

1D310

強誘電性液晶の構造・性質と結晶構造の関連

(お茶大・理) ○堀 佳也子・高松美穂・大橋裕二

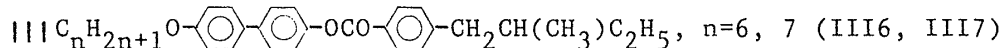
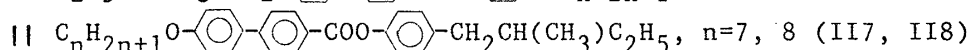
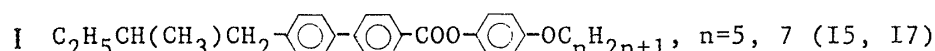
Mesophase Behavior and Crystal Structures of Chiral Smectogens.

Kayako Hori, Miho Takamatsu and Yuji Ohashi,

Department of Chemistry, Ochanomizu University,

Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

強誘電性液晶の構造・性質を分子レベルで明らかにするため、我々はビフェニルエステルの異性体系列について結晶相の X 線構造解析をおこない、結晶構造と液晶挙動がよい関連をもつことを見いだした。今までに取り上げたのは以下の 3 系列である。



これらの物質の結晶学データおよび液晶相の転移経路を表にまとめる。

1. I5, I7

両結晶とも擬対称心で関連づけられる独立な 2 分子が反平行に配列して層構造を形成している。直鎖部分は伸び切った構造をとっており、core の部分に対し各 20° , 40° の角度をなし、分子全体としては折れ曲がった構造となっているが、これは直鎖部分が層間で密に接触していることと対応している。層内で分子は互いに大きくずれていて、傾き角は I5 では 50° , I7 では 60° と見積られる。この値は、 Sm^*C において core に対し見積った値 45° とよく対応しており、結晶-液晶相転移における分子の動きは比較的小さく、相転移は直鎖部の融解によって引き起こされると考えられる。隣接分子間でフェニル基が 60° 前後の角度をなして接触しているため、分子は回転の自由度を得やすく、 Sm^*C に転移する。直鎖部の相互作用が残っている間は、分子の相対配列がある程度保持されるため、傾き角は温度に依存しない。しかし、直鎖部が完全に融解すると、層内の分子の重なりが小さいため、smectic 層構造は取り得ず、chol. 相に転移する。I5 で Sm^*C が monotropic にのみ出現するのは直鎖部が短いためと考えられる。

2. II7, II8

両結晶とも、2 回らせん軸で関連づけられる 2 分子が反平行に配列しながら、顕著な層構造をとる。層の積み重なりは、II7 で平行、II8 でジグザグとなっている。分子構造は直鎖の部分が中央部でねじれて、分子全体としては、むしろより直線的な棒状となっている。これは分子が直鎖部も含めて、全体が層内の横方向の接触に関与しているためであり、このことが、顕著な層構造と小さい傾き角 (30°) をもたらす。この場合も隣接分子間のフェニル基は 70° の角度をなして接

ほり かやこ・たかまつ みほ・おおはし ゆうじ

触しており、 Sm^*C へ直接相転移することがよく理解される。結晶の融解は、core部分の接触がゆるむことによって起こると考えられるが、分子間の重なりが十分に大きいため Sm^*C が相転移しても層構造は崩れず、 $Sm A$ 相に転移する。

3. III6, III7a, III7b

前講演で述べたように、鎖長により、また、多形により、異なった相転移経路をとり、これに対応して結晶構造の特徴も異なる。III6の結晶は、chol. 相に隣接する Sm^*C 相に転移するが、これに対応して、I系列と類似の特徴を示す。一方、 Sm^*C より高秩序の液晶相をとるIII7においては、系列I, IIと全く異なる結晶充填様式をとることが明らかとなった。以上の結晶構造の特徴も表に示す。

系列		I		II		III		
n		5	7	7	8	6	7 a	7 b
結 晶 学 デ ー タ	空間群	$P2_1$	$P1$	$P2_1$	$P2_1, 2_1, 2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P1$
	a / Å	25.085	14.607	26.929	9.249	14.57	15.065	24.33
	b / Å	5.7522	17.212	5.4249	56.26	5.68	45.59	10.25
	c / Å	18.668	5.732	9.2607	5.412	34.20	5.636	21.24
	$\alpha / ^\circ$	90	94.84	90	90	90	90	142.6
	$\beta / ^\circ$	110.275	84.03	96.78	90	99	95.51	120.0
	$\gamma / ^\circ$	90	108.61	90	90	90	90	64.1
	Z	4	2	2	4	4	6	4
独立分子	2	2	1	1	2	3	4	
biphenyl chain layer stacking layer plane tilt angle contact of phenyls	coplanar extended parallel diffuse 50° 60°	twisted extended parallel diffuse 60° 54°	coplanar twisted parallel distinct 30° 67°	coplanar twisted zig-zag distinct 30° 66°		diffuse distinct (45°) (0°)	coplanar* extended* zig-zag distinct	distinct
相転移経路	(Sm^*C) chol.	Sm^*C chol.	Sm^*C $Sm A$ chol.	Sm^*C $Sm A$ chol.	Sm^*C chol.	Sm^*I Sm^*C chol.	Sm^*J Sm^*I Sm^*C chol.	

* ラマンスペクトルより