

ビフェニルおよび関連化合物におけるねじれ運動

ビフェニルは気相における電子基底状態では平面構造でなく、2個のベンゼン面が互いに約40°ねじれています（液体では約30°）。室温の結晶は平面構造です。この結晶を冷却すると、40.4 K に相転移があり、この温度以下では、分子は再びねじれた構造をとります。*p*-ターフェニルでも、*p*-クォータフェニルでも同じ挙動を示しますが、転移点はかなり高く、それぞれ193.5 K と233.0 K となります。

ビフェニルは40.4 K 以下ではいわゆる不整合相 (incommensurate phase) となります。すなわち、*a**軸と*b**軸の両方向で分子の向きないしねじれに関する周期が結晶の並進周期と一致しない構造ですが、16.8 K 以下の低温相では*a**軸方向の不整合は消えるものの、*b**方向の不整合は残り、いまのところ0 K までそのままの状態と考えられています。不整合相の構造の詳細はわかっていません。

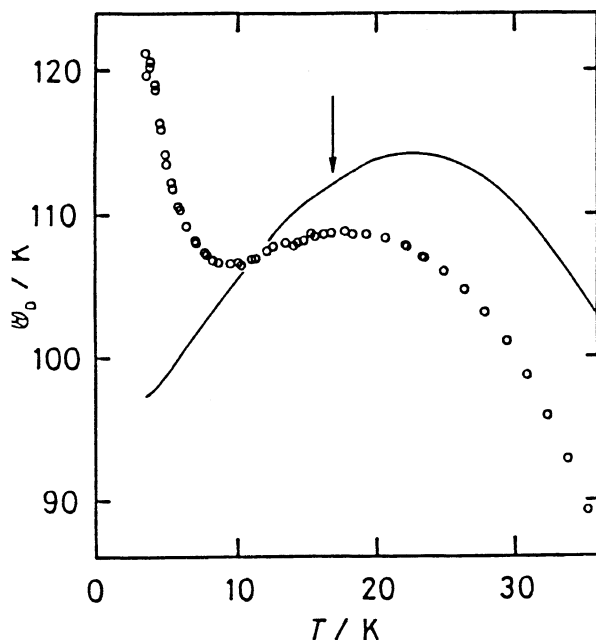


Fig. 1 Debye characteristic temperatures of biphenyl (solid curve) and 4,4'-difluorobiphenyl (circles).

Table 1 Biphenyl and related compounds in this study.

化合物	転移点
1,1'-ビフェニル*	16.8 K, 40.4 K
<i>p</i> -ターフェニル*	193.5 K
<i>p</i> -クォータフェニル	233.0 K
4,4'-ジフルオロビフェニル	—
パーフルオロビフェニル	—
パークロロビフェニル	—

*重水素化物についても測定し、対応する相転移を見出しました。

分子内のねじれの自由度と不整合構造との関係は興味深い問題ですが、われわれはまず、ねじれ自由度の性質に注目して、種々の関連化合物の結晶について精密な熱容量の測定と格子力学的計算を行ないました。対象とした物質を表1に示します。2の位置にある炭素原子についた水素原子が隣接するベンゼン環が平面構造をとることを妨げるような反発力の原因となっています。そこで、ねじれ運動の力の定数の大きさに注目すると、非置換ポリフェニルでは、結晶中でこの力の定数が特に小さいと考えられます。実際ビフェニルと4,4'-ジフルオロビフェニルの熱容量を比較すると、図1からわかるように低温で熱容量曲線が交叉しており、分子量の小さいビフェニルの方が大きな熱容量を持っています。ジフルオロビフェニルは室温の結晶では平面構造をとっており、多分低温ではビフェニルと同様な相転移を起して分子がねじれると考えられましたが、実験の結果は予想に反して相転移がありません。そこで、ビフェニルではねじれの力の定数が異常に小さいのに対して、4,4'-ジフルオロビフェニルではF置換のためにベンゼン環をつなぐC—C結合に2重結合性があると考えられます。格子エネルギーの計算の結果でも、このF置換体では平面構造が非常に安定であることを示す結果が得られました。

ところが、ビフェニルは*p*-ターフェニルや*p*-クォータフェニルとくらべても異常にやわら

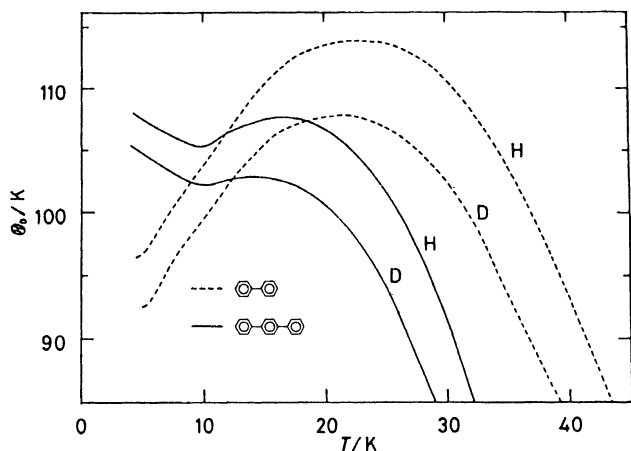


Fig. 2 Debye temperatures of biphenyl, *p*-terphenyl, and their deuterated analogs.

かい分子です。このことは相転移点の比較からも推察できますが、図2のデバイ温度の比較から一層明らかになります。すなわち、ビフェニ

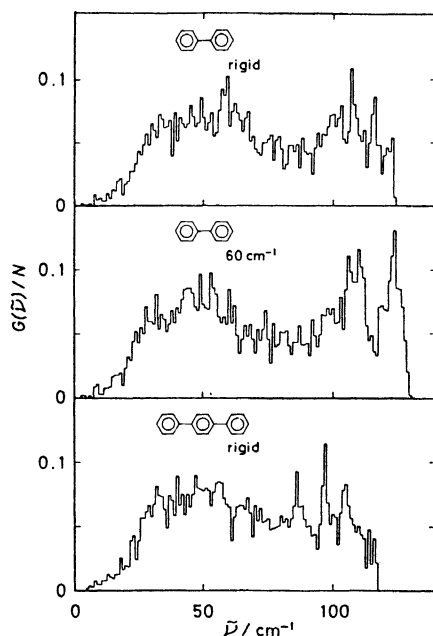


Fig. 3 Lattice vibration spectra of biphenyl and *p*-terphenyl with and without twisting degrees of motion.

ルはねじれが比較的自由と考えられる *p*-ターフェニルよりも、もっとねじれやすいことがわかります。そこで、この両者について、原子間力のポテンシャルを既知のものを流用し、格子振動スペクトルを計算してみました。この目的には、C~C, C~H, H~H の各々の対に対して Williams のポテンシャルを用い、第一ブリルアン帯の中の512点について振動数を求めました。その結果は図3に示してありますが、ビフェニルについては、中央のC~C結合のまわりのねじれの力の定数を、その振動数が 60 cm^{-1} になるようにし

て導入すると、低温でビフェニルの熱容量の方が、*p*-ターフェニルよりも小さくなり、質量効果が正常になることがわかりました。

結晶の中で、分子間力と分子内の電子エネルギーとの総和で格子の安定性がきまるわけですが、ふつうは電子エネルギーの部分が分子間のエネルギーよりもはるかに大きく、結晶相が変わっても分子の形はほとんど変わりません。ビフェニルの場合（および他の二つのポリフェニルでも）、分子間力によって分子の形が変化する特殊な場合であって、このことが不整合構造を生じる原因となっている可能性もあります。

参考文献

- T. Atake and H. Chihara, *Solid State Commun.*, **35**, 131 (1980).
 T. Atake, K. Saito and H. Chihara, *Chem. Lett.*, 493 (1983).
 K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.*, 531 (1984).
 K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 539 (1985).
 K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* (to be published).