

1C06

液晶性ビフェニルエステル類の結晶構造—エステル結合の配列に及ぼす末端鎖の影響—
(お茶大 院人間文化) ○瀬尾倫子・堀佳也子

Crystal Structures of Mesogenic Biphenyl esters

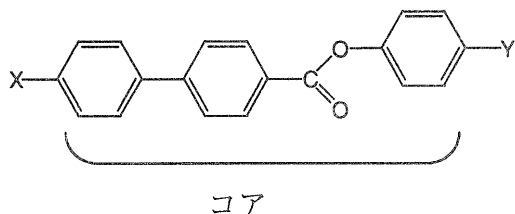
— The Influence of the Alkyl and Alkoxy Chains on the Arrangements of Ester Linkages —

Noriko SEO and Kayako HORI (Graduate School of Humanities and
Sciences, Ochanomizu University, Otsuka, Bunkyo-Ku, Tokyo 112-8610)

Biphenyl esters are typical mesogens with various mesophases according to substituents. Relationships between molecular structures and molecular packings are essential to understand the mesophase behavior. We have determined crystal structures for biphenyl esters, $X-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-Y$, where $X, Y = C_8H_{17}O$ and/or C_8H_{17} (series 8-8) and $X, Y = C_8H_{17}O, C_8H_{17}$ and/or CH_3O, CH_3 (series 8-1). Almost all compounds have one-dimensional chains of close arrangements of ester linkages. The arrangements are classified as follows. Pattern I is close arrangements of ester $C=O \cdots C=O$. Pattern II is $C=O \cdots O-C=O$, which is divided into two subgroups according to the $O \cdots O$ distances, shorter ($3.28 \text{ \AA} \sim 3.37 \text{ \AA}$) (II-①) and longer ($3.83 \text{ \AA} \sim 4.17 \text{ \AA}$) (II-②). The exception is the biphenyl ester with $X = \text{methyl}$ and $Y = \text{octyl}$, which shows no special interaction between ester linkages. The packing modes of ester linkages are closely related to the melting points.

《序論》

液晶性物質は分子構造の違いにより、様々な液晶挙動を示す。その液晶挙動を解明するために、当研究室では、キラルなビフェニル系物質について、多くの報告をしてきた。本研究では、結晶構造と液晶挙動との間の相関を解明するために、以下に示すような分子式をもつ物質のX線結晶構造解析を行った。末端鎖の部分の光学活性の有無、アルコキシ酸素原子の有無、長さの違いによるパッキング様式への影響、また融点に及ぼす極性基の配列の影響を議論する。



8-8 系列 $X, Y = C_8H_{17}, C_8H_{17}O$ の組み合わせ 4 種類

8-1 系列 $X, Y = CH_3, CH_3O, C_8H_{17}O, C_8H_{17}$ の
組み合わせ 8 種類

ex.) $X = C_8H_{17}, Y = OCH_3$ のとき 8-O1 と略す

《実験》

試料は常法により合成し、有機溶媒より、無色透明の板状晶を得た。AFC7R 型 4 軸自動回折計で $CuK\alpha$ 線を X 線源として、回折データを測定した。

《結果》

今回解析した 8 つの化合物のほとんどに、エステル結合が近接して一次元的に連なったパッキングが存在している。このエステル結合の配列パターンが結晶構造を決定する大きな要因と考え、以下に示す分類を行った。

パターン I $C=O \cdots C=O \cdots C=O$

エステル結合は、Fig. I のようにエステル結合 O 原子と C 原子が近接するように、

一方向に連なって配列している。このタイプの化合物は、8o-o8, 1o-o8, 8o-o1, 8o-8, 1-o8 で、極性基であるエステル結合、アルコキシ鎖がそれぞれ、近く配列することによって、分子間の相互作用を強め、隣接分子間全体の重なりが大きくなっている。Fig. I の $C=O \cdots C$ の距離 d_1 は、3.25 Å (8o-o8), 3.19 Å (1o-o8), 3.18 Å (8o-o1), 3.40 Å (8o-8), 3.16 Å (1-o8) で、ファンデルワールス接触 ($C \cdots O$ 3.2 Å) している。この分子間相互作用の強さにより、両末端鎖がアルコキシ鎖である 8o-o8, 1o-o8, 8o-o1 は、末端鎖の長さにかかわらず、類似のパッキング様式を示している。

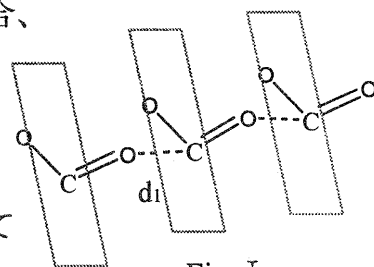


Fig. I

パターン II $C=O \cdots O-C=O \cdots O-C=O$

II-①

Fig. II のようにエステル結合の O 原子と O 原子が近接するように一方向に連なって配列している。このタイプの化合物は 8-o8, 8o-1 で、コアの部分を大きく重ねているが、(Fig. II-①) パターン I よりコアの部分が、少しずつずれて重なっている。

Fig. II の $O-C=O \cdots O-C=O$ の距離 d_2 は、

3.28 Å (8-o8), 3.37 Å (8o-1) である。

(cf. ファンデルワールス半径 $O \cdots O$ 3.0 Å)

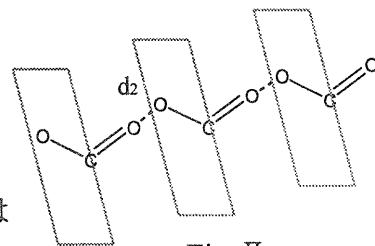


Fig. II

II-②

このタイプの化合物は、ビフェニル側が直鎖のアルキル鎖である 8-8, 8-o8*, 8-5* (ref.1) で、エステル結合は Fig. II のように配列している。

$O-C=O \cdots O-C=O$ の距離 d_2 は、3.83 Å (8-o8*), 4.17 Å (8-5*) であって、パターン II-① よりも長い。コア部分全体ではなく、

Fig. II-② のようにビフェニルが重なるように配列している。ここで、ビフェニルは共平面をなす。

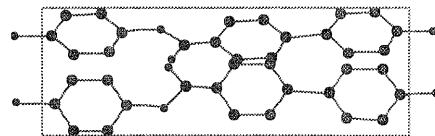


Fig. II-①

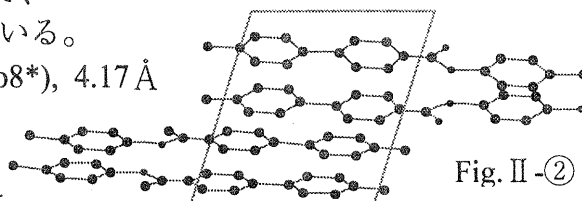


Fig. II-②

その他

両末端鎖がアルキル鎖で、かつ一分子ずつ反平行に配列している化合物 1-8 は、隣接分子間で極性基の接触がみられない。(Fig. III)

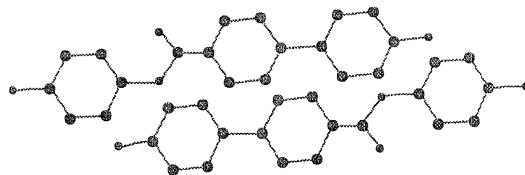


Fig. III

融点を比較すると、隣接する極性基間距離が短く、分子の重なりが大きいパターン I の化合物の融点が最も高く、 $I > II-① > II-② > \text{その他}$ の順に低くなっている。つまり、分子間相互作用が強い順番に、より高温まで結晶相を保持されている。このように、パッキングの様式、特にエステルの配列と、融点との間の良い相関がみられた。

1) K. Ito, and K. Hori, 1995, Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 3347