

バナナ型分子の結晶構造

(北大院理) 流 正親、宮島 直美、稲辺 保

緒言

バナナ型液晶では、分子に曲がった部位を導入し対称性を低下させることで、アキラルな分子で構成される系にもかかわらずその配列によってキラリティーを達成している。本研究ではバナナ型液晶分子のコア部分の結晶構造を明らかにすることで、対称性の低下と、特定の配列を誘起すると考えられる曲がった構造が、結晶においてどのように作用するのかを調べることを目的とした。結晶構造解析は bent 角やウィングすなわち bent 部分から分子の末端までの長さを変化させた以下の化合物について行った。

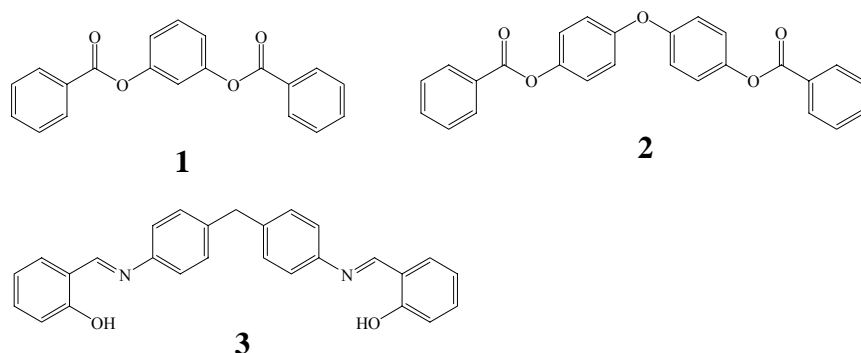


Figure 1 研究に用いた化合物の構造

実験

エステル化はDicyclohexylcarbodiimidoを用いた脱水、アゾメチンは加熱還流により合成し¹H-NMRおよび元素分析により同定を行った。1,2 についてはCH₃Cl溶液の蒸散法、3 についてはDMF溶液の徐冷法により単結晶を作成した。それぞれの結晶について溶媒和はなかった。回折データはRigaku R-AXIS Rapid imaging plate diffractometerを用いて集めCrystalStructure crystallographic software package を使用して直接法により構造解析と精密化を行った。表 1 に結晶学的データの一部をまとめた。

結果と考察

ジエステル 1 は無色の板状晶として得られた。1,3-フェニレン基の両側でベンゾイル基が異なる二面角をもってねじれていることから、分子の対称性はC₁に低下している。Figure 2 に示すように、結晶中では一方のカルボニル基がc軸方向に揃い、ac面に平行なレイヤーを形成している。レイヤーは反平行に配列し結晶全体としては中心対称性を持つ。

化合物 2 は無色の板状晶として得られた。ウィングの長さは 1 と大きく異なるが、結晶構造は 1 と同様に中心の連結部ではなく、片方のカルボニル基が a 軸方向に揃った構造となっている。しかしレイヤー間に対称中心はなく、キラルな空間群となっている (Fig. 3(a))

化合物 3 は黄色板状晶として得られた。中心のメチレン基及びウィングの N -サリチリデンアニリンユニットでの結合の自由回転は 2 に比べ制限されている。bent 角、ウィングの長さは 2 とあまり変わらないが、結晶構造は 1,2 とは異なり連結部が整列して積層したブロックを形成する。ブロック同士は反平行に並んでおり結晶の空間群は中心対称性となっている。(Fig. 3(b))

Table 1. 結晶学的データ

	1	2	3
Space group	$P2_1/c$	$Pna2_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	5.969 (1)	7.76 (2)	4.596(6)
$b/\text{\AA}$	31.767(5)	44.077(4)	12.22(1)
$c/\text{\AA}$	8.344 (2)	5.875(3)	18.40(2)
α/deg	90	90	95.12(4)
β/deg	94.185(9)	90	97.11(6)
γ/deg	90	90	90.05(4)
$V/\text{\AA}^3$	1578.1(5)	2010(5)	1021(2)
Z	4	4	2
$d/\text{g cm}^{-3}$	1.340	1.356	1.322
R	0.059	0.083	0.088

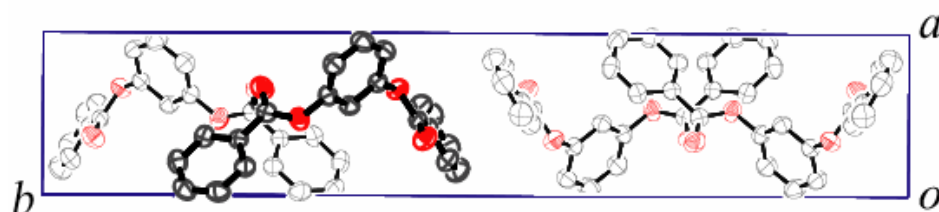


Figure 2 c 軸方向から投影した 1 の結晶構造

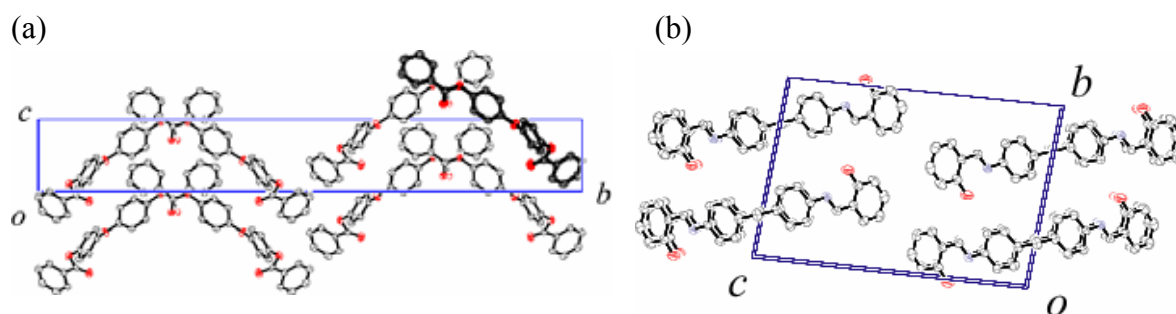


Figure 3 (a) a 軸方向から投影した 2 の結晶構造
(b) a 軸方向から投影した 3 の結晶構造