

1G301

異性体系列、4-cyanophenyl 4'-n-alkoxybenzoate と
4-n-alkoxyphenyl 4'-cyanobenzoateの結晶構造と液晶挙動

(お茶大理) 壱岐 仁恵 ○堀 佳也子

Crystal structures and mesophase behavior of isomeric series, 4-cyanophenyl 4'-n-alkoxybenzoates and 4-n-alkoxyphenyl 4'-cyanobenzoates.

Hitoe Iki and Kayako Hori

Department of Chemistry, Ochanomizu University,
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

標題の2つの系列 4-cyanophenyl 4'-n-alkoxybenzoate (CPnOB) と 4-n-alkoxyphenyl 4'-cyanobenzoate (nOPCB) はシアノ基に対してエステル基の向きが逆になっているが、このちがいにより、前者はネマチック相のみをとるのに対し、後者は $n \geq 7$ で SmA 相が出現する^{1,2)}。このちがいをもたらす相互作用を解明する目的で、両系列とも $n=6, 7, 8$ について結晶構造解析を行った。

実験

試料は常法にしたがって合成・精製した。回折強度は、CuK α 線を用い、AFC-7R 4 軸型回折計を用いて行い、解析は、TeXsan package、精密化は、CP6OB, CP8OB, 7OPCB, 8OPCB に対しては、TeXsan package を用い、CP7OB と 6OPCB に対しては SHELXL93 を用いて行った。結晶化条件、結晶学データおよび最終 R 値を表 1 に示す。

Table 1.

	CP6OB	CP7OB	CP8OB	6OPCB
solvents for cryst. growth	acetone- water	diethyl ether- methanol	acetone- water	diethyl ether- methanol
growth temp.	r.t.	5 °C	5 °C	17 °C
cryst. habit	plate	plate	needle	plate
space group	P $\bar{1}$	P $2_1/a$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a/Å	10.506(2)	46.163(6)	11.164(3)	9.338(2)
b/Å	10.906(2)	9.607(5)	13.434(2)	11.247(3)
c/Å	8.484(2)	8.474(5)	6.719(2)	9.071(2)
$\alpha/^\circ$	96.34(2)		100.20(2)	94.27(2)
$\beta/^\circ$	113.65(1)	94.85(3)	94.01(2)	99.08(2)
$\gamma/^\circ$	90.17(2)		85.50(2)	107.71(2)
V/Å ³	883.8(3)	3744(2)	987.2(4)	888.6(4)
Z	2	8	2	2
d_x	1.22	1.20	1.18	1.21
R1	0.051	0.067	0.050	0.077
No. of obsd. refl.	1318	4516	1571	2265

いき ひとえ ほり かやこ

結果および考察

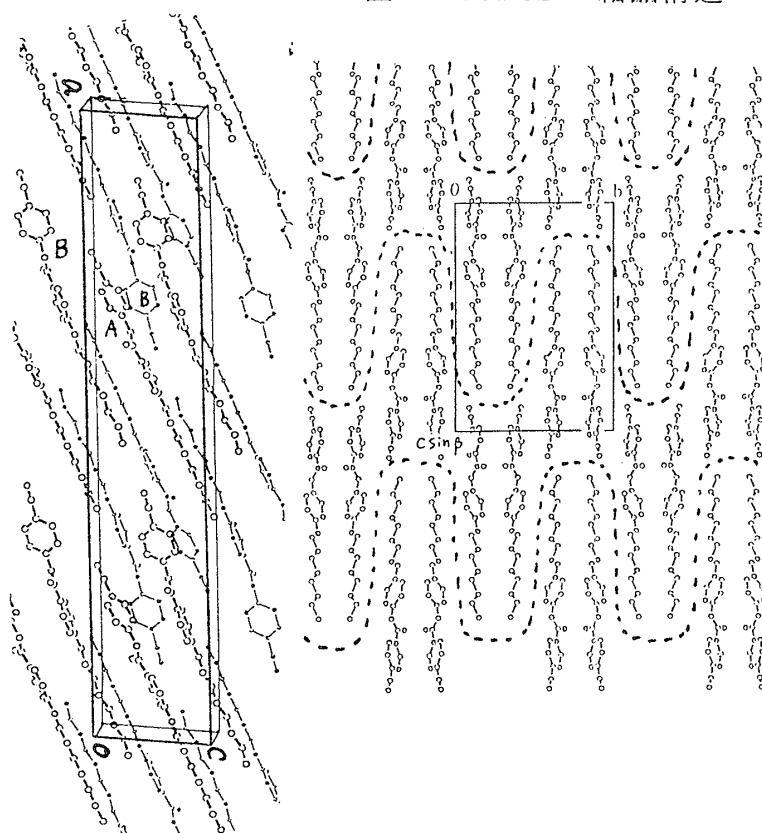
CP6OBとCP8OBの結晶では、対称心で関係づけられる2分子間でCN基が近い接触をしているdimer構造がみられた(C···N距離 3.601 Å (CP6OB), 3.486 Å (CP8OB))。CP7OBでは独立な2分子が存在する(図1)。反平行な2分子間でB分子のCN基とA分子のエステル基間に近接がみられる(N(B)···O(A); 3.432 Å)が、同時にA分子のCN基とこれに平行なB分子のエ斯特ルの間にも近接が見られ(N(B)···O(B); 3.388 Å)、dimer形成傾向は他の同族列ほど顕著ではない。6OPCBについては、アセトン-水溶液から針状晶が得られたが室温で白濁した。板状晶の構造では反平行な2分子間にCN基とエ斯特ル基の近接がみられた。以上の結晶では、反平行な2分子のdimerを単位として考えると、いずれも、dimer同士が半分ずつ隣接dimerとoverlapして、いわゆる“imbricate”な構造を形成している。

他方、7OPCBではnOCB($n \geq 7$)でみられるCN基が網目状に近接したスメクチック相類似の層状構造をとる。8OPCBでは図2に示すようにCN基とエ斯特ル基の近接により形成したdimerが互いに入りこんでいるが、アルコキシ基の融解により容易に層状構造が形成されると考えられる構造である。

図1 CP7OBの結晶構造

図2 8OPCBの結晶構造

7OPCB	8OPCB
ethyl acetate- 1-butanol 17 °C plate	acetone-methanol 17 °C needle
P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
6.833 (6)	6.195 (4)
7.016 (9)	14.549 (4)
39.184 (5)	21.870 (2)
92.23 (4)	94.33 (2)
1877 (2)	1965 (1)
4	4
1.19	1.19
0.110	0.081
1672	2621



- 1) J. W. Goodby, T. M. Leslie, P. E. Cladis and P. L. Finn, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, ed. by A. C. Griffin and J. E. Johnson, **4**, 89 (1984).
- 2) P. E. Cladis, P. L. Finn and J. W. Goodby, *ibid.*, 203.