

• 研究论文 •

## 适用于液晶大分子的量子化学计算方法以及六烷氧基苯并菲取代的 1,3,5-三酰胺苯液晶的研究

丁涪江\* 赵可清

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

**摘要** 盘状液晶分子之间的相互作用决定液晶的性质. 为了选择合适的计算方法, 以使用量子化学研究液晶大分子, 设计了对位取代苯和三酰胺苯作为模型分子, 用高水平的 ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):HF/6-31G(d,p)]计算提供了与晶体结构资料相符合的较准确的二体相互作用结果. 然后与各种较低级别的计算进行比较, 说明 ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF)水平比较合适. 盘重叠部分的相互作用主要是色散作用, 用 UFF 力场处理, 氢键主要是静电作用, 用 HF/STO-3G 处理, 其余部分用 AM1 处理. 通过对苯取代的 1,3,5-三酰胺苯的双分子构型优化, 并与晶体结构数据进行比较, 进一步说明 ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF)水平计算的适用性. 在此基础上, 对六烷氧基苯并菲取代的 1,3,5-三酰胺苯的双分子构型进行了优化, 为解释它所形成的液晶具有较高的电荷传输能力提供了有用的信息.

**关键词** 盘状液晶; 电荷传输; 量子化学; ONIOM 方法

## A Suitable Method for Quantum Chemical Calculations on Large Mesogen and the Study of 1,3,5-Benzenetrisamide Liquid Crystal Substituted with Three Hexaalkoxytriphenylene Groups

DING, Fu-Jiang\* ZHAO, Ke-Qing

(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

**Abstract** The properties of discotic mesophases are determined by the interactions of molecules forming mesophases. It is difficult to do quantum chemical calculation on so large molecule pairs. Various level calculations have been performed on pairs of benzene derivatives and 1,3,5-benzenetrisamide. The results have been compared with those by high level ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):HF/6-31G(d,p)] calculations, finding that the results with ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF) level calculations are best. The hydrogen bond is dominated by the electrostatic contributions, well covered at the HF/STO-3G level. The stabilization of the stacked molecules was mostly assumed to be due to the dispersion energy, which could be estimated with a UFF method. Triphenyl substituted trimesamide is then optimized at ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF) level, and the result is in good agreement with the crystallographic data. As an example, 1,3,5-benzenetrisamide with three pendant hexaalkoxytriphenylene groups has been calculated at ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF) level. The results reported here supported the previous assumption about good charge transfer property of this liquid crystal.

**Keywords** discotic liquid crystal; charge transfer; quantum chemistry; ONIOM method

\* E-mail: fjding@mail.sc.cninfo.net

Received September 30, 2006; revised November 27, 2006; accepted December 22, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 50473062, 50673069)资助项目.

能形成液晶相的分子称为液晶分子. 液晶的性质取决于液晶分子之间的相互作用, 而其中二体相互作用起主导作用<sup>[1]</sup>. 获得两个液晶分子相互作用的详细情况对于进一步研究液晶的性质是十分重要的.

不论是棒状还是盘状液晶, 一般来说分子都由两部分组成: 一是刚性核, 二是连在刚性核上的柔链. 在计算时如果忽略了某一部分或对某一部分作了过度简化, 则计算结果将会不可靠. 所以对液晶大分子, 特别是对双分子大体系, 选择合适的计算方法是重要的.

液晶分子之间是弱相互作用, 主要是 van der Waals (vdW) 力, 有时还有氢键. 量子化学研究弱相互作用有许多困难, 需要用大的基组以描述较宽阔区域的电子云, 又需要用包括相关能的方法描述色散作用<sup>[2]</sup>. 对大分子用如此高水平的计算是不现实的. 本文通过对模型分子的计算和比较, 选择了一种合适的计算方法, 可以用来研究含氢键作用的大型盘状液晶分子之间的相互作用, 为讨论液晶的性质提供了一种有效的量子化学研究方法.

## 1 计算方法的选择

研究的对象是盘状液晶大分子, 例如带三个大支链的三酰胺苯分子, 它们之间的相互作用包括两种类型: 一是盘盘之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 本质上是 vdW 作用<sup>[3]</sup>; 二是酰胺基支链之间的作用, 含有氢键<sup>[4]</sup>. 对 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和氢键, 量子化学曾对小分子作过许多研究<sup>[5]</sup>, 其结论是需用 MP2/6-31G\*(0.25) 计算 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 而用 HF/6-31G(d,p) 计算氢键. 6-31G\*(0.25) 基组是 Sponer 等<sup>[4]</sup>建议的基组, 在 6-31G 基组基础上对第二周期元素增加指数为 0.25 的 d 函数, 这个较弥散的极化函数可以改善对 vdW 弱相互作用中色散能的描述. 而氢键相互

作用主要是静电作用, 用 HF/6-31G(d,p) 水平的计算可以得到好的结果. 基于这种认识, 将两者结合, 用 ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):HF/6-31G(d,p)] 水平对模型分子进行计算. ONIOM 方法是研究大分子的一个有效方法. 它将一个大分子分为二或三个区域, 对感兴趣的区域采用高水平的计算, 而一般的区域采用较低水平的计算, 这一方法已成功地应用于含氢键的体系<sup>[6~8]</sup>. 因为这个方法已包含在 GAUSSIAN 98 程序中, 所以得到广泛的应用<sup>[9]</sup>.

本文中将要用到一些模型分子和真实分子, 现统一标识如下(见表 1 和 2).

设计三个对位取代的苯模型化合物原因有三: 一是该类型的化合物本身也是液晶分子<sup>[10]</sup>, 具有液晶分子的基本特征, 即芳环组成的刚性核和连在刚性核上的柔链; 二是在形成氢键的酰胺基的左右都连着碳原子, 可以研究 ONIOM 分区的影响(见下); 三是含有脂基和烷基等比较常用的不形成氢键的柔链, 可与酰胺基柔链作比较. 这三种模型化合物分别简称为酰胺基化合物、脂基化合物和烷基化合物, 简称为 mol-amide, mol-ester 和 mol-alkyle.

计算对位取代苯时, 苯环用 MP2/6-31G\*(0.25), 支链用 HF/6-31G(d,p), 在  $C_2$  对称性下进行全构型优化. 在双分子体系中, 优化后每个分子的构型变化不大, 只是形成氢键的柔链向对方稍有弯曲, 以满足形成氢键的需要. 本文关心的是盘间距离、盘间相对转角以及氢键的形成. 其实这几个结构参数也基本确定了整体双分子的构型. 优化的构型见表 3 和图 1. 按常规须进行频率分析以证明模型化合物是稳定结构. 但由于体系较大, 最小的体系有 680 个基函数, 计算机资源不够, 未能计算成功. 我们在取消  $C_2$  对称性限制后, 继续构型优化,

表 1 苯衍生物模型化合物的结构和命名

Table 1 Structures and names of model molecules of benzene derivatives

Model molecule	Formula	Abbrev.
	$C_6H_4(OCH_2CONHCH_3)_2$	mol-amide
	$C_6H_4(OCH_2COOCH_3)_2$	mol-ester
	$C_6H_4(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$	mol-alkyle

表2 1,3,5-三酰胺苯衍生物模型化合物的结构和命名

Table 2 Structures and names of model molecules of 1,3,5-benzenetrisamide derivatives

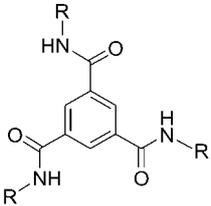
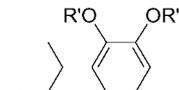
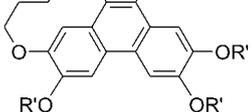
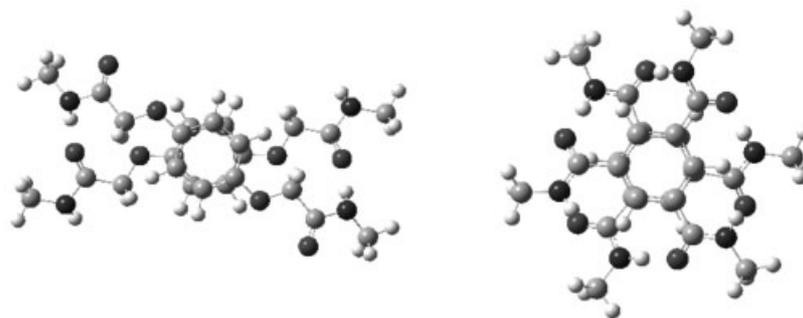
	R	R'	Formula	Abbrev.
	CH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CONHCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	BTA
			C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	BTA-B
		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CONHC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OC <sub>18</sub> H <sub>6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	BTA-OT
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CONHC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OC <sub>18</sub> H <sub>6</sub> (OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	BTA-AT

表3 对位取代苯分子的双分子体系的优化构型

Table 3 Optimized geometries of molecule pairs of benzene derivatives

Molecule pair	Disk-disk		Hydrogen bond	
	Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)	R(N—O) distance/nm	Angle ∠N—H—O/(°)
(mol-amide) <sub>2</sub>	0.3407	47.57	0.3182	173.73
(mol-ester) <sub>2</sub>	0.3334	54.47		
(mol-alkyle) <sub>2</sub>	0.3378	56.32		
(BTA) <sub>2</sub>	0.3370	53.83	0.3131	161.35

图1 (mol-amide)<sub>2</sub>(左)和(BTA)<sub>2</sub>(右)双分子的优化构型Figure 1 Optimized geometry of (mol-amide)<sub>2</sub> (left) and (BTA)<sub>2</sub> (right) molecule pair

得到相同的构型和相同的能量, 这从另一个方面佐证该优化的构型是稳定结构。

由晶体结构数据可知芳香族化合物双分子重叠构型时的盘间距离一般是 0.33~0.35 nm<sup>[11]</sup>。N—H···O 氢键的 N—O 距离在 0.30 nm 左右。如果没有其它影响, N—H—O 角度应该是 180°<sup>[12]</sup>。但现在由于生成氢键的原子是连接在不同的支链上, 其氢键的取向会受到一定的限制, 不会是精确的 180°<sup>[12]</sup>。优化的构型在盘间距离和氢键参数方面都是合理的。

为进一步验证 ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):RHF/6-31G(d,p)]水平计算的可靠性, 选择了另一个分子: 三甲基取代的 1,3,5-三酰胺苯(BTA)。对这个模型化合物进行 ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):RHF/6-31G(d, p)]水平计算, 苯环用 MP2/6-31G\*(0.25), 支链用 HF/6-31G(d,p)。优化时没有对称性限制, 但优化结果为 C<sub>3</sub>对称性。优化

的结果见表 3 和图 1。同样, 优化的构型在盘间距离和氢键参数方面都是合理的。

由于 MP2/6-31G\*(0.25)和 RHF/6-31G(d,p)已被证明分别适用于芳香分子的π-π相互作用和氢键<sup>[3,4]</sup>的计算, 所以用 ONIOM [MP2/6-31G\*(0.25):RHF/6-31G(d,p)]水平计算含有π-π相互作用和氢键的液晶分子能得到合理的构型是不奇怪的。但是这种水平的计算对更大的液晶分子是不可能的。用这个水平的计算结果作为标准来选择较合适的又较省时的计算方法。为选择合适的方法, 对模型分子 mol-amide 和 mol-ester 的双分子体系实施了各种水平的优化计算, 结果见表 4。

以表 4 中(mol-amide)<sub>2</sub> 双分子为例, 可见分子力学方法可以较好地重现盘盘之间的距离。UFF 力场得 0.3545 nm, Dreiding 力场得 0.3572 nm, 与正确值 0.3407 nm 很接近。而半经验方法和从头算方法, 即使是高水

表 4 模型分子双分子体系构型的各种方法的计算结果

Table 4 Optimized geometries of model molecule pairs by various level calculations

Calculation level	Molecule pair					
	(mol-amide) <sub>2</sub>				(mol-ester) <sub>2</sub>	
	Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)	R(N—O) distance/nm	Angle ∠N-H-O/(°)	Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)
UFF	0.3545	21.29	0.3443	70.76	0.3533	20.97
Dreiding	0.3572	15.92	0.3577	117.96	0.3727	23.68
AM1	0.6436	14.56	0.3097	157.51	0.4750	90.00
PM3	0.4535	101.66	0.3355	129.19		
HF/STO-3G	0.3802	41.90	0.2971	175.47	0.4022	57.75
HF/6-31G	0.4290	36.82	0.2987	174.51	0.4324	82.14

平的 HF/6-31G 的计算也不能重现正确的盘间距离. 但分子力学方法不能得到正确的氢键结构, 它们优化的氢键距离太大, 分别为 0.344 和 0.358 nm (正确值是 0.318 nm), 实际上并没有氢键形成. 同时看到 AM1 和 HF 的计算可以得到基本正确的氢键距离 0.30 nm 左右, 特别是 HF 的计算能同时得到正确的 N—H—O 角度 175°. 但遗憾的是没有一种方法可以同时重现盘间距离和氢键构型. 于是我们试图采用 ONIOM 方法<sup>[9]</sup>, 将 HF/STO-3G 或 AM1 用在氢键区域以重现正确的氢键构型, 将 UFF 方法用在盘重叠区域以重现正确的盘间构型.

在 ONIOM 方法中有一个分区问题. 研究表明<sup>[6]</sup>, 对氢键体系至少在质子受体一方需要包含一个相邻的碳原子. 对此我们做了全面的比较. 我们的模型分子的支链形式为 OCH<sub>2</sub>XYCH<sub>3</sub>, 其中 XY 分别代表 CONH, COO 或 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. 取两层 ONIOM 计算, 低水平计算用 UFF, 范围为整个双分子体系. 高水平计算用 AM1 或 HF/STO-3G, 区域范围为 XY, CH<sub>2</sub>XY, XYCH<sub>3</sub> 或 CH<sub>2</sub>XYCH<sub>3</sub>. 其计算结果见表 5.

从表 5 看出, 高水平体系范围的选择对计算结果有较大的影响, 特别是对盘的扭转角有较大的影响. 这是因为扭转角对应的位能面很平坦, 构型优化时误差本来就大. 为了保证得到较合理的结果, 我们采取 CH<sub>2</sub>XY-CH<sub>3</sub> 作为高水平体系, 即将氢键原子左右各一个 C 原子及所带的 H 原子都包括在内.

从表 5 也可看出, 对 (mol-amide)<sub>2</sub> 双分子, 氢键部分用 HF/STO-3G 最好; 而对 (mol-ester)<sub>2</sub> 和 (mol-alkyle)<sub>2</sub> 这些没有氢键的双分子体系, 用 AM1 和 HF/STO-3G 都可以. 为节省计算时间, 取 AM1 水平来计算不含氢键的支链.

最后选定的计算方法和水平为 ONIOM (HF/STO-3G:AM1:UFF). 氢键及左右各一个 C 原子及所带的 H 原子用 HF/STO-3G 水平, 芳香环用 UFF 水平, 支链其余部分用 AM1 水平. 用该水平的数据重新整理在表 6 中, 以对照所选择的计算水平的近似程度. 表中最后一行的稳定化能是单分子优化的能量的两倍减去双分子体系的优化能量. 本文中能量均用原子单位.

表 5 用不同分区和不同计算水平的 ONIOM 方法优化的模型分子双分子体系的构型(全体系用 UFF 计算)

Table 5 The results of ONIOM calculations employed in the various partitioning schemes (real system used UFF)

High layer partition	High level calculation	Molecule pair							
		(mol-amide) <sub>2</sub>				(mol-ester) <sub>2</sub>		(mol-alkyle) <sub>2</sub>	
		Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)	R(N—O) distance/nm	Angle ∠N-H-O/(°)	Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)	Disk-disk distance/nm	Rotational angle between the discs/(°)
XY	AM1	0.3486	41.14	0.3136	171.47	0.3524	28.95	0.3468	41.14
CH <sub>2</sub> XY	AM1	0.3480	29.10	0.2991	133.87	0.3478	38.58	0.3489	29.10
XYCH <sub>3</sub>	AM1	0.3461	40.82	0.3148	167.98	0.3464	41.40	0.3472	40.82
CH <sub>2</sub> XYCH <sub>3</sub>	AM1	0.3472	37.54	0.3098	152.03	0.3442	60.77	0.3432	65.30
XY	HF/STO-3G	0.3453	31.83	0.2906	169.75	0.3542	25.72	0.3453	31.83
CH <sub>2</sub> XY	HF/STO-3G	0.3491	42.33	0.2966	175.24	0.3435	64.91	0.3491	42.33
XYCH <sub>3</sub>	HF/STO-3G	0.3537	40.89	0.2936	177.20	0.3487	33.61	0.3537	40.89
CH <sub>2</sub> XYCH <sub>3</sub>	HF/STO-3G	0.3491	41.36	0.2992	176.31	0.3435	70.74	0.3434	66.95
CH <sub>2</sub> XYCH <sub>3</sub>	HF/6-31G	0.3492	37.10	0.2973	180.00	0.3516	31.57		

表 6 对模型分子两种水平计算结果比较

Table 6 Comparison of two level calculations on model molecules

	Molecule pair					
	(mol-amide) <sub>2</sub>		(mol-ester) <sub>2</sub>		(mol-alkyle) <sub>2</sub>	
	level 1 <sup>a</sup>	level 2 <sup>a</sup>	level 1 <sup>a</sup>	level 2 <sup>a</sup>	level 1 <sup>a</sup>	Level 2 <sup>a</sup>
Disk-disk distance/nm	0.3407	0.3491	0.3334	0.3442	0.3378	0.3432
Rotational angle between discs/(°)	47.57	41.36	54.47	60.77	56.32	65.30
R(N—O) distance/nm	0.3138	0.2992				
Angle ∠N-H-O/(°)	173.73	176.31				
Interaction energy/a.u.	0.038780	0.037381	0.019051	0.01752	0.013228	0.015269

<sup>a</sup> level 1: ONIOM(MP2/6-31G\*(0.25):HF/6-31G(d,p)); level 2: ONIOM(HF/STO-3G:AM1:UFF).

我们这里讨论的仅限于由芳环烃(苯, 苯并菲等)和酰胺基、脂基、烷基等组成的液晶分子. 至于其它的分子, 例如含杂原子的芳杂环分子, 本文推荐的方法是否也适用, 需进一步研究.

## 2 苯基取代的 1,3,5-三酰胺苯分子的计算

苯基取代的 1,3,5-三酰胺苯分子(BTA-B)与上节讨论的分子都是以一个苯环为核心, 但该分子的柔链较短, 每个柔链带一个苯基. Nimmanpipug 等<sup>[13]</sup>合成了这个分子, 公布了它的单晶衍射数据. 因而我们可以详细地比较本文选择的计算方法的准确程度. 计算用 ONIOM (HF/STO-3G: UFF)水平, CONH 用 HF/STO-3G, 所有苯环用 UFF. 根据我们确定的计算方法, 此体系没有需要用 AM1 计算的部分, 即没有其它柔链部分. 双分子体系的晶体结构和 ONIOM 计算优化的构型见图 2, 数字结果见表 7.

表 7 1,3,5-三酰胺苯的双分子体系的晶体结构分析资料和 ONIOM 计算优化后结果

Table 7 Crystallographic data and ONIOM optimized geometries of molecule pairs of 1,3,5-benzenetrisamide

	Crystallographic data	Optimized geometry
Disc-disc vertical separation/nm	0.341	0.347
Disc-disc horizontal displace/nm	0.429	0.390
Rotational angle between discs/(°)	About 0	About 0
R(N—O) distance /nm	0.287, 0.293	0.291, 0.298
Angle ∠N-H-O/(°)	136.7, 154.9	168.8, 165.3
Torsional angle around the bonds between the central benzene ring and amide group/(°)	24~34	5~42
Torsional angle between the outer benzene ring and amide group/(°)	4~53	43~98

从图 2 和表 7 看出, 双分子体系的计算结果与晶体结构分析一样, 两个分子有 0.4 nm 左右的平移, 两个分



图 2 1,3,5-三酰胺苯的双分子体系的晶体结构分析图(上)和 ONIOM 计算优化构型图(下)

Figure 2 Crystallographic (top) and optimized (bottom) geometry of triphenyl trimesamide molecule pair

子的垂直距离大约是 0.34 nm, 三对柔链中只形成两个分子间氢键. 从表 7 看出, 计算结果除苯环平面与酰胺基平面的夹角误差较大外, 其它结构参数都符合得很好. 而平面的夹角误差较大, 其原因正是上文中分析的二面角力常数很小, 位能面很平缓, 而晶体结构和气相双分子相互作用的微小不同就可能对二面角产生较大的影响.

### 3 六烷氧基苯并菲取代的 1,3,5-三酰胺苯分子的计算

作为一个例子, 运用所选择的计算水平, 对六烷氧基苯并菲取代的 1,3,5-三酰胺苯分子(BAT-AT)进行了研究. 与 BTA-B 一样, BTA-AT 也是以一个苯环为核心, 但该分子的柔链很大, 每个柔链带一个六烷氧基苯并菲. Paraschiv 等<sup>[14]</sup>合成了这个分子, 证明它能形成液晶相, 并有很高的电荷传输速度. 他们认为双分子苯环在相对扭转  $60^\circ$  时, 支链上的苯并菲盘仍然可以重叠, 并以此来解释很高的电荷传输速度.

电荷传输速度与 $\pi$ - $\pi$ 相互作用的关系很大. 当两个分子的芳环正好相互重叠时,  $\pi$ - $\pi$ 相互作用最大, 电荷传输速度最大, 但此时能量最高. 所以双分子的芳环倾向于相对扭转  $60^\circ$ , 以使双分子体系能量最低, 但此时 $\pi$ - $\pi$ 相互作用较小, 电荷传输速度较小<sup>[15]</sup>. 所以在液晶分子的设计中都希望能将盘重叠尽量控制在小的扭转角, 最好是  $0^\circ$ , 即是正重叠. Paraschiv 等合成的这个分子是另一条思路, 即让苯环之间扭转角呈现  $60^\circ$  而处于能量最低位置, 但希望此时柔链上的苯并菲盘可以正好重叠, 而电荷通过支链上重叠的苯并菲盘进行传输. 这是一条全新的思路, 很值得认真研究是否可行.

由于用本文选择的计算水平可以对很大分子的双分子体系进行全构型的优化, 所以可以对这个体系进行更全面的讨论. 我们仅仅将 BTA-AT 分子的己基  $C_6H_{13}$  用甲基  $CH_3$  代替(BTA-OT), 其它保持不变. CONHCH<sub>2</sub> 用 HF/STO-3G, 苯并菲盘用 UFF, 其余用 AM1. 这个分子每个柔链有多个烷烃碳原子, 所以有众多的不同构象. 我们发现能量最低的构象是构象 1, 见图 3(为节省篇幅, 图中只画了一条支链, 并省略了氢原子), 所有碳原子全取反位构象, 从化学直观上可预期能量最低. 然后我们选择了某些能量稍高的其它构象进行了优化, 并将两个分子相对扭转  $60^\circ$  后, 看苯并菲盘的重叠情况. 发现扭转  $60^\circ$  后最有利于苯并菲重叠的构象是构象 2 和 3 (见图 3). 构象 2 是支链上第 4 个原子取顺位构象, 构象 3 是连在苯并菲上的氧原子上的碳原子取顺位构象. 当构象 2 和 3 组成双分子体系时, 在扭转  $60^\circ$  时苯并菲盘可以大致重叠. 于是对三个构象进行了单分子优化, 并将构象 1 分子组成双分子体系 1, 将构象 2 和 3 组成双分子体系 2, 分别进行了全构型优化. 得到的能量为: 构象 1 是  $-615.28027$  a.u., 构象 2 是  $-615.26005$  a.u., 构象 3 是  $-615.27502$  a.u.. 而双分子体系的构型和能量见图 4 和表 8.

构象 1 能量最低, 似乎应该形成由构象 1 重叠而成的双分子体系 1. 但由于热运动, 构象 2 和 3 也会存在, 它们生成的双分子体系 2 具有比双分子体系 1 更低的能

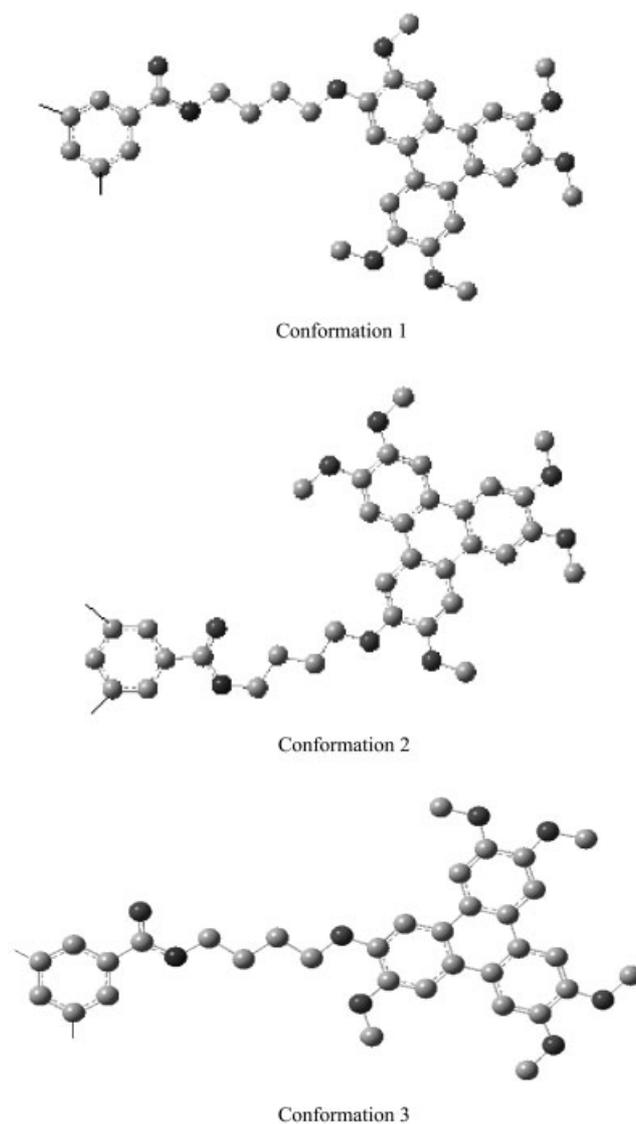


图 3 选择的三酰胺苯分子三个构象  
Figure 3 Three conformations of benzenetrisamide

表 8 六烷氧基苯并菲取代的 1,3,5-三酰胺苯的双分子体系全优化得到的构型

Table 8 Optimized geometries of molecule pairs of 1,3,5-benzenetrisamide with three pendant hexaalkoxytriphenylene groups

	Molecule pair 1	Molecule pair 2
Total energy/a.u.	-1230.685583	-1230.791075
Disc-disc distance/nm	0.4178	0.3437
Rotational angle between discs/ $^\circ$	55.32	58.11
R(N—O) distance/nm	0.2922	0.2961
Angle $\angle$ N-H-O/ $^\circ$	169.14	169.25
Distance between triphenylenes/nm		0.360
Rotational angle between triphenylenes/ $^\circ$		31.58

量, 所以最后的主要产物应该是双分子体系 2. 双分子体系 2 的优化结果, 中心苯环之间距离是 0.344 nm, 与

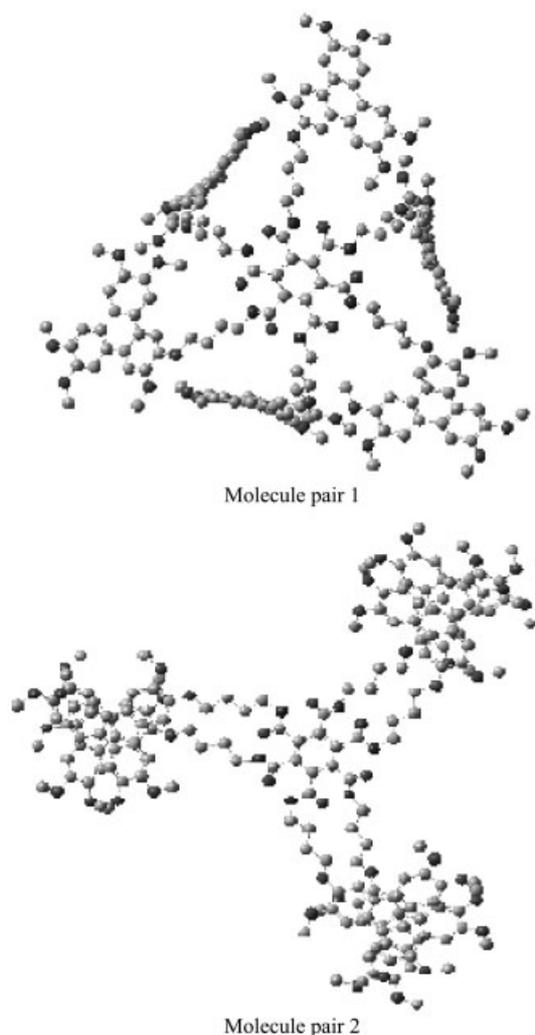


图4 六烷氧基苯并菲取代的1,3,5-三酰胺苯的双分子体系的优化构型

Figure 4 Optimized geometries of molecule pairs of 1,3,5-benzenetrisamide with three pendant hexaalkoxytriphenylene groups

208 °C时X衍射数据0.362 nm较接近<sup>[14]</sup>。由于液晶的X衍射数据受温度的影响较晶体为大,在高温时,测得的盘间距会大一些。根据计算优化结果,双分子体系2中有分子间氢键生成(O—N距离0.296 nm, O—H—N角169°),而且支链上的苯并菲盘也互较好地重叠,间距0.360 nm,与苯并菲液晶的盘间距离0.35 nm左右符合。支链上的苯并菲的相对扭转角为32°,比一般的60°小得多,所以有利于电荷传输。而双分子体系1不仅没有氢键生成(O—N距离为0.418 nm),而且由于空间排斥的影响,一个分子的三个苯并菲盘基本上取与分子平面垂直的位置,不可能与另一个分子的苯并菲盘发生重叠,这样就不利于电荷传输。

通过我们的计算,六烷氧基苯并菲取代的1,3,5-三酰胺苯分子形成的液晶的电荷传输高的速度正如Paraschiv等<sup>[14]</sup>认为的那样,可能是支链上的苯并菲盘的重叠引起的。

## 4 结论

通过对模型分子即二取代的苯分子和三甲基取代的1,3,5-三酰胺苯的详细研究,表明ONIOM(HF/STO-3G:AM1:UFF)水平对液晶分子计算是合适的。形成氢键的原子及左右各一个C原子及所带的H原子用HF/STO-3G水平,支链其余部分用AM1水平,芳香环用UFF水平。用这一水平计算可以很好地重现双分子体系的主要结构参数,如盘间距、分子间相对扭转角及与氢键有关的结构。这个计算方法足够简单,可以用来计算大的液晶分子的双分子体系,给出有用的信息。

据我们所知,在讨论液晶分子的双分子构型时绝大多数文献都是冻结单分子的构型,仅对双分子进行单点计算,很少有对双分子构型进行全构型优化的例子<sup>[15]</sup>。其主要原因是没有合适的计算方法。如果计算水平过低,得不到合理的构型;如果计算水平较高,则计算机资源不能承受。而本文选择的计算水平则兼顾了这两个方面,既得到了合理的构型,又使一般的计算机可以承受。

## References

- Ojha, D. P.; Kumar, D.; Pisipati, V. G. K. M. *Cryst. Res. Technol.* **2002**, 37, 83.
- Hobza, P.; Sponer, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3247.
- Sponer, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5590.
- Sponer, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1965.
- Hunter, C. A. *J. Mol. Biol.* **1993**, 230, 1025.
- Tschumper, G. S.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, 592, 137.
- Goldfuss, B.; Rominger, F. *Tetrahedron* **2000**, 56, 881.
- Zuihof, H.; Morokuma, K. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3081.
- Verven, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2000**, 21, 1419.
- Piecek, W.; Kaufman, M.; Kaszynski, P. *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 39.
- Sponer, J.; Kypr, J. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1993**, 11, 277.
- Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- Nimmanpipug, P.; Tashiro, K.; Rangsiman, O. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20858.
- Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 968.
- Lencent, V.; Filho, D. A.; Coropceanu, V.; Lehmann, M.; Geerts, Y.; Piris, J.; Debije, M. G.; Craats, A. M.; Senthikumar, K.; Siebbeles, L. D. A.; Warman, J. M.; Breddas, J. L.; Cornil, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3271.