

量子化学計算によるバナナ形液晶分子の構造解明

○服部 将也、白田 圭、山田 和彦、川内 進

東京工業大学大学院理工学研究科(〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)

Abstract : Density functional theory (DFT) calculations have been performed on the conformational behavior of classical banana-shaped molecules (P-5-O-PIMB). From the results of calculations and Solid-State ^{13}C NMR, P-5-O-PIMB indicates the variety of conformations, in which the most stable structures are classified as three types having C_2 symmetry, C_s symmetry and asymmetry.

P-10-O-PIMB は典型的なバナナ形液晶分子であり、低温領域で B4 相を形成することが渡辺らにより発見された (*J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231)。偏光顕微鏡観察によりこの層がキラリティを持つこと、X線回折により分子が層法線に対して分子が傾いていないこと、液晶相であることが明らかにされた。Twist-Grain-Boundary (TGB) モデルやナノフィラメントモデルのような螺旋構造が提案されているが、B4 相の明確な構造は解明されていない。

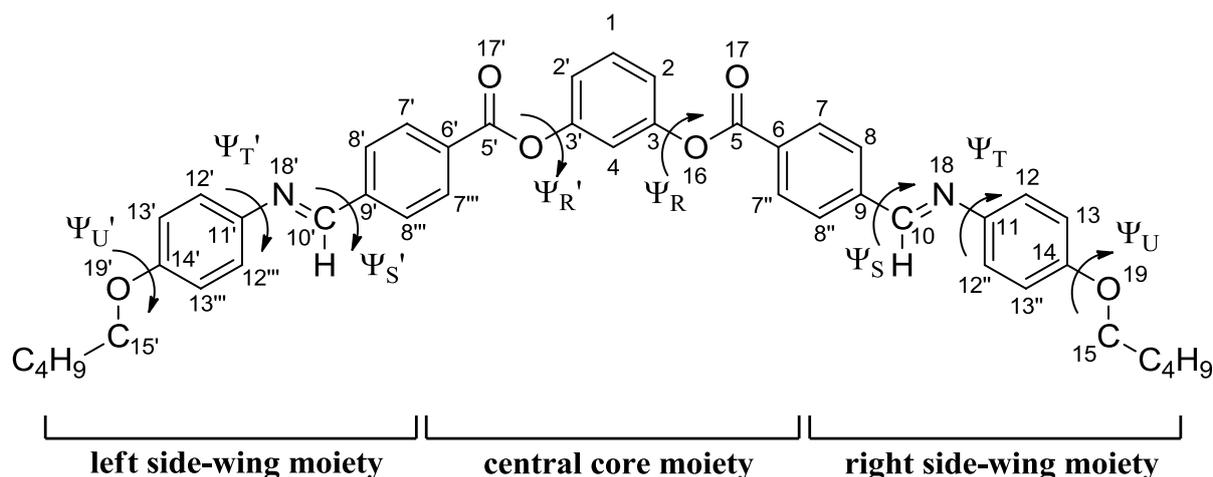
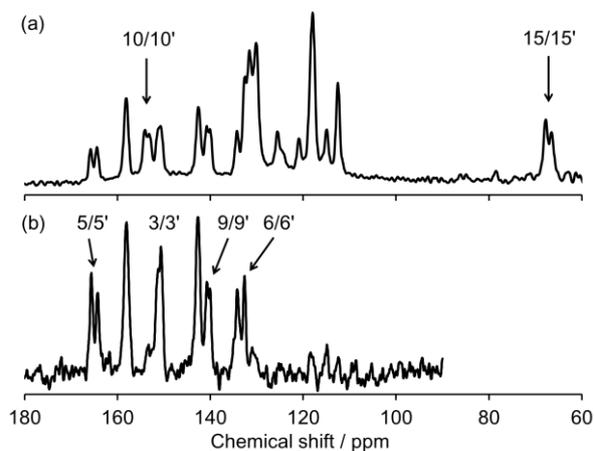


Figure 1. Atom numbering of P-5-O-PIMB.

そこで、我々は量子化学計算により P-5-O-PIMB 単分子の構造解析を行った (Figure 1)。メソゲンの構造はすでに解析しており (*J. Mol. Struct.* **2001**, *560*, 275)、Solid-State ^{13}C NMR により C_3 , C_5 , C_6 , C_9 , C_{10} , C_{15} はダブルレットピークを示すことがわかっている (Figure 2)。

構造最適化は ω B97X-D、NMR 計算は B3LYP を用いた。コンフォメーション解析を行った結果、安定構造は非対称タイプ、 C_2 対称タイプ、 C_s 対称タイプに分類できた。また NMR 計算結果では、中心コア部が非対称ツイスト構造、両翼の二面角 Ψ_S 、 Ψ_U が 0° 、 180° で異なる構造のとき、実験的 NMR データと同様にダブルレットピークが出た。以上より、単一 P-10-O-PIMB 分子が B4 相で取る有力なコンフォメーションは、中心コア部がキラリティを持つ構造であると推測される。

Figure 2. (a) ^{13}C CPMAS and (b) Dipole Dephasing NMR spectra of P-10-O-PIMB in B4 phase.