

二种新型有侧向取代基液晶化合物结构及性质

杨清传* 戴胜 周洪兵 周其凤 唐有祺

(北京大学化学系, 北京 100871)

摘要 用 X 射线单晶衍射方法测定了液晶化合物 2,5-双(4-乙基苯甲酰氧基)苯乙烯(I)和 2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯甲醛(II)的单晶结构和分子结构. 化合物 I 属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 9.356(6)\text{\AA}$, $b = 9.842(6)\text{\AA}$, $c = 13.357(8)\text{\AA}$, $\alpha = 108.68(5)^\circ$, $\beta = 105.67(5)^\circ$, $\gamma = 96.36(5)^\circ$, $Z = 2$; 化合物 II 属单斜晶系, 空间群 Pn , 晶胞参数: $a = 9.193(2)\text{\AA}$, $b = 9.187(3)\text{\AA}$, $c = 23.166(8)\text{\AA}$, $\beta = 93.93(2)^\circ$, $Z = 4$. 在化合物 I 和 II 晶体中, 分子均呈伸展构象, 分子中的三个苯环平面取向相互成一定的夹角. 分子在晶胞中沿其伸展方向相互平行堆积, 相邻分子的侧链基团(乙烯基, 甲醛基)以较短的分子间距 4.7-5.6 \AA 相间排列. 化合物 I 晶胞中分子堆积密度比化合物 II 松散. 晶体结构分析结果合理地解释了化合物 I 的高聚合性.

关键词: 侧链型液晶化合物 晶体结构 分子结构

在研制一种新的无间隔段侧链型液晶高分子化合物过程中, 合成了二个具有液晶性能的小分子化合物: 2,5-双(4-乙基苯甲酰氧基)苯乙烯(I)和 2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯甲醛(II)^[1,2]. 化合物 I 有特殊的高聚合性能, 即使在没有引发剂的条件下, 仅通过加热, 至约 140 $^\circ\text{C}$ 左右, 就能发生聚合. 有人提出用“刚性边链液晶高分子”和“拉链式液晶基元液晶高分子”来描述这类独特的液晶高分子化合物内部基元构象^[1,3].

本文报导化合物 I、II 的热行为及 X 射线单晶分析结果. 从分子水平合理地解释了化合物 I 的独特聚合性能. 并从结构化学角度支持了文献 [1],[2] 中提出的关于这类侧链型液晶高分子化合物内部基元排列方式的估计.

1 实验

1.1 X 射线数据收集

用缓慢蒸发溶剂法培养适用于 X 射线结构分析的单晶. 对化合物 I, 采用四氢呋喃-乙醇混合溶剂, 对化合物 II, 采用氯仿纯溶剂.

使用 Siemens R3m/V 四圆衍射仪, 石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线进行衍射强度测量. 由 25 个强衍射点测得晶胞参数. 强度收集期间每隔 50 个衍射进行一次标准衍射点强度监测. 所有强度数据均进行了 LP 因子校正. 没有进行吸收因子校正.

表 1 列出了化合物 I 和 II 的晶体学数据.

1.2 热行为

经 DSC(示差扫描量热仪, 型号 Dupont 1090)测定 (20 $^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$), 化合物 I 在 101 $^\circ\text{C}$ 开始熔化, 熔融吸热峰的峰值温度为 106 $^\circ\text{C}$. 如果使用热台偏光显微镜观察, 化合物 I 在 101 $^\circ\text{C}$ 熔化, 同时可观察到一现即逝的向列态液晶结构. 若将样

品从较高的温度(如 120 °C)的液态状缓慢冷却,可观察到在 102 °C 开始有少量液晶核出现,进一步冷却,将形成漂亮的向列态液晶所特有的纹影织构.冷却至 57 °C 左右,将发生结晶.这一观测结果表明化合物 I 属单向性液晶. DSC 实验也得到了同样的结论.首先将化合物 I 样品加热至 120 °C,该温度高于熔点低于发生明显聚合的温度(约 140 °C),然后尽可能快地冷却至 65 °C,以避免任何热聚合的发生.再立即进行二次升温(避免任何结晶出现),升温速度仍为 20 °C /min⁻¹.从测得的 DSC 二次升温曲线得到化合物的液晶态各向同性化峰顶温度为 99 °C (吸热峰从 93 °C 开始, 108 °C 结束).略低于结晶样品的熔点峰值(106 °C).

表 1 化合物 I、II 晶体学数据

Table 1 Crystal data

	compound I	compound II
Molecular formula	C ₂₆ H ₂₄ O ₄	C ₂₃ H ₁₈ O ₇
Crystal size(mm)	0.40×0.40×0.20	0.60×0.25×0.70
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <i>n</i>
Unit cell dimensions		
<i>a</i> /Å	9.353(6)	9.109(2)
<i>b</i> /Å	9.842(6)	9.187(3)
<i>c</i> /Å	13.257(8)	23.166(8)
<i>α</i> /(°)	108.68(5)	
<i>β</i> /(°)	105.67(5)	93.93(2)
<i>γ</i> /(°)	96.35(5)	
<i>V</i> (Å ³)	1095(1)	1934(1)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> /Mg m ⁻³	1.214	1.396
2 <i>θ</i> range/(°)	3.0 ~ 47.0	3.5 ~ 45.0
Independent reflections	3379	2719
	(<i>R</i> _{int} =1.41%)	(<i>R</i> _{int} =4.33%)
Observed reflections	1513	2103
	(<i>F</i> > 4.0σ(<i>F</i>))	(<i>F</i> > 2.0σ(<i>F</i>))

化合物 II 与化合物 I 不同,表现为双向性液晶性,它在升温过程中于 193 °C 熔化并形成稳定的向列相液晶态,其各向同性化温度为 240 °C.

2 结构测定和精修

使用直接法解得非氢原子初始坐标.所有的计算在 Micro VAX II 计算机上,运用 SHELXTL PLUS 程序包^[5]完成.

2.1 化合物 I

由 *E* 值统计分布及最后精修结果确定其空间群为 *P* $\bar{1}$.在结构精修后期,差值电子云密度图上可观察到一个明显的高峰与 C(27) 有键联关系,说明晶体中乙基末端碳原子 C(28) 呈无序分布.鉴于 C(28) 原子的无序分布以及端基碳原子有较高的热振动参数,为保证修正结果的合理性,在最后四轮最小二乘修正中,对 C(1)-C(2), C(27)-C(28), C(27)-C(28A) 应用了限制键长修正.修正结果得 C(28) 占有率为 0.693, C(28A) 占有率为 0.307.

表 2 化合物 I 的原子坐标 ($\times 10^4$) 和原子热参数 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 2 Positional parameters ($\times 10^4$) and equivalent temperature factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)* for compound I

atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-71(16)	-890(18)	1189(12)	213(13)
C(2)	1602(15)	-683(14)	1487(10)	137(8)
C(3)	2285(13)	303(17)	2721(10)	102(8)
C(4)	2597(12)	-216(12)	3582(11)	98(7)
C(5)	3307(11)	681(15)	4692(9)	89(7)
C(6)	3775(11)	2141(14)	4985(9)	73(6)
C(7)	3450(12)	2712(12)	4115(10)	93(6)
C(8)	2731(14)	1801(18)	3028(10)	121(8)
C(9)	4552(11)	3177(15)	6138(9)	74(6)
O(10)	4830(9)	4516(9)	6449(6)	111(4)
O(11)	4893(8)	2462(7)	6843(6)	96(4)
C(12)	5696(13)	3247(12)	7965(9)	73(6)
C(13)	7024(13)	4285(12)	8358(10)	83(6)
C(14)	7810(12)	4933(11)	9490(10)	89(6)
C(15)	7216(16)	4575(14)	10228(9)	81(7)
C(16)	5906(15)	3516(14)	9854(9)	73(7)
C(17)	5135(11)	2883(11)	8716(9)	33(6)
O(18)	7979(8)	5332(7)	11384(6)	97(4)
O(19)	9461(9)	3396(9)	11387(6)	109(5)
C(20)	9096(13)	4770(15)	11860(9)	90(7)
C(21)	9770(11)	5895(13)	13101(9)	82(6)
C(22)	11602(13)	5290(12)	13732(9)	100(7)
C(23)	11635(13)	6097(17)	14860(10)	128(8)
C(24)	11189(18)	7322(19)	15368(12)	132(10)
C(25)	9989(16)	7728(14)	14754(11)	120(8)
C(26)	9282(12)	6958(14)	13616(11)	102(7)
C(27)	11776(21)	8064(22)	16663(14)	209(14)
C(28)	13424(23)	8627(32)	17015(16)	178(18)
C(29)	5345(14)	3114(15)	10652(10)	104(7)
C(30)	4381(18)	1916(18)	10437(11)	180(12)
C(28A)	12502(74)	9609(33)	16881(40)	181(27)**

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

** isotropic U

表 3 化合物 II 的原子坐标 ($\times 10^4$) 和原子热参数 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 3 Positional parameters ($\times 10^4$) and equivalent temperature factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)* for compound II

atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2982(18)	2599(13)	5910(5)	81(5)
O(2)	2282	3644(8)	6239	76(3)
C(3)	2493(15)	3601(12)	6828(5)	57(4)
C(4)	1749(15)	4601(10)	7114(5)	57(3)
C(5)	1892(15)	4696(11)	7716(5)	57(4)
C(6)	2858(14)	3707(9)	8017(5)	47(3)
C(7)	3657(16)	2678(10)	7729(5)	53(4)
C(8)	3452(15)	2661(11)	7125(5)	65(4)
C(9)	3036(15)	3862(12)	8661(5)	53(4)
O(10)	3855(12)	2750(8)	8930(4)	68(3)
O(11)	2562(13)	4836(8)	8947(4)	72(3)
C(12)	4037(16)	2763(11)	9524(6)	62(4)
C(13)	3191(15)	1771(12)	9839(6)	71(4)
C(14)	3404(15)	1732(11)	10415(5)	64(4)
C(15)	4402(15)	2541(11)	10713(5)	58(3)
C(16)	5202(13)	3553(10)	10421(5)	48(3)
C(17)	5028(15)	3653(11)	9812(5)	63(4)
O(18)	4544(13)	2632(8)	11313(4)	64(3)
C(19)	5769(14)	451(10)	11280(4)	84(3)
C(20)	5218(15)	1430(10)	11568(5)	50(3)
C(21)	5146(15)	1390(11)	12186(5)	57(4)
C(22)	4326(15)	2367(11)	12493(5)	63(4)
C(23)	4336(15)	2366(12)	13077(6)	65(4)
C(24)	5229(16)	1363(11)	13384(5)	59(4)
C(25)	6073(16)	350(11)	13105(5)	73(4)
C(26)	6023(15)	364(11)	12516(5)	57(4)
O(27)	5274(15)	1252(9)	13982(4)	89(4)
C(28)	4484(17)	2262(12)	14316(5)	81(5)
C(29)	6023(16)	4720(13)	9513(5)	85(5)
O(30)	6801(17)	5550(11)	9789(6)	146(5)
C(31)	4733(16)	7526(14)	8435(5)	94(5)
O(32)	5466(6)	8623(9)	8103(2)	79(3)
C(33)	5209(15)	8584(11)	7515(5)	58(4)
C(34)	4272(14)	7613(12)	7220(6)	64(4)
C(35)	4130(16)	7718(12)	6630(6)	67(4)
C(36)	4874(15)	8733(11)	6309(5)	55(4)
C(37)	5805(16)	9639(11)	6624(5)	58(4)
C(38)	6055(13)	9593(12)	7204(5)	62(4)
C(39)	4713(14)	8886(11)	5696(5)	57(4)
O(40)	3968(13)	7728(8)	5448(4)	70(3)
O(41)	5195(12)	9863(8)	5429(4)	68(3)
C(42)	3765(15)	7751(13)	4819(5)	56(4)
C(43)	4584(16)	6776(11)	4547(5)	60(4)
C(44)	4360(16)	6683(11)	3937(5)	67(4)
C(45)	3335(16)	7708(12)	3660(5)	59(4)
C(46)	2481(17)	8664(12)	3950(6)	80(5)
C(47)	2723(15)	8690(11)	4536(5)	53(4)
O(48)	3162(14)	7539(8)	3041(4)	69(3)
O(49)	2036(14)	5431(8)	3063(4)	78(3)
C(50)	2552(17)	6322(12)	2791(6)	65(4)
C(51)	2564(14)	6420(10)	2142(5)	52(4)
C(52)	1735(16)	5436(12)	1836(5)	78(4)
C(53)	1770(16)	5426(13)	1226(5)	77(5)
C(54)	2619(16)	6364(12)	943(6)	61(4)
C(55)	3469(15)	7337(11)	1262(6)	58(4)
C(56)	3475(15)	7374(10)	1872(6)	58(4)
O(57)	2440(13)	6268(9)	371(4)	75(3)
C(58)	3229(21)	7288(16)	76(7)	109(6)
C(59)	1857(16)	9682(12)	4851(5)	73(4)
O(60)	1016(14)	10611(10)	4635(4)	90(3)

* Same as Table 2

用理论计算法加入所有氢原子坐标, 对苯环上的氢原子采用固定的各向同性温度因子 0.10\AA^2 , 其余氢原子的温度因子则用其键联碳原子等效各向同性温度

因子的 1.2 倍。氢原子的各项参数均未参加修正。但参加电子云密度计算。

结构精修后，结构一致性因子收敛至 $R = 0.1151$, $R_w = 0.1096$, $\omega = (\sigma^2(F) + 0.0002F^2)^{-1}$ 。最后差值 Fourier 图上的最大残余电子密度为 $0.38e\text{\AA}^{-3}$ 。由于晶体中存在原子的无序分布以及端基碳原子热振动较大，化合物 I 晶体的衍射能力比一般有机化合物弱，在 $2\theta_{max} = 47^\circ$ 范围内，其可观察衍射点 ($F_0 > 4\sigma(F)$) 仅占全部衍射点的 44.8% 使结构的解析有一定的难度，同时也影响了解析的精度，尤其是无序分布碳原子 C(28), C(28A) 和与其键联的端基碳原子 C(27) 的坐标参数偏差值较大。这是造成结构一致性因子 R 值偏高的客观原因，在液晶化合物晶体结构解析中类似现象并不罕见^[6-8]。本文主要利用结构解析得到的分子构象和晶体中的分子堆积模型，从微观分子水平解释化合物 I 的独特性质。

2.2 化合物 II

虽然 E 值的统计数据显示该化合物晶体属中心对称空间群，但根据结构解析结果，键长、键角的合理性以及结构一致性因子判断，该晶体空间群应为中心对称 Pn 。

氢原子的处理方式同化合物 I，由于化合物 II 中碳原子热振动参数较小，故氢原子的各向同性温度因子均用固定值 0.08\AA^2 。

表 4 化合物 I 部分键长 (Å) 和键角 (°)
Table 4 Selected bond lengths (Å) and angles(deg.) of compound I

C(1)-C(2)	1.48	(2)	C(22)-C(23)	1.38	(1)
C(2)-C(3)	1.53	(2)	C(23)-C(24)	1.37	(2)
C(3)-C(4)	1.38	(2)	C(24)-C(25)	1.38	(2)
C(3)-C(6)	1.38	(2)	C(24)-C(27)	1.55	(2)
C(4)-C(5)	1.38	(1)	C(25)-C(26)	1.39	(2)
C(5)-C(6)	1.35	(2)	C(27)-C(28)	1.47	(3)
C(6)-C(7)	1.42	(2)	C(27)-C(28A)	1.50	(4)
C(6)-C(9)	1.47	(1)	C(29)-C(30)	1.30	(2)
C(7)-C(8)	1.37	(1)	C(1)-C(2)-C(3)	107	(1)
C(9)-O(10)	1.22	(2)	C(2)-C(3)-C(4)	124	(1)
C(9)-O(11)	1.34	(2)	C(2)-C(3)-C(8)	120	(1)
O(11)-C(12)	1.39	(1)	C(6)-C(9)-O(10)	126	(1)
C(12)-C(13)	1.37	(1)	C(6)-C(9)-O(11)	111	(1)
C(12)-C(17)	1.37	(2)	O(10)-C(9)-O(11)	122.7	(9)
C(13)-C(14)	1.38	(1)	C(9)-O(11)-C(12)	119.8	(8)
C(14)-C(15)	1.37	(2)	C(15)-C(16)-C(29)	119	(1)
C(15)-C(16)	1.37	(2)	C(17)-C(16)-C(29)	122	(1)
C(15)-O(18)	1.39	(1)	C(15)-O(18)-C(20)	116.9	(9)
C(16)-C(17)	1.39	(1)	O(18)-C(20)-O(19)	124.5	(9)
C(16)-C(29)	1.45	(2)	O(18)-C(20)-C(21)	110	(1)
O(18)-C(20)	1.35	(2)	O(19)-C(20)-C(21)	125	(1)
O(19)-C(20)	1.18	(2)	C(24)-C(27)-C(28)	108	(2)
C(20)-C(21)	1.52	(1)	C(24)-C(27)-C(28A)	104	(2)
C(21)-C(22)	1.41	(2)	C(16)-C(29)-C(30)	126	(1)
C(21)-C(26)	1.41	(2)			

表 5 化合物 II 部分键长 (Å) 和键角 (°)
Table 5 Selected bond lengths (Å) and angles(deg.) for compound II

C(1)-O(2)	1.41	(1)	C(1)-O(2)-C(3)	118.9	(8)
O(2)-C(3)	1.36	(1)	O(2)-C(3)-C(4)	115.6	(10)
C(6)-C(9)	1.50	(2)	O(2)-C(3)-C(8)	124.0	(11)
C(7)-C(8)	1.40	(2)	C(6)-C(9)-O(10)	113.3	(9)
C(9)-O(10)	1.39	(1)	C(6)-C(9)-O(11)	126.6	(10)
C(9)-O(11)	1.21	(1)	O(10)-C(9)-O(11)	120.1	(10)
O(10)-C(12)	1.38	(2)	C(9)-O(10)-C(12)	117.8	(9)
C(15)-O(18)	1.39	(2)	C(15)-O(18)-C(20)	113.0	(9)
C(17)-C(29)	1.53	(2)	O(18)-C(20)-O(19)	122.2	(10)
O(18)-C(20)	1.38	(1)	O(18)-C(20)-C(21)	113.6	(10)
O(19)-C(20)	1.25	(1)	O(19)-C(20)-C(21)	124.2	(10)
C(20)-C(21)	1.44	(2)	C(24)-O(27)-C(28)	120.6	(10)
C(24)-O(27)	1.39	(1)	C(17)-C(29)-O(30)	121.0	(12)
O(27)-C(28)	1.43	(2)	C(31)-O(32)-C(33)	117.0	(8)
C(29)-O(30)	1.20	(2)	O(32)-C(33)-C(34)	124.5	(11)
C(31)-O(32)	1.46	(1)	O(32)-C(33)-C(38)	115.1	(10)
O(32)-C(33)	1.37	(1)	C(36)-C(39)-O(40)	110.8	(10)
C(36)-C(39)	1.43	(2)	C(36)-C(39)-O(41)	125.2	(11)
C(37)-C(38)	1.35	(2)	O(40)-C(39)-O(41)	124.0	(11)
C(39)-O(40)	1.37	(1)	C(39)-O(40)-C(42)	115.7	(9)
C(39)-O(41)	1.19	(1)	C(45)-O(48)-C(50)	121.8	(10)
O(40)-C(42)	1.46	(2)	O(48)-C(50)-O(49)	121.4	(13)
C(45)-O(48)	1.44	(2)	O(48)-C(50)-C(51)	110.2	(10)
C(47)-C(59)	1.44	(2)	O(49)-C(50)-C(51)	128.2	(12)
O(48)-C(50)	1.36	(1)	C(54)-O(57)-C(58)	114.4	(11)
O(49)-C(50)	1.15	(2)	C(47)-C(59)-O(60)	125.5	(11)
C(50)-C(51)	1.51	(2)			
C(54)-O(57)	1.33	(2)			
O(57)-C(58)	1.39	(2)			
C(59)-O(60)	1.23	(2)			

最后结构一致性因子为 $R = 0.0495$, $R_w = 0.0556$, $\omega = (\sigma^2(F) + 0.0029F^2)^{-1}$ 。

表 2, 表 3 列出了二个化合物的原子坐标参数和热参数。表 4, 表 5 给出了部分键长键角数值。

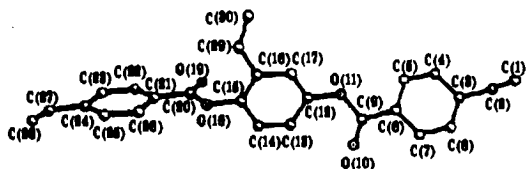


图1 化合物 I 分子结构和原子编号
Fig.1 The molecular structure and stomic labeling of compound I

为：苯环 I -C(19)O(10)O(11) 7.0°；苯环 III -C(20)O(18)O(19) 1.7°。分子的三个苯环平面取向相互交错，它们的平面法线交角分别为：苯环 I - 苯环 II 135.8°，苯环 II - 苯环 III 86.3°，苯环 I - 苯环 III 49.8°(表 6)。说明整个分子在晶体中并非呈平面形状而是类似棒状占据空间一定体积，分子在晶体中沿着其伸展方向相互平行排列(图 2)。特别值得注意的是在这样的平行排列中，每个分子的侧链乙烯基与相邻的两个分子侧链乙烯基相对，而且每二个相邻分子乙烯基间距离较近，C(29)···C(30)A 4.7Å(C(30)A 为 C(30) 原子的对称等效原子，其对称性编码 1-x, -y, 2-z)。

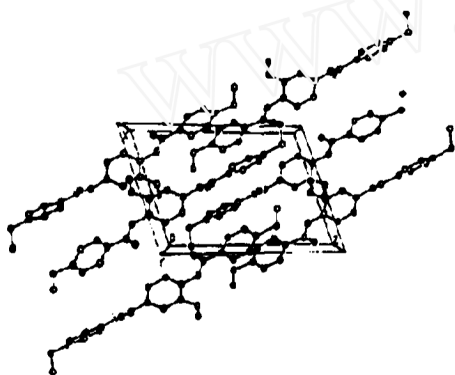


图2 化合物 I 晶胞中分子堆积
Fig.2 The molecular packing in the unit cell of monomer I

3 结果和讨论

3.1 化合物 I

化合物 I 的分子构象示于图 1，分子在晶胞中的堆积示于图 2。

化合物 I 分子在晶体中呈伸展构象。C(1)···C(28) 距离为 19.9Å(H(1)A···H(28)A 21.7Å)。两个苯甲酰氧基中的羧基和苯环平面近似共面，其羧基与苯环平面间的夹角分别

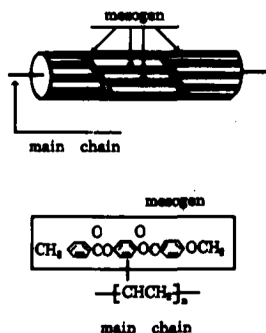


图3 予期的侧链型液晶高分子化合物分子构象
Fig.3 Speculative model showing a "mesogen-jacket" around a polymer main chain

在文献 [1] 中，作者推测了类似化合物 I 的单体化合物聚合后得到侧链型液晶高分子化合物的分子构象，如图 3 所示。化合物 I 是这类高分子液晶化合物的一种单体，在单体分子晶体中，承担聚合作用功能基团乙烯基以较短的分子间距相对排列(4.7 ~ 5.6Å)。另外，分子中的长链液晶基元部分在晶体中的平行排列又与图 3 所示的高聚合物中液晶基元的排列方式十分相似。单体分子的这种空间分布方式从能量角度无疑是十分有利于分子间聚合的发生，因此单晶结构分析的结果揭示了化合物 I 易聚合特性的实质。

3.2 化合物 II

化合物 II 的分子构象和晶体中分子堆积的方式与化合物 I 十分相似(图 4, 图 5)。分子的全伸展长度平均为 21.2Å(H(1)A-H(28)A 21.3Å; H(31)A-H(58)A 21.2Å)。

虽然其空间群为非中心对称的 Pn , 但实际上晶体具有假的中心对称原子分布. 图 4 中所示的两个结晶学上独立的分子之间有准二重螺旋对称关系, 准二重螺旋轴方向平行於 b 轴.

分子中的苯甲酰氧基近似共面, 并且近似垂直於中间的苯环平面. 表 6 列出了化合物 I 和化合物 II 的部分平面间夹角.

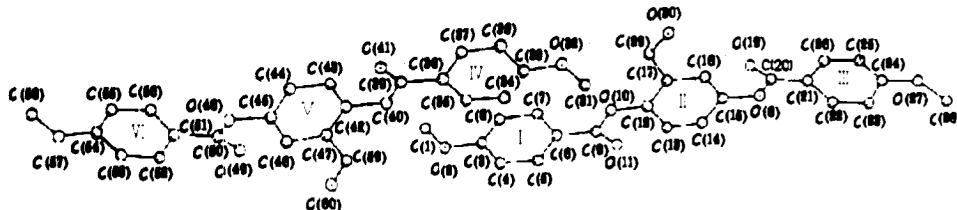


图 4 化合物 II 的二个独立分子结构和原子编号

Fig.4 The molecular structures and atomic labeling of compound II

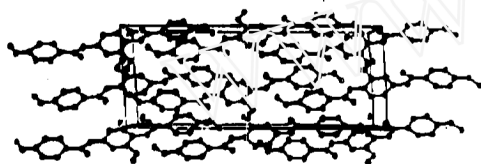


图 5 化合物 II 晶胞分子堆积

Fig.5 The molecular packing in the unit cell of monomer II

两个化合物的分子间最近原子间距均在正常的 van der Waals 接触范围内. 比较此二化合物的非氢原子平均占据体积, 发现化合物 II 仅为 16.1\AA^3 , 比化合物 I 18.2\AA^3 小的多. 亦即化合物 II 晶体中分子的堆积比较紧密. 化合物 I 分子在晶体中较松散的堆积, 提供了分子中部分原子热振动较大及无序分布的空间条件. 这种微观分布的不同也从物理性质上的差别反映出来. 化合物 I 的熔点为 $101\text{ }^\circ\text{C}$, 大大低于化合物 II 的熔点 $193\text{ }^\circ\text{C}$. 这种相对松散的分子排列从能量上也有利于聚合的发生.

表 6 化合物 I 和 II 的部分原子平面间夹角 ($^\circ$)

Table 6 Selected dihedral angles (deg.)

compound I			
C(1)C(2)C(3)-ring I	91.9	ring I-C(9)O(10)O(11)	7.0
ring II-ring I	135.8	O(18)O(19)C(20)-ring III	1.7
ring III-C(24)C(27)C(28)	59.1	ring III-C(24)C(27)C(28A)	63.6
ring III-ring II	86.3	ring II-C(16)C(29)C(30)	19.7
ring I-ring III	49.8		
compound II			
C(1)O(2)C(3)-ring I	4.0	C(31)O(32)C(33)-ring IV	3.5
ring I-C(9)O(10)O(11)	9.4	ring-IV-C(39)O(40)O(41)	11.7
ring II-ring I	84.9	ring V-ring IV	84.7
O(18)O(19)C(20)-ring III	11.2	O(48)O(49)C(50)-ring VI	13.9
ring III-C(24)O(27)C(28)	4.9	ring-VI-C(54)O(57)C(58)	3.8
ring III-ring II	84.7	ring VI-ring V	85.5
ring II-C(17)C(29)O(30)	7.6	ring IV-C(47)C(59)O(60)	6.6

参 考 文 献

- 1 Zhou Q F, L H M, Feng X D. *Macromolecules*, **1987**, **20**:233
- 2 Zhu Xinlong, Yang Qingchuan, Zhou Qifeng, *Chinese J. Polymer Science*, **1992**, **10**: 187
- 3 Zhou Q F. *Polymer Bulletin (China)*, **1991**, **3**:160
- 4 Zhou Q F, Zhu Z L, Wen Z Q. *Macromolecules*, **1989**, **22**:49
- 5 Sheldrick G M. (a)'Computational Crystallography' Sayre D ed., Oxford University: New York, 1982, 506; (b)'Crystallographic Computing 3: Data Collection, Structure Determination, Proteins, and Databases, Sheldrick G M, Kruger C and Goddard R, des., New York, Oxford University: 1985, 175
- 6 Haase W, Paulus H, Muller H T. *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, **1983**, **97**:131
- 7 Haase W, Paulus H. *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, **1983**, **100**:111
- 8 Gehring S, Fan Z X, Haase W, Muller H, Gallardo H, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, **1989**, **168**:125

THE MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES AND THERMAL PROPERTIES OF THE MESOGENIC 2,5-BIS(4-ETHYLBENZOYL)OXYSTYRENE AND 2,5-BIS(4-METHOXYBENZOYL)OXYBENZALDEHYDE

Yang Qingchuan* Dai Sheng Zhou Hongbing Zhou Qifeng Tang Youqi
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT

The crystal and molecular structures of the mesogenic 2,5-*bis*-(4-ethylbenzoyl)oxystyrene (I) and 2,5-*bis*-(4-methoxybenzoyl)oxybenzaldehyde (II) have been determined by single crystal X-ray diffraction methods. Both compound I and compound II are liquid crystalline.

Crystal data:

Compound I, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(CH:CH_2) \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), $a=9.356(6)$, $b=9.842(6)$, $c=13.357(8)\text{\AA}$, $\alpha=108.68(5)^\circ$, $\beta=105.67(5)^\circ$, $\gamma=96.36(5)^\circ$, $Z=2$;
Compound II, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(CHO) \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, monoclinic, space group Pn (No. 7), $a=9.109(2)$, $b=9.187(3)$, $c=23.166(8)\text{\AA}$, $\beta=93.93(2)^\circ$, $Z=2$.

In both crystals, the molecules take fully extended form with the long molecular axes of 22.7\AA for compound I and of 22.2\AA for compound II. The molecules of these two compounds are not plate-like but rather rod-like. The middle phenyl rings of the molecules rotate from the other two phenyl rings by 86.3° and 135.8 for compound I; and by 84.9° and 84.7° for compound II. All molecules are arranged parallel along their long axes in the crystals.

Compound I is a polymerizable monomer, it easily forms high molecular weight polymer upon heating without any initiators at about 140 °C. Its high polymerizability might be explained by the fact that the molecules are packed such that the lateral vinyl groups of neighbouring molecules are closely correlated with a distance of only 4.7\AA and the energy-favorable parallel molecular arrangement, which is similar to the arrangement of the mesogens in its polymer.

Keywords: Liquid crystal compound with laterally substituted mesogen, Crystal and molecular structure