

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	プロトン性フラグメントを含まないフルオロアルキル誘導体の合成、液晶性、ゲル化能及び応用
氏 名	曹 伴 鵬

過去数十年の間に、液晶化合物と超分子ゲルは液晶ディスプレイや低温用の燃料などに応用されてきた。液晶性とゲル化能をもつ液晶物理ゲルも開発されてきたが、これらは、液晶材料とゲル化剤の二成分から成り立っている。本研究では、液晶性とゲル化能を持つ機能性材料として 4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体と 4-アルコキシ安息香酸 4-[4-(ペルフルオロヘキシル)プトキシフェニルエステル誘導体について研究した。4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体については、環境改善物質として検討した。4-[2-ペルフルオロヘキシル]エチルチオ-3'-フルオロ-4'-アルコキシビフェニル誘導体は擬ゲル電解質としての性能を検討した。

第一章においては、ソフトマターと研究目的に関する研究の背景について記載した。

第二章においては、液晶物理ゲルの形成の駆動力を解明するために、二種類の化合物、すなわち 4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体と 4-アルコキシ安息香酸 4-[4-(ペルフルオロヘキシル)プトキシフェニルエステル誘導体を合成した。さらに、フルオロアルキル基の効果を検討するために、アルキル基を持つ化合物を合成した。 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を検討するために、ベンゼンの数について検討した。さらに、4-[2-ペルフルオロヘキシル]エチルチオ-3'-フルオロ-4'-アルコキシビフェニル誘導体を合成した。

第三章においては、4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体の液晶性について検討した。4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体の末端置換基についてプチル基からデシル基まで検討した。その結果、これらの化合物ではスメクチック A 相とスメクチック C 相が発現し、ベンゼン環が一つの化合物では、液晶性は見られなかった。

第四章においては、4-アルコキシ-4'-セミフルオロアルコキシビフェニル誘導体のゲル化能について検討した。末端アルコキシ基がペンチル基およびヘキシル基の化合物では、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) を 0.5wt%程度の添加量でゲル化した。末端アルコキシ基がオクチル基およびデシル基を持つ化合物に関しても同様にプロピレンカーボネートをゲル化した。集合状態は走査型電子顕微鏡、赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによって検討した。プロピレンカーボネートゲルから形成したキセロゲルにおいては、分子は水素結合することなく、三次元のネットワークファイバーを形成している。超分子ゲルの熱的性質とレオロジー的性質も検討した。超分子ゲルオクチル基とデシル基を持つ化合物ではプロピレンカーボネートゲルの熱安定性が GBL ゲルや DMSO ゲルよりも高く、固くて弾性的性質もある。

第五章では、4-デシルオキシ-4'-ペルフルオロヘキシルプトキシ-1,1'-ビフェニルの相選択的なゲル化剤としての機能を検討した。この化合物では、異なる溶媒系、特にアミンと油において効果的なゲル化能を示した。加熱冷却することで、0.2wt%程度の低濃度で油とアミンをゲル化できた。環境改善材料への応用を考慮し、THF 溶液とトルエン溶液を用いたゲル化能を検討したところ、海水との混合溶媒においては THF 溶液がトルエン溶液よりも優れていることが分かった。トルエン溶液では、効果的ではなかった原因を走査型電子顕微鏡観察から検討した。

第六章では、4-アルコキシ安息香酸 4-[4-(ペルフルオロヘキシル)プトキシフェニルエステル誘

導体の液晶性とゲル化能を検討した。その結果、末端炭素鎖が伸長するとゲル化能が上昇した。ビフェニルカルボン酸にすることで、ゲル化能も上昇し、液晶性を示す温度幅も拡大した。

第七章においては、4-[2-ペルフルオヘキシル]エチルチオ-3'-フルオロ-4'-アルコキシビフェニル誘導体を用いた擬ゲル状態の色素増感電解質を検討した。4-[2-ペルフルオヘキシル]エチルチオ-3'-フルオロ-4'-アルコキシビフェニル誘導体を含むゲル電解質では、電解液と同等のイオン伝導度を示すことが分かった。

第8章では、本学位論文の結論と今後の展望について記した。

学 位 論 文 内 容 の 要 旨	
学位論文題目	Synthesis, liquid crystalline property, gelation ability and application of fluoroalkyl derivatives without protic fragments
氏 名	Cao Banpeng
<p>In the past several decades, liquid crystals and supramolecular gels have been widely applied to liquid crystal display, gelling cryogenic fuels <i>etc.</i> Multifunctional materials containing liquid crystalline property and gelation ability as liquid crystalline physical gels have been prepared. The liquid crystalline physical gels usually compose two major components, liquid crystals and gelators. In this study, multifunctional materials showing liquid crystalline property and gelation ability are explored in 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl and 4-[4-(perfluorohexyl)butoxy]phenyl 4-alkoxybenzoates derivatives. As supramolecular phase selective gelators, 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives have been investigated in environmental recovery. 4-[2-(Perfluorohexyl)ethylthio]-3'-fluoro-4'-alkoxybiphenyl derivatives, as a kind of low molecular weight gelators, have been investigated in quasi-solid-state electrolytes. The research backgrounds for soft matter and research purposes in this work were introduced in Chapter 1.</p> <p>In Chapter 2, in order to explore the driving force for the formation of liquid crystalline physical gels in the subsequent study, different kinds of compounds such as 4-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives and 4-[4-(perfluorohexyl)butoxy]phenyl 4-alkoxybenzoates derivatives were synthesized. In order to investigate effect of semifluoroalkyl group, compounds with alkyl groups were also synthesized. And in order to investigate <math>\pi</math>-<math>\pi</math> interactions, the number of benzene in core groups were explored. 4-[2-(Perfluorohexyl)ethylthio]-3'-fluoro-4'-alkoxybiphenyl derivatives were also synthesized and applied to quasi-solid-state dye-sensitized electrolytes.</p> <p>In Chapter 3, liquid crystalline properties of 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives were explored. The terminal groups of 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives were explored from butyl group to decyl group. The types of textures mesophases such as smectic C, smectic A mesophase were observed. Compounds with a single benzene group do not show liquid crystalline property, while with a biphenyl group show liquid crystalline properties. Liquid crystalline properties of 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives depending on terminal groups, the core groups and semifluoroalkoxy groups which were proved.</p> <p>In Chapter 4, gelation ability of 4-alkoxy-4'-semifluoroalkoxybiphenyl derivatives were investigated. 4-Pentyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl and 4-hexyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)-butoxy]-1,1'-biphenyl can gelatinize <math>\gamma</math>-butyrolactone even at critical gelation concentration of 0.5 wt%. 4-Octyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl and 4-decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl also gelatinize propylene carbonate at the similar critical gelation concentration. The aggregation state was explored using scanning electron microscope, infrared spectra and <math>^1\text{H}</math> NMR spectra. In propylene carbonate xerogel system formed by 4-pentyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl, the molecules form three dimensional fiber networks without hydrogen bonding. Thermal and rheological properties of supramolecular gels were also investigated. Supramolecular gels formed by 4-octyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl and 4-decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)-butoxy]-1,1'-biphenyl in propylene carbonate are more thermally stable than other solvents such as</p>	

$\gamma$ -butyrolactone and DMSO, and show rigidity and elastic characters.

In Chapter 5, 4-decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl were studied as a phase selective gelator. The gelators show effective gelation abilities in different solvents, especially in oil and amine. 4-Decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl can gelatinize oil and amine at low concentration even of 0.2 wt% in heating-cooling cycle. In order to suit for environmental applications, the gelation abilities of 4-decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl solutions in THF and toluene were investigated with the mixture of sea water and oil/amine at room temperature. The results show that selective gelation abilities of solution in THF are better than that in toluene. The reason of low effective gelation ability of 4-decyloxy-4'-[4-(perfluorohexyl)butoxy]-1,1'-biphenyl solution in toluene was investigated by scanning electron microscope.

In Chapter 6, 4-[4-(perfluorohexyl)butoxy]phenyl 4-alkoxybenzoates as a new types of molecular structure were explored in liquid crystalline property and gelation ability. As the carbon number of terminal alkoxy group slightly increases, the gelation abilities are increased. The ester derivatives with biphenyl carboxylates show wider thermal range of mesophase than that with fewer aromatic cores. At the same time, the gel to sol transition temperature of ester derivatives with biphenyl carboxylates in *n*-octane and  $\gamma$ -butyrolactone are higher than that with benzoates. The benzene groups and terminal substitution groups play important roles in liquid crystalline property and gelation ability, which were proved again.

In Chapter 7, 4-[2-(perfluorohexyl)ethylthio]-3'-fluoro-4'-alkoxybiphenyl derivatives as low molecular weight gelators were explored in quasi-solid-state dye-sensitized electrolytes. The gel electrolyte with 4-[2-(perfluorohexyl)ethylthio]-3'-fluoro-4'-dodecyloxy-1,1'-biphenyl shows similar effective ionic conductivity to electrolyte solution.

In Chapter 8, the conclusions of this dissertation and prospects for future study were described.

# 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

## (博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 <b>719</b> 号	氏名	Cao Banpeng
最終試験担当者	主 査	岡本 浩明	
	審 査 委 員	笠谷 和男	
	審 査 委 員	堤 宏守	
	審 査 委 員	鬼村 謙二郎	
	審 査 委 員	山吹 一大	
<b>【論文題目】</b>			
Synthesis, liquid crystalline properties, gelation abilities and applications of perfluoroalkyl derivatives without protic groups (プロトン性グループを含まないペルフルオロアルキル基誘導体の合成、液晶性、ゲル化能及び応用)			
<b>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</b>			
<p>ソフトマターとは高分子、液晶、ゲル、生体分子など柔らかい分子集合体からなる物質群の総称であり、ソフトマターは材料面での応用研究だけでなく、機能の多様性から基礎研究の面でも注目されている。ソフトマターは分子集合状態に基づく機能を発現するものの、液晶性とゲル化能を併せ持つものはほとんど例がない。</p> <p>本論文では、ソフトマターの機能の中で液晶とゲルに着目し、単一物質としては液晶性を示し、有機溶媒中ではゲル化剤として機能する低分子量化合物の開発をめざし、液晶核部分のベンゼン環の数を変えた化合物や末端置換基にペルフルオロアルキル基を導入した一連の化合物を合成した。合成した化合物については、液晶性の有無と有機溶媒中におけるゲル化能を調べ、化学構造と機能の関係性を明らかにした。</p> <p>さらに、ゲル化剤溶液をオイル/水混合分散液中に室温で添加することによりオイルを選択的にゲル化でき、海水中からオイルを選択的に回収する技術へ応用可能なことがわかった。</p> <p>第一章では、序論として、ソフトマターの説明や機能など、本論文の研究目的に即した説明があった。</p> <p>第二章では、本研究で開発したペルフルオロアルキル基を含む化合物の合成方法の説明があった。</p> <p>第三章では、一連のジエーテル誘導体の液晶性を調べ、ペルフルオロアルキル基を有するベンゼン環数2の誘導体は2種類のスメクチックA相を発現するなど、分子構造と液晶性に関する物性を明らかにした。</p> <p>第四章では、一連のジエーテル誘導体のゲル化能を調べ、ペルフルオロアルキル基を有するベンゼン環数2の誘導体が多様な有機溶媒をゲル化し、さらに、この化合物の10%THF溶液を各種有機溶媒中に添加することにより、加熱すること無く、カルボン酸、アルデヒドなどをゲル化できることを明らかにした。</p> <p>第五章では、アミン類や合成油、鉱油などの環境汚染物質のゲル化試験を行い、塩基性環境や酸性環境下においても水相環境汚染物質をゲル化できることを明らかにした。</p> <p>第六章では、エステル誘導体の液晶性とゲル化能を検討し、ペルフルオロアルキル基の存在が、液晶性の熱安定性の向上に寄与しているとともに、ゲル化能にも重要な役割を担っていることを明らかにした。</p> <p>第七章では、分子内にエチルチオ基を配置した化合物のゲル化能を解明するとともに、有機電解液をゲル化した有機ゲル電解質のイオン伝導度が電解液と同レベルの値であることを明らかにした。</p> <p>第八章は、本論文全体の総括について述べた。</p> <p>公聴会では約15名の出席が有り、多数の質問があった。主な質問内容は、有機ゲル化剤の分子構造とゲル化能や有機ゲル化剤の凝集構造に関するもので、アルキル鎖長とゲル化能との相関関係や分子間相互作用に関する具体的な分子間力に関する質問であった。さらにゲル化可能な溶媒系の範囲や濃度に関する質問や有機ゲル化剤の回収方法に関する質問があった。これらの質問に対して、概ね的確な解答がなされた。</p>			

以上により、本研究は、独創性、有効性、実用性に優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

尚、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。

※査読付き論文（3編）

1. Banpeng Cao, Yuu Sakano, Yuta Kaneshige, Asami Ohashi, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, Quasi-solid-state Dye-sensitized Solar Cell with Ionic Gel Electrolytes by Semifluorinated Alkoxyl Benzene Derivatives, *ECS Transactions*, **75** (52), 161-167 (2017).
2. Banpeng Cao, Yuta Kaneshige, Yuya Matsue, Yuki Morita and Hiroaki Okamoto, 4-Perfluoroalkylbutoxybenzene derivatives as liquid crystalline organogelators based on phase-selective gelators, *New Journal of Chemistry*, **40**, 4884-4887 (2016).
3. Banpeng Cao, Sana Hayashida, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, Synthesis, liquid crystal property and gelation ability of semi-fluorinated 4-alkoxyphenyl 4-alkoxybenzoates, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **632**, 49-56 (2016).