

## 液晶性ビフェニルエステル類の分子動力学シミュレーション

(武蔵工大) ○吉田真史、(お茶大) 瀬尾倫子、堀佳也子、(東大) 鳥海弥和

### Molecular Dynamics Simulation of Biphenyl Ester Liquid Crystals

Masafumi YOSHIDA<sup>a</sup>, Noriko SEO<sup>b</sup>, Kayako HORI<sup>b</sup> and Hirokazu TORIUMI<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Musashi Institute of Technology, Tamazutsumi 1-28-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-5887;

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Ochanomizu University, Otsuka 2-1-1, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610;

<sup>c</sup>Department of Chemistry, The University of Tokyo, Komaba 3-8-1, Meguro-ku, Tokyo 153-8902.

Molecular orbital (MO) calculation and molecular dynamics (MD) simulation were carried out for a set of smectic liquid crystalline molecules, 8O-O8 (4-octyloxyphenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate) and 8O-8 (4-octylphenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate), to understand the molecular origin of different crystalline structure formation and to predict their conformational property in liquid crystalline phases. The results of MO and MD analyses indicate that the structure of 8O-O8 and 8O-8 in crystalline phase is essentially determined by intramolecular interactions and the experimentally observed structure is chosen as a consequence of intermolecular packing constraints.

はじめに：

液晶性ビフェニルエステル化合物 (Figure 1) は、末端鎖の違いによって、結晶相や Sm 相のパッキング構造に多様な変化を示すことが知られている。なかでも、8O-O8 (4-octyloxyphenyl-4'-octyloxy-biphenyl-4-carboxylate) と 8O-8 (4-octylphenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate) は、片側の末端鎖が異なるだけであるが、8O-O8 が直線型パッキングをとるのに対し、8O-8 は屈曲型パッキングをとるといった大きな違いを示す (Figure 2)。本研究では、末端鎖の化学構造が結晶相や液晶相のパッキング構造を決定するメカニズムを理解するため、両化合物について分子軌道法 (MO) 計算と分子動力学 (MD) 計算を行い、分子内相互作用と分子間相互作用の寄与を分離して考察した。

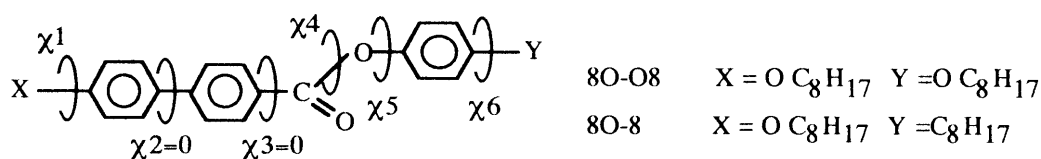


Figure 1 Chemical structure of biphenyl-phenyl liquid crystals.

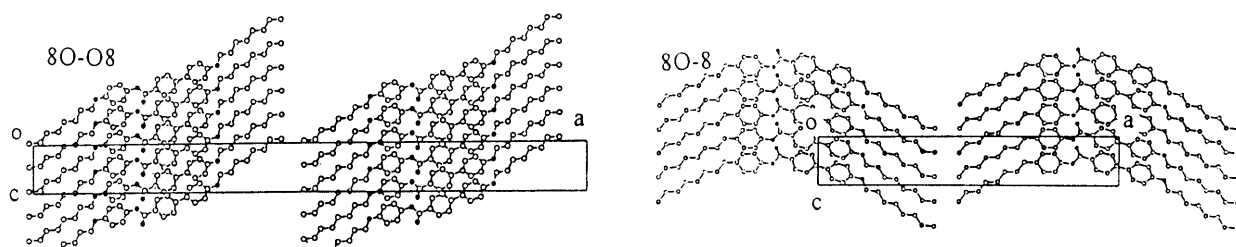


Figure 2 Crystal structure of 8O-O8 and 8O-8 observed by single crystal X-ray analysis.

### MO 計算：

8O-08、8O-8 の孤立分子について、二面角  $\chi_1$ 、 $\chi_4$ – $\chi_6$  (Figure 1) を  $15^\circ$  おきに変化させた約10万通りのコンホマーのコンホメーションエネルギーをMOPAC97 (AM1, PM3) により計算し、 $25^\circ\text{C}$  における各二面角の確率分布 (Figure 3a, 3b) を求めた。その結果、両分子について、X線構造解析のデータが各二面角分布のピークと一致すること、結晶相における分子のコンホメーションが孤立分子の安定構造の一つに対応することがわかった。また、得られた二面角分布は対称性が高く、複数の安定構造が存在するため、実際の結晶構造はこのうちの1つが分子間相互作用の影響により選択されたものと結論された。8O-08 と 8O-8 の二面角分布は、化学構造の違いを反映した  $\chi_6$  だけが異なっており、8O-08 のアルコキシ鎖は、共鳴安定化により、隣接するフェニル基と同一平面にあるほうが安定なのに対し、8O-8 のアルキル基は、立体障害効果により、このフェニル基に対して大きく屈曲したほうが安定なことが確認された。

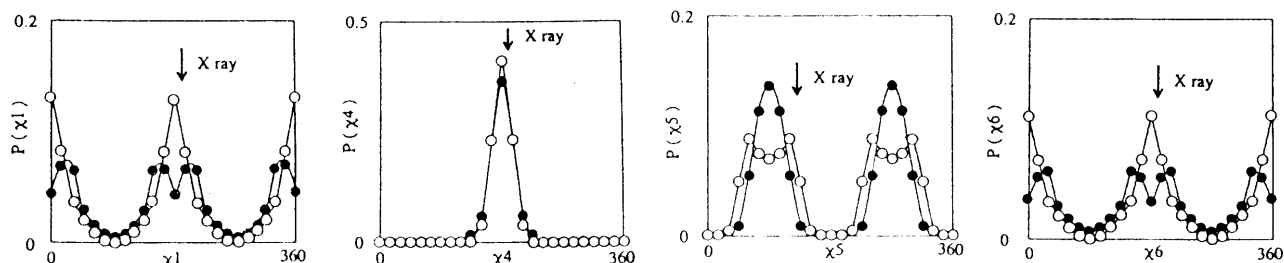


Figure 3a Rotamer distribution curves  $P(\chi_i)$  for an isolated 8O-08 molecule calculated by semiempirical MO, ○: AM1, ●: PM3.

### MD 計算：

8O-08、8O-8 について、1024分子系のMD計算を行った。静電相互作用にはab-initio計算による部分電荷を使用し、分散力にはOPLSパラメーターを使用した。計算は、両化合物のX線結晶構造のほか、比較のために、8O-08分子を8O-8型結晶にあてはめた屈曲型仮想結晶、8O-8分子を8O-08型結晶にあてはめた直線型仮想結晶などについて行った。その結果、1024分子系の全エネルギーは、8O-08、8O-8とも実在結晶のほうが仮想結晶よりも安定であるが、分子間相互作用だけをみると、8O-08の場合には屈曲型仮想結晶のほうが安定となった。すなわち、実際の8O-08結晶は分子間相互作用としては必ずしも最安定ではなく、分子間相互作用の不安定性を分子内相互作用の安定性で補うことにより実現されたものであることがわかった。

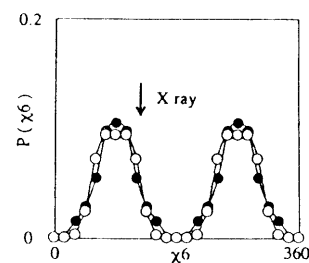


Figure 3b  $\chi_6$  rotamer distribution curve  $P(\chi_6)$  for an isolated 8O-8 molecule calculated by semiempirical MO, ○: AM1, ●: PM3.

### まとめ：

結晶相における8O-08、8O-8のパッキング構造は、化学構造に由来する分子内相互作用により決定されており、エネルギー的に等価な複数の安定構造のうちから、分子間相互作用によってそのうちのひとつが選択されたものと考えられる。これは、二面角分布の対称性が高いことによるものであり、両末端にn-alkylまたはn-alkoxy鎖を有するすべてのビフェニルエステル型液晶分子に共通に現れる特性である。