

对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯)及其衍生物的结构与光谱

胡丹, 李权*, 赵可清

四川师范大学化学与材料科学学院, 四川成都 610066

摘要 在密度泛函理论 B3LYP/6-31+G* 水平上计算研究了对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯)及其 OH 和 F 腰接取代化合物的几何结构与红外振动光谱和电子光谱性质。研究发现这类化合物的酯基碳氧原子与苯环形成不同的离域大 π 键, 空间位阻效应和共轭效应使三个苯环位于不同平面上, 二面角在 $53^\circ \sim 59^\circ$ 范围。含时密度泛函理论计算第一激发态的电子垂直跃迁能, 表明最大吸收光谱全部源于分子中 HOMO \rightarrow LUMO 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 对应的最大吸收波长数值位于 370~384 nm 之间, 属于紫外区。腰接基对这类化合物的几何结构影响不大, 仅由于空间位阻效应, 使苯环(1)和苯环(2)之间的二面角增大 $3^\circ \sim 4^\circ$, 但对其所在苯环的变形及其氢的振动有一定影响。同时, 腰接羟基使 HOMO \rightarrow LUMO 的能隙略有减小, 最大吸收波长略有增大。腰接氟时因弱的共轭效应使得 HOMO \rightarrow LUMO 的能隙减小 0.1209 eV, 导致最大吸收波长红移 14 nm。

关键词 对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯); 分子结构; 振动光谱; 电子光谱

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)04-0879-04

引言

热致液晶小分子化合物一般是刚性棒状的线形分子, 其液晶性受中心桥键, 末端基及腰接基等基团的影响^[1, 2]。对苯二甲酸二苯酯是一个很好的液晶基元, 有关末端基效应已有文献报道^[3]。用对苯二甲酸二苯酯作为液晶基元通过腰部直接与高分子主链相连, 所得侧链液晶高分子即“甲壳型”液晶高分子具有主链液晶高分子的性质和高的热致液晶稳定性^[3-8]。但是, 至今尚不清楚形成这种液晶性的原因。因此, 从理论上研究不同腰接取代基对对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯)小分子液晶化合物的几何结构和光谱性质的影响具有较高的学术价值^[9, 10]。

近年来, 杂化密度泛函理论 B3LYP 方法被广泛用于化学问题的计算研究, 同时含时密度泛函理论方法 (TD-DFT) 研究电子激发问题非常活跃^[11-16]。本文采用密度泛函理论和含时密度泛函理论对四种标题化合物分子的几何结构、红外振动光谱和电子吸收光谱性质进行理论计算研究。

1 计算方法

在 B3LYP/6-31+G* 水平上优化了如图 1 所示的对苯二

甲酸双(4-甲氧基苯酯)类化合物的几何结构, 在优化的稳定构型基础上进行红外光谱和电子光谱分析。在 (a), (b), (b') 和 (c) 四个化合物分子中, (b) 和 (b') 的腰接基为羟基, 其中 (b') 的羟基氢与羰基氧形成了很强的分子内氢键。

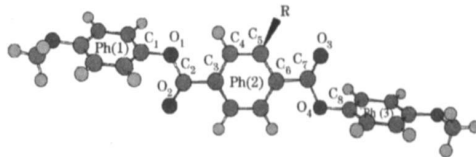


Fig 1 Structure of title compound, with the atom numbering system as used in table 1

(a): R=H ; (b): R=OH ;
(b'): R=OH ; (c): R=F

2 结果与讨论

2.1 化合物分子的几何结构

表 1 给出了主要的几何结构参数。不同腰接基化合物的键长、键角参数趋于一致。由于腰接基的空间位阻效应, 使苯环(1)和苯环(2)之间的二面角增大了 $3^\circ \sim 4^\circ$ 。因此无论是供电子基团羟基还是吸电子基团氟作为腰接基, 对这类化合物的理论平衡结构影响不大。羟基腰接基的两种异构体 (b) 和 (b'), (b') 中形成了很强的分子内氢键, 氢键键长为

收稿日期: 2006-10-29, 修订日期: 2007-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(50473062), 四川省科技厅应用基础项目(2006J13-002-4)和四川师范大学科研创新团队基金(025156)资助

作者简介: 胡丹, 1982年生, 四川师范大学化学与材料科学学院研究生 * 通讯联系人, e-mail: liquan6688@163.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.175 8 nm, 氢键的形成使其所在六元环的键长趋于平均, 键角 $\angle(C_5, C_6, C_7)$ 和 $\angle(C_6, C_7, O_3)$ 较 (b) 中略有减小, 苯环 (1) 和苯环 (2) 之间的二面角由 57.8° 减小到 53.6° , 苯环 (2) 和苯环 (3) 之间的二面角由 54.3° 增大到 59.0° 。(b) 和 (b') 的能量分别为 $-1.375\ 784\ 0\ a.u.$ 和 $-1.375\ 802\ 0\ a.u.$, 二者能量差为 $47.317\ kJ \cdot mol^{-1}$, 可以看出, 分子内氢键的形成使 (b') 的能量更低, 化合物更稳定。

Table 1 Main bond distances, bond angle and dihedral angle of title compound

	Bond length/nm			
	(a)	(b)	(b')	(c)
C ₁ —O ₁	0.140 4	0.140 5	0.140 1	0.140 6
O ₁ —C ₂	0.136 6	0.136 7	0.136 5	0.136 4
C ₂ —O ₂	0.121 2	0.121 1	0.121 2	0.121 1
C ₂ —C ₃	0.149 4	0.149 4	0.149 6	0.149 5
C ₃ —C ₄	0.140 4	0.139 6	0.139 3	0.139 9
C ₄ —C ₅	0.139 2	0.140 1	0.140 4	0.139 0
C ₅ —C ₆	0.140 3	0.141 5	0.141 9	0.140 4
C ₆ —C ₇	0.149 4	0.149 2	0.147 3	0.149 4
C ₇ —O ₃	0.121 2	0.120 8	0.122 8	0.120 8
C ₇ —O ₄	0.136 6	0.137 7	0.135 5	0.137 1
O ₄ —C ₈	0.140 4	0.140 1	0.140 7	0.140 4
Bond angle/(°)				
A(C ₁ , O ₁ , C ₂)	119.5	119.0	119.4	119.2
A(O ₁ , C ₂ , O ₂)	123.9	123.8	124.0	124.2
A(O ₁ , C ₂ , C ₃)	111.6	111.7	111.8	111.6
A(C ₂ , C ₃ , C ₄)	122.5	122.0	121.9	122.1
A(C ₃ , C ₄ , C ₅)	120.0	120.9	120.2	119.3
A(C ₄ , C ₅ , C ₆)	120.3	119.8	119.5	122.3
A(C ₅ , C ₆ , C ₇)	117.7	121.2	118.9	121.3
A(C ₆ , C ₇ , O ₃)	124.5	126.3	124.0	125.8
A(O ₃ , C ₇ , O ₄)	123.8	123.2	122.7	123.8
A(C ₇ , O ₄ , C ₈)	119.2	119.0	119.2	119.0
Dihedral angle/(°)				
D[Ph(1), Ph(2)]	53.1	57.8	53.6	56.3
D[Ph(2), Ph(3)]	54.9	54.3	59.0	54.8

2.2 振动光谱分析

图 2 给出 (a), (b), (b') 和 (c) 四个分子的红外谱图。图中最强的吸收峰均出现在 $1\ 200\sim 1\ 230\ cm^{-1}$ 之间, 是苯环 (1) 和苯环 (3) 上的氢以及甲基氢面外摇摆振动的耦合, 其频率和强度受腰接基的影响不大。化合物 (a) 中次强吸收峰在 $1\ 230\sim 1\ 340\ cm^{-1}$ 之间, 为苯环 (1)、苯环 (2) 和苯环 (3) 上氢面内摇摆振动的耦合, 而在 (b), (b') 和 (c) 中 3 个苯环上氢的面内摇摆不再耦合, 分裂为三重峰, 且强度明显减小。在 (a) 中第三个强吸收峰出现在 $1\ 098\ cm^{-1}$ 附近, 为苯环 (2) 上氢的对称面内摇摆, 腰接基对该吸收峰频率无影响, 但使其振动强度明显降低。苯环 (1) 和苯环 (3) 上氢的对称面内摇摆不受腰接基的影响, 吸收峰均出现在 $1\ 500\sim 1\ 580\ cm^{-1}$ 之间。两个羰基 $C=O$ 的伸缩振动在 (a), (b) 和 (c) 中耦合成一个吸收峰, 在 (a) 中出现在 $1\ 787\ cm^{-1}$ 处, 腰接基的引入使其在 (b) 和 (c) 中蓝移近 $10\ cm^{-1}$, 强度略有减小。(b') 中因

形成分子内氢键, 参与形成氢键的羰基的振动频率红移约 $50\ cm^{-1}$, 未参与形成氢键的羰基的振动频率几乎无变化。从图中可以看出, (b) 和 (b') 中分别在 $3\ 737$ 和 $3\ 420\ cm^{-1}$ 处出现了吸收峰, 均为羟基 $O-H$ 键的伸缩振动, (b') 中氢键的形成使该吸收峰红移 $317\ cm^{-1}$, 强度明显增大。在谱图中还存在一些弱的吸收峰, 在 $500\sim 1\ 000\ cm^{-1}$ 之间为氢的面外摇摆振动, 在 $1\ 000\sim 1\ 700\ cm^{-1}$ 之间为氢的面内摇摆振动, 在 $3\ 000\sim 3\ 500\ cm^{-1}$ 之间为甲基氢的伸缩振动。从计算结果可以看出: 腰接基的引入破坏了分子的对称性, 使苯环 (2) 上氢的面内、面外摇摆振动频率向高波数移动 (蓝移), 氢的面内摇摆由 (a) 中的 $1\ 034\ cm^{-1}$ 增大到 $1\ 056\ cm^{-1}$ (b), $1\ 085\ cm^{-1}$ (b'), $1\ 073\ cm^{-1}$ (c), 氢的面外摇摆由 (a) 中的 $733\ cm^{-1}$ 增加到 $761\ cm^{-1}$ (b), $762\ cm^{-1}$ (b'), $760\ cm^{-1}$ (c)。在 (b) 和 (b') 中存在羟基氢的面外摇摆振动, 氢键的形成使其频率由 (b) 中的 404 和 $425\ cm^{-1}$ 蓝移到 (b') 中的 774 和 $796\ cm^{-1}$ 。

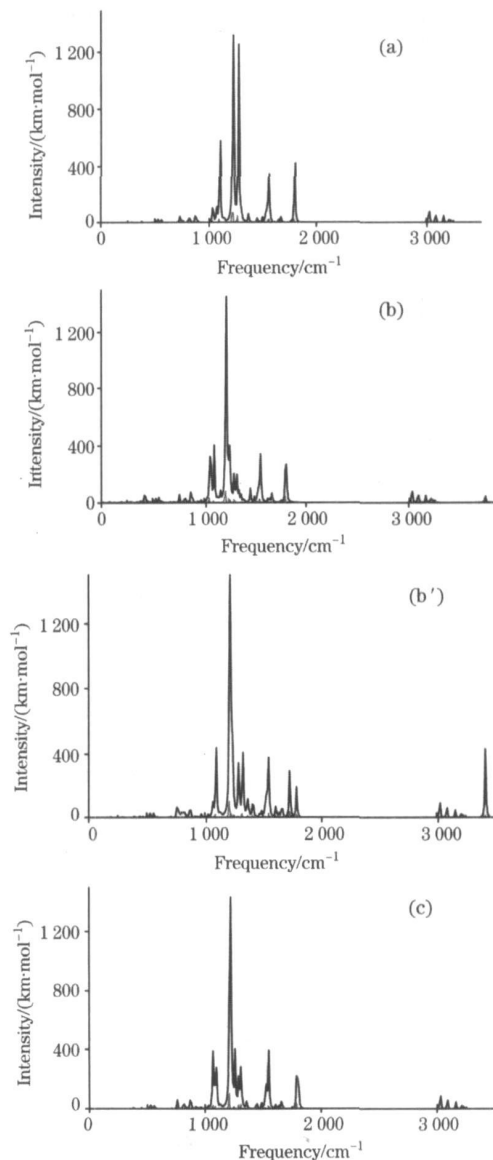


Fig 2 Infrared Spectrum of title compound

2.3 分子轨道分析与电子吸收光谱

发光材料的基态与激发态构成和电子跃迁、能量转移机理等对发光效率具有重要影响。为了探索对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯)类液晶化合物的电子跃迁实质,以 B3LYP/6-31+G* 优化得到的稳定几何构型为基准,对(a), (b), (b'), (c)分子的前线轨道进行分析。由图 3 可知,4 个分子的最高占有轨道和最低未占有轨道主要由各原子的 p 轨道构成,即 HOMO 和 LUMO 均为 π 型轨道。其中 4 个分子的最高占有

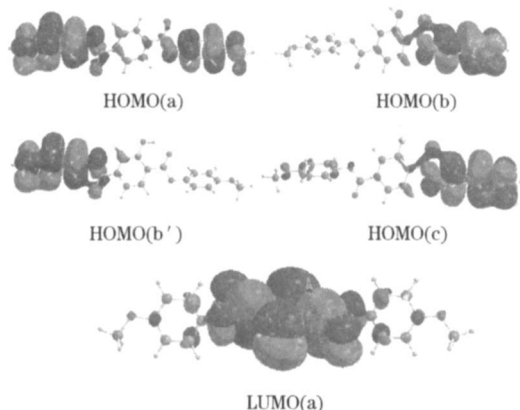


Fig 3 Frontier molecular orbital of compound and its derivatives

Table 3 Electronic spectral data of compound and its derivatives

Species	λ_{\max}/nm	f	E_V/eV	Orbital	Coefficient	Transition feature
(a)	370.44	0.0852	3.3470	99 \rightarrow 100	0.69487	$\pi^{\rightarrow}\pi^*$
(b)	376.52	0.0437	3.2929	103 \rightarrow 104	0.70065	$\pi^{\rightarrow}\pi^*$
(b')	376.14	0.0486	3.2962	103 \rightarrow 104	0.70087	$\pi^{\rightarrow}\pi^*$
(c)	384.32	0.0538	3.2261	103 \rightarrow 104	0.69567	$\pi^{\rightarrow}\pi^*$

3 结论

本文采用密度泛函理论和含时密度泛函理论对腰接基对苯二甲酸双(4-甲氧基苯酯)类四种小分子液晶化合物的几何结构、红外振动光谱和电子吸收光谱进行计算研究。从理论上说明腰接基对这类化合物的平衡结构影响不大。振动频

率分析显示,腰接基的引入对苯(2)的变形及其氢的振动有一定影响。电子吸收光谱的计算结果表明,该类液晶分子的 HOMO 和 LUMO 均为 π 型轨道,最大吸收光谱主要源于分子中 HOMO \rightarrow LUMO 的 $\pi^{\rightarrow}\pi^*$ 跃迁,腰接基对 HOMO \rightarrow LUMO 的能隙有影响,在(c)中能隙减小 0.1209 eV,最大吸收波长红移 14 nm。

率分析显示,腰接基的引入对苯(2)的变形及其氢的振动有一定影响。电子吸收光谱的计算结果表明,该类液晶分子的 HOMO 和 LUMO 均为 π 型轨道,最大吸收光谱主要源于分子中 HOMO \rightarrow LUMO 的 $\pi^{\rightarrow}\pi^*$ 跃迁,腰接基对 HOMO \rightarrow LUMO 的能隙有影响,在(c)中能隙减小 0.1209 eV,最大吸收波长红移 14 nm。

参 考 文 献

- [1] HU Ping, ZHAO Ke qing, XU Hong bo, et al(胡平,赵可清,许洪波,等). Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 2003, 24(12): 2195.
- [2] GAO Cai yan, ZHAO Ke qing, WANG Bi qin, et al(高彩艳,赵可清,汪必琴,等). Acta Chim. Sinica. (化学学报), 2006, 64(8): 743.
- [3] ZHOU Qi feng(周其凤). Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, (3): 54.
- [4] MI Qi ding, ZHANG Hai lang, ZHOU Qi feng(糜七定,张海浪,周其凤). Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 1999, 20(11): 1817.
- [5] WAN Xir hua, ZHOU Qi feng, ZHANG Dong, et al(宛新华,周其凤,张东,等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(9): 1507.
- [6] MI Qi ding, WAN Xir hua, ZHOU Qi feng(糜七定,宛新华,周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (2): 253.
- [7] YU Zhen yu, WAN Xir hua, ZHANG Dong, et al(于振宇,宛新华,张东,等). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 430.
- [8] TANG Hui, WAN Xir hua, FAN Xing he, et al(汤慧,宛新华,范星河,等). Polymer Bulletin(高分子通报), 2005, (4): 58.

- [9] MI Qi ding, ZHOU Qi feng(糜七定, 周其风). Acta Chmica Sinica(化学学报), 2000, 58(4): 454.
- [10] YUAN Jing, HUANG Di run, JIANG Cu hong, et al(苑晶, 黄迪允, 姜翠红, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(12): 2070.
- [11] Han Y K, Lee S U. J. Chem. Phys., 2004, 121: 609.
- [12] Wang F, Ziegler T. J. Chem. Phys., 2005, 123: 194102.
- [13] Li W, Wang Y B, Pavel I, et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 2878.
- [14] Gahungu G, Zhang J. Chem. Phys. Lett., 2005, 410: 302.
- [15] CHENG Jian bo, XU Wei qing, ZHAO Bing, et al(程建波, 徐蔚青, 赵冰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 854.
- [16] WANG Qi, LIU Ying, ZHANG Mi lin, et al(王 琪, 刘 颖, 张密林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 685.

Study on Structure and Spectra of 1, 4 bis[(*p*-Methoxyphenoxy) Carbonyl]

HU Jing dan, LI Quan*, ZHAO Ke qing

College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

Abstract Theoretical studies on 1, 4 bis [(*p*-methoxyphenoxy) carbonyl] and ramification were carried out using the density functional theory at B3LYP/6-31+G* level to obtain optimized equilibrium structure, vibrational spectra and electronic spectra. The calculation results indicate that the carbon and oxygen (in the ester group) come into being different large π bonds with the benzene circles because of place blocking and conjugate effect. On this basis, the first excited state electronic transition energy was calculated by time dependent density function theory. The calculated results show that the largest absorption spectra of the title compounds were obtained from the $\pi \rightarrow \pi^*$ electron transition from the highest occupied molecular orbital to the lowest unoccupied molecular orbital. And λ_{\max} was obtained in 370-384 nm, belonging to the UV absorption area. The computed results show that the lateral substituent of 1, 4 bis [(*p*-methoxyphenoxy) carbonyl] has little effects on molecular structure. Because of place blocking, the dihedral angle between benzene (1) and benzene (2) augments 3° - 4° . The introduction of the lateral substituents has effects on vibrational spectra. The results showed that with the introduction of hydroxy the difference between E_{HOMO} and E_{LUMO} of the compound becomes small. While λ_{\max} becomes large. Meanwhile, the difference between E_{HOMO} and E_{LUMO} reduces by 0.1209 eV with the introduction of fluorin. This causes the biggest absorption wavelength to red shift 14 nm.

Keywords 1, 4 bis [(*p*-methoxyphenoxy) carbonyl]; Molecular structure; Vibrational spectra; Electronic spectra

(Received Oct. 29, 2006; accepted Jan. 29, 2007)

* Corresponding author