

1A05

キラルなジフェニルピリミジン異性体の液晶挙動と結晶構造の多様性

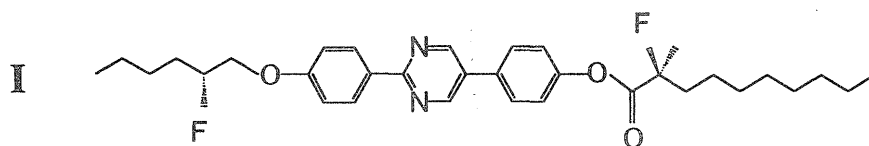
(お茶女大院人間文化) ○堀 佳也子、松永靖子
 (大日本インキ化学工業) 楠本哲生 (弘前大理工) 吉澤 篤

Variety of mesophase behavior and crystal structures
 of chiral diphenylpyrimidine isomers

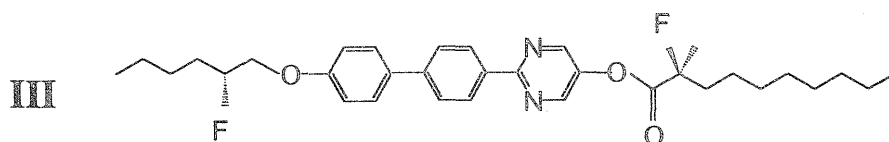
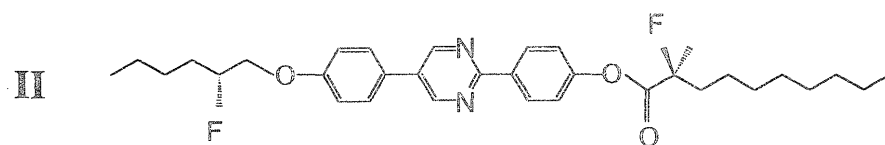
Kayako Hori and Yasuko Matsunaga (Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610),
 Tetsuo Kusumoto (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Ina-machi, Kitaadachi-gun, Saitama 362-8577),
 and Atsushi Yoshizawa (Hirosaki University, Hirosaki 036-8561)

In order to make clear the origin of chiral interactions responsible for an isotropic mesophase (IsoX) of a dichiral mesogen, 2-[4-[(*R*)-2-fluorohexyloxy]phenyl]-5-[4-[(*S*)-2-fluoro-2-methyldecanoyloxy]phenyl]pyrimidine (I), crystal structures have been determined for I and its isomers (II and III) without IsoX. According to the different positions of N atoms in the cores, crystal structures are quite different each other: one-dimensional chains of CH \cdots N close contacts resulting in the large overlapping of core moieties and hence, stereo-specific F-methyl interactions (I), an MHPOBC-like arrangement of bent molecules (II), and a stack of layers composed of parallel molecules (III).

[序] 最近、以下の物質 (I) が、キラル認識によりキュービック相の一種である等方相 (IsoX) を発現することが明らかにされてきている。¹⁾



このキラル認識の起源を詳細に検討するために、Iの結晶構造解析を行ったところ、ピリミジン環が、芳香環のパッキングによく見られるヘリンボン構造をとらず、CH \cdots N 水素結合で一次元に連なった特異なパッキングをとり、このため、コアの大きな重なりと、キラル基のF-メチル間で相互作用が誘起されていることを見いだした。²⁾ 今回、窒素原子の位置が異なり、IsoX相を発現しない異性体(II, III)の結晶構造解析を行い、比較検討した。



[結晶学データ] II, 230 K, 三斜晶系, P1, $a=10.6506(16)$, $b=27.199(3)$, $c=5.4920(7)$ Å, $\alpha=91.132(10)$, $\beta=102.315(11)$, $\gamma=83.159(11)^\circ$, $V=1543.2(4)$ Å³, $Z=2$, $d_x=1.189$ g cm⁻³; III, 298 K, 単斜晶系, P2₁, $a=9.8667(5)$, $b=56.32(3)$, $c=5.751(2)$ Å, $\beta=102.54(4)^\circ$, $V=3119(3)$ Å³, $Z=4$, $d_x=1.177$ g cm⁻³. 最終 R 値は、それぞれ、0.0884、0.0901 である。

[結果] II と III の結晶構造を右に示す。いずれも結晶学的に独立な 2 分子を含む。II の結晶では、コアに対してほぼ垂直に曲がったエステル結合側の鎖が層間で接触している。このタイプは MHPOBC をはじめ、1-メチルアルコキシカルボニル基をもつ化合物によく見られる構造である³⁾

(ただし、エステル結合の向きは逆である)。他方、III の結晶では、平行に配列した分子から成る層がジグザグに積み重なっており、b 軸方向に、大きな極性が予想される。この場合、芳香環は、典型的なヘリンボン配列をしている。

[まとめ] コア部の窒素原子の位置が異なることにより、結晶構造および、それを規定する分子間相互作用が著しく異なる。とりわけ、I の結晶におけるピリミジン環の CH \cdots N の近接の一次元配列、およびこれに誘起されたキラル基間相互作用は、この結晶に固有の特徴であり、このような局所的に強い相互作用が存在するにもかかわらず、結晶全体としては比較的緩いパッキング (230 K における, $d_x/\text{g cm}^{-3}=1.181$ (I), 1.189 (II), 1.197 (III)) をとることが、IsoX 相を発現すると考えられる。

- 1) A. Yoshizawa, J. Umezawa, N. Ise, R. Sato, Y. Soeda, T. Kusumoto, K. Sato, T. Hiyama, Y. Takanishi, and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L942 (1998).
- 2) Y. Matsunaga, K. Hori, T. Kusumoto, and A. Yoshizawa, *Liq. Cryst.*, in press.
- 3) K. Hori and K. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 46 (1993).

