

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	液晶性を有する安息香酸フェニル系ゲル化剤と機能性有機液体で形成した物理ゲルの液晶ーゲル物性相関と応用展開に向けた物性評価
氏 名(Name)	松本 健太
<p>ソフトマテリアルとは、固体の性質と液体の性質を併せ持つ「柔らかい物質」を表している。そのなかで、液晶は固体の性質である光学的異方性をもつ液体であるのに対し、ゲルは液体の流動性は失われているが、イオン伝導性などは液体よりの性質を持つ。この相反する性質を溶媒の有無によりどちらかを発現する低分子量の化合物が近年注目されてきている。以前 H. Okamoto らは、分子末端位にフルオロアルキル基やクマリン骨格を有する棒状の低分子量芳香族化合物の一部がバルク状態で加熱・冷却するとスメクチック A (SmA) 相やネマチック (N) 相を示す液晶化合物であり、それを種々の有機液体中で加熱溶解し冷却することで物理ゲルを形成することを見出した。低分子量の化合物を用いて調製したゲルは分子間相互作用による自己組織化によって繊維状会合体を形成し、それが液体を包み込むことで流動性を失う。その多くが水素結合を介しているが、これらの化合物は水素結合性の官能基を有していないため、自己組織化における駆動力が不明瞭である。さらに、フルオロアルキル基やクマリン骨格を有する液晶化合物のすべてがゲル化を引き起こすわけではなく、官能基の接続位置等の小さな変化でもゲル化能の有無が顕著に現れる。</p> <p>そこで、本研究では、液晶核に安息香酸フェニルエステルを、極性官能基としてフルオロアルキル基または 2-オキソ-2<i>H</i>-クロメン-6-イル基（クマリン骨格）を選択して同族体を系統的に合成し、これらの液晶および有機ゲルにおける熱物性および分光分析と計算化学を用いた構造解析から自己組織化構造や相反する性質の相関関係について考察した。さらに、機能性有機液体を用いて調製したゲルを用いて熱物性における液晶とゲルの相関関係や構造解析を行い、応用展開する上で重要なレオロジー特性やイオン伝導性の評価を行った。</p> <p>第 2 章では、含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤に関してはベースとして 4'-(<i>1H,1H,2H,2H</i>-tridecafluorooctyl-thio)phenyl 4-alkoxybenzoates（化合物 <b>1-n</b>）、これらのエステル基の配向方向を逆にした 4'-alkoxyphenyl 4-(<i>1H,1H,2H,2H</i>-tridecafluorooctylthio)benzoates（化合物 <b>2-n</b>）とチオエーテル基をエステル基に変えた 4'-(<i>1H,1H,2H,2H</i>-tridecafluoro)benzoyloxy 4-alkoxybenzoates（化合物 <b>3-n</b>）をそれぞれ合成した。さらにこれらのアルキル基を <i>1H,1H,2H,2H</i>-tridecafluorooctylthio group に置換した化合物 <b>2-F</b>、<b>3-F</b> をそれぞれ合成した。加えて、含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤では、ベースとして既知の 2-oxo-2<i>H</i>-chromen-6-yl 4-alkoxybenzoates（化合物 <b>4-n</b>）とフェニレン基をビフェニレン基にした 2-oxo-2<i>H</i>-chromen-6-yl 4-alkoxybiphenyl-4'-carboxylates（化合物 <b>5-n</b>）を合成した。化合物 <b>1-n</b>、<b>2-n</b>、<b>3-n</b> の一部と化合物 <b>3-F</b> において偏光顕微鏡観察から SmA やスメクチック C (SmC) 相の発現を確認した。また、化合物 <b>1-8</b> および <b>2-8</b> の末端アルキル鎖をフッ素化した化合物 <b>2-F</b> において、融点の増大により液晶性が喪失した。化合物 <b>3-8</b> の末端アルキル鎖をフッ素化した化合物 <b>3-F</b> において、融点の増大によりモノトロピック転移で SmA 相のみ発現を確認した。これにより、化合物のフッ素化は液晶化合物として不利に働く可能性が示唆された。一方、化合物 <b>4-n</b> はモノトロピック転移でのみ N 相または SmA 相の発現を確認し、化合物 <b>5-n</b> ではエナンチオトロピック転移で N 相または SmA 相の発現を確認した。</p>	

ここで、温度可変赤外全反射吸収法（ATR/VT-IR）によって化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8**、**3-F**、**5-n** の各状態における分子配列を推定した。化合物 **1-8** では SmA 相発現時に  $\pi$ - $\pi$  スタッキング由来の自己組織化が、化合物 **2-8** では SmA 相発現時にフルオロアルキル基が正対する方向に配置されるように自己組織化していると示唆される。化合物 **3-8** では、化合物 **1-8** と同様の自己組織化が SmC 相および SmA 相発現時に起こっていると示唆される。また、化合物 **5-n** については、偶奇効果によって  $\pi$ - $\pi$  スタッキング由来または双極子-双極子相互作用による自己組織化が変化することが示唆された。

**第 3 章**および**第 4 章**では、合成したゲル化剤の有機溶媒（第 3 章）およびイオン液体（第 4 章）を用いたゲル化試験を行った。これらの化合物をアルコールであるエタノールや 1-オクタノール、高誘電率溶媒であるジメチルスルホキシド（DMSO）やプロピレンカーボネート（PC）、疎水性イオン液体である

[BMIM][TFSA]に対して 5wt%以下の添加でゲルを形成することを確認した。一方で、化合物 **2-n** では炭化水素である *n*-オクタンに対して添加するとゲルを形成するのに対し、化合物 **1-n** ではゲル化せず溶解した。これは、ゲル化時の自己組織化にアルキル鎖が関与していないために、*n*-オクタンとアルキル鎖で疎水性相互作用が起これ、これが溶媒和を引き起こすことで化合物が溶解したと示唆される。また、PC を用いてゲル化試験を行った時、化合物 **1-8** は化合物 **2-8** より多くの添加量が必要であった。化合物 **2-8** に含まれるフェニレン基中の  $\pi$  電子が持つ電子供与性と PC の電子受容性に起因するドナー-アクセプター相互作用が発現したと示唆される。一方で、PC とのドナー-アクセプター相互作用が化合物 **2-8** のときと比較して小さくなったといえる。ここから、化合物 **1-8** ではゲル化時の自己組織化に  $\pi$  電子が関与していると推定した。加えて、化合物 **4-n** および **5-n** において PC ゲルの形成には、SmA 相由来の層構造が関与していると示唆された。ここで、PC ゲルや[BMIM][TFSA]ゲルにおいて分光分析と計算化学を用いて構造解析を行ってゲル化の自己組織化のにおいて鍵となる相互作用を推定すると、化合物 **1-n** および化合物 **3-n** では  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、化合物 **2-n** では親フルオラス効果であった。また、化合物 **4-n** および化合物 **5-n** については、前者は双極子-双極子相互作用、後者はクマリン骨格由来の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングであると示唆された。

**第 5 章**では、イオン液体のデザイナー性溶媒としての特長を生かし、プロトン伝導性と疎水性といった一見すると相反する性質を示す HPILs (Hydrophobic and protic ionic liquids)をフッ素の疎溶媒性と芳香族アミンの弱塩基性の疎水性ユニットを用いて、新たに合成した。合成した HPILs は疎水性を示すことを定性的（目視による水との相分離）にも定量的（HPLC を用いた 1-オクタノール-水分配係数推定）にも確認した。さらに、室温でのイオン伝導性も高粘度の液体でありながら一般的な有機電解液と同等であった。また、イオン伝導のメカニズムは、一般的な希薄系電解液で見られる溶媒和クラスターによる Vehicle 機構ではなく、イオンホッピングによる Grotthuss 機構であると推定した。さらに、NMR や DFT 計算から合成した HPILs の基礎物性の裏付けを行った。

**第 6 章**では、第 5 章で合成した HPILs を溶媒として、第 2 章で合成した含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤を用いて調製した HPIL ゲルにおけるゲルの熱物性とレオロジー特性、イオン伝導性を評価した。化合物 **3-8** および **3-F** で形成したゲルは、剪断前後で粘度変化がほぼ見られなかったことから、チキソトロピー性を有していた。一方で、化合物 **3-8** および **3-F** で形成したイオン液体ゲルにおいて、ゲル化後のイオン伝導に関する活性化エネルギーはゲル化前の 1.5~2 倍程度大きくなった。ここで、PFG-NMR を用いて自己拡散係数を求めたところ、カチオン（あるいはアニオン）とゲル化剤の間で相互作用が起きているが、これもイオン伝導する際の媒介になっている可能性が示唆された。

本博士論文は、上記に加えて序論を記した**第 1 章**と本論文の総括を記した**第 7 章**で構成している。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Correlation between Mesogenic and Gelation Properties of Physical Consisted by Mesogenic Phenyl Benzoate-based Gelators and Functional Organic Solutions, and Their Physicochemical Properties for Application
氏 名 (Name)	MATSUMOTO Kenta
<p>Soft materials have both solid and liquid properties. Among them, liquid crystals (LCs) are liquids with optical anisotropy, which is a property of solids, whereas gels lose the fluidity but have properties of liquids such as ionic conductivity. Low molecular-weight compounds that exhibit either of these opposing properties, depending on the presence or absence of a solvent, have attracted attention in recent years. Previously, H. Okamoto <i>et al.</i> found that some rod-shaped low molecular-weight aromatic compounds containing fluoroalkyl groups at the terminal position of molecules exhibit a Smectic A (SmA) phase when heated and cooled in the bulk state, and form physical gels by heating, dissolving and cooling in various organic solutions. These low molecular-weight compounds form fibrous aggregates by self-assembly through intermolecular interactions, which then encapsulate the liquid, resulting in gelation. Many of low molecular-weight compounds which can gelatinize the solvents contains hydrogen bonding functional groups, however, these compounds do not have, so the driving force in self-assembly is not elucidated. Furthermore, not all LC materials with fluoroalkyl groups cause gelation, and even small changes, such as the connection position of the functional group, can significantly affect the presence or absence of gelation ability.</p> <p>In this study, phenyl benzoates containing fluoroalkyl groups or a 2-oxo-2<i>H</i>-chromen-6-yl group (a coumarin skeleton) synthesized and the correlation between the self-assembled structures and conflicting properties in these liquid crystals and organogels was discussed based on thermodynamic properties and structural analysis using spectroscopic analysis and computational chemistry. Furthermore, the correlation between liquid crystals and gels in thermodynamic properties and structural analyses were carried out using gels prepared from ionic liquids, which known as functional organic liquids, and the rheological properties and ionic conductivity, which are important for application development, were evaluated.</p> <p>In <b>Chapter 2</b>, 4'-(1<i>H</i>,1<i>H</i>,2<i>H</i>,2<i>H</i>-tridecafluorooctylthio)phenyl 4-alkoxybenzoates (compounds <b>1-n</b>) were synthesized as a basis of fluorine-containing phenyl benzoate-based gelators. In addition, 4'-alkoxyphenyl 4-(1<i>H</i>,1<i>H</i>,2<i>H</i>,2<i>H</i>-tridecafluorooctylthio)benzoates (compound <b>2-n</b>), which has different orientation of an ester group of compounds <b>1-n</b>, and 4'-(1<i>H</i>,1<i>H</i>,2<i>H</i>,2<i>H</i>-tridecafluorooctylthio)benzoates, where the thioether group is changed into an ester group, were also synthesized. Compounds <b>2-F</b> and <b>3-F</b> were further synthesized by substituting these terminal alkyl chains with 1<i>H</i>,1<i>H</i>,2<i>H</i>,2<i>H</i>-tridecafluorooctylthio groups, respectively. Some of compounds <b>1-n</b>, <b>2-n</b>, <b>3-n</b>, and <b>3-F</b> exhibited SmA and/or smectic C (SmC) phases under polarizing microscopy. I On the other hand, compound <b>2-F</b> were not mesogenic due to an increasing in melting point. Compound <b>3-F</b> exhibited only a SmA phase via a monotropic transition, whereas compound <b>3-8</b> exhibited a SmA phase via an enantiotropic transition and exhibited an enantiotropic SmC phase. It is suggested that the fluorination of the compounds may work adversely as LC materials. Here, the molecular arrangement of compounds <b>1-8</b>, <b>2-8</b>, <b>3-8</b>, and <b>3-F</b> in their respective states was estimated by temperature-variable infrared total reflectance absorption (ATR/VT-IR). In compound <b>1-8</b>, <math>\pi</math>-<math>\pi</math> stacking-derived self-assembly is suggested during exhibiting SmA phase, while in compound <b>2-8</b>, the fluoroalkyl groups are self-assembled to be positioned in the orthogonal direction</p>	

during exhibiting SmA phase. In compound **3-8**, similar self-assembly to compound **1-8** is suggested to occur during SmC and SmA phase exhibition. Moreover, 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-alkoxybenzoates (compounds **4-n**) were synthesized as a basis of coumarin-containing phenyl benzoate-based gelators. In addition, 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-alkoxybiphenyl-4'-carboxylates (compounds **5-n**), which the phenylene group of compounds **4-n** substituted to a biphenylene group, were synthesized. compounds **5-n** exhibited enantiotropic SmA and/or N phases whereas compounds **4-n** exhibited SmA and/or N phases via a monotropic transition. Self-assembly phenomena occurred by  $\pi$ - $\pi$  stackings or a dipole-dipole interaction between coumarin skeletons, which changed by an even-odd effect, supporting in ATR/VT-IR.

In **Chapters 3 and 4**, gelation tests of the synthesized LC materials with organic solvents (Chapter 3) and ionic liquids (Chapter 4) were examined. These compounds were able to gelatinize the alcohols such as ethanol and 1-octanol, the high dielectric solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO) and propylene carbonate (PC), and the hydrophobic ionic liquid such as [EMIM][TFSA] and [BMIM][TFSA] at less than 5wt% addition. On the other hand, compound **2-n** were also able to gelatinize *n*-octane, whereas compound **1-n** did not gelatinize because of dissolution. The compounds dissolved due to hydrophobic interactions between *n*-octane and the alkyl chains, which caused solvation, as the alkyl chains were not involved in the self-assembly during gelation. Compound **1-8** also required more addition than compound **2-8** when the gelation test was examined using PC. It is suggested that the donor-acceptor interaction appeared due to the electron donating of the  $\pi$ -electrons in the phenylene groups in compound **2-8** and the electron-accepting of PC. On the other hand, the donor-acceptor interaction with PC was smaller than in compound **2-8**. From this, it was inferred that  $\pi$ -electrons are involved in the self-assembly during gelation in compound **1-8**. In addition, Gelation of PC with compounds **4-n** and **5-n** is related to a layered structure caused by SmA phase exhibition. Furthermore, structural analysis using spectroscopic analysis and computational chemistry in PC gels and [BMIM][TFSA] gels to estimate the key interactions in the self-assembly of gelation revealed  $\pi$ - $\pi$  stacking for compounds **1-n** and **3-n** and a fluorophilic effect for compounds **2-n**. Moreover, the key interaction in the self-assembly of gelation for compounds **4-n** and **5-n** are dipole-dipole interactions and/or  $\pi$ - $\pi$  stackings.

In **Chapter 5**, Hydrophobic and protic ionic liquids (HPILs), where ionic liquids are well-known the designers' solvents, were newly synthesized as exhibiting proton conductivity and hydrophobicity, using the hydrophobic solvency of fluorine and the weakly basic hydrophobic units of aromatic amines. The synthesized HPILs exhibited hydrophobicity. In addition, the ionic conductivity at room temperature was comparable to that of general organic electrolytes, despite being a highly viscous liquid. The ionic conduction mechanism was estimated to be the Grotthuss mechanism due to ion hopping. Furthermore, the basic physicochemical properties of the synthesized HPILs were corroborated from NMR and DFT calculations.

In **Chapter 6**, the thermodynamic and rheological properties, and ionic conductivity of HPIL gels prepared using the HPILs synthesized in **Chapter 5** as solvents and the compounds synthesized in Chapter 2 as gelators were evaluated. The gels formed with compounds **3-8** and **3-F** were thixotropic, as there was almost no viscosity change before and after shearing. On the other hand, the activation energy for ionic conduction after gelation was about 1.5 ~ 2 times larger than that before gelation. The PFG-NMR results suggest that HPILs of cation and/or anion interacted with the gelator, which may also be a mediator for ionic conduction.

In addition to the above, this doctoral dissertation also consists of **Chapter 1** with an introduction and **Chapter 7** with a summary and a conclusion.



# 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	松本 健太
審 査 委 員	主 査：岡本 浩明
	副 査：堤 宏守
	副 査：鬼村謙二郎
	副 査：村藤 俊宏
	副 査：山吹 一大
論 文 題 目	液晶性を有する安息香酸フェニル系ゲル化剤と機能性有機液体で形成した物理ゲルの液晶ーゲル物性相関と応用展開に向けた物性評価 (Correlation between Mesogenic and Gelation Properties of Physical Consisted by Mesogenic Phenyl Benzoate-based Gelators and Functional Organic Solutions, and Their Physicochemical Properties for Application)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>サーモトロピック液晶は光学的異方性をもつ液体であり、低分子ゲルは結晶化の準安定状態として位置付けられ、いずれも液体の性質を持ったまま固体のような振る舞いを示す材料である。これらはどちらも加熱冷却など外部刺激によって相転移が起こり、低分子量化合物の分子間相互作用による自己組織化でこれらの現象が発現する。近年、クマリン骨格やフルオロアルキル基を有する低分子量の液晶化合物の一部が種々の有機液体中で加熱溶解し冷却することで物理ゲルを形成することが報告されている。しかし、液晶化合物が低分子ゲルになる例が稀有な存在であり、液晶性とゲル物性の相関関係や自己組織化構造の違いなど明らかになっていない点が多い。そこで、本研究では、分子末端位にフルオロアルキル基またはクマリン骨格を有する安息香酸フェニルエステルを新たに合成し、これらの液晶性やゲル物性を評価し、エステル基の配向方向などの分子中に含まれる官能基の違いが液晶性やゲル物性に与える影響について、熱物性や分光学的手法と計算化学を用いた構造解析から考察した。また、ゲル化剤だけでなく、ゲル化する溶媒もプロトン伝導性と疎水性の相反するような性質を同時に達成するような疎水性を示すプロトン性イオン液体を新たに合成した。さらに合成したゲル化剤とイオン液体を用いて調製したゲルのレオロジー特性やイオン伝導性から、新たな燃料電池用電解質材料への実現可能性について検討した。</p> <p>第1章では、本博士論文の根幹となる液晶や低分子ゲル、イオン液体などの概説をまとめた。第2章では、合成したゲル化剤の液晶材料としての熱物性の評価と自己組織化構造の推定を行った。その結果、フルオロアルキル基を有するゲル化剤ではスメクチック A 相の発現を確認した。また、エステル基の配向方向によって自己組織化に寄与する分子間相互作用が異なることを示した。第3章および第4章では、合成したゲル化剤と市販の有機溶媒およ</p>	



びイオン液体を用いて調製したゲルを用いて熱物性や構造解析を行った。その結果、一部の化合物で形成したゲルでは、低分子ゲルの通説とは異なる安定状態として存在しうるゲルもあることを示した。また、ゲルの自己組織化構造は液晶状態と同様な構造をとることを見出した。特に、イオン液体ゲルにおいて、通常の低分子ゲルとは異なり、安定状態となるゲルでは droplet texture が発現し、これが剪断後の粘度が剪断前の粘度と同等であるチキソトロピーの付与に繋がる稀有な存在であることを見出した。第 5 章では、プロトン伝導性と疎水性の相反するような性質を同時に達成するようにイオン液体を合成し、これらの粘度やイオン伝導性といった基礎物性を評価した。その結果、定量的にも定性的にも疎水性であることを確認した。また、イオン伝導性についても、特異的な性質を示した。第 6 章では、第 2 章で合成したゲル化剤と第 5 章で合成したイオン液体を用いて調製した新たな材料のイオン伝導性や粘度から、新規電解質材料としての初期評価を行った。安全性向上につながるチキソトロピー性の付与とイオン拡散の担保がトレードオフであるため、どちらを優先するかによって構造最適化が必要であることを示した。最後に、本研究の総括を行い、今後の更なる化合物への適用とスクリーニング、応用展開に向けた期待を述べた。

公聴会には 16 名の参加者があり、主な質問内容は、合成したゲル化剤やイオン液体の新規性、IR や NMR による起きている分子間相互作用の推定の妥当性、拡散係数と粘度の対応関係、今回調製したゲルを用いた今後の応用展開に向けた問題点の解決方法などについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、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。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計 7 編、参考論文 計 2 編）

(a) 査読のある雑誌等

- 1) Yui Endo, Yuri Hatsuda, Nonoka Suzuki, Kenta Matsumoto, Yuki Morita, Hiroaki Okamoto, “Gelation Properties and Spectroscopic Analysis of 2-Oxochromen-6-yl 4-Alkoxybenzoates with Organic Solvents”, *Chemistry Letters* **2023**, 52, 337.
- 2) Kenta Matsumoto, Takeru Sunada, Yuki Murata, Tomohiro Yoshida, Yuki Morita, Hiroaki Okamoto, “Development of Novel Protic Ionic Liquid Gels Applied for CO<sub>2</sub> Separation Materials”, *Tetsu-to-Hagané* **2024**, 110, 558.

(b) 査読のある国際会議の会議録等

- 3) Matsumoto Kenta, Yamaguchi Junya, Kawamoto Yuta, Suzuki Yosci, Mutaguchi Soma, Morita Yuki, Okamoto Hiroaki, “Effect of Different Orientation of An Ester Group on Mesomorphic and Gelation Properties of Phenyl Benzoates Containing A Fluoroalkyl Chain”, *Proceedings of the 29th International Liquid Crystal Conference* **2024**, 28.
- 4) Okamoto Hiroaki, Hatsuda Yuri, Kaku Sho, Matsumoto Kenta, Morita Yuki, “Gelation ability and self-assembly phenomena of liquid crystal materials having a coumarin skeleton at the terminal position”, *Proceedings of the 29th International Liquid Crystal Conference* **2024**, 31.

- 5) Matsumoto Kenta, Kojo Atsuki, Takenaka Ryotaro, Morita Yuki, Okamoto Hiroaki, "Syntheses, Mesomorphic and Gelation Properties of Phenyl Benzoates Core Containing Fluoroalkyl Chains", *Proceedings of the 29th International Liquid Crystal Conference* **2024**, 48.
- 6) Kenta Matsumoto, Yuki Fujita, Takumi Sugiura, Junya Yamaguchi, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, Ban-Peng Cao, Qiang Xiao, Hiroaki Okamoto, "Synthesis and Electrochemical Properties of Fluorine-Containing Hydrophobic Ionic Liquid Gels with Low-Molecular Gelators", *ECS Meeting Abstracts* **2024**, MA2024-02, 4689.
- 7) Kenta Matsumoto, Takumi Sugiura, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, Hiroaki Okamoto, "Synthesis and Electrochemical Properties of Organic Gel Electrolytes Based on Low Molecular Weight Gelators", *ECS Meeting Abstracts* **2024**, MA2024-02, 5088.