

3B09

2つのエステル結合の相対的配向の異なる液晶性物質の結晶構造

(お茶大・院人間文化) ○田村恭子、内田裕子、堀佳也子

Influence of Directions of Two Ester Linkages on Crystal Structures

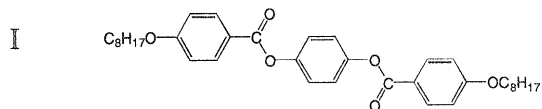
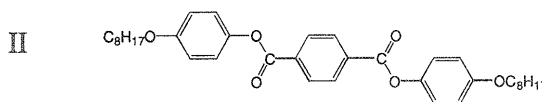
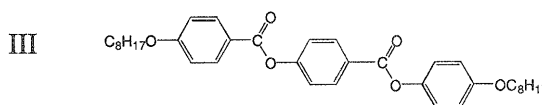
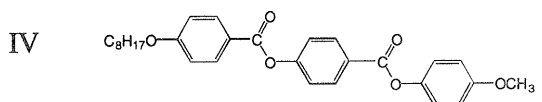
Kyoko TAMURA, Hiroko UCHIDA, Kayako HORI (Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610)

In order to investigate the influence of two or more polar groups on packing modes of molecules, crystal structures have been determined for isomeric mesogens with different directions of two ester linkages, $C_8H_{17}O-C_6H_4-X-C_6H_4-Y-C_6H_4-OC_8H_{17}$, where $X=COO$ and $Y=OOC$ for I, $X=OOC$ and $Y=COO$ for II and $X=COO$ and $Y=COO$ for III. Moreover, the crystal structure of $C_8H_{17}O-C_6H_4-COO-C_6H_4-COO-C_6H_4-OCH_3$ (IV) has also been determined. In crystal I, molecules are arranged so that moieties conjugated from $C=O$ to an alkoxyl O atom via a benzene ring have an antiparallel arrangement, resulting in an imbricated structure. Crystal II and III have lamellar structure with a small tilt, in which ester linkages of adjacent molecules come close each other. In crystal IV, OCH_3 and an ester linkage are close between adjacent molecules, leading to an imbricated structure. The feature of the crystal structures are closely related to the phase sequences.

[緒言]

分子構造における2つまたはそれ以上の極性基の相対的な配向は分子のパッキングに大きな影響を与え、それにより液晶挙動も規定される。分子構造の差異によりどのような分子内または分子間相互作用が存在するのか、そしてそれがどのように液晶挙動を規定するのかを解明するため、我々は構造についての詳細な知見が得られる結晶構造からのアプローチを試みている。

以下に示した異性体 I, II および III は2つのエステル結合の相対的な配向の差異により異なる液晶挙動を示す¹⁾。これらについて結晶構造を決定し液晶挙動との関連性について考察する。さらに本研究では末端鎖の影響についても考察に加えるため、IIIの末端鎖の一方をメトキシ基にしたIV¹⁾についても比較する。

Cryst. ¹²² SmC ¹²⁶ N ¹⁹⁴ Iso (in °C)Cryst. ¹⁴⁴ SmC ¹⁸⁰ SmA ¹⁸³ N ¹⁹¹ IsoCryst. ⁸⁴ SmC ¹⁴¹ SmA ¹⁶³ N ¹⁸⁸ IsoCryst. ¹⁰¹ N ²¹⁴ Iso

[実験]

試料は常法により合成し、酢酸メチル+メタノール溶液(I)、クロロホルム+メタノール溶液(II)、酢酸エチル+イソブタノール(III、IV)から単結晶を得た。回折データは、AFC7R 型4軸自動回折計で $\text{CuK}\alpha$ 線をX線源として測定した。結晶学データ、最終R値を下表に示す。

Parameter	I	II	III	IV
Crystal shape	needle	plate	plate	needle
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/a$	P-1	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	26.788(7)	7.699(3)	39.965(6)	30.924(5)
b/Å	4.195(11)	38.61(2)	14.979(8)	15.157(8)
c/Å	14.733(12)	5.544(3)	5.503(8)	5.587(4)
$\alpha/^\circ$	90	91.42(4)	90	90
$\beta/^\circ$	99.77(3)	90.66(4)	92.77(6)	92.66(5)
$\gamma/^\circ$	90	93.44(4)	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1632(5)	1644.5(13)	3291(5)	2616(3)
Z	2	2	4	4
$d_x/\text{Mg m}^{-3}$	1.170	1.161	1.160	1.210
R_1	0.062	0.078	0.16	0.061

[結果と考察]

I ではエステル結合と末端ベンゼン環がつくる共平面が隣接分子間で反平行に配列し、そのためコアと末端鎖は入り組んだ構造をとる (Figure(a))。一方、II では c 軸に沿ってエステル結合が交互に双極子—双極子相互作用をし ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{O}$; 3.2 Å)、層状構造を安定化している (Figure(b))。III でもエステル結合同士が近く配列することによりスメクチック相類似の層状構造をとった。IV では、隣接分子間でエステル結合とメトキシ基が近く存在し、コアと末端鎖は入り組んで配列した。このように結晶構造には分子構造の局所部分の差異による影響が顕著に現れた。また、結晶構造におけるこれらの特徴はそれぞれの示す液晶相とその温度範囲とに密接に関係する。下図に I および II の結晶構造を示す。

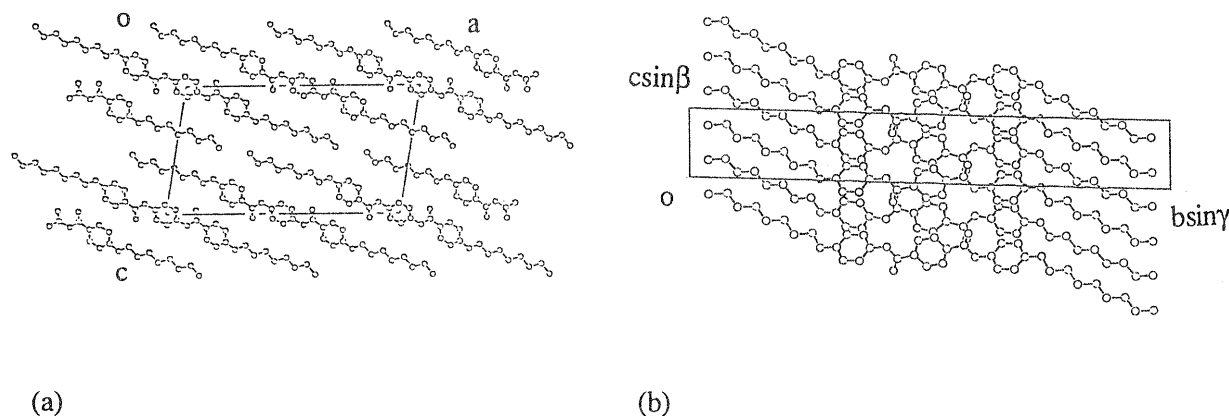


Figure Crystal packing of I(a) and II(b).

[参考文献]

- 1) S. Takenaka, Y. Sakurai, H. Takeda, T. Ikemoto, H. Miyake, S. Kusabayashi, and T. Takagi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **178**, 103(1990).