

3B07

親フッ素効果の液晶相発現に及ぼす影響

(お茶大院・お茶大理*・山口大工**) ○矢野 恵・武次 徹也・
堀 佳也子*・岡本 浩明**・竹中 俊介**

The influence of the fluorophilic interaction on the appearance of liquid crystalline phases

Megumi Yano, Tetsuya Taketsugu, Kayako Hori*, Hiroaki Okamoto** and Shunsuke Takenaka** (Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University, *Dept. of Chemistry, Ochanomizu University, **Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Yamaguchi University)

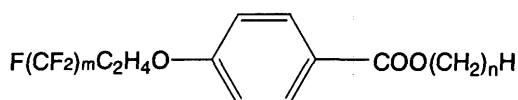
Crystal structures were determined for alkyl 4-[2-(perfluorooctyl)ethoxy]benzoates (F8-n), in order to clarify the intermolecular interaction responsible for the liquid crystalline behavior depending on the alkyl chain lengths. It became clear that the aggregation of perfluoroalkyl chains is formed in the crystal structure of a member which shows SA phase but not in those with no mesophases.

In this work, we have determined the crystal structure of F8-4. It turns out that crystal structures change systematically according to the alkyl chain lengths.

Energy calculation for each structure and crystal structure determination for the series with a shorter perfluoroalkyl chain are now being carried out.

〈序論〉

Perfluorooctyl 基(m=8)を持つ右の同族列はアルキル鎖の長さの違いにより n=1~5 と n≥11 の 2



つの領域にモノトロピックの SA 相を発現する¹⁾。

Alkyl 4-[2-(Perfluoroalkyl)ethoxy]benzoate

これまでに結晶構造を明らかにした F8-2, -6, -7 に加え、

(Fm-n と略)

今回 F8-4 の結晶構造解析を行った。その結果アルキル鎖の伸長に伴い結晶構造は系統的に変化し、液晶相を発現する物質の結晶構造には親フッ素効果が作用していることが明らかとなった。

[F8-4 の二次元検出器によるデータ収集は(株)理学電機にお世話になりました。]

〈構造解析〉

これまでの結果から、アルキル鎖が短く、液晶相を発現する F8-2 はフッ素鎖が集合するように配列していたのに対し²⁾、液晶相を発現しないアルキル鎖とフッ素鎖の長さがほぼ等しい F8-6, -7 では、アルキル鎖とフッ素鎖が交互に配列した状態で配列していることが分かっている。

今回新たに解析を行った F8-4 は液晶相を発現する短鎖同族体で、また液晶相発現の境界付近のアルキル鎖を有する物質である。200 K と 100 K で測定を試みた結果、後者は前者の 3 倍の大きさの格子であることが分かった。またいずれの温度でもフッ素の温度因子が非常に大きいため

最終 R 値はそれぞれ 18, 14% となった。200 K における結晶構造を Fig.1 に示す。F8-4 はフッ素鎖同士が入り組んでパッキングした部分に大きく折れ曲がったアルキル鎖が入りこむ形で配列しており、100 K の構造も基本的には同様の配列であった。これらは F8-2 と F8-6, -7 の中間的な構造である。よってこの結果から、アルキル鎖の伸長に伴う結晶構造の系統的な変化が示唆される。またどの構造でも芳香環部分の *stacking* という共通点が見られる。F8-4 においてはフッ素鎖との反発によるものと考えられるアルキル鎖部分の折れ曲がりが見られることから、この部分に比較的強い相互作用が存在することが示唆された。よってこの比較的強い相互作用により芳香環部分が *stacking* し、隣接分子間の相対的な配向がアルキル鎖とフッ素鎖の長さのバランスによって影響されていると考えられる。

そこでフッ素鎖とアルキル鎖の長さのバランスと結晶構造との関係について考察するため、フッ素鎖の長さを変えたシリーズ ($m=6$) についての合成を行ったところ、このシリーズにおいてもアルキル鎖の長さに依存した液晶相の出現が見られたため、このシリーズについての結晶構造解析を現在行っている。

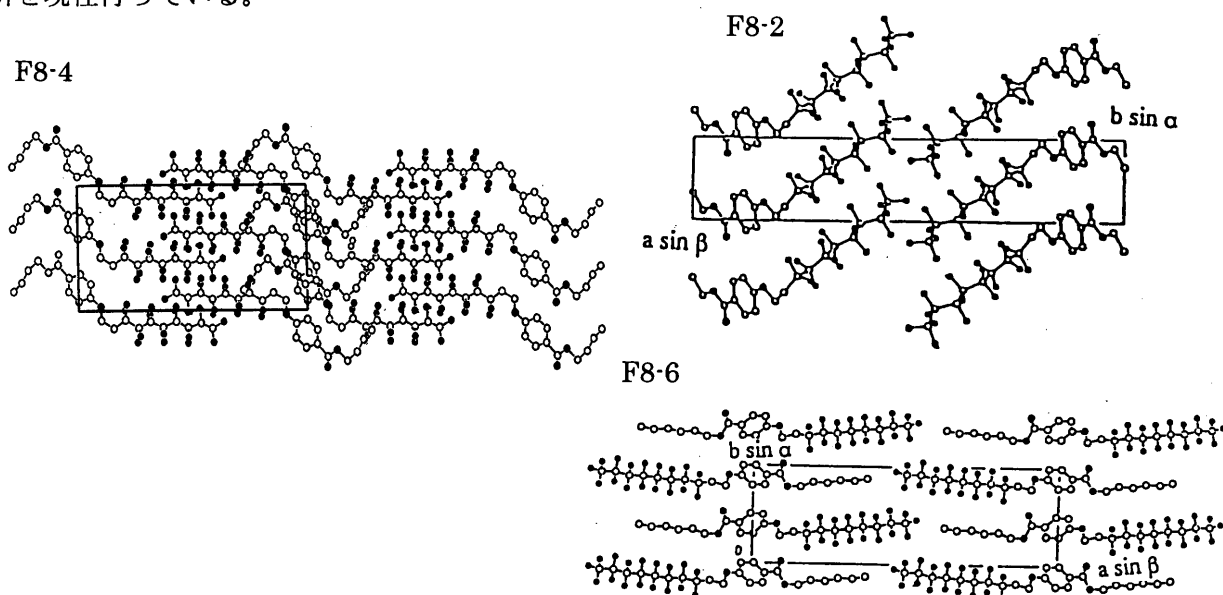


Fig.1 Crystal structures of F8-4, F8-2 and F8-6.

〈計算〉

F8-2 と F8-6, -7 の分子構造はフッ素鎖に対するアルキル鎖の向きが逆方向を向いており F8-2 は弓形、F8-6, -7 は比較的伸びた構造をしている。半経験的分子軌道計算 Mopac2000 の AM1 法を用いて単分子における構造についてエネルギー計算を行った結果、エーテル結合部の構造の違いは結晶構造に由来していることが分かった。また、Mopac2000 の Tv を用いた結晶中でのエネルギー計算を実行中である。

〈参考文献〉

- 1) H. Okamoto, H. Murai, and S. Takenaka. Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 3163-3166 (1997)
- 2) K. Hori, C. Kubo, H. Okamoto, S. Takenaka. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 365, 617(2001)