

巴比妥酸楔形棒状液晶分子的合成、 性质及与三嗪衍生物的 氢键识别组装体

夏萌, 彭雄伟, 高红飞, 严超, 陈慧茹, 程晓红

(云南大学教育部自然资源重点实验室, 化学科学与工程学院, 昆明 650091)

摘要 合成了一端含巴比妥酸, 另一端含带三条烷基链苯甲酸酯楔形单元, 中间为苯乙烯共轭单元的棒状分子 5-[4-[3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸酯]苯乙烯]-(1*H*,3*H*)-2,4,6 嘧啶三酮(BA³/12); 采用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热法(DSC)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)和荧光光谱等对其进行了表征. 结果表明, BA³/12能自组装形成晶格结构为 *c2mm* 的长方柱相液晶; 红外光谱及核磁共振氢谱表征数据初步证实了 BA³/12与三嗪化合物 6-(5-[4-[3,4-双(十二烷氧基)]苄氧基]苯基)噻吩-2,4-二氨基-1,3,5 三嗪(1T²/12)形成的等摩尔氢键复合物 BA/T 的结构; BA/T 不仅具有液晶性质且能形成具有三维网络状结构的超分子凝胶.

关键词 巴比妥酸; 氢键; 液晶; 有机凝胶; 荧光猝灭

中图分类号 O626.41 **文献标志码** A

由小分子模块通过自组装来构建结构复杂的纳米级体系一直是超分子化学和自组装领域研究的热点. 超分子化学研究分子亚单元通过氢键、离子相互作用、电荷转移相互作用、疏水作用及范德华力等次价键形成的复合体系^[1]. 利用具有不同功能的单体来组装形成结构复杂的多功能材料已经成为材料研究的一个新方向. 氢键作为一个强度适中的作用力, 具有高度的选择性和方向性, 是构建和稳定超分子结构的理想作用力^[2], 利用氢键将有机小分子组装成具有超分子结构的分子组装体是近年来十分活跃的研究领域^[3-6].

巴比妥酸及其衍生物是一类具有重要生理活性的含氮杂环化合物^[7,8], 巴比妥酸结构单元具有活泼的亚甲基, 能与醛或酮发生 Knoevenagel 缩合反应, 生成一类同时具有氢键供体和受体的衍生物, 因此有可能通过分子间氢键作用及其它非共价键力作用来构筑多种超分子体系^[9]. 基于这一理念, 人们合成了多种巴比妥酸衍生物, 并由此构筑了多种氢键超分子体系, 在有机光伏材料、导电材料、医药生物及催化等领域都具有重要而广泛的应用^[10-13]. 尽管如此, 巴比妥酸衍生物的液晶性质却鲜见报道^[11,14].

二氨基三嗪衍生物能通过高度定向的三重氢键与一些互补分子组件构建超分子组装体, 如环状聚集体^[15,16]、线性和波纹形的带状聚集体^[17,18]及高度有序的自组装单层膜^[19,20]. 1997年, Yang等^[21]发现短核巴比妥酸衍生物与4,6-二氨基-2-十二烷基胺基-1,3,5-三嗪的氢键复合物能形成柱相液晶. 2013年, Janietz等^[22]发现带半全氟链的二氨基三嗪衍生物与巴比妥酸衍生物形成的氢键复合物呈现六方柱相液晶. 基于巴比妥酸衍生物优越的超分子性能, 本文设计合成了一端含巴比妥酸氢键端基, 另一端含带三条烷基链苯甲酸酯楔形单元, 中间为苯乙烯共轭单元的棒状分子 5-[4-[3,4,5-三(十二烷氧

收稿日期: 2016-12-05. 网络出版日期: 2017-04-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21274119, 21364017, 21664015, 21602195)、云南省应用基础研究计划青年项目(批准号: 2016FD008)、云南大学研究生科研创新基金(批准号: YNUY201682)和云南省教育厅科学研究基金重大专项项目(批准号: ZD2015001)资助.

联系人简介: 程晓红, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学研究. E-mail: xhcheng@ynu.edu.cn

基)苯甲酸酯]苯乙烯}-(1*H*,3*H*)-2,4,6 嘧啶三酮(BA³/12),研究了 BA³/12 与 6-(5-{4-[3,4-双(十二烷氧基)]苄氧基}苯基)噁吩-2,4-二氨基-1,3,5 三嗪(1T²/12)^[23]混合后形成的复合物 BA/T 的超分子自组装性质.结果表明,BA³/12 能自组装形成长方柱相的液晶;复合物 BA/T 也具有液晶性质并能形成凝胶.

1 实验部分

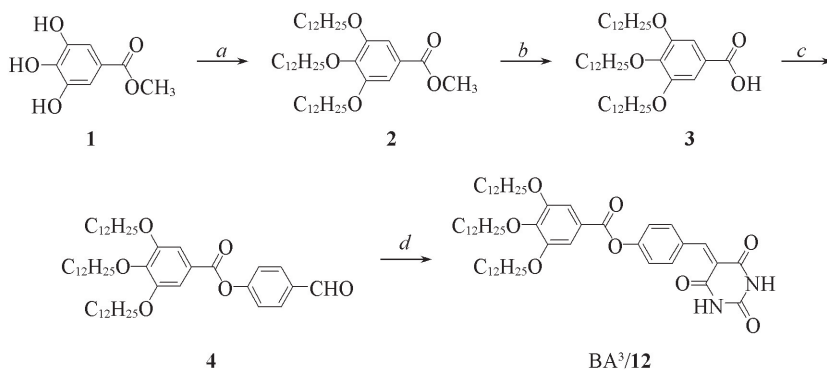
1.1 试剂与仪器

四氢呋喃、二氯甲烷和 *N,N*-二甲基甲酰胺均购自百灵威化学试剂公司;所用试剂均为分析纯;溶剂均以标准方法干燥并蒸馏后使用;所有反应均在氮气保护下进行.

Bruker 400 型核磁共振波谱(NMR)仪,瑞士 Bruker 公司,以 CDCl₃ 作溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;带有 KEL-XMT-3100 型温度程序控制仪的 XPN-2033 型偏光显微镜(POM),上海长方光学仪器有限公司;200F3 型差示扫描量热(DSC)仪,德国 NETZSCH 公司;Vario EL III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;Hitachi F-4500FL 型荧光光谱仪,日本日立公司;JSM-6510A 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司;XRC-1 型显微熔点测定仪,四川大学科教仪器厂;AVATAR 360 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国 Nicolet 公司.

1.2 实验过程

BA³/12 的合成过程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Synthesis route of compound BA³/12

a. *n*-C₁₂H₂₅Br, K₂CO₃, DMF, reflux 24 h, 90 °C (yield 96.2%); *b.* KOH, C₂H₅OH, 60 °C, reflux 15 h (yield 92.3%); *c.* 4-hydroxybenzaldehyde, DCC, DMAP, dry CH₂Cl₂, 25 °C, 20 h (yield 87.5%); *d.* C₂H₅OH, barbituric-acid, 60 °C, reflux 4 h (yield 85.4%).

参照文献[24]方法制备化合物 2 和 3. 化合物 2: 白色固体, 1.20 g, 产率 96.2%; m.p. 43~44 °C (文献值^[25]: 44 °C). 化合物 3: 白色固体, 1.06 g, 产率 92.3%; m. p. 61~63 °C (文献值^[26]: 60 °C).

参照文献[27]方法制备中间体 4. 中间体 4: 白色块状固体, 0.457 g, 产率 87.5%, m. p. 58~60 °C; ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 10.0(s, 1H, CHO), 7.98~7.96(d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 7.39(s, 2H, ArH), 7.37(s, 2H, ArH), 4.08~4.02(m, 6H, 3CH₂), 1.86~1.74(m, 6H, 3CH₂), 1.50~1.44(m, 6H, 3CH₂), 1.25(m, 48H, 24CH₂), 0.89~0.85(t, *J*=6.6 Hz, 9H, 3CH₃); C₅₀H₈₂O₆ 元素分析(% , 理论值): C 76.46(77.07), H 10.54(10.61).

在 N₂ 气保护下, 在 100 mL 两口烧瓶中依次加入巴比妥酸(5)(0.06 g, 0.42 mmol)、化合物 4(0.32 g, 0.41 mmol)和 15 mL 无水乙醇, 加热搅拌回流反应 3 h. 趁热减压过滤, 固体依次用 90 °C 的水(150 mL)和热乙醇(150 mL)洗涤 3 次, 分别除去未反应完全的巴比妥酸 5 和化合物 4, 于 60 °C 真空干燥, 得到 0.31 g BA³/12 白色粉末固体, 产率 85.4%, m. p. 108~109 °C; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 8.60(s, 1H, C=CH), 8.52(s, 1H, NH), 8.37~8.35(d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 8.26(s, 1H, NH), 7.40(s, 2H, ArH), 7.37~7.35(d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 4.08~4.02(m, 6H, 3CH₂), 1.86~1.72(m, 6H, 3CH₂), 1.50~1.42(m, 6H, 3CH₂), 1.26(s, 48H, 24CH₂), 0.89~0.86(m, 9H,

3CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ: 164.5 (1C), 163.5 (1C), 161.0 (1C), 159.4 (1C), 155.7 (1C), 153.2 (2C), 149.5 (1C), 143.5 (1C), 137.0 (2C), 129.7 (1C), 123.3 (1C), 122.2 (2C), 116.0 (1C), 108.8 (2C), 73.8 (1C), 69.4 (2C), 32.1 (3C), 29.9 (6C), 29.8 (6C), 29.7 (3C), 29.5 (6C), 26.2 (3C), 22.8 (3C), 14.2 (3C); C₅₄H₈₄N₂O₈ 元素分析 (% , 理论值): C 72.88 (72.94), H 9.51 (9.52), N 3.15 (3.15); IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3276 (NH), 2919, 2852 (CH₂, CH₃), 1728, 1686 (C=O), 1583, 1500, 1435, 1334 (C=C), 1207, 1118 (C—O—C).

复合物 BA³/T 的制备: 采用 2 种组装单元都能溶解的共同溶剂无水氯仿作溶剂, 严格按等摩尔称取 BA³/12 和 1T²/12, 配制成氯仿溶液(质量分数 2%), 室温下缓慢挥发溶剂至干, 于 30 °C 真空干燥 4 d 以上彻底除去溶剂, 得到均匀的金黄色粉末固体 BA/T. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 9.18 (s, 1H, NH), 8.81 (s, 1H, NH), 8.60 (s, 1H, C=CH), 8.36~8.34 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.96 (s, 1H, Thio-H), 7.60~7.58 (d, 2H, *J*=8.0 Hz, ArH), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.37~7.35 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.23 (s, 1H, Thio-H), 7.00~6.96 (m, 4H, ArH), 6.88~6.86 (d, 1H, *J*=7.6 Hz, ArH), 5.35 (s, 4H, 2NH₂), 5.00 (s, 2H, ArCH₂OAr), 4.08~4.00 (m, 10H, 5CH₂), 1.84~1.72 (m, 10H, 5CH₂), 1.48~1.46 (m, 10H, 5CH₂), 1.26 (s, 84H, 42CH₂), 0.89~0.86 (m, 15H, 5CH₃); IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3444 (NH), 2921, 2853 (CH₂, CH₃), 1732, 1678 (C=O), 1545, 1496, 1442, 1337 (C=C), 1198, 1115 (C—O—C).

2 结果与讨论

2.1 BA³/12 的液晶性质

采用 POM 观察化合物 BA³/12 的相转变温度及液晶相态的织构, 采用 DSC 表征 POM 测得的相转变温度值并测定各个相转变的热焓值, 结果列于表 1. 由表 1 可以看到, 化合物 BA³/12 呈现单向热致性液晶行为, 在整个升温过程中, 出现了 2 个熔化峰, 在 108.2 °C 时出现晶体向晶体的转变, 升温至 137.3 °C 时直接由晶体转变为各向同性液体; 在降温过程中, 在 136.7 °C 时化合物 BA³/12 由各向同性液体转变成液晶态, 在 124.9 和 114.6 °C 时出现 2 个结晶峰.

Table 1 Phase transition temperatures and associated enthalpy values of compounds BA³/12, 1T²/12 and BA/T^a

Compd.	Transition temperature/°C [Enthalpy change/(kJ · mol ⁻¹)]						
	Cr ₁ ^b	Cr ₂ ^b	Col _{rec} ^b	<i>I</i> ^b	<i>I</i> ^c	Col _{rec} ^c	Cr ₁ ^c
BA ³ /12	108.2(40.4)	—	—	137.3(30.0)	136.7(0.5)	124.9(13.8)	114.6(0.4)
1T ² /12	67.0(3.76)	133.2(9.4)	172.1(22.9)	184.5(0.8)	182(1.1)	154.0(21.0)	—
BA/T ^d	—	—	121	191	181	134	—

^a. Transition temperature and enthalpy changes (in brackets) were determined by DSC (peak temperature, first heating scan, 10 °C/min);

^b. heating process, Cr: crystal; Col_{rec}: rectangular columnar phase; *I*: isotropic liquid; ^c. cooling process; ^d. transition temperature determined by POM.

化合物 BA³/12 在液晶态时呈现双折射性球晶织构[如图 1(A)所示], 推测其为柱相液晶; 化合物 BA³/12 的小角 X 射线衍射图中 2 组强的衍射峰的位置与 *c*2*mm* 对称的长方柱相 (Col_{rec}/*c*2*mm*) 的 (110) 和 (200) 衍射峰相匹配[如图 1(B)所示], 说明 BA³/12 形成的液晶相为 Col_{rec}/*c*2*mm*, 晶格参数 *a*_{rec} = 7.00 nm, *b*_{rec} = 4.89 nm; 根据小角 X 射线衍射数据重建最匹配的电子云密度图[如图 1(C)所示]. Col_{rec}/*c*2*mm* 中单位柱体的高度(*h*)为 0.45 nm, 密度(ρ)为 1 g/cm³, 根据公式 $n = 1/2(N_A abhp/M)$ (其中 *M* 代表分子量; *N_A* 代表阿伏伽德罗常数)计算出单位柱层内所含有的分子数目为 *n* = 5. 因此, 5 个 BA³/12 分子先聚集形成 1 个圆盘(即 1 个单位柱层), 圆盘再通过 π - π 堆积形成 1 个柱体, 最后柱体再排布为长方柱相 (Col_{rec}/*c*2*mm*) [如图 1(D)所示].

在分子的组装结构中, 柔性烷基链需要相互交错聚集才能满足分子长度与晶格参数之间的关系, 通过 Material Studio (Version 6.0) 软件测出分子刚硬核长度为 1.59 nm, 柔性烷基链长度为 1.72 nm.

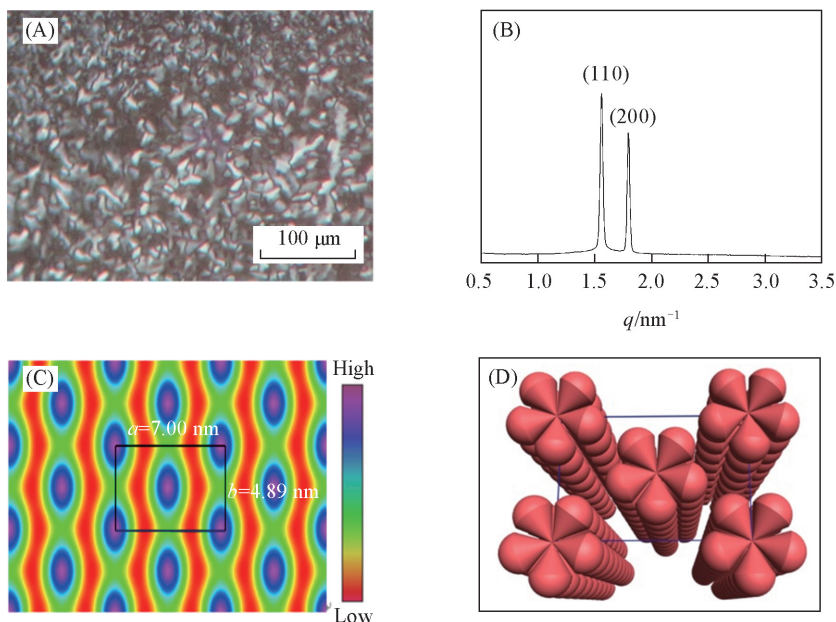


Fig.1 Texture of columnar phase at 123 °C(A), SAXS diffractogram at 130 °C(B), electron density map as reconstructed from the diffraction pattern of (B) (C) and molecular model the Col_{rec} phase(D) of BA³/12

2.2 氢键复合物 BA/T 的表征及性能

2.2.1 氢键复合物 BA/T 的红外光谱 图 2 为 BA³/12, 1T²/12 及其复合物 BA/T 的红外谱图. 与单组分相比, 复合物 BA/T 中最显著的红外吸收变化为出现在 3444 cm⁻¹ 处的 1 个宽峰, 对应巴比妥酸与三嗪间形成氢键缔合状态的 N—H 伸缩振动峰. 这已被多种巴比妥酸与三嗪间形成氢键缔合超分子体系所证实^[21,28,29]. BA³/12 的 C=O 伸缩振动带出现在 1728 和 1686 cm⁻¹ 处, 而在复合物 BA/T 中羰基峰发生位移, 出现在 1732 和 1678 cm⁻¹ 处, 并且强度变弱. 核磁共振谱图 (¹H NMR) 中复合物 BA/T 中的 N—H 位移 (δ 9.18, 8.81) 与 BA³/12 的 (δ 8.83, 8.51) 相比向低场移动, 进一步证明复合物 BA/T 中存在氢键^[29]. 氢键复合物 BA/T 中巴比妥酸与三嗪之间形成了氢键(图 3).

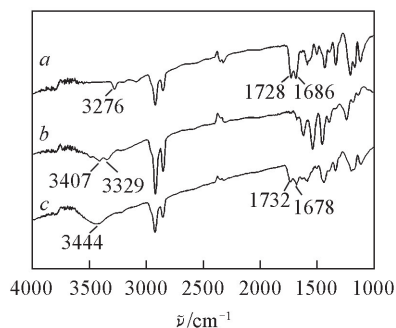


Fig.2 FTIR spectra of BA³/12(a), 1T²/12(b) and complex BA/T(c)

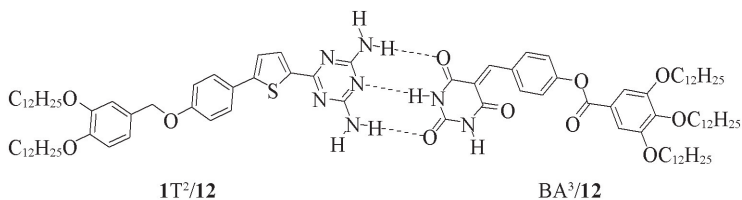


Fig.3 Schematic representation of hydrogen bonding between 1T²/12 and BA³/12

2.2.2 氢键复合物 BA/T 的荧光光谱 在 365 nm 的紫外灯照射下, 1T²/12 具有很强的蓝色荧光, 当等摩尔的 BA³/12 与 1T²/12 混合后, 混合物 BA/T 的荧光几乎猝灭. 为了研究 BA/T 的荧光猝灭现象, 配制 1T²/12 溶液 (4 × 10⁻⁶ mol/L), 向其中滴加不同体积的 BA³/12 (1 × 10⁻² mol/L) 溶液, 滴定过程中所加入的 BA³/12 溶液的体积均控制在允许的误差内. BA/T 的荧光最大发射波长位置及峰形基本保持不变, 但荧光强度显著下降(图 4), 表明 BA³/12 对 1T²/12 的荧光有猝灭作用^[30], Stern-Volmer 常数 K_{sv} = 7.06 × 10⁴ L/mol(图 5). 据此推测 BA³/12 与 1T²/12 形成氢键复合物后, 两部分间因氢键作用而产

生电荷转移, 从而引起荧光猝灭现象^[31].

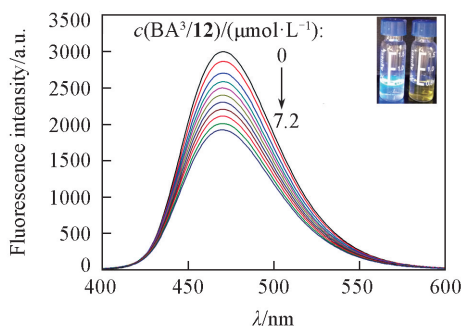


Fig.4 Fluorescence spectra of $1T^2/12$ ($4 \mu\text{mol/L}$) in DCM with increasing concentration of $BA^3/12$
 $c(BA^3/12)/(\mu\text{mol} \cdot L^{-1}) = 0, 0.4, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0, 4.8, 5.6, 6.4, 7.2$; $\lambda_{\text{ex}} = 386 \text{ nm}$. Inset: the fluorescence of $1T^2/12$ and $BA^3/12$, respectively in DCM solution under UV irradiation at 365 nm .

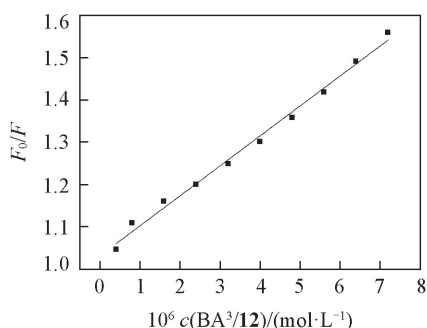


Fig.5 Stern-volmer plots of the fluorescence quenching of $1T^2/12$ by compound $BA^3/12$

F_0 is the fluorescence intensity of $1T^2/12$ without $BA^3/12$; F is the fluorescence intensity of $1T^2/12$ with different concentrations of $BA^3/12$.

2.2.3 氢键复合物 BA/T 的液晶行为 $BA^3/12$ 及 $1T^2/12$ 经 POM [图 6(A) 和 (B)], DSC 和 XRD 观察均为长方柱相, 形成热致型液晶的温度范围分别为 $124 \sim 136 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $172 \sim 184 \text{ }^\circ\text{C}$; 而加热到 $154 \text{ }^\circ\text{C}$ 时复合物 BA/T 在 POM 下观察到典型的柱相织构 [图 6(C)], 继续加热到 $191 \text{ }^\circ\text{C}$ 时到达清亮点, 复合物 BA/T 液晶相范围明显宽于 2 个单体, 形成液晶的清亮点也高于 2 个单体, 说明分子间相互作用如氢键起到了稳定液晶相的作用。

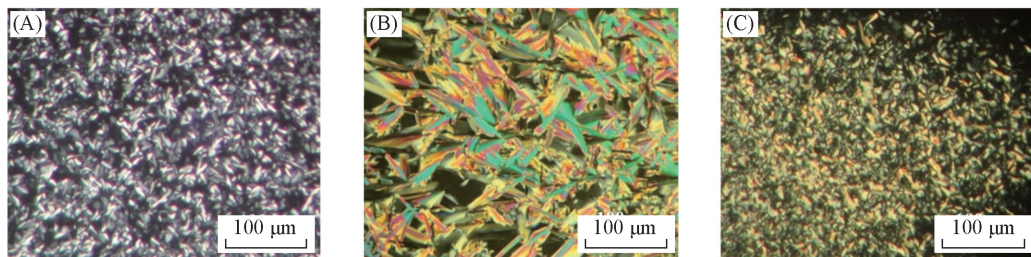


Fig.6 Texture of columnar phase of $BA^3/12$ at $123 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $1T^2/12$ at $169 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) and BA/T at $154 \text{ }^\circ\text{C}$ (C)

2.2.4 氢键复合物 BA/T 的凝胶特性 $BA^3/12$ 和 $1T^2/12$ 在乙酸乙酯中无法形成有机凝胶, 但复合物 BA/T 在乙酸乙酯溶剂中却能形成凝胶. 将复合物 BA/T 溶于乙酸乙酯 (2 mg/mL) 溶剂中, 加热至完全溶解后, 迅速冷却至室温, 翻转瓶子时样品并未流动, 表明已形成凝胶^[32] (见图 7). BA/T 形成的凝胶显示出较好的热、机械多重响应性. 将形成的凝胶加热到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 或者来回晃动, 可以观察到凝胶到溶液的转变; 冷却或静止均能恢复凝胶态. 这是由于一方面氢键等非共价作用力的协同作用使化合物实现对溶剂分子的固定, 从而形成三维纳米纤维网络结构; 另一方面氢键等非共价作用力本身较弱的键

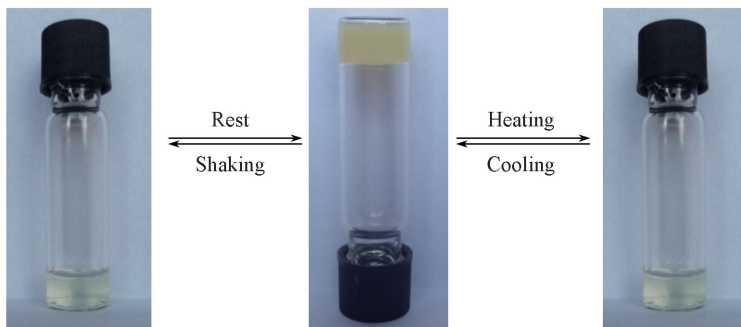


Fig.7 Reversible thermo- and mechano-responsive gels of binary mixture BA/T in ethylacetate

合能力及动态可逆性,又使凝胶能够对外界刺激做出一定的反应;机械的摇动也能破坏凝胶的形成,可能由于摇动导致分子间的作用力被破坏,因而凝胶消失;静止时分子间的作用力恢复,重新形成凝胶^[33](图7).

图8给出了复合物BA³/T形成的干凝胶的SEM照片.由图8可见,有机凝胶由相互缠绕的纤维束聚集形成三维网络状结构,这些纤维的直径约为140~500 nm.这表明BA³/12与1T²/12之间形成了DAD-ADA型氢键结构^[34,35],氢键是组装体形成的重要推动力^[36~38].

3 结 论

合成了一种巴比妥酸楔形棒状液晶分子BA³/12,并研究了其自组装行为.该化合物能自组装形成长方柱相液晶,与三嗪化合物1T²/12等摩尔混合后会引发1T²/12的荧光猝灭,红外光谱及核磁共振氢谱表征初步证实混合物为氢键复合物.氢键复合物具有液晶性,并能在乙酸乙酯中自组装形成有机凝胶,该凝胶对外界热和机械振动的刺激具有可逆响应性,同时凝胶的三维网络状结构经SEM表征证实.分子间氢键及 π - π 堆积等非共价键力是驱动巴比妥酸分子及其氢键复合物进行自组装的主要推动力.

参 考 文 献

- [1] Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 89—112
- [2] Douglas P., Stoddart J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1154—1196
- [3] Ashok S. S., Pamela R. F., Kurt F. S., Paul W. B., Jeffrey S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9409—9414
- [4] Freeman A. W., Vreekamp R. H., Frechet J. M., *J. Mater. Sci.*, **1997**, 77, 138—139
- [5] Robert S. C., Scott M. R., James E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2486—2487
- [6] Thomas D. C., Jillian M. B., Kenji K., Markus P. I., McRee D. E., Ghadiri M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8949—8962
- [7] Branko S. J., Donna M. N., *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4103—4107
- [8] Ma L., Li S. L., Zheng H., Chen J. Y., Lin L., Ye X., Chen Z. Z., Xu Q. Y., Chen T., Yang J. C., Qiu N., Wang G. C., Peng A. H., Ding Y., Wei Y. Q., Chen L. J., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2011**, 46, 2003—2010
- [9] Yagai S., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2006**, 7, 164—182
- [10] Huang C. H., Nathan D. M., Alexander K., Johannes W. H., Dario M. B., *Org. Lett.*, **2005**, 7(16), 3409—3412
- [11] Yagai S., Kubota S., Saito H., Kanako U., Takashi K., Akihiko K., Ayyappanpillai A., Masatoshi K., Yoshihiro K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5408—5410
- [12] Zhao X., Li Y. Y., Li S. Y., Zeng Y., Chen J. P., Yang G. Q., *Acta Chimica Sinica*, **2008**, 66(18), 2023—2029 (赵鑫, 李迎迎, 李沙瑜, 曾毅, 陈金平, 杨国强. 化学学报, **2008**, 66(18), 2023—2029)
- [13] Bassani D. M., Darcos V., Mahony S., Jean P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8795—8796
- [14] Shiki Y., Yusaku G., Takashi K., Akihiko K., Yoshihiro K., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 13657—13660
- [15] George M. W., Eric E. S., John P. M., Christopher T. S., Donovan N. C., Mathai M., Dana M. G., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 37—44
- [16] David S. L., Tao J., Michael L., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229—2260
- [17] Jonathan A. Z., John P. M., George M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4305—4315
- [18] Anna G. B., Christopher E. M., Leonard J. P., Peter T., Feike D. J., David N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7518—7533
- [19] Kame K., Kaori O., Yoshihiro H., Toyoki K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5077—5079
- [20] Hiroshi K., Philippe B., Kanami Y., Katsuhiko A., Toyoki K., *Langmuir*, **1997**, 13, 5426—5432
- [21] Yang W. S., Chai X. D., Tian Y. Q., Chen S. G., Cao Y. W., Lu R., Jiang Y. S., Li T. J., *Liquid Crystals*, **1997**, 22(5), 579—583
- [22] Kohlmeier A., Vogel L., Janietz D., *Soft Matter*, **2013**, 9, 9476—9486
- [23] Li T. H., *Design, Synthesis and Self-assembly of Thiophene(triazole)-based Triazine Wedge-shape and Dimer-like Polycatenar Liquid Crystal*

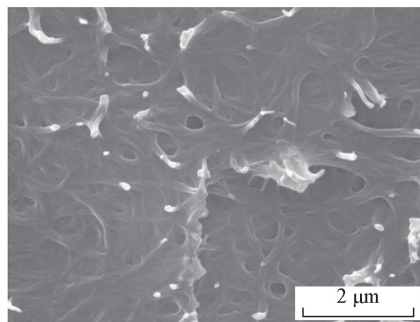


Fig.8 SEM image of xerogel formed by binary mixture BA/T in ethyl acetate

Compounds, Yunnan University, Kunming, **2016**(黎太浩. 基于噻吩(三唑)三嗪楔形和类二聚体 Polycatenar 形两类液晶化合物的设计、合成、分子自组装研究, 昆明: 云南大学化学科学与工程学院, **2016**)

- [24] Percec V., Chow D., Ungar G., Duncan J. P. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1302—1315
- [25] Balagurusamy V. S. K., Ungar G., Percec V., Johansson G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1539—1555
- [26] Li J. Z., Xin H., Li M., *Liquid Crystals*, **2006**, *33*(8), 913—919
- [27] Tan X. P., Kong L. Y., Dai H., Cheng X. H., Liu F., Carsten T., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 16303—16313
- [28] Yang W. S., Chen S. G., Chai X. D., Cao Y. W., Lu R., Chai W. P., Jiang Y. S., Li T. J., Lehn J. M., *Synthetic Metal.*, **1995**, *71*, 2107—2108
- [29] Alexandra K., Laura V., Dietmar J., *Soft Matter*, **2013**, *9*, 9476—9486
- [30] Xiao J. C., Liu Y., Li Y. J., Ye J. P., Li Y. L., Xu X. H., Li X. H., Liu H. B., Huang C. S., Cui S., Zhu D. B., *Carbon*, **2006**, *44*, 2785—2792
- [31] Zhuang J. P., Zhou W. D., Li X. F., Li Y. J., Wang N., He X. R., Liu H. B., Li Y. L., Jiang L., Huang C. S., Cui S., Wang S., Zhu D. B., *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 8686—8693
- [32] Wang X., Yang X. G., Shen Q. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(11), 2068—2075(王潇, 杨新国, 沈启立. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(11), 2068—2075)
- [33] Yan C., Xiao Y. L., Dai H., Cheng X. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(3), 475—479(严超, 肖玉龙, 戴衡, 程晓红. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(3), 475—479)
- [34] Shiki Y., Takashi K., Akihida K., *Langmuir*, **2005**, *21*, 11048—11052
- [35] Shiki Y., Masatsugu H., Takashi K., Akihida K., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3582—3585
- [36] Beginn U., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1049—1105
- [37] Kato T., Mizoshita N., Kanie K., *Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 797—814
- [38] Paleos C. M., Tsiourvas D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1696—1711

Synthesis and Properties of Barbituric Acid Based Taper Shaped Rodlike Liquid Crystal Compound and Hydrogen Bonded Complex with Triazine Derivative[†]

XIA Meng, PENG Xiongwei, GAO Hongfei, YAN Chao, CHEN Huiru, CHENG Xiaohong*

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract A new kind of barbituric acid based taper shaped rodlike compound 4-{[2,4,6-trioxotetrahydropyrimidin-5(2*H*)-ylidene]methyl}phenyl-3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate (BA³/12), consisting of a styrene conjugate rodlike core with the barbituric acid at one end, and benzoate wedge unit with triple alkyl chain at the other end was synthesized. The properties were investigated with polarising optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), infrared spectrum (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and fluorescence emission spectrum. Compound BA³/12 can self-assemble into columnar liquid crystalline (LC) phase with *c2mm* lattice. The structure of complex BA/T between BA³/12 and triazine 6-[5-(4-{[3,4-bis(dodecyloxy)benzyl]oxy}phenyl)thiophen-2-yl]-1,3,5-triazine-2,4-diamine (1T²/12) was initially identified *via* IR and ¹H NMR. This complex BA/T showed both liquid crystalline property in its pure state and supramolecular organogels with three-dimensional networks in organic solvents.

Keywords Barbituric acid; H-Bonding; Liquid crystal; Organogel; Fluorescence quenching

(Ed.: P, H, W, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21274119, 21364017, 21664015, 21602195), the Yunnan Natural Science Foundation Youth Project, China (No.2016FD008), the Yunnan University Graduate Students Project, China (No.YNUY201682) and the Yunnan Education Department Foundation Key Project, China (No.ZD2015001).