

2A10

強誘電性液晶の構造・性質と結晶構造の関連 (2)

4'-Alkoxy-4-biphenyl p-[(S)-2-Methylbutyl]benzoate Series

(お茶女大・理) ○堀 佳世子・大橋 裕二

Relationships between Mesophase Behavior and Crystal Structures of Chiral Smectogens (2). 4'-Alkoxy-4-biphenyl p-[(S)-2-Methylbutyl]benzoates.

Kayako Hori and Yuji Ohashi

Dept. Chemistry, Ochanomizu Univ., Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

[序論]

強誘電性液晶における分子間相互作用を解明する試みの一つとして、我々は単結晶によるX線構造解析を行い、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2つの異性体系列(I, II)の液晶挙動が、結晶構造に反映した分子間相互作用によってよく理解できることを明らかにした^{1,2)}。さらに標題の系列(III-mと略記)のm=7について、2つの結晶形(III-7(1), III-7(2))が存在し、それぞれ異なる液晶相(S_m^*I , S_m^*J)に転移することを見だし、III-7(1)の結晶構造と液晶挙動の関係を明らかにした³⁾。今回、この系列の液晶相のあらわれ方の鎖長依存性に注目し、III-6の結晶構造解析を試みたところ、再び多形を見だし、うち1つの結晶構造と明らかにした。

[実験]

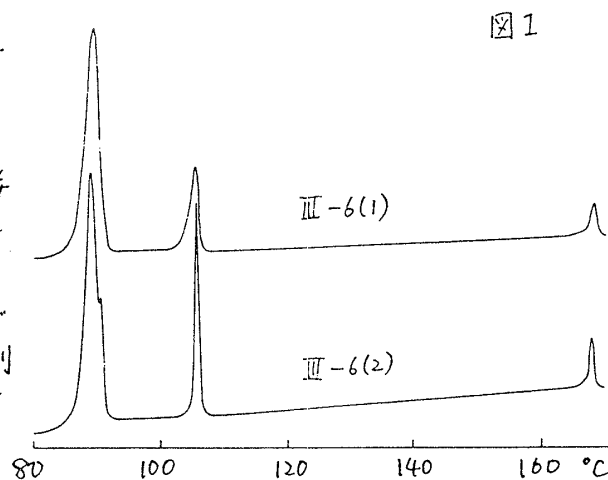
試料は既に報告したのと同様の方法³⁾で合成した。

クロロホルム-エタノール溶液より析出した細長い柱状晶と平板状晶は多形であった(表1)。相転移点はDSC(セイコーSSC570)およびメトラーフP82を装着した顕微鏡観察により測定した。構造解析用のIII-6(1)の結晶は酢酸エタノール-メタノール溶液より成長させた。構造解析の手順は既に述べたのと同様である。

[結果と考察]

2つの結晶形のDSC曲線を図1に示す。これよりIII-6(1)の融解ピークは単一であるのに対し、III-6(2)では2つに分裂しており、Goodbyら⁴⁾の結果を参照すると、前者は直接 S_m^*C に相転移し、後者は S_m^*J を経て S_m^*C に転移することが示された。なお両結晶とも、融解ピークより低温側(1)では52~72°C, (2)では56~76°C)に小さなブロードなピークが測定された。これらは①結晶相間の転移とみなす

表1	III-6(1)	III-6(2)
空間群	P2 ₁	P1
a/Å	23.304(2)	11.55
b/Å	5.6080(5)	22.88
c/Å	20.451(4)	11.81
$\alpha/^\circ$	90.0	104.1
$\beta/^\circ$	98.39(1)	112.9
$\gamma/^\circ$	90.0	99.4
$V/\text{\AA}^3$	2644.1(6)	2671
Z	4	4



ほり かやこ・おおはし ゆうじ

には非常にブロードであること、②中、大きさが測定毎に変動すること、③顕微鏡観察によつては、融点直下まで結晶の形状に変化が認められなかったことから結晶格子全体の変化に基づくものではなく、結晶にとりこまれた少量の溶媒の蒸発によるものと考えられる。

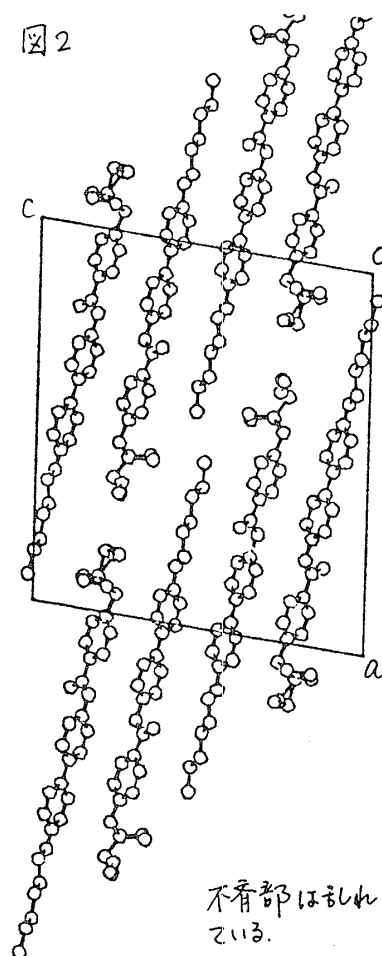
右に結晶構造を示す。擬対称心で関連づけられる結晶学的に独立な2分子の分子構造は、ビフェニル部は共平面をなし、直鎖部は all-trans で伸び切っている。不斉部は大きく乱れており、この乱れの中に上記の溶媒ベとりこまれていると考えられる。

分子は(10 $\bar{1}$)面を層面とする層状構造を形成し、層内で大きく傾いている。この特徴は、同じ相転移経路(結晶— S_m^*C —chol.—液体)をとる系列Iの場合と共通である。しかし、系列Iで見られた層間での直鎖同志の会合は見られず、層間では直鎖と不斉部が互いに接触している。

コアの重なり方を検討すると、エステル基が隣接分子間で反平行に向きあっているが、同様の配列は系列Iにおいてもみられた。他方、極性のエーテル基とエステル基にはさまれた部分がより長い系列II(結晶— S_m^*C — S_mA →という相転移経路をとる)においては隣接二分子間でエーテル基とエステル基がむかいあつて層内での分子の重なりが大きくなっている。III-7(1)の結晶においては、結晶学的に独立な3分子のうち、反平行な分子対の間で、エステル基が反平行に向きあい、平行な対の間では、エステル基とエーテル基の近接が見られ、系列IとIIの両方の配列が存在している。IIIの系列では2つの極性基の間の部分の長さ、IとIIの間であるため直鎖の長さにより、複雑な挙動をとると結論される。

III-6(2)、III-7(2)がいずれも平板状晶で、 $P1$, $z=4$ という構造をとり S_m^*J に転移することは興味深い。

図2



References

- 1) K. Hori and Y. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3859 (1988).
- 2) K. Hori, M. Takamatsu, and Y. Ohashi, ibid., 62, 1751 (1989).
- 3) K. Hori and Y. Ohashi, ibid., in press.
- 4) J. W. Goodby and T. M. Leslie, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 110, 175 (1984).