

1D309

強誘電性液晶形成物質の結晶構造（4）

4-n-Alkoxybiphenyl 4-(2'-Methylbutyl)benzoates

(お茶大理) ○堀 佳也子・大橋裕二

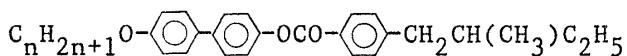
Crystal Structures of Chiral Smectogens (4).

4-n-Alkoxybiphenyl 4-(2'-Methylbutyl)benzoates.

Kayako Hori and Yuji Ohashi,

Department of Chemistry, Ochanomizu University,
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112.

我々は、これまで、ビフェニル系エステルの2つの異性体系列の化合物について単結晶によるX線構造解析を行なってきた。今回、3番目の系列として、これまでの2系列と対照的に、液晶相の出現様式が直鎖の長さに大きく依存することが知られている、標題の系列、



のn = 6、7 (III6, III7と略記) の単結晶構造解析を試みた。現在のところ、直接法による解析は成功していないが、他の手段と併せて結晶構造の特徴を明らかにした。

[実験]

試料は、光学活性な4-(2'-methylbutyl)benzoyl chloride および、常法に従って合成した4-alkylbiphenol をエステル化し、エタノールより再結晶を行なって精製した。X線回折データは理学 AFC-4 自動回折計により得た。DSCはセイコー SSC570、ラマンスペクトルは、Jobin Yvon HG-2000M double grating spectrometer により、Ar⁺ イオンレーザー (5145 Å) を、励起光として測定した。

[結果]

1. III7の多形

X線構造解析用の単結晶をMeOH-CuCl₂ 溶液から成長させたところ、晶癖の異なる2種の結晶が得られ、結晶学データから、多形であることが分かった。一方は長い柱状晶(III7a)で他方は輪郭のややはっきりしない板状晶(III7b)である。

DSCにより、両者の相関を調べたところ、III7a ではシャープな融解ピークが得られたが、III7b では、2つのピークが重なったとみられるプロードなカーブが得られた。文献では、

cryst $\xrightarrow{68^\circ}$ Sm^{*}J $\xrightarrow{85^\circ}$ Sm^{*}I $\xrightarrow{91^\circ}$ Sm^{*}C $\xrightarrow{110^\circ}$ chol. $\xrightarrow{154^\circ}$ iso.

となっているが、今回の測定では、III7a に対し、

cryst $\xrightarrow{75.6^\circ}$ Sm X $\xrightarrow{91.0^\circ}$ Sm^{*}C $\xrightarrow{110.6^\circ}$ chol. $\xrightarrow{162.0^\circ}$ iso.

となり、融解のエンタルピーが大きいことから、Sm Xは Sm^{*}I であると考えられる。一方、III7b では、結晶は融解して、Sm^{*}Jをとり、次いで Sm^{*}I に転移すると考えられる。

ほり かやこ・おおはし ゆうじ

2. III7a の結晶構造

III7a について単結晶X線回折データを測定したが、非対称単位に独立な分子が3個もあるため、直接法による解析は成功していない。結晶学データ：空間群P 2₁、 $a=15.065(3)$, $b=45.59(2)$, $c=5.636(1) \text{ \AA}$, $\beta=95.51(2)^\circ$, $V=4109(2) \text{ \AA}^3$, $Z=6$ 。粉末X線回折パターンからは、面間隔 22 \AA の非常に顕著な層構造をとることが明らかになった。この値は $b/2$ にほぼ等しく、かつ、2回らせん軸が b 方向にあることから、単位格子はジグザグに重なった2つの層から構成される。1層は、独立な3分子を繰り返し単位とするため、この構造ではこれまでのよう、層内の分子配向が交互（反平行）である構造はとり得ない。1分子が特に他の2分子と異なる理由がないので、平行な分子配列が強く示唆される。同様に、隣接分子間のフェニル基の関係についても、これまでの例では、約 60° の角度をなしてジグザグに接触していたが、この可能性は否定される。 c 軸の長さ(5.6 \AA)が、ベンゼン環の幅として見積れる 6.2 \AA に近いことから、フェニル基も平行に配列していると考えられる。

3. III7a の分子構造

分子構造についての知見を得るため、粉末試料のラマンスペクトルを測定し、既に構造解析された異性体分子との比較を行なった。 420 cm^{-1} にピークがないこと、 1280 cm^{-1} 付近のビフェニルのC-C伸縮振動の波数が低めであることからビフェニルは共平面を持つことが示された。また、 285 cm^{-1} にLAMに相当する小さなピークが見られることから、直鎖部分は伸びた構造をとると考えられる。

4. III7b の結晶構造

結晶学データ：空間群P 1, $a=24.33$, $b=10.25$, $c=21.24 \text{ \AA}$, $\alpha=142.6$, $\beta=120.0$, $\gamma=64.1^\circ$, $V=2780 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。この構造は独立な分子が4個あり、解析が非常に困難であると考えられる。しかし、このことは、より複雑な結晶構造が、より高い秩序度を有する液晶相と関連づけられるということを意味しており、興味深い。

5. III6の結晶構造

振動写真およびワイセンベルグ写真により求めた結晶学データ：空間群P 2₁, $a=14.57$, $b=5.68$, $c=34.20 \text{ \AA}$, $\beta=99^\circ$, $V=2795 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。この構造は、分子の幅に相当する最短軸を2回らせん軸としている。また、粉末X線パターンからはdiffuseな層構造をとることが分かった。これらの特徴は chol. 相に隣接する Sm* C 相をもつ I 系列の $n=5$ の特徴と類似しており III6 結晶もまた、同様の相転移経路をとることとよい対応を示している。

光学活性な4-(2'-methylbutyl)benzoyl chlorideを提供して下さったN T T 茨城通研・菅原駿吾博士およびラマンスペクトルを測定していただいた本学物理学教室・占部久子博士に感謝します。