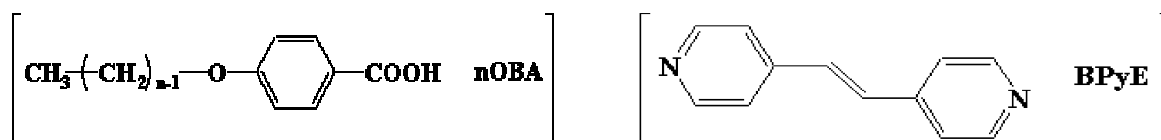


1Pp140

4-メトキシ, 4-エトキシ, 4-プロポキシ安息香酸-1,2-ジ-(4-ピリジル)エチレン 2 : 1 化合物の結晶構造と分子運動

(岡山大理) ○田淵陽平, 福永武男, 石田祐之

[序] 4-アルコキシ安息香酸 (nOBA) と 1,2-ジ(4-ピリジル)エチレン (BPyE) は水素結合により 2 : 1 化合物を形成し, $n=1\sim 4$ の nOBA と BPyE との 2 : 1 化合物では 160 °C 付近で液晶相となることが知られている。¹⁾



本研究ではこれらの化合物中における水素結合様式, および結晶中の分子運動を明らかにし, 液晶相発現の機構を探る目的で, 4-メトキシ安息香酸, 4-エトキシ安息香酸, 4-*n*-プロポキシ安息香酸, および 4-*n*-ブトキシ安息香酸と 1,2-ジ(4-ピリジル)エチレンの 2 : 1 化合物 (以下化合物 I, II, III および IV と呼ぶ) の単結晶 X 線回折と ¹H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を行った。

[実験] X 線結晶構造解析は, それぞれの試料のエタノール溶液から常温で蒸発させて得られた単結晶を用いて四軸型 X 線回折装置 (Rigaku AFC-5R, Mo $K\alpha$) で行った。¹H NMR の T_1 にはエタノールより再結晶した試料を用い, 共鳴周波数 32 MHz, 180° - τ - 90° パルス法で測定を行った。それぞれの試料の同定は示差走査熱量計 (Perkin Elmer DSC7) により行った。

[結果] X 線結晶構造解析から化合物 I は単斜晶 (空間群 $P2_1/n$, $Z=2$, $a=11.324(8)$, $b=7.483(5)$, $c=14.881(8)$ Å, $\beta=105.22(5)^\circ$, $V=1216.9(14)$ Å³), 化合物 II は三斜晶 (空間群 $P-1$, $Z=2$, $a=10.980(8)$, $b=11.276(7)$, $c=13.168(6)$ Å, $\alpha=82.09(5)^\circ$, $\beta=66.96(5)^\circ$, $\gamma=61.95(5)^\circ$, $V=1321.9(16)$ Å³), 化合物 III は単斜晶 (空間群 Pc , $Z=4$, $a=11.245(2)$, $b=10.950(2)$, $c=23.171(14)$ Å, $\beta=93.14(3)^\circ$, $V=2848.8(19)$ Å³), 化合物 IV は三斜晶 (空間群 $P-1$, $Z=1$, $a=7.3365(8)$, $b=9.0740(17)$, $c=11.707(2)$ Å, $\alpha=81.914(16)^\circ$, $\beta=100.799(12)^\circ$, $\gamma=94.334(12)^\circ$, $V=756.9(2)$ Å³) である事が分かった。いずれの化合物も結晶中で O-H $\cdots$ N 型水素結合により (nOBA)-(BPyE)-(nOBA) の 2 : 1 ユニットを形成しており, 各ユニットは C-H $\cdots$ O 型水素結合により結ばれている。化合物 I および II の水素結合様式を図 1 に示す。

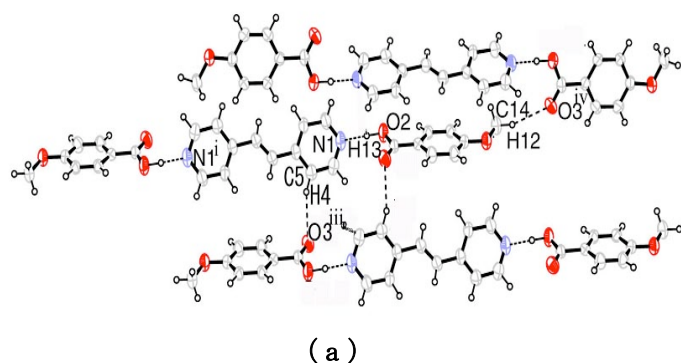
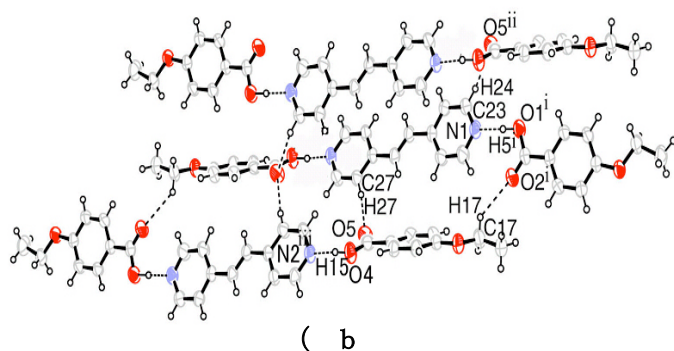


図 1 (a) 化合物 I および
(b) 化合物 II 中に見いだされた水素結合様式

(a) [symmetry codes:

- (i) $-x, 1-y, 1-z$;
- (ii) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$;
- (iii) $1-x, 1-y, 1-z$;
- (iv) $1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$]



(b) [symmetry codes:

- (i) $1+x, -1+y, z$;
- (ii) $x, -1+y, z$;
- (iii) $1-x, 2-y, -z$;
- (iv) $1-x, 1-y, -z$]

化合物Ⅱにおける、 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間(T_1)を 98 K から液晶への転移点 (462 K) の範囲で測定した結果を図 2 に示す。120 K 付近の T_1 極小は CH_3 基の C-C 結合軸回りの再配向運動に帰属できる。

T_1 の値を B P P の式

$$T_1^{-1} = C \left[\frac{1}{1 + \tau_0^2 \nu^2} + \frac{4}{1 + 4\tau_0^2 \nu^2} \right]$$

およびアレニウスの式

$$\tau_0 = \tau_{\infty} \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right]$$

にあてはめ、運動の定数(C)と温度無限大での相関時間(τ_0)および運動の活性化エネルギー(E_a)を求めた。

$$C = 1.53 \times 10^9 \text{ s}^{-2}$$

$$\tau_0 = 1.49 \times 10^{-13} \text{ s}$$

$$E_a = 9.71 \text{ kJ/mol}$$

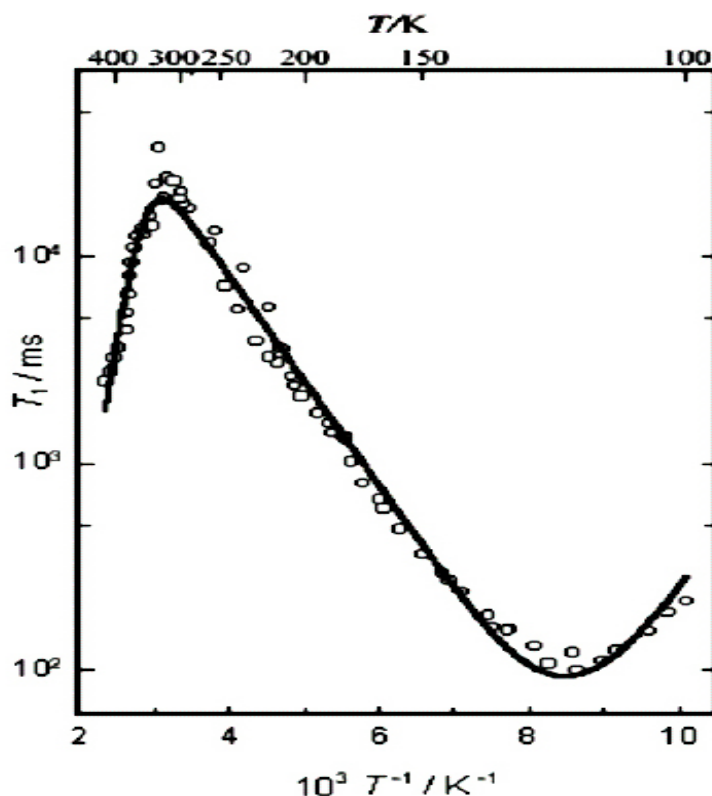


図 2 化合物Ⅱの ^1H NMR のスピン-格子緩和時間(T_1)の温度変化(実線は計算値)

350 K 以上の温度領域では温度上昇とともに T_1 の大きな減少がみられる。 $\log T_1$ vs $1/T$ プロットより求めた活性化エネルギーは $E_a = 44.2 \text{ kJ/mol}$ となった。このことより、化合物Ⅱでは液晶転移の前に、大きな活性化エネルギーをとまう何らかの運動が起こると考えられる。室温の結晶構造には原子の位置に乱れは生じていないことから、この運動としては nOBA のベンゼン環や BPyE のピリジン環の 180° flip 運動、あるいは BPyE のペダル運動が考えられる。

¹⁾ T. Kato *et al.*, *Chem. Mater.* 1993, **5**,1094-1100.