

1,1'-二置換フェロセン誘導体の結晶構造と液晶性の関係

岡部 貴史

1,1'-二置換フェロセン誘導体、1,1'-ビス[ω -[4-(4-メトキシフェノキシカルボニル)フェノキシ]アルコキシカルボニル]フェロセン(bMAF-n:n=2~12, nはメチレン鎖の炭素数)の単結晶X線構造解析を行った。bMAF-3,5,9および10の構造解析に成功し、本研究室によるbMAF-2,6,8の解析結果と併せて、分子構造と液晶性について議論した。bMAF-nの分子構造は、置換基の位置により以下の3つのグループに分けることができる。

- ① bMAF-3, 8, 9および10で認められたU字型構造
- ② bMAF-5で認められたS字型構造
- ③ bMAF-2および6で認められたZ字型構造

U字構造は2つの置換基が同じ方向に配置しており、液晶相の発現に有利である棒状の分子形状をしていた。一方、S字型構造であるbMAF-5の分子構造は2つの置換基が逆の方向に配置しており、柔軟鎖部分にゴーシュ配座をもつことで、棒状の分子形状を実現していた。bMAF-2および6のZ字型は、二つの置換基が柔軟鎖部分で大きく屈曲していた。bMAF-2が液晶相を発現せず、6が発現する点に関しては、分子の幅と長さの比に着目した。そして、bMAF-nの液晶相の発現には分子形状が棒状であることが望ましく、さらに分子の幅と長さの比が大きいことが重要なファクターであることを見出した。

U字型構造をとる液晶性bMAF-n (n=3, 8, 9および10)において、ネマチック相のみしか発現しないbMAF-3とネマチック相とスメクチック相を発現するbMAF-8, 9および10との比較を、 π - π およびCH- π 相互作用の観点から議論を行った。これらの液晶相の発現の違いは、bMAF-3とbMAF-8, 9および10との分子間相互作用および分子内相互作用の様式の違いに由来していると考えられる。すなわち、等方性液体相からの冷却過程においては、bMAF-3が自身の二つの置換基間で分子内相互作用を及ぼし、かつ近接分子と分子間相互作用を及ぼしあうことで凝集していく。一方、bMAF-8, 9および10では近接分子の二つの置換基間で、分子内相互作用を伴わずに、分子間相互作用を及ぼしあいながら凝集していくと考察した。