

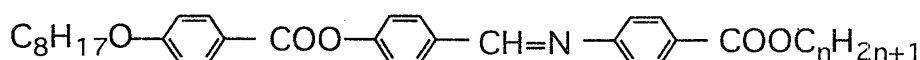
1B06

液晶性 Schiff 塩基 エステルの結晶構造解析

(お茶大・理) ○黒越 祥子, 堀 佳也子

Crystal structures of mesogenic Schiff base esters
 Shoko Kurogoshi and Kayako Hori
 (Department of Chemistry, Ochanomizu University
 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112)

For n-alkyl 4-[4'-(4''-n-octyloxybenzoyloxy)benzylidene]aminobenzoates,



all homologues exhibit smectic A and nematic, while smectic C phase also appears for longer members ($n \geq 4$). In order to clear relationships between the mesophase behavior and crystal structures, single crystal X-ray analysis has been performed for the ethyl and butyl homologues.

Both crystals have smectic-like structures, and each molecule is arranged alternately to cancel dipole moments each other. Furthermore, the core moieties overlap largely in both crystals with the angle of 60° made by nearest neighboring phenyl rings of adjacent molecules. However, in the ethyl crystal, the core moieties are perpendicular to layer plane, while in the butyl crystal, those are tilted (20°) in the layer, corresponding to the adjacent mesophases, S_A ($n = 2$) and S_C ($n = 4$).

液晶相における分子の配列や相互作用を直接知ることが困難であるが、結晶相における分子構造や分子間相互作用を多くの物質について調べたところ、液晶挙動とのあいだに関連性があることが明らかになっている。

今回の研究では、コア部分に Schiff 塩基とエステルを含む液晶相形成分子 n-alkyl 4-[4'-(4''-n-octyloxybenzoyloxy)benzylidene]aminobenzoates を扱った。相系列はアルキル鎖の炭素数 n に関して、 $n = 1 \sim 3$ では $\text{Cry.} - S_A - \text{N} - \text{Iso.}$ であるのに対し、 n が 4 以上ではこれに加えて S_C 相が出現することが知られている。そこでこうした液晶挙動を結晶構造の面から調べるため、 $n = 2, 4$ について合成、X線結晶構造解析を行った。

合成は常法に従い、単結晶はトルエン溶液から板状晶として得た。また回折強度は、Cu K α 線を用いて AFC-7R4 軸自動回折計により測定した。結晶学データは次の通りである。

くろごししょうこ・ほりかやこ

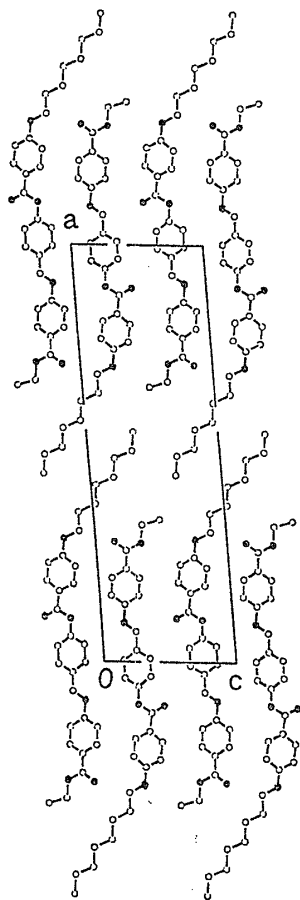
【 $n = 2$ 】 monoclinic, $P 2_1$, $a = 32.686(4)$, $b = 4.094(5)$, $c = 10.257(7) \text{ \AA}$,
 $\beta = 95.08(3)^\circ$, $V = 1367.1(20) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_x = 1.219 \text{ g cm}^{-3}$
 $F_o > 4 \sigma(F_o)$ を満たす反射 1718 個に対して $R = 0.0692$ である。

【 $n = 4$ 】 triclinic, $P \bar{1}$, $a = 9.577(2)$, $b = 34.681(6)$, $c = 9.562(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.43(2)$,
 $\beta = 108.28(2)$, $\gamma = 83.74(2)^\circ$, $V = 2982.5(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_x = 1.180 \text{ g cm}^{-3}$
 $F_o > 4 \sigma(F_o)$ を満たす反射 6314 個に対して $R = 0.0725$ である。

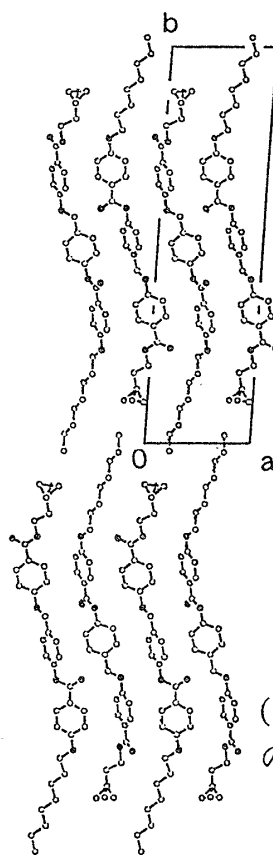
図 1 に $n = 2$ の b 軸投影図、図 2 に $n = 4$ の c 軸投影図を示す。 $n = 2, 4$ ともにスメクチック類似の層状構造を持ち、隣り合う分子は互いに反平行に配列している。この結果、分子内の双極子モーメントは隣接分子間で互いに打ち消し合っていると考えられる。また、隣り合ったフェニル環同士は約 60° をなし、全体としてコア部分の重なりは大きくなっている。

両端のアルキル鎖は、 $n = 2$ においては理想的な all-trans コンフォメーションをとっている。一方 $n = 4$ では、octyloxy 鎖は all-trans であるが、butyl 鎖は乱れたコンフォメーションをとっていることがわかった。さらに、 $n = 2$ は結晶中での分子のコア部分が層平面にほぼ垂直であるのに対し、 $n = 4$ ではコア部分が約 20° 傾いている。このことは、次に現われる液晶相がそれぞれ S_A , S_C であることに関連していると考えられる。

なお、 $n = 3$ についても単結晶作成を試みている。



【図 1】 $n = 2$ b 軸投影図



(明瞭のため c 軸
の $1/2$ のみ示した)

【図 2】 $n = 4$ c 軸投影図