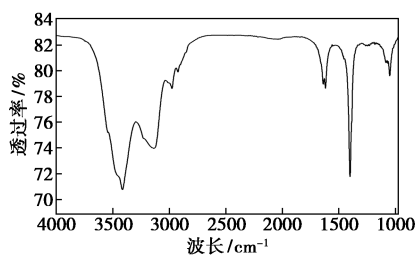


图 2 目标化合物 A 的 FT-IR 谱图

2.3 凝胶能力分析

通过“密封瓶倒置”方法考察了目标化合物 A 在极性和非极性溶剂中的凝胶能力^[25-26]。所有测试均在室温(约 20°C)下完成,溶液质量浓度为 1mg/mL 。目标化合物 A 在有机溶剂中的凝胶能力见表 1。由表可知:目标化合物 A 在有机溶剂中的凝胶能力不同;在四氯化碳中,目标化合物 A 表现出良好的凝胶能力;在氯苯和环己烷中,目标化合物 A 是可溶的且不能形成凝胶;在丙酮、1,2-二氯乙烷、

苯和 1-丁醇中,目标化合物 A 是不溶的且易形成沉淀。

表 1 目标化合物 A 在有机溶剂中的凝胶能力

溶剂	凝胶能力	溶剂	凝胶能力
四氯化碳	形成透明凝胶*	1-丁醇	沉淀
1,2-二氯乙烷	沉淀	环己烷	溶液
苯	沉淀	丙酮	沉淀
氯苯	溶液		

* 透明凝胶的质量浓度为 76mg/mL 。

2.4 SEM 分析

利用扫描电子显微镜观察干凝胶的形貌和结构,通过寻找和优化凝胶形成条件,确定组装机理和分子聚集模式。图 3 为干凝胶的 SEM 图。由图可以看出,干凝胶的形貌类似火山岩结构。

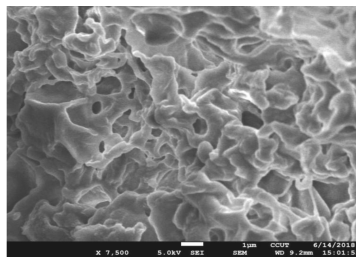


图 3 干凝胶的 SEM 图

2.5 TG 分析

图 4 为目标化合物 A 的 TG 曲线图。由图可知,由于目标化合物 A 的刚性结构较好,使得其玻璃化转变温度很高。在温度高于 390°C 时,目标化合物 A 的性状发生改变,热分解温度(质量损失 5%)为 397°C ,说明目标化合物 A 具有良好的热稳定性^[27]。

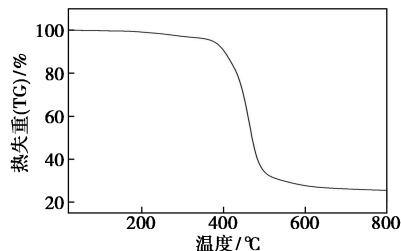


图 4 目标化合物 A 的 TG 曲线图

3 结论

设计和合成的目标化合物 A 为有效的凝胶因子,能够在有机溶剂中形成干凝胶。扫描电子显微镜观察显示干凝胶形貌类似火山岩结构。热重分析

表明,目标化合物 A 有良好的热稳定性,其热分解温度为 397℃。

参考文献

- [1] Sangeetha N M, Maitra U. Supramolecular gels: functions and uses[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(10): 821-836.
- [2] Weiss R G. The past, present, and future of molecular gels. What is the status of the field, and where is it going[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21): 7519-7530.
- [3] Lan Y, Corradini, Weiss M G, Raghavan R G, et al. To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 6035-6058.
- [4] Okesola B O, Smith D K. Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting-self-assembled gels as smart materials for pollutant removal[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4226-4251.
- [5] Yu G, Yan X, Han C, et al. Characterization of supramolecular gels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6697-6722.
- [6] Raghavan S R, Douglas J F. The conundrum of gel formation by molecular nanofibers, wormlike micelles, and filamentous proteins: gelation without cross-links[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(33): 8539-8546.
- [7] Diehn K K, Hashemipour R, Weiss R G, et al. Insights into organogelation and its kinetics from hansen solubility parameters. Toward a priori predictions of molecular gelation[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(15): 2632-2640.
- [8] Qi Z, Schalley. Exploring macrocycles in functional supramolecular gels: from stimuli responsiveness to systems chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(7): 2222-2233.
- [9] Datta S, Bhattacharya S. Multifarious facets of sugar-derived molecular gels: molecular features, mechanisms of self-assembly and emerging applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5596-5637.
- [10] Kobaisi M A, Bhosale S V, Bhosale S V. Functional naphthalene diimides: synthesis, properties and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 11685-11796.
- [11] Panja A, Ghosh K. Pyridylazo derivatives with dicyanovinyl appendage in selective sensing of CN^- in sol-gel medium[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(6): 1809-1814.
- [12] Skilling K J, Bradshaw T D, Marlow M, et al. Insights into low molecular mass organic gelators: a focus on drug delivery and tissue engineering applications[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(2): 237-256.
- [13] Du X, Zhou J, Shi J, et al. Supramolecular hydrogelators and hydrogels: from soft matter to molecular biomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13165-13307.
- [14] Ren C, Wu H, Chan K H, et al. Instant room-temperature gelation of crude oil by chiral organogelators[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11): 4001-4008.
- [15] Krishnan B P, Sureshan K M. A library of multipurpose supramolecular supergelators: fabrication of structured silica, porous plastics, and fluorescent gels[J]. *Chemistry, An Asian Journal*, 2018, 13(2): 187-193.
- [16] Meyer A R, Bender C R, Martins M A P, et al. Effect of slight structural changes on the gelation properties of N-phenyl-stearamide supramolecular gels[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(32): 6716-6727.
- [17] Gao Y, Nieuwendaal R, Horkay F, et al. Supramolecular self-assembly of a model hydrogelator: characterization of fiber formation and morphology[J]. *Gels*, 2016, 2(4): 27.
- [18] Chen X Z, Tian R Z, Min L, et al. Gelation behaviour of a bent-core dihydrazide derivative: effect of incubation temperature in chloroform and toluene[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(5): 1525-1533.
- [19] Chen S, He H W, Wang X, et al. Topological structure influences on the gel formation process and mechanical properties of L-lysine based supramolecular gels[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(123): 101437-101443.
- [20] Chen S, He H, Tang G, et al. Topological structure influences on the gel formation process and mechanical properties of L-lysine based supramolecular gels[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(123): 101437-101443.
- [21] Wang S, Yang J, Zhang Z, et al. A new V-shaped triphenylamine/diketopyrrolopyrrole containing donor material for small molecule organic solar cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(83): 68192-68199.
- [22] Tang H, Song N, Gao Z, et al. Synthesis and properties of 1,3,4-oxadiazole-containing high-performance bismaleimide resins[J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 129-138.
- [23] Zhang L L, Xia Y, Li M, et al. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of symmetric silicon-linked coumarin-oxadiazole derivatives[J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(47): 7438-7442.
- [24] Li D, Huang Z, Shang X, et al. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of symmetric silicon-linked diphenyl 1,3,4-oxadiazole derivatives[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(18): 2680-2685.
- [25] 李海龙. 长链烷基双酞胺类离子响应型超分子凝胶的合成及性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [26] 樊冬丽, 翟岩, 张妍. 光响应偶氮苯类小分子凝胶因子的合成及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(11): 2447-2454.
- [27] 周超宇. 苯硼酸类有机小分子凝胶的合成和性能研究[D]. 温州: 温州大学, 2013.

收稿日期: 2018-10-16

修稿日期: 2019-12-04