

1C16

シアノ基あるいはメトキシ基を持つ液晶性エステル化合物の
結晶構造解析

(お茶大・理) ○沖 睦子, 西浦 由希子, 堀 佳也子

Crystal Structures of mesogenic esters with a cyano or a methoxy group
Mutsuko Oki, Yukiko Nishiura and Kayako Hori
(Department of Chemistry, Ochanomizu University, Otsuka,
Bunkyo-ku, Tokyo, 112)

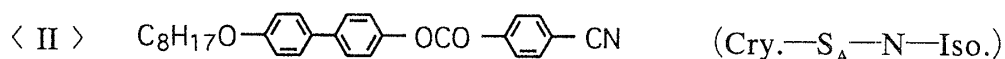
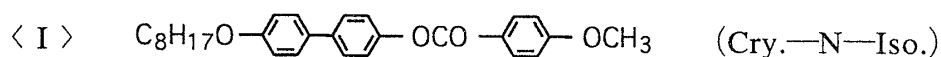
Crystal structures have been determined for 4-octyloxybiphenyl-4-yl 4-methoxybenzoate (I), which has the phase sequence of crystal-nematic-isotropic, and 4-octyloxybiphenyl-4-yl 4-cyanobenzoate (II), which has the phase sequence of crystal-smecticA-menatic-isotropic.

The crystal of I has an 'imbricated' structure, i.e., a half-and-half overlapping of molecules, while that of II has smectic-like bilayer structure, in which core moieties and alkyl chains aggregate separately. These different features are closely related to their mesophase behavior. It was also observed that in the crystal of I, molecular long axes are oriented in one direction, resulting in a polar structure, while in that of II, dipole moments are canceled in the bilayer structure.

【序論】

結晶相と液晶相の間には大きなエンタルピー変化を伴う相転移があり、その際分子配列が変化することは明らかである。しかし結晶相における分子構造や分子間相互作用を多くのビフェニルエステル化合物について調べたところ、結晶段階で既にその液晶挙動をとる原因を含んだ構造をとっていることが明らかになった。¹⁾

本研究では、以下の2種類の化合物が分子末端の置換基の種類によって違った液晶挙動をとることに着目して²⁾、X線結晶構造解析を行った。



【実験】

合成は常法に従い²⁾、単結晶は、Iについてはトルエン+エタノールから棒状晶として、またIIについてはアセトン+水から板状晶として得た。回折強度はCuK α 線を用いてAFC-7R 4軸自動回折計により測定した。結晶学データは次のとおりである。

おきむつこ・にしうらゆきこ・ほりかやこ

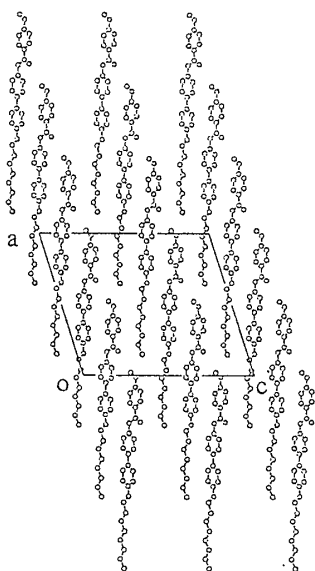
- 〈 I 〉 monoclinic, Cc , $a=20.190(4)\text{Å}$, $b=5.387(2)\text{Å}$, $c=22.728(3)\text{Å}$,
 $\beta=107.50(1)^\circ$, $V=2358(1)\text{Å}^3$, $Z=4$, $d=1.22\text{gcm}^{-3}$,
 $F_o > 4\sigma(F_o)$ を満たす反射1709個に対して $R=0.046$ である
- 〈 II 〉 orthorhombic, $Pca2_1$, $a=7.41(3)\text{Å}$, $b=52.10(3)\text{Å}$, $c=6.10(3)\text{Å}$,
 $V=2353(13)\text{Å}^3$, $Z=4$, $d=1.21\text{gcm}^{-3}$,
 $F_o > 4\sigma(F_o)$ を満たす反射925個に対して $R=0.081$ である

【結果】

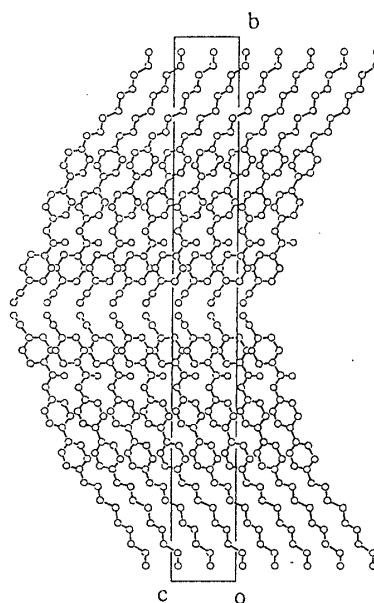
図1にIのb軸投影図を、図2にIIのa軸投影図を示す。

Iでは、隣接分子同士が大きくずれて配列しているため、顕著な層状構造はとっていない。一方IIでは、分子のコアとアルキル鎖が空間的に分離し、それぞれ大きく重なって配列し、2分子の長さを繰り返しとするスメクチック相類似の層状構造をとっている。結晶状態でのこのような違いは、結晶相に隣接する液晶相（IではN、IIでは S_A ）の特徴と直接関係づけられる。

また、Iでは分子の長軸は一方方向を向いているため極性を持つが、IIでは分子は層内で反対向きに配列しているため、極性を打ち消している。



〈図1〉 I b軸投影図



〈図2〉 II a軸投影図

【参考文献】

- 1) K.Ito and K.Hori : Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 3347-3354 (1995).
- 2) H.Takeda, Y.Sakurai, S.Takenaka, H.Miyake, T.Doi, S.Kusabayashi and T.Takagi : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86, 3429-3435 (1990).