

キラリティー由来の分子間相互作用

(弘前大理工) ○吉澤 篤、山口章久

(お茶女大院人間文化) 堀 佳也子 (大日本インキ化学工業) 楠本哲生

Chirality-dependent intermolecular interactions

Atsushi Yoshizawa and Akihisa Yamaguchi (Hirosaki University, Hirosaki 036-8561)

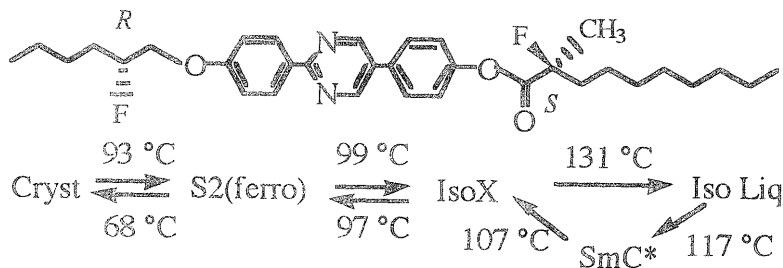
Kayako Hori (Ochanomizu University, Tokyo 112-8610), and

Tetsuo Kusumoto (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Saitama 362-8577)

We reported that a rod-like dichiral liquid crystal 2-[4-[(*R*)-fluorohexyloxy]phenyl]-5-[4-[(*S*)-2-fluoro-2-methyldecanoyloxy]phenyl]pyrimidine upon cooling exhibits an endothermic transition from a chiral smectic C phase to an optically isotropic phase (IsoX). Recently the crystal structure of the compound has been determined. We will discuss intermolecular interactions responsible for the appearance of the IsoX phase.

1. はじめに

我々は下記の棒状ジキラル化合物が冷却時に吸熱ピークを伴って SmC*相から光学的等方相へ転移し、それがキラル分子認識に基づくものであることを報告した[1]。最近、本化合物の X 線構造解析がなされ、結晶状態における分子間相互作用が明らかになった[2]。分子構造と IsoX 相の発現との相関を調べ、結晶構造解析の結果をもとにキラル分子認識に関与する分子間相互作用について検討した。



2. 結果と考察

分子構造と相転移挙動の関係について図1に示す[3]。側鎖長を短くすると SmC*相ではなく SmQ 相が発現し、側鎖を長くすると SmC*相が消失し IsoX 相が安定化した。層間の相互作用がねじれ構造に由来する液晶相 (SmC*相と SmQ 相) の安定性に関係していると推定される。一方、不斉炭素上のメチル基を水素で置き換えたもの、フッ素の位置をコアから遠ざけたもの、およびコアのピリミジンの向きを逆にしたものではいずれも IsoX 相を発現しなかった。コアの構造と不斉環境 (不斉炭素の位置と構造) が IsoX 相の発現に関与していると考えられる。次に IsoX 相を示す上記化合物の X 線結晶構造解析から明らかになった分子配列の模式図を図2に示す。ピリミジン環同士の双極子相互作用の他に、キラル基間にフッ素-メチル基およびフッ素-メチレン基 (エーテル酸素の α 位) の相互作用が生じて

いることが示唆された。結晶構造解析から明らかになった分子間相互作用によって、コア構造と不斉環境が IsoX 相の発現に関与することを説明できる。

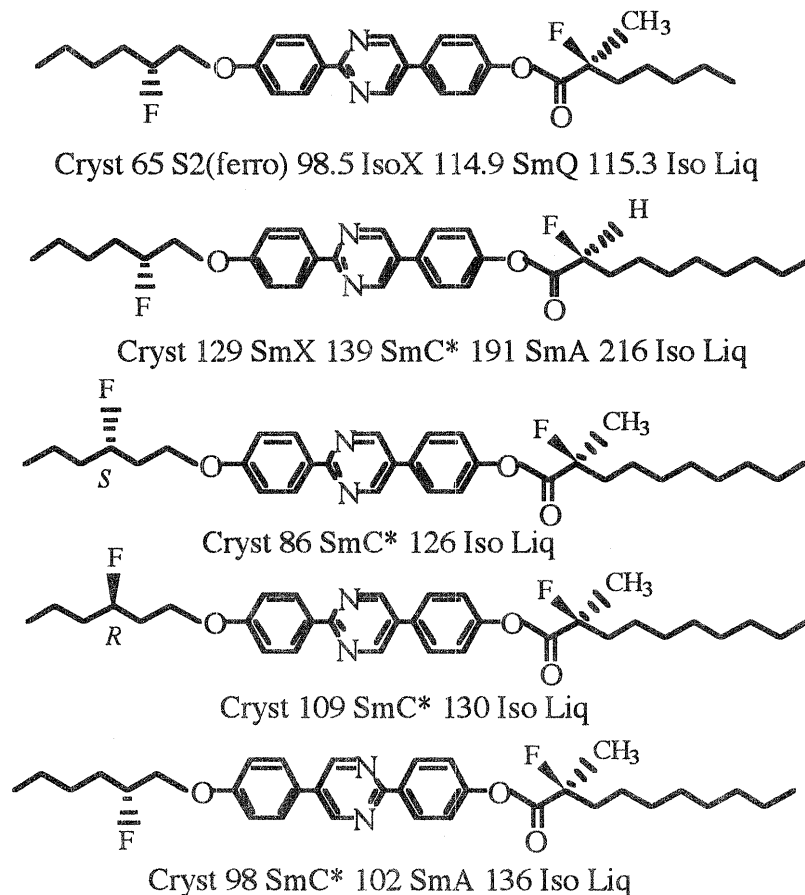


図 1. ジキラル誘導体の分子構造と冷却時の相転移温度 (°C)

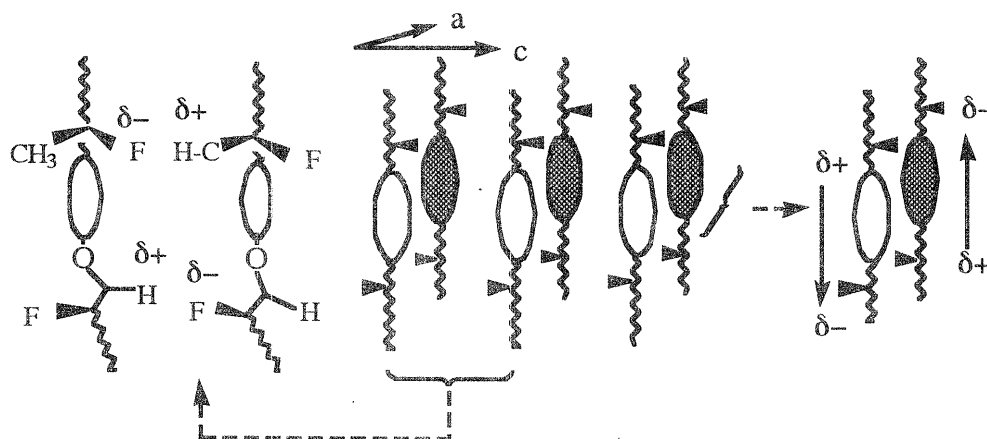


図 2. IsoX 相を示す化合物の結晶構造における分子配列の模式図

得られた結果から、ねじれ構造に関与する層間の相互作用と IsoX 相に寄与する層内の静電相互作用との拮抗が SmC*-IsoX の相転移を引き起こしたものと考えられる。

[1] A. Yoshizawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 37, L942 (1998). [2] Y. Matsunaga and K. Hori *et al.*, Liq. Cryst., in press. [3] T. Kusumoto *et al.*, Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 330, 227 (1999).