

3F 201

7OCBの結晶多形

(お茶女大理) ○堀 佳也子・胡摩 佳子
(東工大理) 内田 朗・大橋 裕二

Crystalline polymorphism of 7OCB

Kayako Hori^a, Yoshiko Koma^a, Akira Uchida^b and Yuji Ohashi^b^aDepartment of Chemistry, Ochanomizu University, Otsuka,Bunkyo-ku, Tokyo 112 and ^bDepartment 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見いだそうとしている。これまでにビフェニルエステルの種々の異性体について両者の密接な関連を明らかにしてきた。¹⁾今回は比較的単純な分子構造、従って単純な液晶挙動を示す物質群についても結晶構造と液晶挙動の関連が存在するか否か確かめるためにnOCBの系列をとりあげた。この系列は $n \leq 7$ ではネマチック相のみをとるが、 $n \geq 8$ ではスメクチック相をもとることが知られているが、結晶構造に関しては $n = 1 \sim 4$ ²⁾(単变的にのみネマチック相をとる) および5³⁾について報告されている。そこで我々は直鎖の長さが相の出現様式に及ぼす影響を明らかにするために $n \geq 6$ について系統的な構造解析を試みた。6OCBについては既に報告した⁴⁾のでここでは7OCBについて報告する。

[実験]

赤外吸収スペクトル測定はJASCO A-3, 熱測定はSSC570によりおこなった。単結晶構造解析用強度測定はCuK α を用いてAFC-4自動回折計により行ない解析はSHELX86により精密化はSHELX76によりおこなった。結晶学データ(針状晶): 空間群 $P\bar{1}$, $a=12.6556(8)$, $b=19.044(2)$, $c=7.3495(5)$ Å, $\alpha=94.142(8)$, $\beta=100.108(5)$, $\gamma=91.036(7)^\circ$, $V=1738.4(2)$ Å³, $Z=4$. 現在のR値は0.090である。

[結果および考察]

構造解析用単結晶をアセトン-水系より析出させたところ、透明な平板状晶と、頻度は少ないが針状晶が得られた。前者は室温放置により数日で白濁した。

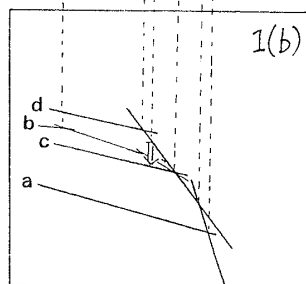
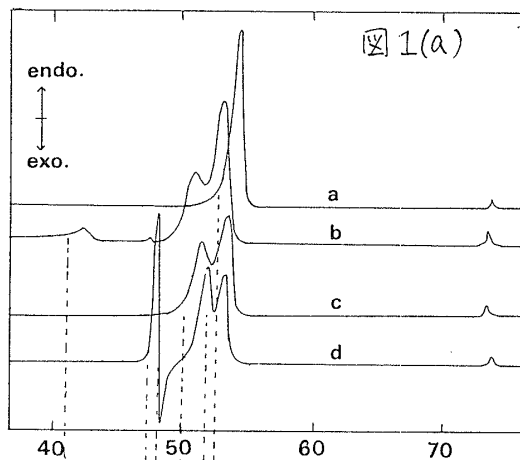
赤外吸収スペクトルは、これらの結晶がそれぞれ異なることを示したので、DSCにより各相の熱力学的関係を求めた(図1)。市販の粉末試料は1つの融解ピークを与えたが他はいずれも、より複雑なパターンを示す。その相対的安定性を考えると図1bのようになり、市販の粉末試料が最も安定で溶媒からゆっくり析出した単結晶はいずれも準安定状態であると推論される。7OCBの結晶多形については melt からの析出条件との関係が

ほり かやこ・こま よしこ・うちだ あきら・おおはし ゆうじ

既に研究されているが、その場合にも徐冷によってdに類似の発熱を伴う転移挙動が報告されている。⁵⁾

これらの熱的挙動と構造の関係を検討するために、熱力学的には最も不安定であると予想される針状晶が、室温では比較的安定でX線回折データの測定が可能であったので、構造解析を行った。板状晶は室温では変化が速く回折データの測定は不可能であった。針状晶の結晶構造を図2に示す。独立な2分子A, Bはいずれもねじれたビフェニル部分(それぞれ 37°, 39°)をもち、アルキル鎖は all-transで伸びきっている。この特徴は6OCBの場合と共通であるが、パッキングの様子は異なっており、A, Bの平行な対が対称心によって反平行に配列している。さらにAB分子のシアノ基間には図示するように比較的近い接触がみられる。この距離は6OCBにおける値(3.40, 3.56 Å)と極めて近い。

- 1) K. Hori and Y. Ohashi, J. Mater. Chem., in press, and references cited therein.
- 2) L. Walz, H. Paulus and W. Haase, Z. Krist. 180, 97 (1987).
- 3) P. Mandal and S. Paul, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 131, 223 (1985).
- 4) 日化春季年会 (1991).
- 5) S. C. Jain, S. A. Agnihotry, S. chandra and V. G. Bhide, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 104, 161 (1984).



a: 試販粉末
 b: 板状晶
 c: 板状晶(白濁)
 d: 針状晶

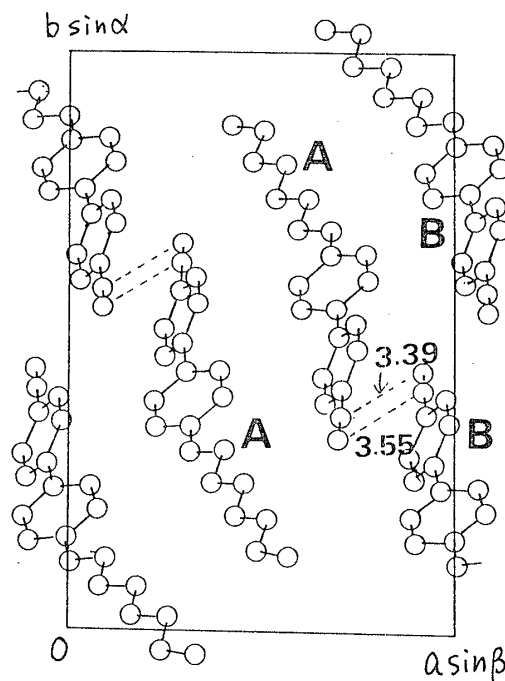


図2. C軸投影結晶構造図