

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相としてはキラリティーを獲得している。これは分子のねじれ、またはチルトによるものと考えられている。(Fig. 1)

本研究ではバナナ型液晶相形成に重要であると考えられる分子のコア部分に注目し、そ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ている。前回は液晶のコアによく見られる構造であるベンゼン環のメタ位のジフェニルエステルや、化合物 **1** 等のバナナ型分子について調べ、結晶においてもレイヤーやチルトが確認されたがキラリティーは発現しなかったことを報告した。今回はチルトを示した化合物 **1** を元に、分子のどの部分がチルト、キラリティーに影響を与えているのかを明らかにするため 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調べた。

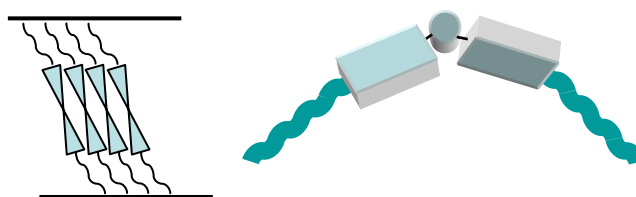


Figure1. チルトと分子のねじれ

チルト：バナナ型分子が層法線に対し傾いて配列することで鏡映面が消失しキラリティーを獲得する

ねじれ：分子内のねじれた構造によりキラリティーを発現する

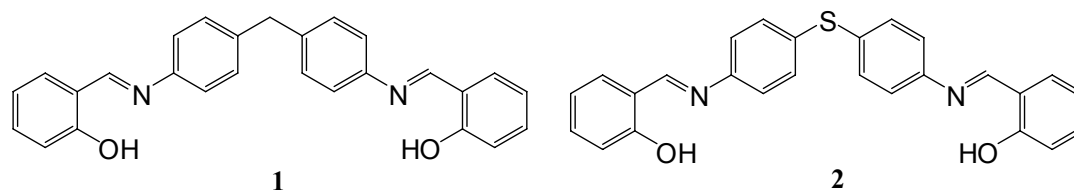


Figure 2 研究に用いた化合物の構造

実験

2つの化合物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い、DMF 溶液の徐冷法により単結晶を作成した。いずれの結晶にも結晶溶媒は含まれなかった。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。

結果と考察

前回報告した化合物 1 は黄色板状晶である。分子内水素結合により平面性を保つことができる *N*-サリチリデンアニリンユニットが互いに C_2 で関係づけられており、また両側の環面が共に連結メチレン基のなす平面に対してほぼ直行しており、連結部が整列した *a* 軸に平行な積層ブロックが形成されている (Fig. 3)。しかし、積層ブロックは、反平行に並んでいるため結晶の空間群は中心対称性となっている。*ab* 面の法線に対して分子の長軸が傾いて配列するチルトが見られた。

一方化合物 2 では *N*-サリチリデンアニリンユニットは平面性を保っているが、連結メチレン基のなす平面に対して環面が片方は平行、もう一方が直交しているため、分子の平面部が重なった、化合物 1 のような積層ブロックは形成されない。*b* 軸方向に投影すると、ウィング A を手前にした分子とウィング B を手前にしたその鏡像体が [102] 方向に、長軸方向に平行な平面内に交互に配列している。(Fig. 4 (a)) [10-1] 方向には同様に配列した層が積み重なるが、隣り合う層の関係は分子同士が重ならないように配列している (Fig. 4 (a))

分子の最安定構造は両環面が共に中心の連結基のなす面に対し直交する構造であるが、結晶としては化合物 2 のパッキングがより密である。

化合物 2 は中心の連結に自由度が高いため、コンフォメーションをエネルギー的に不利なものに変えてでも密に充填した方が、最安定構造で充填するより大きい安定化エネルギーが得られるためこの構造を形成したと考えられる。次の段階としてレイヤー間の変化させるべくウィングの末端への修飾を試みている。

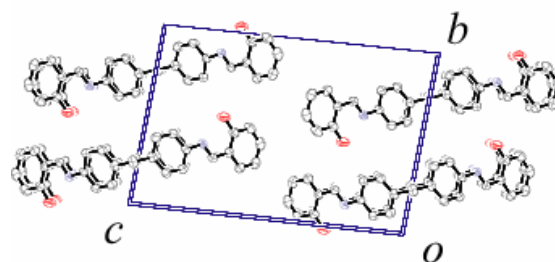


Figure4. *a*軸方向に投影した化合物1の結晶構造

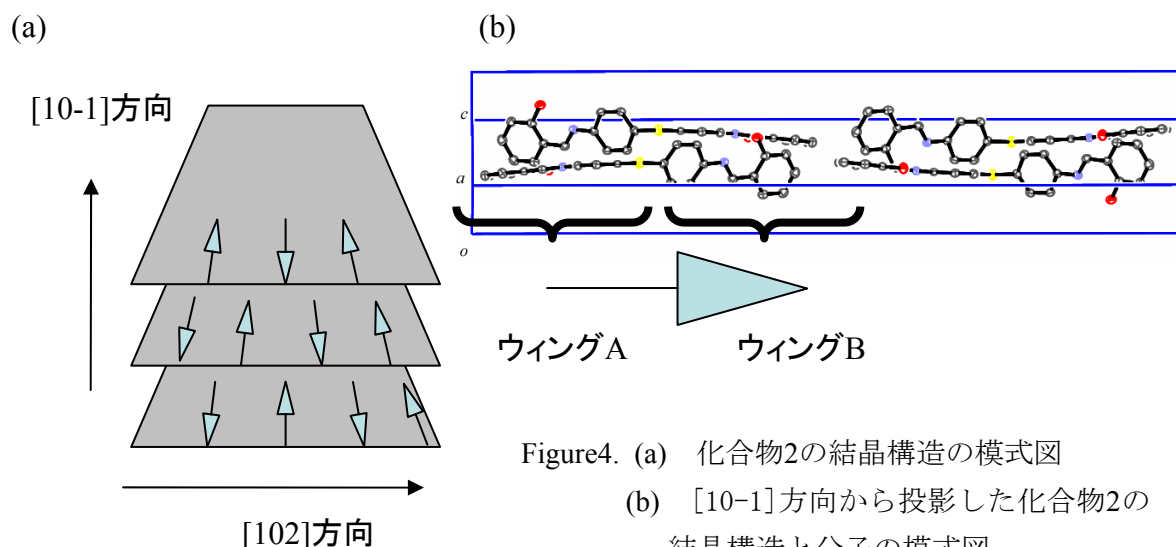


Figure4. (a) 化合物2の結晶構造の模式図
(b) [10-1]方向から投影した化合物2の結晶構造と分子の模式図