

1C07

シアノ基をもつ液晶性物質の分子内および分子間相互作用
(お茶大・院人間文化) ○飯室 瑞枝, 栗林 美樹, 堀 佳也子

Intra- and intermolecular interaction in mesogenic cyano compounds

Mizue IIMURO, Miki KURIBAYASHI and Kayako HORI

(Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University,

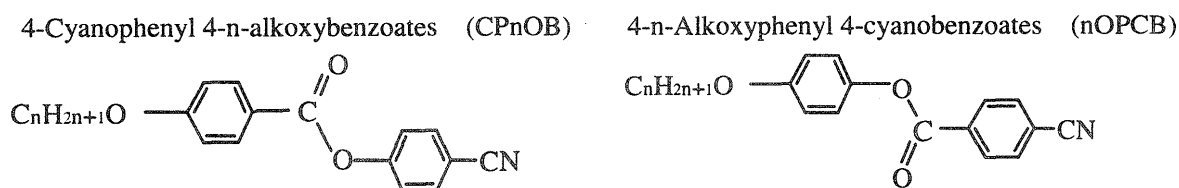
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610)

Crystal structures of 4-cyano-4'-alkylbiphenyls (nCB) and 4-cyano-4'-alkoxybiphenyls (nOCB) show a different tendency: a remarkable even-odd effect for the former and dominant CN-CN interaction for the latter. In order to elucidate the difference between the two series, FT-IR spectra have been measured. CN stretching vibration frequencies for dilute solutions of CCl_4 (0.01 mol/l) are 0.5 cm^{-1} higher for nCB than for nOCB, giving a direct evidence of the different intramolecular interaction for isolated molecules. In mesophases, the frequencies on average are 1.0 cm^{-1} higher for nCB than for nOCB. Thus, the difference in mesophases (1.0 cm^{-1}) is larger than that for isolated molecules (0.5 cm^{-1}).

Similar results were obtained for 4-cyanophenyl 4-alkoxybenzoates and 4-alkoxyphenyl 4-cyanobenzoates, showing the difference of intra- and intermolecular interactions due to the reversed directions of ester linkages with respect to the CN groups.

《序論》

当研究室では、結晶構造から得られる詳細な情報に着目し、液晶相を規定する分子間相互作用を解明しようとしている。アルキルシアノビフェニル(nCB)およびアルコキシシアノビフェニル(nOCB)の結晶構造を系統的に比較したところ、nCBでは、アルキル鎖長の偶奇によりシアノ基同士、あるいはシアノ基-フェニル基間相互作用が交互に優勢になることを見いだした。他方 nOCB では、シアノ基間相互作用が支配的である。このことにより、アルコキシ鎖の酸素原子の存在がシアノ基間相互作用を強化していることが示唆された [1]。この点を、シアノ基の伸縮振動の FT-IR 測定により検証した。さらに、シアノ基ともう一つの極性基の相互作用を検討するために、以下の異性体系列についても研究した。



《結果と考察》

まず、分子内相互作用に注目するために、分子が孤立した状態 (0.01 mol/l 四塩化炭素溶液)でのシアノ基の伸縮振動に着目した。その結果を下の表に示す。シアノビフェニル系では、nOCBの方が 0.5 cm^{-1} 低波数側に現れた。次にシアノエステルでは、CPnOBの方が 0.8 cm^{-1} 低波数側に現れた。カルボニル基のピークは、CPnOBの方が 3.6 cm^{-1} 低波数側に現れた。

これらの波数の変化は極性基の分子内相互作用の違いを示している。孤立分子において、nOCBはアルコキシ鎖が電子供与性であるので、nCBよりもシアノ基の電子密度は高いと考えられる。一方、CPnOBは電子吸引性のカルボニル基とシアノ基の相対的配向により、nOPCBよりもシアノ基の電子密度は高く、その差はnCB, nOCBの差よりも大きいと考えられる。実験結果からも、孤立分子での振動数の差は 0.5 cm^{-1} から 0.8 cm^{-1} へと広がっていることが確かめられた。

次にバルク状態でのシアノ基の振動数に注目した。液晶相(KBr disk)では、nOCBのほうがnCBよりも 1.0 cm^{-1} 低波数側に現れた。したがって、孤立分子での差、 0.53 cm^{-1} が、液晶相では 1.0 cm^{-1} へ大きくなっている。CpnOB, nOPCB系列では、シアノ基のピークはCPnOBの方がnOPCBよりも 1.5 cm^{-1} 低波数側に現れた。こちらの系列でも孤立分子での差、 0.8 cm^{-1} が、液晶相では 1.5 cm^{-1} へ大きくなっている。したがって、液晶相では分子内相互作用の違いが分子間相互作用の違いを誘起していると考えられる。また、バルク状態においても振動数の差はシアノビフェニル系の 1.0 cm^{-1} からシアノエステルの 1.5 cm^{-1} へと広がっている。(カルボニル基の振動数は、温度変化や分子構造の違いによる波数変化は見られなかった。)

Table シアノ基の伸縮振動 [$\nu(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$]

	希薄溶液	液晶相
nCB	2230.78 ± 0.04	2227.05 ± 0.18
nOCB	2230.25 ± 0.03	2225.97 ± 0.14
Δ	0.53	1.1

	希薄溶液	液晶相
nOPCB	2234.82 ± 0.05	2231.8 ± 0.2
CPnOB	2234.02 ± 0.08	2230.3 ± 0.1
Δ	0.80	1.5

[1] M. Kuribayashi and K. Hori, 1999, *Liq. Cryst.*, **26**, 809.