

4-正己基苯甲酸-4'-氰基苯酚酯液晶的喇曼光谱研究

周义新 黄涛

(南京师范大学物理系)

提要: 本文对 4-正己基苯甲酸-4'-氰基苯酚酯 (简称 HBACPE) 液晶在 $100\text{ cm}^{-1}\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的喇曼光谱作了分析。并根据 HBACPE 液晶在不同相态的喇曼光谱变化,对苯环和烷基链的构态作了讨论。

Study on liquid crystal 4-n-hexylbenzoic acid-4'-cyanophenyl ester by Raman spectra

Zhou Yixin, Huang Tao

(Physics Department, Nanjing Normal University, Nanjing)

Abstract: Raman spectra of 4-n-hexylbenzoic acid-4'-cyanophenyl ester (for short: HBACPE) were recorded and analysed in the regions of 100 cm^{-1} to 1700 cm^{-1} . Compared with the liquid crystals of aromatic ester, the molecular structure of HBACPE spectral change of HBACPE in different phases, the conformations of benzene rings and alkyl chain were discussed.

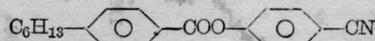
引言

近年来,用喇曼光谱技术探索液晶分子结构、分子内部和分子之间作用力等性质已越来越引起人们的重视。它提供并解释了大量有关液晶在各相态表现出的固有特征^[1]。

本文基于液晶 HBACPE 分子与液晶 CPPOB 分子结构的相似性,对前者结构作了一些讨论。通过对 $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内苯环面内弯曲 $\gamma_{\text{C-H}}$ 振动模变化的分析,讨论了苯环平面相对于酯桥键平面的扭曲情况,而通过对 1000 cm^{-1} 以下的谱线分析,讨论了正己(烷)基链在不同相态下的构态变化。

实验

液晶 HBACPE 样品由清华大学化学系提供,其熔点为 44.5°C ,清亮点为 47°C ,在 $44.5\sim 47^\circ\text{C}$ 之间为向列相,分子式为:



测试时,未对样品进一步纯化,直接放置在常规处理后的样品池内。

采用 Raman Logb 1403 型光谱仪器记录 $100\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的喇曼光谱。用 Ar^+ 激光器的 488.0 nm 线作激发光源,以

收稿日期:1987年6月29日。

获得 514.5 nm 波长的喇曼光谱。Ar⁺ 激光输出功率为 100 mW, 到达样品约为 20 mW, 激光束直径约为 1.2 mm。取背向式散射, 双单色仪入射与出射狭缝均选为 200 μm, 扫描步长 2 cm⁻¹, 积分时间 1 s, 温控炉温控精度为 ±0.5°C。实验中, 由于 HBACPE 液晶中存在着少量杂质, 受到光热分解的影响, 有些弱喇曼谱线被荧光掩盖, 在一定程度上影响了液晶喇曼谱的清晰度。本文对一些较弱的喇曼谱线的确认, 是参阅和测定 HBACPE 同系列液晶的喇曼光谱来进行的。

结果与讨论

1. 谱线认定

液晶 HBACPE 在固相 C(38°C、44°C)、向列相 N(46°C) 和各向同性相 I(52°C、62°C) 的喇曼光谱如图 1 所示。基于对同系列液晶

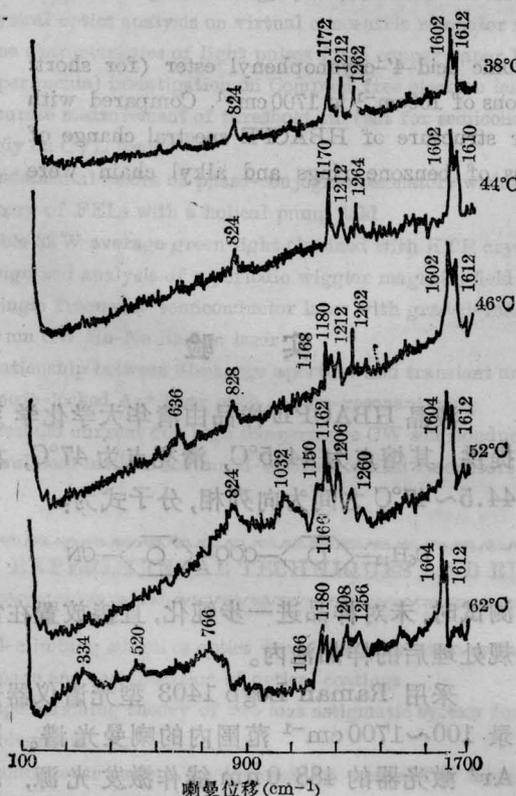


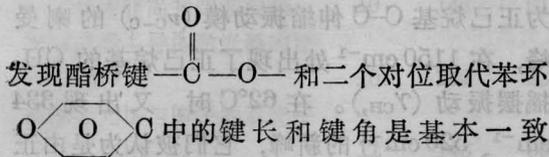
图 1 HBACPE 液晶的喇曼光谱

PBACPE 的喇曼光谱分析和与其它取代苯衍生物喇曼光谱和红外光谱的比较^[2,3,4], 对各相所有 HBACPE 液晶的喇曼光谱认定如下: 1612 cm⁻¹ 和 1602 cm⁻¹ 是典型的苯环衍生物双峰^[5], 是 1, 4(对位)取代苯环中 C=O 伸缩引起的苯环在平面内的骨架变形振动模 ($\nu_{C=O}$), N 相和 I 相中的 1180 cm⁻¹ 峰为对位取代苯 C—H 面内弯曲振动模 (β_{C-H})。由于液晶以 C 相进入 N 相过程中, 1172 cm⁻¹ 峰的相对强度明显减小, 而后在 1180 cm⁻¹ 处出现新峰, 所以可认为: 在 C 相中, β_{C-H} 与 1172 cm⁻¹ 峰重叠, 当液晶进入 N 相时, 由于此时苯环的扭曲变化, β_{C-H} 才从 1172 cm⁻¹ 峰中分裂出来, 频移到 1180 cm⁻¹ 处。液晶分子中对位取代苯的特征喇曼峰还体现在 828 cm⁻¹ 处的 C—H 面外振动 (γ_{C-H}) 和 636 cm⁻¹ 处的苯环伸缩振动模 (ν_{ring}), 另外, 苯环变形振动模 δ_{C-H} 可能与 $\nu_{asC-O-C}$ 反对称伸缩模在 1260 cm⁻¹ 峰重叠。对于 HBACPE 液晶分子中二对位取代苯间的酯桥键

(O=C(Oc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)OC(=O)c4ccc(cc4)OC(=O)c5ccc(cc5)OC(=O)c6ccc(cc6)OC(=O)c7ccc(cc7)OC(=O)c8ccc(cc8)OC(=O)c9ccc(cc9)OC(=O)c10ccc(cc10)OC(=O)c11ccc(cc11)OC(=O)c12ccc(cc12)OC(=O)c13ccc(cc13)OC(=O)c14ccc(cc14)OC(=O)c15ccc(cc15)OC(=O)c16ccc(cc16)OC(=O)c17ccc(cc17)OC(=O)c18ccc(cc18)OC(=O)c19ccc(cc19)OC(=O)c20ccc(cc20)OC(=O)c21ccc(cc21)OC(=O)c22ccc(cc22)OC(=O)c23ccc(cc23)OC(=O)c24ccc(cc24)OC(=O)c25ccc(cc25)OC(=O)c26ccc(cc26)OC(=O)c27ccc(cc27)OC(=O)c28ccc(cc28)OC(=O)c29ccc(cc29)OC(=O)c30ccc(cc30)OC(=O)c31ccc(cc31)OC(=O)c32ccc(cc32)OC(=O)c33ccc(cc33)OC(=O)c34ccc(cc34)OC(=O)c35ccc(cc35)OC(=O)c36ccc(cc36)OC(=O)c37ccc(cc37)OC(=O)c38ccc(cc38)OC(=O)c39ccc(cc39)OC(=O)c40ccc(cc40)OC(=O)c41ccc(cc41)OC(=O)c42ccc(cc42)OC(=O)c43ccc(cc43)OC(=O)c44ccc(cc44)OC(=O)c45ccc(cc45)OC(=O)c46ccc(cc46)OC(=O)c47ccc(cc47)OC(=O)c48ccc(cc48)OC(=O)c49ccc(cc49)OC(=O)c50ccc(cc50)OC(=O)c51ccc(cc51)OC(=O)c52ccc(cc52)OC(=O)c53ccc(cc53)OC(=O)c54ccc(cc54)OC(=O)c55ccc(cc55)OC(=O)c56ccc(cc56)OC(=O)c57ccc(cc57)OC(=O)c58ccc(cc58)OC(=O)c59ccc(cc59)OC(=O)c60ccc(cc60)OC(=O)c61ccc(cc61)OC(=O)c62ccc(cc62)OC(=O)c63ccc(cc63)OC(=O)c64ccc(cc64)OC(=O)c65ccc(cc65)OC(=O)c66ccc(cc66)OC(=O)c67ccc(cc67)OC(=O)c68ccc(cc68)OC(=O)c69ccc(cc69)OC(=O)c70ccc(cc70)OC(=O)c71ccc(cc71)OC(=O)c72ccc(cc72)OC(=O)c73ccc(cc73)OC(=O)c74ccc(cc74)OC(=O)c75ccc(cc75)OC(=O)c76ccc(cc76)OC(=O)c77ccc(cc77)OC(=O)c78ccc(cc78)OC(=O)c79ccc(cc79)OC(=O)c80ccc(cc80)OC(=O)c81ccc(cc81)OC(=O)c82ccc(cc82)OC(=O)c83ccc(cc83)OC(=O)c84ccc(cc84)OC(=O)c85ccc(cc85)OC(=O)c86ccc(cc86)OC(=O)c87ccc(cc87)OC(=O)c88ccc(cc88)OC(=O)c89ccc(cc89)OC(=O)c90ccc(cc90)OC(=O)c91ccc(cc91)OC(=O)c92ccc(cc92)OC(=O)c93ccc(cc93)OC(=O)c94ccc(cc94)OC(=O)c95ccc(cc95)OC(=O)c96ccc(cc96)OC(=O)c97ccc(cc97)OC(=O)c98ccc(cc98)OC(=O)c99ccc(cc99)OC(=O)c100ccc(cc100)OC(=O)c101ccc(cc101)OC(=O)c102ccc(cc102)OC(=O)c103ccc(cc103)OC(=O)c104ccc(cc104)OC(=O)c105ccc(cc105)OC(=O)c106ccc(cc106)OC(=O)c107ccc(cc107)OC(=O)c108ccc(cc108)OC(=O)c109ccc(cc109)OC(=O)c110ccc(cc110)OC(=O)c111ccc(cc111)OC(=O)c112ccc(cc112)OC(=O)c113ccc(cc113)OC(=O)c114ccc(cc114)OC(=O)c115ccc(cc115)OC(=O)c116ccc(cc116)OC(=O)c117ccc(cc117)OC(=O)c118ccc(cc118)OC(=O)c119ccc(cc119)OC(=O)c120ccc(cc120)OC(=O)c121ccc(cc121)OC(=O)c122ccc(cc122)OC(=O)c123ccc(cc123)OC(=O)c124ccc(cc124)OC(=O)c125ccc(cc125)OC(=O)c126ccc(cc126)OC(=O)c127ccc(cc127)OC(=O)c128ccc(cc128)OC(=O)c129ccc(cc129)OC(=O)c130ccc(cc130)OC(=O)c131ccc(cc131)OC(=O)c132ccc(cc132)OC(=O)c133ccc(cc133)OC(=O)c134ccc(cc134)OC(=O)c135ccc(cc135)OC(=O)c136ccc(cc136)OC(=O)c137ccc(cc137)OC(=O)c138ccc(cc138)OC(=O)c139ccc(cc139)OC(=O)c140ccc(cc140)OC(=O)c141ccc(cc141)OC(=O)c142ccc(cc142)OC(=O)c143ccc(cc143)OC(=O)c144ccc(cc144)OC(=O)c145ccc(cc145)OC(=O)c146ccc(cc146)OC(=O)c147ccc(cc147)OC(=O)c148ccc(cc148)OC(=O)c149ccc(cc149)OC(=O)c150ccc(cc150)OC(=O)c151ccc(cc151)OC(=O)c152ccc(cc152)OC(=O)c153ccc(cc153)OC(=O)c154ccc(cc154)OC(=O)c155ccc(cc155)OC(=O)c156ccc(cc156)OC(=O)c157ccc(cc157)OC(=O)c158ccc(cc158)OC(=O)c159ccc(cc159)OC(=O)c160ccc(cc160)OC(=O)c161ccc(cc161)OC(=O)c162ccc(cc162)OC(=O)c163ccc(cc163)OC(=O)c164ccc(cc164)OC(=O)c165ccc(cc165)OC(=O)c166ccc(cc166)OC(=O)c167ccc(cc167)OC(=O)c168ccc(cc168)OC(=O)c169ccc(cc169)OC(=O)c170ccc(cc170)OC(=O)c171ccc(cc171)OC(=O)c172ccc(cc172)OC(=O)c173ccc(cc173)OC(=O)c174ccc(cc174)OC(=O)c175ccc(cc175)OC(=O)c176ccc(cc176)OC(=O)c177ccc(cc177)OC(=O)c178ccc(cc178)OC(=O)c179ccc(cc179)OC(=O)c180ccc(cc180)OC(=O)c181ccc(cc181)OC(=O)c182ccc(cc182)OC(=O)c183ccc(cc183)OC(=O)c184ccc(cc184)OC(=O)c185ccc(cc185)OC(=O)c186ccc(cc186)OC(=O)c187ccc(cc187)OC(=O)c188ccc(cc188)OC(=O)c189ccc(cc189)OC(=O)c190ccc(cc190)OC(=O)c191ccc(cc191)OC(=O)c192ccc(cc192)OC(=O)c193ccc(cc193)OC(=O)c194ccc(cc194)OC(=O)c195ccc(cc195)OC(=O)c196ccc(cc196)OC(=O)c197ccc(cc197)OC(=O)c198ccc(cc198)OC(=O)c199ccc(cc199)OC(=O)c200ccc(cc200)OC(=O)c201ccc(cc201)OC(=O)c202ccc(cc202)OC(=O)c203ccc(cc203)OC(=O)c204ccc(cc204)OC(=O)c205ccc(cc205)OC(=O)c206ccc(cc206)OC(=O)c207ccc(cc207)OC(=O)c208ccc(cc208)OC(=O)c209ccc(cc209)OC(=O)c210ccc(cc210)OC(=O)c211ccc(cc211)OC(=O)c212ccc(cc212)OC(=O)c213ccc(cc213)OC(=O)c214ccc(cc214)OC(=O)c215ccc(cc215)OC(=O)c216ccc(cc216)OC(=O)c217ccc(cc217)OC(=O)c218ccc(cc218)OC(=O)c219ccc(cc219)OC(=O)c220ccc(cc220)OC(=O)c221ccc(cc221)OC(=O)c222ccc(cc222)OC(=O)c223ccc(cc223)OC(=O)c224ccc(cc224)OC(=O)c225ccc(cc225)OC(=O)c226ccc(cc226)OC(=O)c227ccc(cc227)OC(=O)c228ccc(cc228)OC(=O)c229ccc(cc229)OC(=O)c230ccc(cc230)OC(=O)c231ccc(cc231)OC(=O)c232ccc(cc232)OC(=O)c233ccc(cc233)OC(=O)c234ccc(cc234)OC(=O)c235ccc(cc235)OC(=O)c236ccc(cc236)OC(=O)c237ccc(cc237)OC(=O)c238ccc(cc238)OC(=O)c239ccc(cc239)OC(=O)c240ccc(cc240)OC(=O)c241ccc(cc241)OC(=O)c242ccc(cc242)OC(=O)c243ccc(cc243)OC(=O)c244ccc(cc244)OC(=O)c245ccc(cc245)OC(=O)c246ccc(cc246)OC(=O)c247ccc(cc247)OC(=O)c248ccc(cc248)OC(=O)c249ccc(cc249)OC(=O)c250ccc(cc250)OC(=O)c251ccc(cc251)OC(=O)c252ccc(cc252)OC(=O)c253ccc(cc253)OC(=O)c254ccc(cc254)OC(=O)c255ccc(cc255)OC(=O)c256ccc(cc256)OC(=O)c257ccc(cc257)OC(=O)c258ccc(cc258)OC(=O)c259ccc(cc259)OC(=O)c260ccc(cc260)OC(=O)c261ccc(cc261)OC(=O)c262ccc(cc262)OC(=O)c263ccc(cc263)OC(=O)c264ccc(cc264)OC(=O)c265ccc(cc265)OC(=O)c266ccc(cc266)OC(=O)c267ccc(cc267)OC(=O)c268ccc(cc268)OC(=O)c269ccc(cc269)OC(=O)c270ccc(cc270)OC(=O)c271ccc(cc271)OC(=O)c272ccc(cc272)OC(=O)c273ccc(cc273)OC(=O)c274ccc(cc274)OC(=O)c275ccc(cc275)OC(=O)c276ccc(cc276)OC(=O)c277ccc(cc277)OC(=O)c278ccc(cc278)OC(=O)c279ccc(cc279)OC(=O)c280ccc(cc280)OC(=O)c281ccc(cc281)OC(=O)c282ccc(cc282)OC(=O)c283ccc(cc283)OC(=O)c284ccc(cc284)OC(=O)c285ccc(cc285)OC(=O)c286ccc(cc286)OC(=O)c287ccc(cc287)OC(=O)c288ccc(cc288)OC(=O)c289ccc(cc289)OC(=O)c290ccc(cc290)OC(=O)c291ccc(cc291)OC(=O)c292ccc(cc292)OC(=O)c293ccc(cc293)OC(=O)c294ccc(cc294)OC(=O)c295ccc(cc295)OC(=O)c296ccc(cc296)OC(=O)c297ccc(cc297)OC(=O)c298ccc(cc298)OC(=O)c299ccc(cc299)OC(=O)c300ccc(cc300)OC(=O)c301ccc(cc301)OC(=O)c302ccc(cc302)OC(=O)c303ccc(cc303)OC(=O)c304ccc(cc304)OC(=O)c305ccc(cc305)OC(=O)c306ccc(cc306)OC(=O)c307ccc(cc307)OC(=O)c308ccc(cc308)OC(=O)c309ccc(cc309)OC(=O)c310ccc(cc310)OC(=O)c311ccc(cc311)OC(=O)c312ccc(cc312)OC(=O)c313ccc(cc313)OC(=O)c314ccc(cc314)OC(=O)c315ccc(cc315)OC(=O)c316ccc(cc316)OC(=O)c317ccc(cc317)OC(=O)c318ccc(cc318)OC(=O)c319ccc(cc319)OC(=O)c320ccc(cc320)OC(=O)c321ccc(cc321)OC(=O)c322ccc(cc322)OC(=O)c323ccc(cc323)OC(=O)c324ccc(cc324)OC(=O)c325ccc(cc325)OC(=O)c326ccc(cc326)OC(=O)c327ccc(cc327)OC(=O)c328ccc(cc328)OC(=O)c329ccc(cc329)OC(=O)c330ccc(cc330)OC(=O)c331ccc(cc331)OC(=O)c332ccc(cc332)OC(=O)c333ccc(cc333)OC(=O)c334ccc(cc334)OC(=O)c335ccc(cc335)OC(=O)c336ccc(cc336)OC(=O)c337ccc(cc337)OC(=O)c338ccc(cc338)OC(=O)c339ccc(cc339)OC(=O)c340ccc(cc340)OC(=O)c341ccc(cc341)OC(=O)c342ccc(cc342)OC(=O)c343ccc(cc343)OC(=O)c344ccc(cc344)OC(=O)c345ccc(cc345)OC(=O)c346ccc(cc346)OC(=O)c347ccc(cc347)OC(=O)c348ccc(cc348)OC(=O)c349ccc(cc349)OC(=O)c350ccc(cc350)OC(=O)c351ccc(cc351)OC(=O)c352ccc(cc352)OC(=O)c353ccc(cc353)OC(=O)c354ccc(cc354)OC(=O)c355ccc(cc355)OC(=O)c356ccc(cc356)OC(=O)c357ccc(cc357)OC(=O)c358ccc(cc358)OC(=O)c359ccc(cc359)OC(=O)c360ccc(cc360)OC(=O)c361ccc(cc361)OC(=O)c362ccc(cc362)OC(=O)c363ccc(cc363)OC(=O)c364ccc(cc364)OC(=O)c365ccc(cc365)OC(=O)c366ccc(cc366)OC(=O)c367ccc(cc367)OC(=O)c368ccc(cc368)OC(=O)c369ccc(cc369)OC(=O)c370ccc(cc370)OC(=O)c371ccc(cc371)OC(=O)c372ccc(cc372)OC(=O)c373ccc(cc373)OC(=O)c374ccc(cc374)OC(=O)c375ccc(cc375)OC(=O)c376ccc(cc376)OC(=O)c377ccc(cc377)OC(=O)c378ccc(cc378)OC(=O)c379ccc(cc379)OC(=O)c380ccc(cc380)OC(=O)c381ccc(cc381)OC(=O)c382ccc(cc382)OC(=O)c383ccc(cc383)OC(=O)c384ccc(cc384)OC(=O)c385ccc(cc385)OC(=O)c386ccc(cc386)OC(=O)c387ccc(cc387)OC(=O)c388ccc(cc388)OC(=O)c389ccc(cc389)OC(=O)c390ccc(cc390)OC(=O)c391ccc(cc391)OC(=O)c392ccc(cc392)OC(=O)c393ccc(cc393)OC(=O)c394ccc(cc394)OC(=O)c395ccc(cc395)OC(=O)c396ccc(cc396)OC(=O)c397ccc(cc397)OC(=O)c398ccc(cc398)OC(=O)c399ccc(cc399)OC(=O)c400ccc(cc400)OC(=O)c401ccc(cc401)OC(=O)c402ccc(cc402)OC(=O)c403ccc(cc403)OC(=O)c404ccc(cc404)OC(=O)c405ccc(cc405)OC(=O)c406ccc(cc406)OC(=O)c407ccc(cc407)OC(=O)c408ccc(cc408)OC(=O)c409ccc(cc409)OC(=O)c410ccc(cc410)OC(=O)c411ccc(cc411)OC(=O)c412ccc(cc412)OC(=O)c413ccc(cc413)OC(=O)c414ccc(cc414)OC(=O)c415ccc(cc415)OC(=O)c416ccc(cc416)OC(=O)c417ccc(cc417)OC(=O)c418ccc(cc418)OC(=O)c419ccc(cc419)OC(=O)c420ccc(cc420)OC(=O)c421ccc(cc421)OC(=O)c422ccc(cc422)OC(=O)c423ccc(cc423)OC(=O)c424ccc(cc424)OC(=O)c425ccc(cc425)OC(=O)c426ccc(cc426)OC(=O)c427ccc(cc427)OC(=O)c428ccc(cc428)OC(=O)c429ccc(cc429)OC(=O)c430ccc(cc430)OC(=O)c431ccc(cc431)OC(=O)c432ccc(cc432)OC(=O)c433ccc(cc433)OC(=O)c434ccc(cc434)OC(=O)c435ccc(cc435)OC(=O)c436ccc(cc436)OC(=O)c437ccc(cc437)OC(=O)c438ccc(cc438)OC(=O)c439ccc(cc439)OC(=O)c440ccc(cc440)OC(=O)c441ccc(cc441)OC(=O)c442ccc(cc442)OC(=O)c443ccc(cc443)OC(=O)c444ccc(cc444)OC(=O)c445ccc(cc445)OC(=O)c446ccc(cc446)OC(=O)c447ccc(cc447)OC(=O)c448ccc(cc448)OC(=O)c449ccc(cc449)OC(=O)c450ccc(cc450)OC(=O)c451ccc(cc451)OC(=O)c452ccc(cc452)OC(=O)c453ccc(cc453)OC(=O)c454ccc(cc454)OC(=O)c455ccc(cc455)OC(=O)c456ccc(cc456)OC(=O)c457ccc(cc457)OC(=O)c458ccc(cc458)OC(=O)c459ccc(cc459)OC(=O)c460ccc(cc460)OC(=O)c461ccc(cc461)OC(=O)c462ccc(cc462)OC(=O)c463ccc(cc463)OC(=O)c464ccc(cc464)OC(=O)c465ccc(cc465)OC(=O)c466ccc(cc466)OC(=O)c467ccc(cc467)OC(=O)c468ccc(cc468)OC(=O)c469ccc(cc469)OC(=O)c470ccc(cc470)OC(=O)c471ccc(cc471)OC(=O)c472ccc(cc472)OC(=O)c473ccc(cc473)OC(=O)c474ccc(cc474)OC(=O)c475ccc(cc475)OC(=O)c476ccc(cc476)OC(=O)c477ccc(cc477)OC(=O)c478ccc(cc478)OC(=O)c479ccc(cc479)OC(=O)c480ccc(cc480)OC(=O)c481ccc(cc481)OC(=O)c482ccc(cc482)OC(=O)c483ccc(cc483)OC(=O)c484ccc(cc484)OC(=O)c485ccc(cc485)OC(=O)c486ccc(cc486)OC(=O)c487ccc(cc487)OC(=O)c488ccc(cc488)OC(=O)c489ccc(cc489)OC(=O)c490ccc(cc490)OC(=O)c491ccc(cc491)OC(=O)c492ccc(cc492)OC(=O)c493ccc(cc493)OC(=O)c494ccc(cc494)OC(=O)c495ccc(cc495)OC(=O)c496ccc(cc496)OC(=O)c497ccc(cc497)OC(=O)c498ccc(cc498)OC(=O)c499ccc(cc499)OC(=O)c500ccc(cc500)OC(=O)c501ccc(cc501)OC(=O)c502ccc(cc502)OC(=O)c503ccc(cc503)OC(=O)c504ccc(cc504)OC(=O)c505ccc(cc505)OC(=O)c506ccc(cc506)OC(=O)c507ccc(cc507)OC(=O)c508ccc(cc508)OC(=O)c509ccc(cc509)OC(=O)c510ccc(cc510)OC(=O)c511ccc(cc511)OC(=O)c512ccc(cc512)OC(=O)c513ccc(cc513)OC(=O)c514ccc(cc514)OC(=O)c515ccc(cc515)OC(=O)c516ccc(cc516)OC(=O)c517ccc(cc517)OC(=O)c518ccc(cc518)OC(=O)c519ccc(cc519)OC(=O)c520ccc(cc520)OC(=O)c521ccc(cc521)OC(=O)c522ccc(cc522)OC(=O)c523ccc(cc523)OC(=O)c524ccc(cc524)OC(=O)c525ccc(cc525)OC(=O)c526ccc(cc526)OC(=O)c527ccc(cc527)OC(=O)c528ccc(cc528)OC(=O)c529ccc(cc529)OC(=O)c530ccc(cc530)OC(=O)c531ccc(cc531)OC(=O)c532ccc(cc532)OC(=O)c533ccc(cc533)OC(=O)c534ccc(cc534)OC(=O)c535ccc(cc535)OC(=O)c536ccc(cc536)OC(=O)c537ccc(cc537)OC(=O)c538ccc(cc538)OC(=O)c539ccc(cc539)OC(=O)c540ccc(cc540)OC(=O)c541ccc(cc541)OC(=O)c542ccc(cc542)OC(=O)c543ccc(cc543)OC(=O)c544ccc(cc544)OC(=O)c545ccc(cc545)OC(=O)c546ccc(cc546)OC(=O)c547ccc(cc547)OC(=O)c548ccc(cc548)OC(=O)c549ccc(cc549)OC(=O)c550ccc(cc550)OC(=O)c551ccc(cc551)OC(=O)c552ccc(cc552)OC(=O)c553ccc(cc553)OC(=O)c554ccc(cc554)OC(=O)c555ccc(cc555)OC(=O)c556ccc(cc556)OC(=O)c557ccc(cc557)OC(=O)c558ccc(cc558)OC(=O)c559ccc(cc559)OC(=O)c560ccc(cc560)OC(=O)c561ccc(cc561)OC(=O)c562ccc(cc562)OC(=O)c563ccc(cc563)OC(=O)c564ccc(cc564)OC(=O)c565ccc(cc565)OC(=O)c566ccc(cc566)OC(=O)c567ccc(cc567)OC(=O)c568ccc(cc568)OC(=O)c569ccc(cc569)OC(=O)c570ccc(cc570)OC(=O)c571ccc(cc571)OC(=O)c572ccc(cc572)OC(=O)c573ccc(cc573)OC(=O)c574ccc(cc574)OC(=O)c575ccc(cc575)OC(=O)c576ccc(cc576)OC(=O)c577ccc(cc577)OC(=O)c578ccc(cc578)OC(=O)c579ccc(cc579)OC(=O)c580ccc(cc580)OC(=O)c581ccc(cc581)OC(=O)c582ccc(cc582)OC(=O)c583ccc(cc583)OC(=O)c584ccc(cc584)OC(=O)c585ccc(cc585)OC(=O)c586ccc(cc586)OC(=O)c587ccc(cc587)OC(=O)c588ccc(cc588)OC(=O)c589ccc(cc589)OC(=O)c590ccc(cc590)OC(=O)c591ccc(cc591)OC(=O)c592ccc(cc592)OC(=O)c593ccc(cc593)OC(=O)c594ccc(cc594)OC(=O)c595ccc(cc595)OC(=O)c596ccc(cc596)OC(=O)c597ccc(cc597)OC(=O)c598ccc(cc598)OC(=O)c599ccc(cc599)OC(=O)c600ccc(cc600)OC(=O)c601ccc(cc601)OC(=O)c602ccc(cc602)OC(=O)c603ccc(cc603)OC(=O)c604ccc(cc604)OC(=O)c605ccc(cc605)OC(=O)c606ccc(cc606)OC(=O)c607ccc(cc607)OC(=O)c608ccc(cc608)OC(=O)c609ccc(cc609)OC(=O)c610ccc(cc610)OC(=O)c611ccc(cc611)OC(=O)c612ccc(cc612)OC(=O)c613ccc(cc613)OC(=O)c614ccc(cc614)OC(=O)c615ccc(cc615)OC(=O)c616ccc(cc616)OC(=O)c617ccc(cc617)OC(=O)c618ccc(cc618)OC(=O)c619ccc(cc619)OC(=O)c620ccc(cc620)OC(=O)c621ccc(cc621)OC(=O)c622ccc(cc622)OC(=O)c623ccc(cc623)OC(=O)c624ccc(cc624)OC(=O)c625ccc(cc625)OC(=O)c626ccc(cc626)OC(=O)c627ccc(cc627)OC(=O)c628ccc(cc628)OC(=O)c629ccc(cc629)OC(=O)c630ccc(cc630)OC(=O)c631ccc(cc631)OC(=O)c632ccc(cc632)OC(=O)c633ccc(cc633)OC(=O)c634ccc(cc634)OC(=O)c635ccc(cc635)OC(=O)c636ccc(cc636)OC(=O)c637ccc(cc637)OC(=O)c638ccc(cc638)OC(=O)c639ccc(cc639)OC(=O)c640ccc(cc640)OC(=O)c641ccc(cc641)OC(=O)c642ccc(cc642)OC(=O)c643ccc(cc643)OC(=O)c644ccc(cc644)OC(=O)c645ccc(cc645)OC(=O)c646ccc(cc646)OC(=O)c647ccc(cc647)OC(=O)c648ccc(cc648)OC(=O)c649ccc(cc649)OC(=O)c650ccc(cc650)OC(=O)c651ccc(cc651)OC(=O)c652ccc(cc652)OC(=O)c653ccc(cc653)OC(=O)c654ccc(cc654)OC(=O)c655ccc(cc655)OC(=O)c656ccc(cc656)OC(=O)c657ccc(cc657)OC(=O)c658ccc(cc658)OC(=O)c659ccc(cc659)OC(=O)c660ccc(cc660)OC(=O)c661ccc(cc661)OC(=O)c662ccc(cc662)OC(=O)c663ccc(cc663)OC(=O)c664ccc(cc664)OC(=O)c665ccc(cc665)OC(=O)c666ccc(cc666)OC(=O)c667ccc(cc667)OC(=O)c668ccc(cc668)OC(=O)c669ccc(cc669)OC(=O)c670ccc(cc670)OC(=O)c671ccc(cc671)OC(=O)c672ccc(cc672)OC(=O)c673ccc(cc673)OC(=O)c674ccc(cc674)OC(=O)c675ccc(cc675)OC(=O)c676ccc(cc676)OC(=O)c677ccc(cc677)OC(=O)c678ccc(cc678)OC(=O)c679ccc(cc679)OC(=O)c680ccc(cc680)OC(=O)c681ccc(cc681)OC(=O)c682ccc(cc682)OC(=O)c683ccc(cc683)OC(=O)c684ccc(cc684)OC(=O)c685ccc(cc685)OC(=O)c686ccc(cc686)OC(=O)c687ccc(cc687)OC(=O)c688ccc(cc688)OC(=O)c689ccc(cc689)OC(=O)c690ccc(cc690)OC(=O)c691ccc(cc691)OC(=O)c692ccc(cc692)OC(=O)c693ccc(cc693)OC(=O)c694ccc(cc694)OC(=O)c695ccc(cc695)OC(=O)c696ccc(cc696)OC(=O)c697ccc(cc697)OC(=O)c698ccc(cc698)OC(=O)c699ccc(cc699)OC(=O)c700ccc(cc700)OC(=O)c701ccc(cc701)OC(=O)c702ccc(cc702)OC(=O)c703ccc(cc703)OC(=O)c704ccc(cc704)OC(=O)c705ccc(cc705)OC(=O)c706ccc(cc706)OC(=O)c707ccc(cc707)OC(=O)c708ccc(cc708)OC(=O)c709ccc(cc709)OC(=O)c710ccc(cc710)OC(=O)c711ccc(cc711)OC(=O)c712ccc(cc712)OC(=O)c713ccc(cc713)OC(=O)c714ccc(cc714)OC(=O)c715ccc(cc715)OC(=O)c716ccc(cc716)OC(=O)c717ccc(cc717)OC(=O)c718ccc(cc718)OC(=O)c719ccc(cc719)OC(=O)c720ccc(cc720)OC(=O)c721ccc(cc721)OC(=O)c722ccc(cc722)OC(=O)c723ccc(cc723)OC(=O)c724ccc(cc724)OC(=O)c725ccc(cc725)OC(=O)c726ccc(cc726)OC(=O)c727ccc(cc727)OC(=O)c728ccc(cc728)OC(=O)c729ccc(cc729)OC(=O)c730ccc(cc730)OC(=O)c731ccc(cc731)OC(=O)c732ccc(cc732)OC(=O)c733ccc(cc733)OC(=O)c734ccc(cc734)OC(=O)c735ccc(cc735)OC(=O)c736ccc(cc736)OC(=O)c737ccc(cc737)OC(=O)c738ccc(cc738)OC(=O)c739ccc(cc739)OC(=O)c740ccc(cc740)OC(=O)c741ccc(cc741)OC(=O)c742ccc(cc742)OC(=O)c743ccc(cc743)OC(=O)c744ccc(cc744)OC(=O)c745ccc(cc745)OC(=O)c746ccc(cc746)OC(=O)c747ccc(cc747)OC(=O)c748ccc(cc748)OC(=O)c749ccc(cc749)OC(=O)c750ccc(cc750)OC(=O)c751ccc(cc751)OC(=O)c752ccc(cc752)OC(=O)c753ccc(cc753)OC(=O)c754ccc(cc754)OC(=O)c755ccc(cc755)OC(=O)c756ccc(cc756)OC(=O)c757ccc(cc757)OC(=O)c758ccc(cc758)OC(=O)c759ccc(cc759)OC(=O)c760ccc(cc760)OC(=O)c761ccc(cc761)OC(=O)c762ccc(cc762)OC(=O)c763ccc(cc763)OC(=O)c764ccc(cc764)OC(=O)c765ccc(cc765)OC(=O)c766ccc(cc766)OC(=O)c767ccc(cc767)OC(=O)c768ccc(cc768)OC(=O)c769ccc(cc769)OC(=O)c770ccc(cc770)OC(=O)c771ccc(cc771)OC(=O)c772ccc(cc772)OC(=O)c773ccc(cc773)OC(=O)c774ccc(cc774)OC(=O)c775ccc(cc775)OC(=O)c776ccc(cc776)OC(=O)c777ccc(cc777)OC(=O)c778ccc(cc778)OC(=O)c779ccc(cc779)OC(=O)c780ccc(cc780)OC(=O)c781ccc(cc781)OC(=O)c782ccc(cc782)OC(=O)c783ccc(cc783)OC(=O)c784ccc(cc784)OC(=O)c785ccc(cc785)OC(=O)c786ccc(cc786)OC(=O)c787ccc(cc787)OC(=O)c788ccc(cc788)OC(=O)c789ccc(cc789)OC(=O)c790ccc(cc790)OC(=O)c791ccc(cc791)OC(=O)c792ccc(cc792)OC(=O)c793ccc(cc793)OC(=O)c794ccc(cc794)OC(=O)c795ccc(cc795)OC(=O)c796ccc(cc796)OC(=O)c797ccc(cc797)OC(=O)c798ccc(cc798)OC(=O)c799ccc(cc799)OC(=O)c800ccc(cc800)OC(=O)c801ccc(cc801)OC(=O)c802ccc(cc802)OC(=O)c803ccc(cc803)OC(=O)c804ccc(cc804)OC(=O)c805ccc(cc805)OC(=O)c806ccc(cc806

必然导致液晶晶格振动模和分子振动模的改变而反映到喇曼光谱的变化上来。为了便于分析液晶 HBACPE 在不同相态中喇曼光谱的变化与对应分子结构的关系, 下面先讨论一下固相 HBACPE 液晶的分子结构。

H. Hartung 等人在比较固相芳酯类液晶 PB、NPOOB 和 CPPOB 的分子结构时,



的, 差别只在于酯桥键 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ 平面和二对位取代苯环平面之间的扭转角 θ 、 ϕ 的不同^[7]。对仅在分子尾部一个为烷氧基 ($-\text{OC}_5\text{H}_{11}$)、另一个为烷基 ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$) 之差的 CPPOB 和 HBACPE 液晶来说, 可推论出, 在固相时, HBACPE 液晶的非氢键分子的结晶参数, 除将 CPPOB 分子结构参数^[7]中的 C(5)—O(1), O(1)—C(6) 键长和 O(1)—C(6)—C(7), O(1)—C(16)—O(8), O(5)—O(1)—C(6), C(4)—C(5)—O(1) 键角作必要的修改外, 其它是适用的, 此时分子中 C—H 键长一般在 0.092~0.102 nm 之间, 而液晶 HBACPE 分子的扭转角 θ 、 ϕ 是不同于 CPPOB 液晶分子中的 90° (θ) 和 0° (ϕ) 的, 它们相对应的分子几何结构如图 2 所示。当然, 这有待于进一步实验论证。

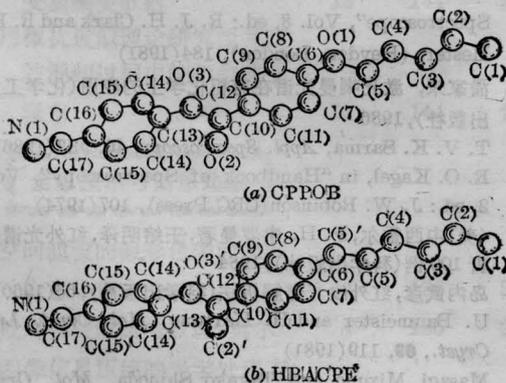


图 2 液晶 CPPOB 和 HBACPE 的分子结构

3. HBACPE 分子的旋转同分异构体

从以上讨论可知, 固相时的 HBACPE 液晶分子结构是由稳定性好、刚性较强的酯桥键连结二个对位取代苯成为分子核, 二端再分别连接伸展状的正己烷基链和氰基而成 (图 2(b) 所示)。由此, 用喇曼光谱来讨论 HBACPE 液晶分子在相变中的结构变化。

首先, 分析图 1 中 $1000 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的喇曼光谱, 在 O、N 和 I 相时, HBACPE 液晶分子中的二对位取代苯环的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 振动模均为 1602 cm^{-1} 和 1612 cm^{-1} , 基本不变, 这说明二对位取代苯环具有相对好的稳定性, 其结构参数不受液晶相变的影响。

二对位取代苯之间的酯桥键 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ 其 $\nu_{\text{asC}-\text{O}-\text{C}}$, $\nu_{\text{sC}-\text{O}-\text{C}}$ 振动模在 O、N 相中没有位移 (1262 cm^{-1} , 1212 cm^{-1}), 在 I 相中则分别出现小于 6 cm^{-1} 的位移。由此可见, 酯桥酯具有相当的结构稳定性, 这与其它方法证实的芳酯类液晶具有较稳定的物化性能是一致的 (液晶物化性与连接二苯环的桥键是密切相关的)。氰基 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 振动模的喇曼峰由 O 相时的 1172 cm^{-1} 频移到 I 相的 1166 cm^{-1} , 减小了 6 cm^{-1} , 对此, 我们认为: 这是由于 HBACPE 液晶随着温度的升高, 氰基获得了较大振动自由度, C—CN 之间的键力减小而引起的。综上所述, 液晶 HBACPE 分子结构中的二对位取代苯、酯桥键和氰基在相变过程中, 对应的结构参数变化不大。

液晶 HBACPE 分子电子构态的变化与苯环 2 围绕 C—O 键 (θ 表示) 或苯环 1 围绕

表 1 液晶 HBACPE 苯环的 $\beta_{\text{C}-\text{H}}$ 喇曼频率

相态	频率 cm^{-1}	温度
O 相	1172	38°C
O 相	1170	44°C
N 相	1180	46°C
I 相	1182	52°C
I 相	1180	62°C

C—C 键 (ϕ 表示) 的扭转情况是密切有关的, 这种扭转对氰基和酯桥键 C—O—C 的影响

并不大,但对对位取代苯环的C—H面外弯曲振动有着强烈的影响,表1为1170~1200 cm^{-1} 范围内液晶分子在不同相态时所对应的 $\beta_{\text{C-H}}$ 喇曼振动频率,扭转角 θ 或 ϕ 与 $\beta_{\text{C-H}}$ 喇曼峰有着一定的关系。

苯环上的H原子与酯桥键双键O原子上的O原子之间的距离 r 随着苯环围绕酯基的扭转角 θ 或 ϕ 角的变化而改变,对于非成键成对原子的相互作用,其势能函数可用指数的形式来表示^[1],假设苯环的面内弯曲变形振动是谐振的,可导出苯环 $\beta_{\text{C-H}}$ 振动频率和H...O二原子之间相距 r 的关系:

$$\nu^2 = \nu_0^2 - B[\exp(-Cr)] \quad (1)$$

其中 r 为 θ 或 ϕ 的函数, ν_0 为非取代苯环 $\beta_{\text{C-H}}$ 的喇曼振动频率($\nu_0 = 1177 \text{ cm}^{-1}$), B 、 C 为二待定常数,由X射线衍射测定二个相时的 θ 或 ϕ 再与之对应的喇曼峰波数来确定。

Masagi Mizuno等人^[8]在研究MBBA和BA液晶过程中,发现苯环1绕C—O键扭转(ϕ)并不是液晶构态变化的主要原因,而是苯环2绕O—N键扭转(θ)起主要作用的。假如液晶HBACPE的构态也来自苯环2绕O—O键的扭转(θ)这个主要原因,那么(1)式中的 r 应为 θ 的函数。从图1的喇曼谱可知,在C相时 $\beta_{\text{C-H}}$ 为 1172 cm^{-1} 峰,且改变温度峰值不变,说明整个C相的扭转角 θ_{C} 为一常数。在N、I相区中, $\beta_{\text{C-H}}$ 均为 1182 cm^{-1} 峰,扭转角 θ_{N} 等于 θ_{I} ,由于液晶HBACPE从C相转化到N、I相后的 $\beta_{\text{C-H}}$ 喇曼峰增加了 10 cm^{-1} ,HBACPE分子在O—N相变时,扭转角 θ 或 ϕ 发生了明显变化,因此, θ 或 ϕ 对HBACPE的O—N相变起决定性作用。而对于C相和N、I相中的液晶分子是分别对应的二对位取代苯环1,2围绕酯桥键平面扭转的旋转同分异构体。

4. 己(烷)基链构态

正己烷基链是酯桥键连结二个对位取代苯形成的液晶分子的一个端基。其特征为:

在 $100 \sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ 的喇曼光谱范围内

(图1所示),液晶HBACPE处于C相和N相时,只出现很弱的苯环 $\gamma_{\text{C-H}}$ 面外振动峰(828 cm^{-1})和苯环伸缩振动峰 ν_{ring} (636 cm^{-1}),其它喇曼峰均淹没在杂散光中。当液晶进入I相后,喇曼峰发生了明显的变化。在 $T = 52^\circ\text{C}$ 时,除苯环 $\gamma_{\text{C-H}}$ 的 824 cm^{-1} 振动峰外,在 1032 cm^{-1} 处还出现一个弱而宽的被认定为正己烷基C—C伸缩振动模($\nu_{\text{C-C}}$)的喇曼峰,在 1150 cm^{-1} 处出现了正己烷基的 CH_2 摇摆振动(γ_{CH_2})。在 62°C 时,又出现 334 cm^{-1} 、 520 cm^{-1} 的新峰,它们被认为是由正己烷基链中C—O的扭摆振动($\tau_{\text{C-O}}$)所引起。原来苯环 $\gamma_{\text{C-H}}$ 频移到 766 cm^{-1} 附近且形成一个宽而弱的喇曼峰。上述的这些现象说明了:在液晶的I相态中,正己烷基链获得了较大的自由度,除正己烷基链上的氢原子运动变化形成各种结构异构体外,由于正己烷基链较长已不显伸展态而卷曲。

正己烷基链的构态对液晶分子的堆集态有很大的影响。在C相和N相时,晶体和液晶的有序性,正己烷基链基本处于图2所示的伸展状态。而在I相时,正己烷基链获得了足够的能量和运动自由度,使较长的基链发生变化和卷曲,这种变化破坏了液晶分子堆集的有序性。因此,液晶端基链段的长短、运动状态均直接影响到液晶的各种物化性质。

参 考 文 献

- 1 B. J. Bulkin, in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Vol. 8, ed.: R. J. H. Clark and R. H. Hester, (Heyden, London), 184(1981)
- 2 潘家来, 激光喇曼光谱在有机化学上的应用(化学工业出版社), 1986
- 3 T. V. K. Sarma, *Appl. Spectroscopy*, **40**, 933(1986)
- 4 R. O. Kagel, in "Handbook of Spectroscopy", Vol. 2, ed.: J. W. Robinson(CRC Press), 107(1974)
- 5 (美)中西香尔, P. H. 索罗曼著, 王绪明译, 红外光谱分析100例(科学出版社), 1984
- 6 岛内武彦, 红外光线谱解析法(科学出版社), 66(1960)
- 7 U. Baumeister and H. Hartung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **69**, 119(1981)
- 8 Masagi Mizuno and Takako Shinoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **69**, 103(1981)