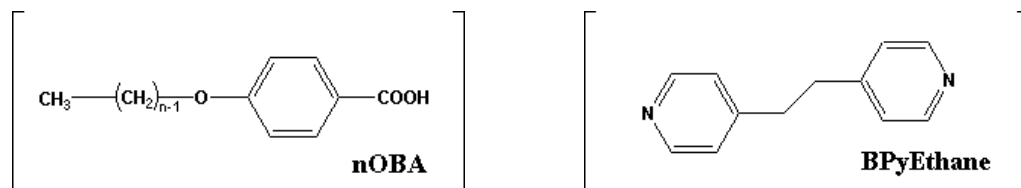


# 1P120 4-n-アルコキシ安息香酸-1,2-ジ(4-ピリジル)エタン 2:1化合物の結晶構造と分子運動

(岡大院・自然科学研) ○田淵陽平, 福永武男, 後藤和馬, 石田祐之

**【序論】** 4-n-アルコキシ安息香酸 (nOBA) と 1,2-ジ(4-ピリジル)エチレン(BPyE), および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, アルコキシ基の炭素鎖  $n=1\sim 4$ のnOBAとBPyE, およびBPyとの2:1化合物では135~160°C付近で液晶相となることが知られている。<sup>1)</sup> 我々は昨年および一昨年度の本討論会においてこれらの化合物の結晶構造と分子運動について報告した。<sup>2), 3)</sup>



そこで本研究ではnOBAと1,2-ジ(4-ピリジル)エタン(BPyEthane)を用いた場合にも同様に2:1化合物を形成し, 液晶性を示すかどうかを探る目的で  $n=1\sim 4$ のnOBAと1,2-ジ(4-ピリジル)エタンの2:1化合物(以下化合物**I**, **II**, **III**および**IV**)の単結晶X線回折, 示差走査熱量分析, および偏光顕微鏡観察を行った。さらに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<sup>1</sup>H NMRのスピンの緩和時間( $T_1$ )の測定を行った。

**【実験】** エタノール溶液から常温での蒸発法により得られた**I**, **III**, **IV**の単結晶, および同種の方法でアセトン溶液から得られた**II**の単結晶について, 二次元IP型X線回折装置(Rigaku RAPID-II, Mo  $K\alpha$ )により結晶構造解析を行った。<sup>1</sup>H NMRの $T_1$ 測定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°- $\tau$ -90°パルス法で測定を行った。液晶相の有無の確認は示差走査熱量計(Perkin Elmer DSC7)および偏光顕微鏡観察により行った。

## 【結果】(示差走査熱量分析および偏光顕微鏡観察)

いずれの化合物においても140°C付近で液晶相への相転移が観察された。

### (単結晶X線構造解析)

X線結晶構造解析から**I**は三斜晶(空間群  $P-1$ ,  $Z=6$ ,  $a=11.522(3)$ ,  $b=17.742(4)$ ,  $c=18.445(4)$  Å,  $\alpha=76.255(10)^\circ$ ,  $\beta=89.032(10)^\circ$ ,  $\gamma=82.073(9)^\circ$ ,  $V=3627.1(15)$  Å<sup>3</sup>), **II**は三斜晶(空間群  $P-1$ ,  $Z=1$ ,  $a=6.969(3)$ ,  $b=9.163(4)$ ,  $c=10.813(6)$  Å,  $\alpha=75.41(2)^\circ$ ,  $\beta=74.97(2)^\circ$ ,  $\gamma=77.801(9)^\circ$ ,  $V=637.3(5)$  Å<sup>3</sup>), **III**は三斜晶(空間群  $P-1$ ,  $Z=2$ ,  $a=9.121(3)$ ,  $b=12.552(5)$ ,  $c=13.306(6)$  Å,  $\alpha=71.328(16)^\circ$ ,  $\beta=75.076(18)^\circ$ ,  $\gamma=89.817(16)^\circ$ ,  $V=1389.3(10)$  Å<sup>3</sup>), **IV**は三斜晶(空間群  $P-1$ ,  $Z=2$ ,  $a=7.702(2)$ ,  $b=10.726(4)$ ,  $c=19.010(7)$  Å,  $\alpha=83.861(17)^\circ$ ,  $\beta=78.794(16)^\circ$ ,  $\gamma=73.612(15)^\circ$ ,  $V=1475.7(19)$  Å<sup>3</sup>), と求められた。いずれの化合物も結晶中でO-H...N型水素結合により(nOBA)-(BPyEthane)-(nOBA)の2:1ユニットを形成しており, 各ユニットはC-H...O型水素結合により結ばれている。構造解析によって得られた各化合物のユニットの構造を図1に示す。

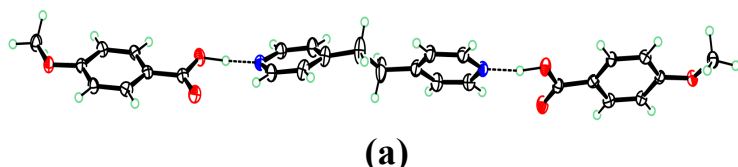
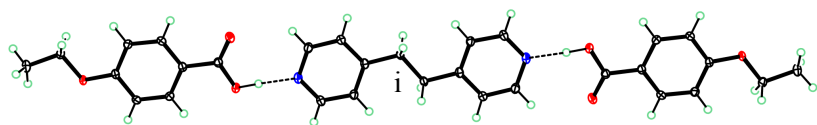
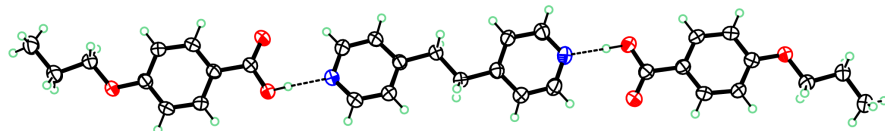


図1. (a), (b), (c), (d)  
化合物**I**, **II**, **III**, **IV**  
のユニット図

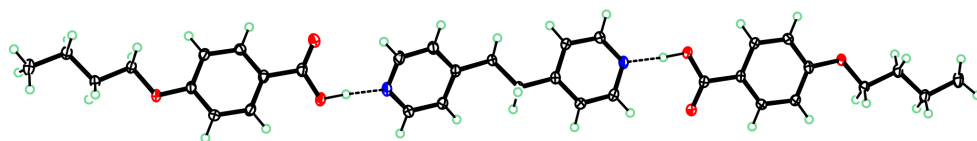


(b)

[symmetry code: -x, -4-y, -z]



(c)



(d)

## (スピン-格子緩和時間の測定)

化合物 **I** における,  $^1\text{H NMR}$  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 (418 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 BPP 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

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

により最適化し, 運動の定数( $C$ )と温度無限大での相関時間( $\tau_0$ )および運動の活性化エネルギー( $E_a$ )を求めた。

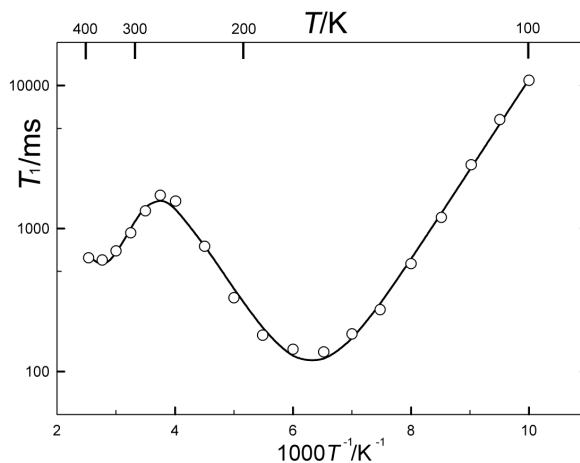


図 2. 化合物 **I** のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ )の 温度変化(実線は計算値)

表 1. BPP の式により得られたパラメーター

$E_{a1}$ (kJ·mol $^{-1}$ )	$E_{a2}$ (kJ·mol $^{-1}$ )	$\tau_{01}$ (s)	$\tau_{02}$ (s)	$C_1$ (s $^{-2}$ )	$C_2$ (s $^{-2}$ )
12.1(2)	24(3)	$3.2(6) \times 10^{-13}$	$11.7(10) \times 10^{-13}$	$11.9(6) \times 10^8$	$2.36(13) \times 10^8$

180 K 付近の  $T_1$  極小は  $E_a$  と  $\tau_0$  の値より  $\text{CH}_3$  基の C—C 結合軸回りの再配向運動に帰属できた。280 K 以上の温度領域では温度上昇とともに  $T_1$  の減少がみられた。この運動については現在解析中である。

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

<sup>2)</sup> 田淵陽平, 福永武男, 石田祐之, 分子構造総合討論会 2003 要旨集, 1Pp140

<sup>3)</sup> 田淵陽平, 赤司治夫, 石田祐之, 分子構造総合討論会 2004 要旨集, 2P122