

•研究简报•

聚芳酯液晶硬核的构象与键级的理论研究

杨 小 震

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 高分子液晶、芳香酯基团的构象、构象能量、键级

液晶已有一百年的历史了。液晶化学, 液晶物理, 液晶材料方面的科学都有了相当丰富的积累与长足的发展。十三年前 Chandrasekhar 发现了碟形液晶, 它具有特征的二维有序的柱状液晶相^[1]。从学术上讲, 该发现对液晶科学的一些概念有一定的冲击, 传统的有关液晶的分类(向列型、胆甾型、近晶型)正在被更加合理的从液晶分子聚集结构的几何特性而进行的分类(向列相、层状相、柱状相)所取代。这些进展鞭策着人们去追本求源, 去探索液晶相、液晶材料形成的“分子机理”。笔者所谓“分子机理”, 是指在分子水平上描述一个特定化学结构的分子, 在形成有意义的宏观体系中, 所起到的决定性的作用与方式。也就是说, 一个液晶材料所能具有的液晶相与物理性能归因于单一分子的化学特征上的本源。一般地说, 当组成分子的原子的种类与数目、键接的方式确定后, 由各个原子的电子组成的该分子基态电子轨道决定了分子中各原子与相邻原子键接的几何取向。由于 σ 键的存在, 部分基团绕该键旋转可能形成能量不同的构象状态。在一个分子体系中, 单一分子的构象分布, 不但是分子内相互作用的函数, 也是分子间排列的不同方式所引起的相互作用能量的函数。当物质的相态改变时, 其中的分子的构象会随之变化。所以, 分子的构象变化可以做为研究液晶态变化的一个探针。同时它也是揭示相转变中熵、焓变化与分子中化学基团结构相关联的一个窗口。对于液晶分子的结构, 从化学上可以近似为柔软的链段与僵硬的硬核两部分。由于硬核部分的构象变化与有序度在相转变中起着重要的作用^[2], 引起人们对它进行深入的研究。

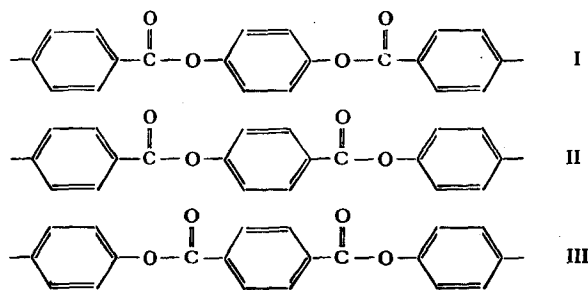


图1 三种聚芳酯液晶的硬核分子结构

聚芳酯类液晶是用酯基连接的苯环做为硬核的, 在结构型与功能型液晶中都较常见。

对图 1 中所示的几种分子结构,专门的构象能量研究的报道较少,在分子构象能量的理论研究中,对于原子数目大于 20 左右的分子,一般都用分子力学的方法或半经验的量子力学方法。近年来流行的 PCILO 方法属于后者,是所谓“定域轨道构型相互作用微扰法”,并成功地研究了一些液晶分子的构象能量问题^[3,4]。本工作采用该法对聚芳酯类液晶硬核的构象进行了研究,并结合 CNDO 法计算了一些化学键的键级变化,以沟通构象变化与可观测物理量-伸缩振动频率的关系。

计算的描述

表 1 模型分子的键长与键角

键 长 键 角	(Å 或°)
C''-C''	1.39
C''-C'	1.49
C''-O	1.41
C'-O	1.35
C'=O	1.20
C'-C	1.50
C-O	1.45
C-H	1.10
C''-H	1.08
C''-O-C'	116
O-C'=O	124
O-C'-C	111
O=C'-C	125
C''-C''-C''	120
C''-C''-C'	120

注: C'' 为苯环上的碳; C' 为羰基上的碳; C 为甲基上的碳。

所用分子的键长、键角与二面角都来自同类有机分子晶体 X-光衍射的观测值^[5],列于表 1。三个模型分子示于图 2。沿着两个键(ϕ_1 、 ϕ_2)旋转的起始几何位置,是连接苯

撑的基团与苯环共平面。苯撑两端基团的顺、反连接方式如图示。分子中醚氧原子的两个孤对电子取 sp^3 杂化方式。

在图 1 所示的三种分子的硬核中,除了 CO-O 键内旋转的位垒太高做为固定处理^[6]以外,其余骨架上各 σ 键在计算中都以步长 10° 或 30° 旋转,归结为两个键的两面角: ϕ_1 、 ϕ_2 。

结果与讨论

1. 模型分子(A)-苯甲酸苯酯

计算的该分子的构象能等势图见图 3。当 ϕ_1 为 0° 或 180° 时,能量处于低谷。再当 ϕ_2 为 60° 至 120° 时,该分子构象几乎处于最低能量的平台。尽管计算的两个最低点位于 70° 和

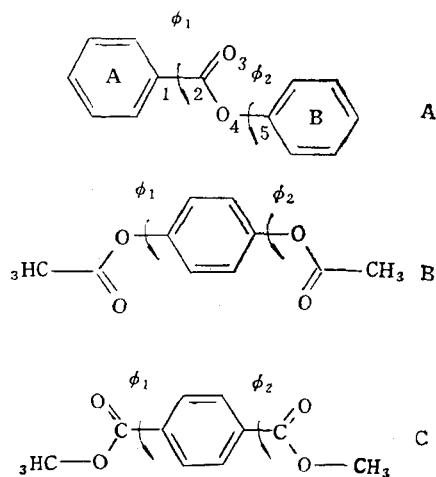


图 2 三种模型分子的化学结构

110°, 而与平台的能量差还不到 100 卡。该图给出了模型分子(A)的稳定构象为 A 环与酯基-CO-O-共平面, 而 B 环与酯基几乎是垂直。A 环旋转要经过垂直于酯基的最小位垒是 2.9 kcal/mol, B 环旋转要经过平行于酯基的最小位垒是 9.4 kcal/mol。因而, 在液晶态时, A 环的转动比 B 环就要容易得多。在类似分子的构象能量用分子力学计算的结果^[7]中, 最低能量落在 $\phi_2 = 90^\circ$, 即酯基垂直于苯环。并且势井非常陡, 在 60° 时的能量差已达约 3 kcal/mol。该结果与本计算的差别, 可以归结为在分子力学计算中没有考虑醚氧上孤对电子的贡献。X-衍射的数据表明, 这里计算的模型分子(A)的 B 环与酯基所夹的二面角为 65.1°^[8], 支持本计算结果。

在表 2 中列出了, 用 CNDO/2 计算的模型分子(A)的双键的键级与能量等做为 ϕ_2 的函数。羰基的键级随着 B 环从高能态到低能态的旋转而升高。A 环的键级几乎没有变化, B 环的键级也同时升高。在振动光谱研究羰基与双键共轭的积累中, 羰基与 A 环的共轭情况和这两个基团内旋转的相对几何的关系是清楚的。这相当于图 2 中模型分子(A)的左半部分。对于另一半, 从羰基到 B 环经过醚氧原子, 这是一个交叉共轭体系^[9]。羰

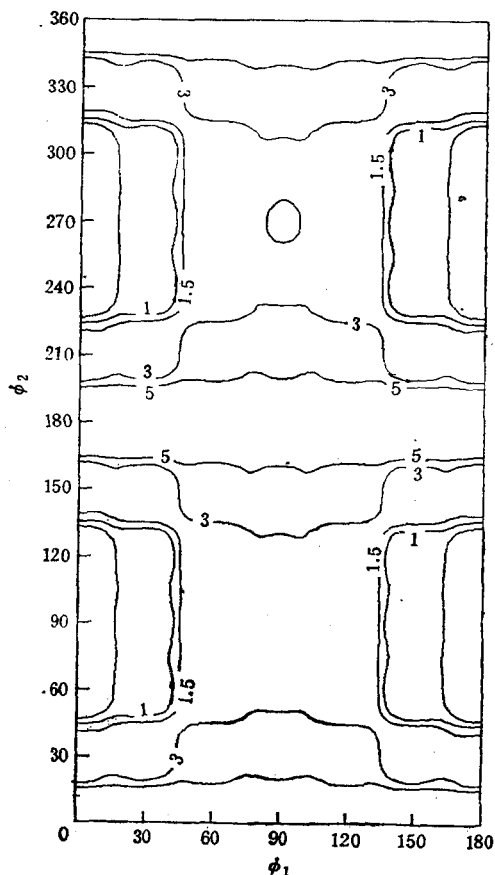


图 3 模型分子(A)的构象能量等势图
 ϕ_1, ϕ_2 的定义见图 2; 数值的单位 (kcal/mol)。

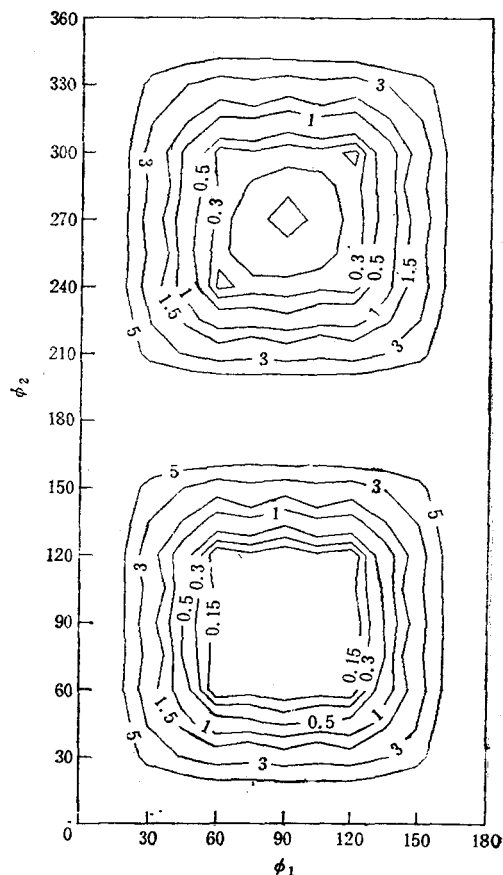


图 4 模型分子(B)的构象能量等势图
 ϕ_1, ϕ_2 的定义见图 2; 数值的单位 (kcal/mol)。

表 2 模型分子(A)的键级与构象变化

ϕ_1	ϕ_2	P12	P24	P45	$P_{c=a}$	$P_{c=c,a}$	$P_{c=c,b}$	μ	ΔE (kcal/mol)
0	0	1.0218	1.0277	0.9619	1.8137	1.4321	1.4369	1.603	8.317
0	30	1.0218	1.0169	0.9620	1.8245	1.4321	1.4373	1.542	1.767
0	60	1.0211	1.0094	0.9569	1.8272	1.4322	1.4382	1.536	0.000
0	90	1.0208	1.0074	0.9539	1.8269	1.4322	1.4385	1.534	0.002

注: 数字表示相应的原子编号; a, b 表示两个苯环(见图 2)。

基的 π 电子并不直接参与 B 环的 π 电子共轭, 而是醚氧的孤对电子参与 B 环的 π 电子共轭^[9,10], 从而对 C=O 键产生诱导作用, 使羰基氧上的电子密度降低, π 电子移向 C=O 键的中心, 该键级升高^[10]。当构象改变时, 羰基的键级与 B 环的键级的变化关系并没有在实验上得到明确的结论。本计算的结果表明, 当 B 环与羰基共面时, 两个基团的键级都比不共面时低。换言之, 两个基团共面时, B 环与羰基的 π 电子体系都表现出与其相邻的 π 电子的共轭行为。本计算的结果还表明, 当 B 环与羰基都表现出最大的共轭状态时, 体系的总能量并不是最低而是最高。这显然说明, 非键相互作用在扮演主要角色。综上所述, 模型分子(A)左右两边的苯环, 它们的共轭的构象状态与构象的稳定状态是截然不同的。当该分子处于构象的最低能态时, A 环处于最佳的共轭状态, 而 B 环处于最差的共轭状态。当分子热运动的能量增大时, 两种环的高能量成份的增加使总体系中的平均的键级的变化一增一减。

变化一增一减。

2. 模型分子(B)-双乙酸对苯二酚酯

图 4 给出了该分子的两个酯基旋转中的构象能量等势图。按着计算定义的情况, ϕ_2 旋转的 0° 到 180° 是与 ϕ_1 旋转的 0° 至 180° 的方向相反的。也就是说, 在 ϕ_2 的 0° 到 180° 中可以找到两个羰基处于反式构象; 在 ϕ_2 的 180° 到 360° 中可以找到两个羰基处于顺式构象。在模型分子(A)的 B 环与羰基相互作用产生的 60° 至 120° 的狭长的低能量通道, 在模型分子(B)中变成较宽阔的低能量盆地。在约 60° 见方的范围里, 构象能量低于 200 卡, 即接近一般分子间相互作用的能量范围。这样, 两个羰基在低能量盆地里的构象很容易受分子间相互作用的变化而改变。

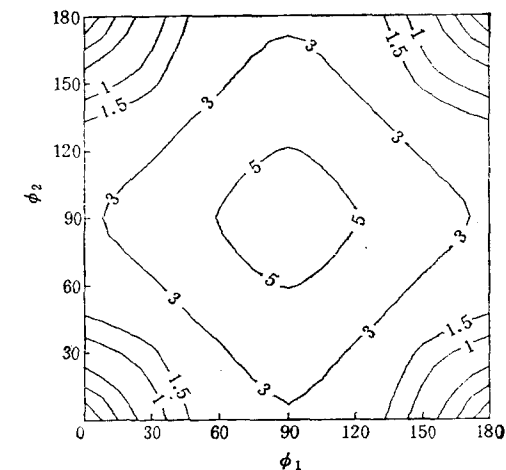


图 5 模型分子(C)的构象能量等势图

ϕ_1, ϕ_2 的定义见图 2; 数值的单位 (kcal/mol)。

在构象能量为 500 卡以上时, 两个羰基处于苯环的同侧(有顺式)与两侧(有反式)两种情况的构象能量分布的特征几乎是相同的。苯环旋转越过最小位垒是 10.7 kcal/mol。在构象能量为 150 卡以下时, 两种情况的差异显露出来了。在有顺式的情况, 当两个羰基处于镜面对称的构象状态时, 由于两者的距离是该情况中最短的, 而使方形的低能量盆地变成了近椭圆形。两种情况的最低能量几乎是相等。

对苯二甲酸二甲酯做为模型分子(C)在这里只是为了比较而采用的。因为一个非常相似的分子已经用该法研究过^[10]。其构象能量等势图与图5中计算的完全相同, 羰基内旋转位垒是 2.9 kcal/mol。与模型分子(B)比较, 两者的异同点是, 都有顺、反式构象而且能量几乎相等; 一个是在苯环平面内形成顺、反结构, 一个是在几乎垂直于苯环平面的方向形成。

3. 聚芳酯类液晶硬核的构象

根据上述的计算分析, 图1中三种硬核的三个苯环, 在比较自由的分子环境中应处于几乎相互垂直的统计平均的构象状态。硬核 I 与硬核 III 都存在着统计平均的顺、反两种构象结构, 并且它们出现的几率很相近。由于它们的反式构象都有对称中心, 其硬核的偶极矩在全部构象状态的统计平均中, 表现出完全垂直于分子长轴的取向。在数量上, 该偶极矩应接近顺式构象硬核的偶极矩的一半。硬核 II 的偶极矩表现出不同的取向。根据 CNDO 的计算, 模型分子(A)的偶极矩与穿过苯环对位取代位置的轴线夹角约 45°。由于两个羰基所在的酯基平面相交约 90°, 该硬核分子的偶极矩在垂直于分子长轴方向上的分量不会消失。

致谢 本工作得到中国科学院高分子物理联合开放研究实验室的科研基金的支持。

参 考 文 献

- [1] Chandrasekhar, S. *Pramana*, 1977, 9, 471.
- [2] Yang, X., Waldman, D. A. and Hsu, S. L., *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 5950.
- [3] Ghanem, A., Meurisse, P., Laupretre, F. and Noë 1, C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 122, 339.
- [4] Meurisse, P., Laupretre, F. and Noë 1, C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 110, 41.
- [5] Kennard, O. and Watson, D. G., "Molecular Structure and Dimensions", Utrecht-Oostweck, 1972.
- [6] Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", interscience, New York, 1969.
- [7] Napolitano, R., Pirozzi, B. and Tuzi, A., *Eur. Polym. J.*, 1988, 21, 103.
- [8] Adams, J. M. and Morsi, S. E., *Acta Cryst.*, 1976, B32, 1345.
- [9] Orchin, M. and Jaffe, H. H., "Symmetry, Orbitals, and Spectra", John Wiley, 1971.
- [10] Bellamy, L. J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley, 1958.

A THEORETICAL STUDY OF CONFORMATION AND BOND ORDER OF MESOGENIC CORES OF LIQUID CRYSTALLINE AROMATIC POLYESTERS

YANG Xiaozhen

(Polymer Physics Laboratory Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

PCILO conformational calculations have been carried out on several model compounds of mesogenic cores of liquid crystalline aromatic polyesters, $\phi\text{—CO—O—}\phi\text{—O—CO—}\phi$, $\phi\text{—CO—O—}\phi\text{—CO—O—}\phi$ and $\phi\text{—O—CO—}\phi\text{—CO—O—}\phi$. The calculated structures can be compared to the X-ray crystallographic data. In addition, bond orders of the model compounds were also obtained by using CNDO. It has been found that the three phenylene rings statistically take orientations perpendicular to each other, and that when the carbonyl group turns into plane of the phenylene ring which is not the immediate neighbor but the one through the ether-oxygen, the best conjugation reached is not accompanied by the lowest conformational energy.

Key words PCILO, Conformational energy, Liquid crystalline aromatic polyesters