

学位論文題名

Molecular structures of model compounds of mesogens
studied by gas-phase electron diffraction

(気体電子回折によるメソゲンのモデル化合物の分子構造の研究)

学位論文内容の要旨

サーモトロピック液晶を構成する分子は特有の形状をしており、液晶を形成する化合物(メソゲン)の分子構造と液晶相の安定性との関係を明らかにすることは重要である。孤立状態における液晶の構成分子の構造は、これまで知られていなかった。最近、久世らにより液晶相を形成するPAA(*p*-azoxyanisole)とMBBA(*N*-(4-methoxybenzylidene)-4'-*n*-butylaniline)の気相の分子構造が決定された[1,2]。その結果、PAAのコア(Ph·N=N(O)·Ph)は誤差内で平面であり、MBBAのコア(Ph·CH=N·Ph)は非平面である事が分かった。これらの化合物の液晶相から液相への相転移温度(透明点)は、それぞれ137℃と47℃と大きく異なっており、末端基の違いに加えコアの構造の違いによるものと考えられる。孤立状態における液晶構成分子のコアの構造と透明点との関係は興味深いが、メソゲンの気相での構造決定を数多く行うことは實際上非常に困難である。

一方、MBBAのコアの構造はそのモデル化合物であるN-ベンジリデンアニリン(NBA)のものと類似することが分かっている。もしコアとそのモデル化合物の構造の類似が一般的であるならば、少数のモデル化合物の構造から孤立状態におけるコアの構造と液晶の透明点との関係を調べることが出来る。本研究ではまずコアの構造への末端基の影響をより明確にするために、PAAのコアのモデル化合物であるトランス-アゾキシベンゼン(*t*-AXB)の分子構造を気体電子回折法により決定した。また他のコアのモデル化合物である、トランス-アゾベンゼン(*t*-AB)と安息香酸フェニル(PB)の分子構造を決定した。NBAの関連分子であるN-ベンジリデンアニリン N-オキシドについては、NBAの構造と *ab initio* 計算の結果をもとに分子構造を推定した。データ解析では2つのフェニル基の内部回転が独立であると仮定して、各々を大振幅振動として扱い、そのポテンシャルを決定した。この際 *ab initio* 計算により内部回転に伴う結合距離と結合角の変化を見積もった。得られた分子構造を既に報告されている他のコアのモデル化合物の構造と比較し、孤立状態におけるコアの構造と透明点との関係について考察した。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、コアの違いによる透明点の違い、その違いについてのこれまでの研究、および気相におけるメソゲンのモデル化合物の構造研究の意義と本研究の目的について述べた。また気体電子回折による構造決定の手順について記述した。

第2章では、*t*-AXBの構造決定について記述した。解析の結果、*t*-AXBのコンフォメーションはPAAと同様に平面であることが分かった。また対応するPAAの構造パラメーターとは、誤差内で一致することが分かった。このことはメトキシ基の置換により、コアの構造がほとんど変化しないことを示している。

第3章では、*t*-ABの構造決定について記述した。以前の電子回折の研究では *t*-ABのフェニル基はN-Ph結合の周りに約 30° ねじれていると報告されている。ところが本研究における解析の結果、コンフォメーションは平面であることが分かった。この矛盾は、内部回転の扱いの違いによるものと考えられ、大振幅振動の扱いの重要性を示している。

t-AB型のコアを持つ液晶の透明点は、末端基が同じならばトランスースチルベン (*t*-SB) 型のコアを持つ液晶のものより平均して約 30 °C低い。これらのコアのモデル化合物である *t*-ABと *t*-SBは平面構造が安定であり、透明点の違いはコアの平面性の違いによるものではない。一方、2つのベンゼン環をつなぐ連結基 (C-CH=CH-C と C-N=N-C) の長さは、*t*-ABの方が約 0.4 Å短い事が分かった。従って *t*-AB型と *t*-SB型のコアをもつ液晶の透明点が異なるのは、連結基の長さの違いが原因であると考えられる。また、*t*-AXB型のコアを持つ液晶の透明点は、*t*-AB型のコアを持つ液晶のものより約 20 °C高い。これらのコアのモデル化合物は平面である。一方 *t*-AXBの連結基の長さは、*t*-ABより約 0.1 Å長いことが分かった。この連結基の長さの増加は透明点の上昇に寄与していると考えられるが、透明点の約 20 °Cの変化を説明するには小さすぎる。*t*-AXBは *t*-ABと異なり、双極子モーメントを持つ。この双極子モーメントにより生じる分子間相互作用が、透明点が上昇する原因であると考えられる。

第4章では、PBの構造決定について記述した。解析の結果、酸素原子に結合したフェニル基がO-Ph結合の周りに 66° だけねじれ、もう一方のフェニル基はCOO面と同じ平面上にあることが分かった。PB型のコアを持つ液晶の透明点は、NBA型のコアを持つ液晶のものより約 25 °C低い。一方、2つのモデル化合物の連結基の長さは 0.1 Å以内で一致し、また報告されている双極子モーメントの値にも大きな違いはない。NBAの窒素原子に結合したフェニル基はN-Ph結合の周りに 52° ねじれており、PBの酸素原子に結合したフェニル基の方がねじれ角が大きい。よって、PB型のコアを持つ液晶の透明点が減少するのはコアの平面性の低下が原因であると考えられる。

第5章では、X-Ph-Y-Ph-Zで表わされる液晶の透明点と孤立状態におけるコアのモデル化合物の構造との間に、どのような関係が見られるかについて調べた。その結果、透明点とコアの平面性および連結基の長さとの間に、明らかな関係があることが分かった。また配位した酸素の存在による透明点の上昇の原因について検討した。

第6章は、本研究の総括とした。

液晶相を形成する分子の多くはコアの他にアルキル基やアルコキシ基などの末端基を有する。MBBAと同様にPAAについても、そのコアの構造がそのモデル化合物のものと類似することから、一般にこれらの末端基の存在によりコアの構造はほとんど変化しないと考えられる。このことは液晶構成分子のコアの構造を調べるうえで、そのモデル分子の構造データが有用であることを示している。また、コアのモデル化合物の構造の比較から、孤立状態におけるコアのモデル化合物の構造と液晶の透明点との相関を見出した。

参考文献 [1] 久世信彦, 博士論文, 北海道大学 (1995). [2] N. Kuze et al., *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 2080.

学位論文審査の要旨

主査	教授	小中重弘
副査	教授	稲辺保
副査	教授	井川駿一
副査	教授	田中皓

学位論文題名

Molecular structures of model compounds of mesogens studied by gas-phase electron diffraction

(気体電子回折によるメソゲンのモデル化合物の分子構造の研究)

一般に化合物が液晶相を発現する要因の一つは、その分子の形状にあることが知られている。液晶を形成しうる化合物（メソゲン）の分子構造と液晶相の安定性との関係を明らかにすることは興味深くまた重要なことである。孤立状態におけるメソゲンの分子構造はこれまで知られていなかったが、最近、久世らにより初めてメソゲンであるPAA (*p*-azoxyanisole) とMBBA (N-(4-methoxybenzylidene)-4'-*n*-butylaniline) について、その気相での分子構造が決定された。その結果 PAAのコア (Ph-N=N(O)-Ph) は平面であるが、MBBAのコア (Ph-CH=N-Ph) はねじれていることが分かった。これらのメソゲンの液晶相から液相への相転移温度（透明点）は90℃異なるが、これは末端基の違いに加えコアの構造の違いによるものと考えられる。透明点と構造との関係を調べるために、メソゲンの気相での構造決定を数多く行うことは実際上極めて難しい。MBBAのコアの構造はそのモデル化合物であるN-ベンジリデンアニリン (NBA) のものによく似ているが、これが他のメソゲンについても言えるならば、モデル化合物を用いて孤立状態におけるコアの構造と液晶の透明点との相関を調べることができる。

本論文では、連結基Xの両端にフェニル基をもつ典型的コアに着目し、そのモデル化合物Ph-X-Phの気相での構造を決定し、PAAのコアの構造とモデル化合物の構造を比較検討し、さらにコアのモデル化合物の分子構造と液晶の透明点との関係を明らかにすることを目的としている。申請者はコア・モデル化合物として、トランス-アゾキシベンゼン、トランス-アゾベンゼン、安息香酸フェニルを選び、気体電子回折法で構造を決定した。同時に、*ab initio* RHF/6-31G** 計算により内部回転によ

る構造変化を見積もり、大振幅振動解析によりフェニル基の内部回転ポテンシャルを決定した。またNBAの関連分子であるN-ベンジリデンアニリンN-オキシドについては、NBAの構造とRHF/6-31G** 計算の結果をもとに分子構造を推定した。

その結果トランス-アゾキシベンゼンの構造はPAAの気体分子のコアの構造と誤差内で一致した。これはメトキシ基置換により、コアの構造がほとんど変化しないことを示している。PAAとMBBAについて同様な結果が得られたことより、申請者はコアの構造は一般に末端基の影響をあまり受けないと推論している。次に上記4分子とすでに構造の知られているNBAおよびトランス-スチルベンの合わせて6分子の構造と透明点との比較検討をした。その結果、コアのモデル分子の構造（平面性、連結基の長さ）及び双極子モーメントと透明点との間に強い相関があることが明らかになった。即ち、平面性が低下するほど、また連結基が短くなるほど透明点が低下し、分子の極性が強いと透明点が上昇する。さらに、従来考えられなかったコアの柔軟性、即ち大振幅振動も透明点に関係することが示唆された。

以上、申請者は初めて液晶構成分子のコアのモデルとしての観点から、3種の分子構造を気体電子回折法によって精密に決定し、MBBAと同様にPAAもコアの構造がそのモデル分子のものと類似することを明らかにした。これは他のコアについても考えられることであるから、申請者が測定したモデル分子の構造はその他の液晶構成分子のコアの構造を調べるうえで有用である。同じPh-X-Ph型で、連結基の異なる一連のモデル分子の平面性、連結基の長さ及び双極子モーメントと透明点との間に強い相関を見出したことは、構造と透明点の相関の研究に進展をもたらすものであり、モデル分子の構造決定と合わせて高く評価される。

業績論文3編はいずれも国外の権威ある学術雑誌に発表されたものである。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。