

Dichloroterephthal-bis-4-*n*-pentylaniline の結晶と分子構造Crystal and Molecular Structure of Dichloroterephthal-bis-4-*n*-pentylaniline安田伍朗<sup>†</sup> 木本 博<sup>††</sup>

Goro YASUDA, Hiroshi KIMOTO

**Abstract** The crystal and molecular structure of DCTBPenA has been reported. The three aromatic rings in DCTBPenA lie on the almost same coplane in contrast with CTBBA and TBBA.

## 緒言

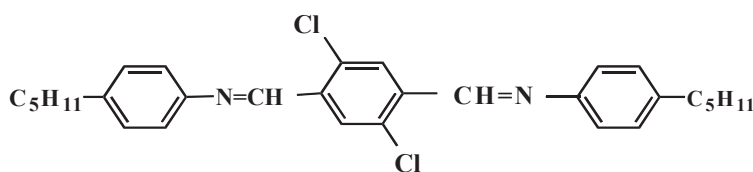
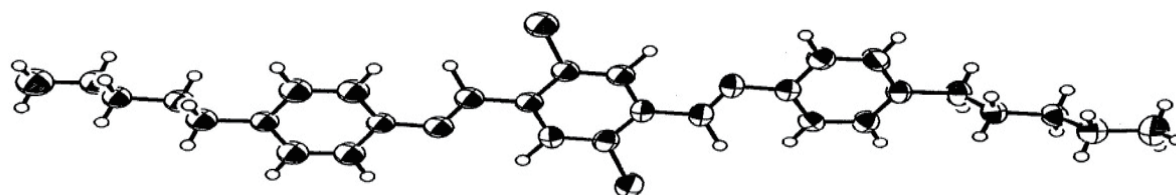
前報<sup>1)</sup>で、DCTBBA (2,5-dichloroterephthal-bis-4-*n*-butylaniline)が液晶性を示さないことを報告した。今回ブチル基をペンチル基とした DCTBPenA (2,5-dichloroterephthal-bis-4-*n*-pentylaniline) の合成とその熱分析、X線構造解析を行った。

## 合成

1mmol スケールで2,5-ジクロロテレフタアルデヒドと倍モルの4-*n*-ペンチルアニリンを最少量のエタノールに加え攪拌し、TLCで生成物のスポットを確認し、ほぼ定量的に得られる。エタノールからの再結晶を繰り返して、収率は60から70%となる。

Table 1 Crystallographic Data of DCTBPenA

Molecular formula	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molecular Weight	493.52
Space group	C2/c (Z=4)
Crystal system	monoclinic
Volume (Å <sup>3</sup> )	2685 (2)
Lattice constants	
a (Å) =	34.249(2)
b (Å) =	4.751(3)
c (Å) =	19.509(2)
β (°) =	122.224 (6)



DCTBPenA

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科

<sup>††</sup> 中部大学 研究支援センター

## 結果および考察

**熱分析の結果** **DCTBPenA** は昇温時 72.4°C (-4.71mJ/mole), 96.9°C(-1.79)と 110.3°C(-11.48) 降温時 100.1°C(23.42), 93.0°C(3.39)と 68.7°C(5.75)に熱変異点のあることが分かった。**CTBPenA** (2-chloroterephthal-bis-4-*n*-pentylaniline) は 151.0°Cに対して **DCTBPenA** は 110.3°C、と低くなっている。高分子化合物でも側鎖の 2.5 位に塩素、メチル基を導入した化合物の熱変異点が 2 位に置換、さらに無置換化合物よりも低下することが報告されている。<sup>2)</sup> 前回報告した、2,5-Dichloroterephthal-bis-4-*n*-propyl aniline が昇温時 131.1°C(-25.34)と 143.0°C(-4.26) 降温時 129.6°C(3.97)と 112.8°C(19.45)に熱変異点が現れるが、**DCTBBA** では昇温時 151.0°C(-79.24) 降温時 123.4°C(73.34)に変異点を示すのみであった。これは偶奇効果により末端が C<sub>3</sub> と C<sub>5</sub> で液晶相が現れた。



Fig. 1 DCTBPenA

**X線構造解析の結果** 表 1 に **DCTBPenA** の結晶データを示す。分子構造は図 1 に示すように、三つの芳香環の面がほぼ平行である。

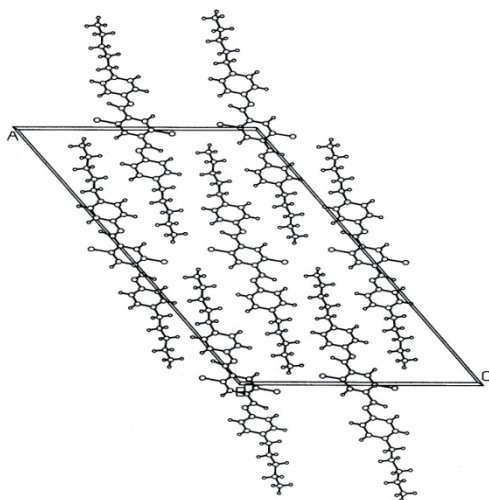


Fig. 2 Molecular packing of DCTBPenA viewed along the b axis

図 2 に示したように、層ごとに芳香環が重ならないように分子中央に向かって隣の層のアルキル鎖が伸びている。

これは、**TBBA** (空間群 C2/c)<sup>3)</sup>では、芳香環が重なるように配列しているのとは異なる。

また、三つある芳香環の状態は、**TBBA** では中央の芳香環に対し 16.1° と 52.9° で端のアニリン環の間では、69° となり、**CTBBA**(空間群 P1)<sup>4)</sup>では図 3 に示したように、二分子で対をなして分子配列していて、一つは 29° と 31° 他は 47° と 31° であった。

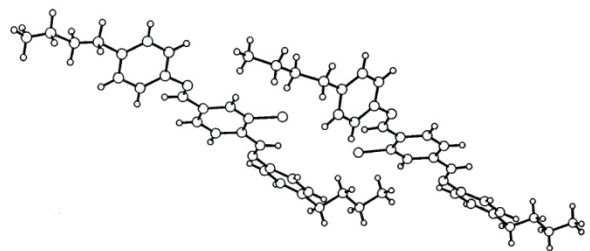


Fig. 3 CTBBA

## 結論

**DCTBPenA** は、三環が共役して、安定化した状態である。今後は非線形性の確認と、さらに末端を伸ばした場合についての検討を行う。

X線構造解析の詳細については別に報告する。

## 文献

- 1) 安田伍朗・木本 博 愛知工業大学研究報告, Vol., **41B**, pp. 201-202, 2006
- 2) MORIYA, T. MINAGAWA, and S. YANO, Chem. Lett., **1991**, pp. 649-652
- 3) J. Doucet, J. P. Mornon, R. Chevalier, A. Lifchitz, Acta Cryst., Vol., **B33**, pp. 1701, 1979
- 4) G. YASUDA, H. KIMOTO, Liquid Crystals, Vol., **24**, pp. 543-548, 1998

(受理 平成 23 年 3 月 19 日)