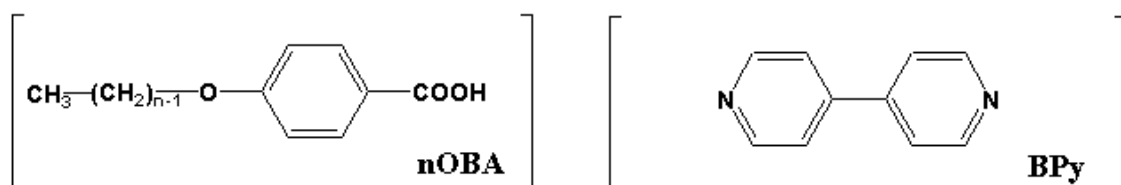


4-*n*-アルコキシ安息香酸-4,4'-ジピリジル 2:1化合物の結晶構造と分子運動

(岡大理¹・岡山理大自然科学研²) ○田淵陽平¹, 赤司治夫², 石田祐之¹

【序論】 4-*n*-アルコキシ安息香酸 (nOBA) と 4,4'-ジピリジル (BPy) は水素結合により 2:1 化合物を形成し, $n=1\sim 4$ の nOBA と BPy との 2:1 化合物では 130 °C ~ 150 °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 4,4'-ジピリジルの 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 **I**, **III**, **IV** についてはエタノール, **II** についてはアセトン溶液から常温での蒸発法により得られた単結晶を用いて四軸型 X 線回折装置 (Rigaku AFC-5R, Mo $K\alpha$), および二次元 IP 型 X 線回折装置 (Rigaku R-AXIS CS-1, Mo $K\alpha$) で行った。¹H NMR の T_1 にはそれぞれの単結晶の試料作成に用いた溶媒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。又 **I** および **II** は, BPy の水素を重水素化した試料 (**I'** および **II'**) についても T_1 の測定を行った。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】 (単結晶 X 線構造解析)

X 線結晶構造解析から **I** は単斜晶 (空間群 $P2_1/c$, $Z=4$, $a=9.138(4)$, $b=10.969(3)$, $c=23.798(6)$ Å, $\beta=100.00(3)^\circ$, $V=2349.1(14)$ Å³), **II** は単斜晶 (空間群 $P2_1/n$, $Z=4$, $a=9.205(5)$, $b=21.103(7)$, $c=13.097(3)$ Å, $\beta=101.34(3)^\circ$, $V=2494.5(17)$ Å³), **III** は三斜晶 (空間群 $P-1$, $Z=2$, $a=10.848(2)$, $b=10.9180(14)$, $c=11.924(3)$ Å, $\alpha=93.282(15)^\circ$, $\beta=90.729(19)^\circ$, $\gamma=105.523(13)^\circ$, $V=1357.9(5)$ Å³) である事が分かった (**IV** については現在解析中である)。いずれの化合物も結晶中で O-H...N 型水素結合により (nOBA) - (BPy) - (nOBA) の 2:1 ユニットの形成しており, 各ユニットは C-H...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。

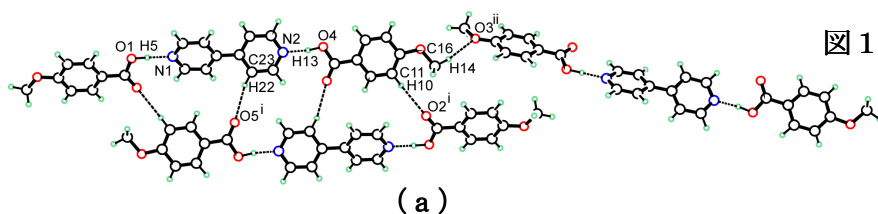
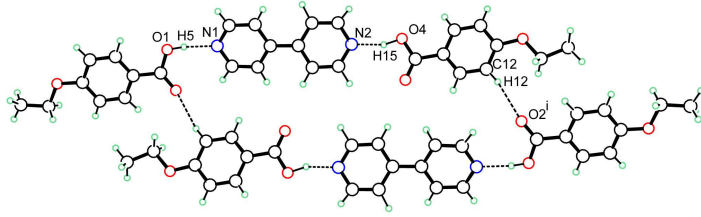


図 1. (a) 化合物 **I** および
(b) 化合物 **II** 中の
水素結合様式

[symmetry codes: (i) $3-x, 1-y, 1-z$;
(ii) $3+x, 1/2-y, 1/2+z$]



[symmetry code:

(i) 3-x, 1-y, -z]

(スピン-格子緩和時間の測定)

I および **I'** における, ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) を約 100 K から液晶への転移点 (426 K) 直前の範囲で測定した結果を図 2 に示す。

測定により得られた T_1 の値を B P P の式

$$T_1^{-1} = C \left(\frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_0^2 \tau^2} \right)$$

およびアレニウスの式

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

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。

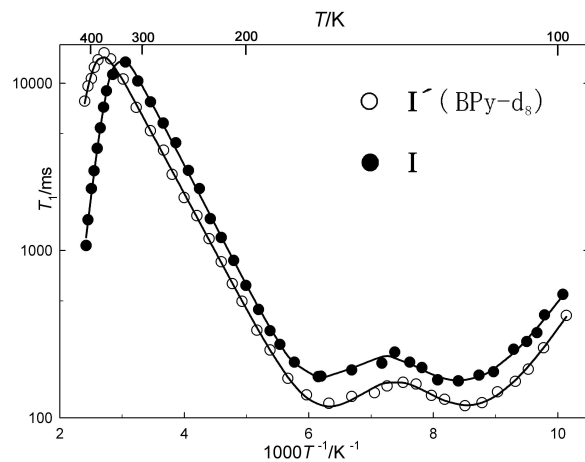


図 2. **I** および **I'** のスピン-格子緩和時間 (T_1) の 温度変化 (実線は計算値)

表 1. BPP の式により得られたパラメーター

| | E_{a1} (kJ/mol) | E_{a2} (kJ/mol) | E_{a3} (kJ/mol) | τ_{01} (s) | τ_{02} (s) |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|
| I | 9.9(4) | 14.6(3) | 61.6(16) | $1.2(5) \times 10^{-13}$ | $6.2(1) \times 10^{-14}$ |
| I' | 10.7(3) | 13.6(2) | 57(4) | $5.0(17) \times 10^{-14}$ | $1.07(10) \times 10^{-13}$ |

120 K および 160 K 付近の T_1 極小は E_a と τ_0 の値より CH_3 基の C-C 結合軸回りの再配向運動に帰属できる。330 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。ln T_1 vs $1/T$ プロットより求めた活性化エネルギーは $E_a = 61.6$ kJ/mol となった。このことより, 化合物 **I** では液晶転移の前に, 大きな活性化エネルギーをととも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 BPy のピリジン環の 180° flip 運動が考えられる。そして, **I** と **I'** の 330 K 以上の温度領域での T_1 の変化より, 温度上昇に伴い BPy のピリジン環が先に 180° flip 運動を行い, 続いて nOBA のベンゼン環が 180° flip 運動を行い液晶相となると考えられる。

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