

2A02

液晶相形成物質の結晶構造と液晶挙動の関連 (2)

異なる相系列をもつ異性体の比較

(お茶大理) ○伊藤 恭子、遠藤 恭子、堀 佳也子

(東工大理) 根本 隆、植草 秀裕、大橋 裕二

Relationships between Crystal Structures and Mesophase Behavior (2)

Comparison of Isomers with Different Phase Sequences.

Kyoko Ito, Kyoko Endo and Kayako Horii (Department of Chemistry, Ochanomizu University, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112)

Takashi Nemoto, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi (Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

液晶相を規定している分子間相互作用を解明するために、我々は、結晶構造と液晶挙動の関連を明らかにしようとしている。これまでに、アルコキシ基を末端基とするキラルなビフェニルエステルの数種の異性体系列について、結晶構造と液晶挙動（相系列）は密接な関連があり、かつ、結晶構造は、エステル基とエーテル基の簡単な配列によって支配されていることを明らかにしてきた¹⁾。一方、アルキル基を末端基とするキラルなビフェニルエステルは、末端基の置換により相系列が異なる²⁾。これらの違いが結晶構造にどのように反映しているかを、明らかにするため、今回は以下の異性体について、結晶構造解析を行ない、比較検討を行なった。

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---COO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C}_6\text{H}_{13}$$
 (略称5*BBCOOb6) cryst.—chol.—iso.

$$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---COO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$$
 (略称6BBCOOb5*) cryst.—SmA—chol.—iso.

<実験>

両化合物とも常法に従って合成し、構造解析用の単結晶は酢酸エチル—エタノール溶液から溶媒をゆっくり蒸発させて得た。結晶学データおよび最終R値を表1に示す。化合物6BBCOOb5*については、当初室温で測定を行なったが、反射強度が弱く、解析不可能であったので、低温で測定しなおした。

<結果と考察>

図1に5*BBCOOb6の結晶のb軸投影図を、図2に6BBCOOb5*の結晶のc軸投影図を示す。結晶中には、それぞれ結晶学的に独立な2分子A,Bが存在する。

5*BBCOOb6分子と6BBCOOb5*分子は、コアの部分に対して両端のアルキル鎖が入れ替わった構造異性体の関係にあるが、分子構造および結晶構造の特徴はかなり異なっている。分子構造では、5*BBCOOb6分子は直鎖部分がA,B分子ともall-transで、ビフェニル部分は、ほぼ共平面(5.1°, 4.8°)である。また、キラルなアルキル部分は大きく乱

表1	5*BBCOOb6	6BBCOOb5*
測定温度	298 K	239 K
晶系	monoclinic	monoclinic
空間群	P 2 ₁	P 2 ₁
a	a=25.697(3) Å	a=25.631(2) Å
b	b=5.7055(4) Å	b=10.019(1) Å
c	c=18.718(1) Å	c=10.081(1) Å
β	β=110.124(7)°	β=94.67(1)°
V	V=2576.8(4) Å ³	V=2580.1(5) Å ³
Z	Z=4	Z=4
dx	dx=1.105 gcm ⁻³	dx=1.103 gcm ⁻³
最終R値	0.0956	0.1316

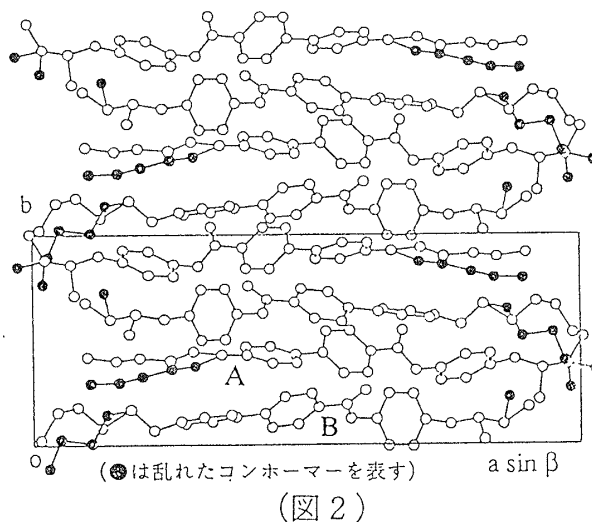
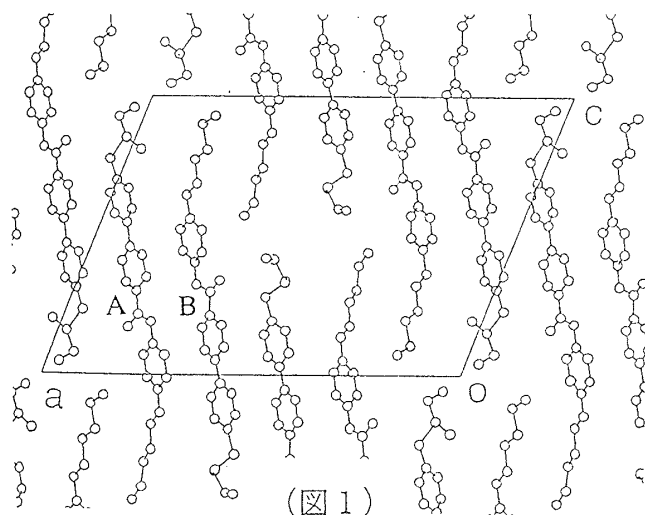
いとう きょうこ、えんどう きょうこ、ほり かやこ、ねもと たかし、うえくさ ひでひろ、
おおはし ゆうじ

れている。ところが、6BBCOOb5*分子は、キラルなアルキル部分だけでなく、直鎖部分も非常に乱れた構造であり、A分子の直鎖部分だけがall-transである。ビフェニル部分のねじれ角は、 37° , 29° で大きくねじれた構造である。

パッキングの特徴も以下のように大きく異なっている。すなわち、5*BBCOOb6では、層間で2分子会合しているが、6BBCOOb5*では、そのような相互作用は存在しない。さらに、5*BBCOOb6は傾き角が約 50° と大きく層内の分子の重なりは小さい。しかし、6BBCOOb5*は傾き角が約 30° と小さく層内の分子の重なりは大きい。このことは結晶—液晶相転移でアルキル部分が融解するときに6BBCOOb5*の方が5*BBCOOb6よりも層構造を保ちやすいことを示している。

これらの結晶構造の特徴は、アルコキシ基を末端基とする化合物の結晶構造ともよい対応を示している。5*BBCOOb6の構造は、ヘキシル基をペンチルオキシ基に置換した化合物の結晶³⁾と同形であり、どちらもcryst.—chol.の相系列をとることが理解できる。しかし、ペンチルオキシ化合物は、monotropic相としてではあるが、Sm*C相をとる。これは、隣接分子間でエーテル基の酸素原子とフェニル基間の相互作用が存在するためであろう。

6BBCOOb5*のアルキル基がアルコキシ基に置換された化合物の同族列（ヘプチルオキシおよびオクチルオキシ化合物）については⁴⁾、隣接分子間でエステル基とエーテル基の間の相互作用により比較的強固で重なりの大いスメクチック相類似の層状構造が見いだされており、層状構造を保ったままSm*C—SmAへと相転移すると解釈された。これに対し、今回解析したヘキシル化合物では、アルキル鎖も含め分子全体が層状構造に寄与していることは同様であるが、アルキル鎖が大きく乱れていることから示唆されるように、層内の分子間相互作用は小さい。このことは、アルコキシ系列でみられたエステル基—エーテル基間相互作用の欠如によるものであり、直接スメクチックA相に転移することの要因であろう。



<参考文献>

- 1) K.Hori and Y.Ohashi, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 203, 171 (1991)
- 2) G.W.Gray and D.G.McDonnell, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 48, 37 (1978)
- 3) K.Hori and Y.Ohashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 61, 3589 (1988)
- 4) K.Hori, M.Takamatsu, Y.Ohashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, 1751 (1989)