

2024年度 博士論文

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 Gels Consisted by Mesogenic  
Phenyl Benzoate-based Gelators and Functional  
Organic Solutions, and Their Physicochemical  
Properties for Application)

2025年3月

山口大学大学院 創成科学研究科

松本 健太



# 要 旨

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集合体を形成し、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。

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*H*-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。

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'-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio)phenyl 4-alkoxybenzoates (化合物 1-*n*)、これらのエステル基の配向方向を逆にした 4'-alkoxyphenyl 4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio)benzoates (化合物 2-*n*) とチオエーテル基をエステル基に変えた 4'-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluoro)benzoyloxy 4-alkoxybenzoates (化合物 3-*n*) をそれぞれ合成した。さらにこれらのアルキル基を 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio group に置換した化合物 2-F、3-F 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*H*-chromen-6-yl 4-alkoxybenzoates (化合物 4-*n*) とフェニレン基をビフェニレン基にした 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-alkoxybiphenyl-4'-carboxylates (化合物 5-*n*) を合成した。化合物 1-*n*、2-*n*、3-*n* の一部と化合物 3-F 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 1-8 および 2-8 の末端アルキル鎖をフッ素化した化合物 2-F において、融点の増大により液晶性が喪失した。化合物 3-8 の末端アルキル鎖をフッ素化した化合物 3-F 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 4-*n* 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 5-*n* 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。

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。

---

# Abstract

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 *et al.* 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.

In this study, phenyl benzoates containing fluoroalkyl groups or a 2-oxo-2*H*-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.

In **Chapter 2**, 4'-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio)phenyl 4-alkoxybenzoate homologs (compounds **1-n**) were synthesized as a basis of fluorine-containing phenyl benzoate-based gelators. In addition, 4'-alkoxyphenyl 4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio)benzoate homologs (compound **2-n**), which has different orientation of an ester group of compounds **1-n**, and 4'-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio)benzoate homolog, where the thioether group is changed into an ester group, were also synthesized. Compounds **2-F** and **3-F** were further synthesized by substituting these terminal alkyl chains with 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio groups, respectively. Some of compounds **1-n**, **2-n**, **3-n**, and **3-F** exhibited SmA phases under polarizing microscopy. In addition, some of the compounds **3-n** also exhibited smectic C (SmC) phases. On the other hand, compound **2-F** were not mesogenic due to an increasing in melting point. Compound **3-F** exhibited only a SmA phase via a monotropic transition, whereas compound **3-8** 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 **1-8**, **2-8**, **3-8**, and **3-F** in their respective states was estimated by temperature-variable infrared total reflectance absorption (ATR/VT-IR). In compound **1-8**,  $\pi$ - $\pi$  stacking-derived self-assembly is suggested during exhibiting SmA phase, while in compound **2-8**, the fluoroalkyl groups are self-assembled to be positioned in

the orthogonal direction 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 were qualitatively (phase separation from water checking visually) and quantitatively (1-octanol-water partition coefficient estimation using HPLC) confirmed that they exhibit 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, rather than the Vehicle mechanism due to solvation clusters observed in common dilute electrolytes. 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.



---

# 目 次

要 旨.....	I
Abstract.....	III

## 第 1 章 序論

1.1 ソフトマテリアル.....	1
1.2 液晶.....	1
1.3 ゲル.....	3
1.4 低分子ゲル.....	4
1.5 レオロジー.....	5
1.6 含フッ素化合物.....	8
1.7 クマリン.....	9
1.8 イオン液体.....	10
1.9 燃料電池.....	12
1.10 CO <sub>2</sub> 分離回収技術.....	13
1.11 アミン.....	14
1.12 研究概要.....	15
1.13 参考文献.....	18

## 第 2 章 安息香酸フェニル系ゲル化剤の合成および液晶性評価

2.1 緒言.....	21
2.2 実験.....	22
2.3 ゲル化剤の熱物性.....	38
2.4 ゲル化剤の液晶状態発現時における自己組織化構造の推定.....	43
2.5 小括.....	45
2.6 参考文献.....	45

---

<b>第3章</b>	<b>安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの熱物性と構造解析</b>	
3.1.	緒言.....	47
3.2.	実験.....	49
3.3.	有機溶媒中でのゲル化能.....	50
3.4.	小角 X 線回折および計算化学的手法による有機ゲルの構造解析.....	59
3.5.	赤外吸収スペクトルによる有機ゲル中における化合物の構造解析.....	64
3.6.	紫外-可視分光スペクトルと DFT 計算による有機ゲルの構造解析.....	68
3.7.	計算化学的手法によるエネルギー評価と熱物性との比較-相互作用の推定....	69
3.8.	小括.....	72
3.9.	参考文献.....	72
<b>第4章</b>	<b>安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体ゲルの熱物性と構造解析</b>	
4.1.	緒言.....	74
4.2.	実験.....	75
4.3.	イオン液体中でのゲル化能.....	76
4.4.	イオン液体ゲルのレオロジー特性と偏光顕微鏡観察.....	82
4.5.	赤外吸収スペクトルによるイオン液体ゲル中における化合物の構造解析.....	86
4.6.	PFG-NMR によるイオン液体-ゲル化剤間相互作用の推定.....	88
4.7.	小括.....	91
4.8.	参考文献.....	91
<b>第5章</b>	<b>プロトン性イオン液体の合成および基礎物性評価</b>	
5.1.	緒言.....	93
5.2.	実験.....	94
5.3.	イオン液体の基礎物性.....	99
5.4.	イオン液体のイオン伝導度.....	101
5.5.	DFT 計算によるプロトン性イオン液体の物性検討.....	106
5.6.	小括.....	109
5.7.	参考文献.....	110

<b>第6章</b>	<b>安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体ゲルの応用展開</b>	
6.1.	緒言.....	112
6.2.	実験.....	113
6.3.	プロトン性イオン液体ゲルの基礎物性.....	115
6.4.	プロトン性イオン液体ゲルのイオン伝導特性.....	117
6.5.	小括.....	120
6.6.	参考文献.....	121
<b>第7章</b>	<b>結論および総括.....</b>	<b>122</b>
	<b>研究業績.....</b>	<b>125</b>
	<b>謝 辞.....</b>	<b>131</b>



# 第1章 序論

## 1.1 ソフトマテリアル<sup>[1,2]</sup>

ソフトマテリアル (Soft materials、別名：ソフトマター Soft matter)は、高分子・液晶・コロイド・生体膜・生体分子といった「柔らかい」物質の総称である。これらは、共有結合だけでなく、非共有結合性の化学結合（水素結合、イオン結合、配位結合、静電相互作用 etc.）による分子集合体 (Molecular aggregates) によって物質内部の自由度が大きくなることによって、固体にみられる長距離秩序構造ではなく局所的な秩序構造をもつ。そのため、小さい剛性や外部応答性といった特異的な性質を示す。この固体とは異なる性質を単純な系に適用される化学物理を応用して記述した学問が「ソフトマター物理 (Soft matter physics)」であり、フランスの物理学者であった Pierre-Gilles de Gennes によって 1972 年から提唱されてきた<sup>[3-5]</sup>。そして 1991 年にノーベル物理学賞を受賞した研究として発展していった。この時の受賞講演から「ソフトマター」という言葉が浸透していった<sup>[6]</sup>。

## 1.2. 液晶<sup>[7-9]</sup>

液晶 (Liquid crystal) とは「結晶が持つ光学異方性を示す液体」であり、液体と結晶の間のような性質を示すことから、この名称が付けられた。液晶は、オーストリアの植物学者、Friedrich Richard Reinitzer が 1888 年に植物より単離した安息香酸コレステリル (Figure 1-2-1 (a)) の顕微鏡観察で発見した<sup>[10]</sup>。その後、1973 年に George William Gray らによって、現在でも一部の液晶ディスプレイ材料の成分として利用されており、室温で液晶状態を発現する 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl; Figure 1-2-1 (b))が報告され<sup>[11]</sup>、研究が盛んになった。

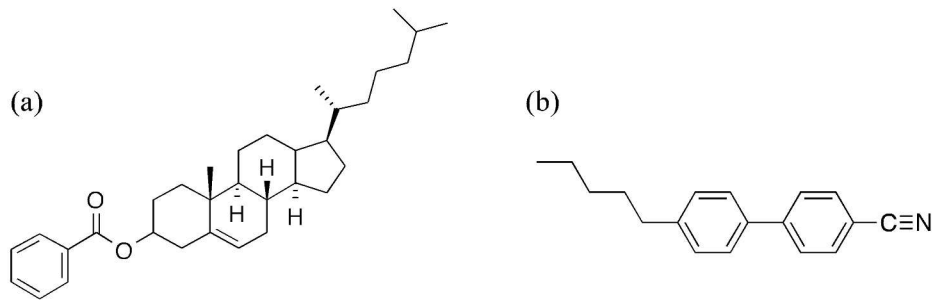


Figure 1-2-1. Chemical structures of (a) cholesteryl benzoate and (b) a famous liquid crystalline compound; 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl).

液晶は、「サーモトロピック液晶 (Thermotropic liquid crystals)」と「リオトロピック液晶 (Lyotropic liquid crystals)」の二種類に大別され、前者は液晶分子が温度や圧力などの外部環境によって液晶に変化するものであり、後者は水などの極性溶媒と混合した物質が濃度変化によって変化するものである。サーモトロピック液晶は温度変化によって「結晶相  $\rightleftharpoons$  液晶相  $\rightleftharpoons$  等方性液体相」と状態変化する (Figure 1-2-2)。液晶の基本骨格としては、(1) 液晶核 (Liquid crystalline core, Mesogenic core) となる剛直な部分、(2) 流動性を持たせるための比較的自由度の高い側鎖 (Flexible side chain)、(3) 誘電率異方性 (Dielectric anisotropy) を示すための側鎖 (Side chain) が挙げられる。

また、サーモトロピック液晶において代表的な液晶相には「ネマチック(Nematic: N)相」「スメクチック(Smectic: Sm)相」「コレステリック(Ch)相」がある。液晶は配向の秩序によってすべて一次元方向に分子軸が揃うが、その中での分子配置（並進の秩序）によって液晶相が変化する。N相は並進の秩序が乏しいため優れた流動性を持ち、Sm相は並進の秩序性が大きく、分子が層形成しているように配置する。また、Ch相はN相に似た分子配置をとるが、液晶分子にキラル中心を有するため層が捻れた螺旋構造のように配置している。この螺旋間隔（螺旋ピッチ）により吸収波長が異なり、螺旋ピッチを変えることにより可視光を吸収させることで発色する。Ch相はリオトロピック液晶でも確認することができ、濃度変化によって螺旋ピッチを調整することになる。ここで、Sm相を発現する液晶化合物（スメクチック液晶）とN相を発現するもの（ネマチック液晶）を比較すると、前者が層構造を形成するために二次元結晶のような振る舞いをし、後者は一次元方向にのみ規則性をもつため二次元液体のように振る舞うと知られている。そのため、スメクチック液晶の粘度はネマチック液晶のそれより高い傾向にある。

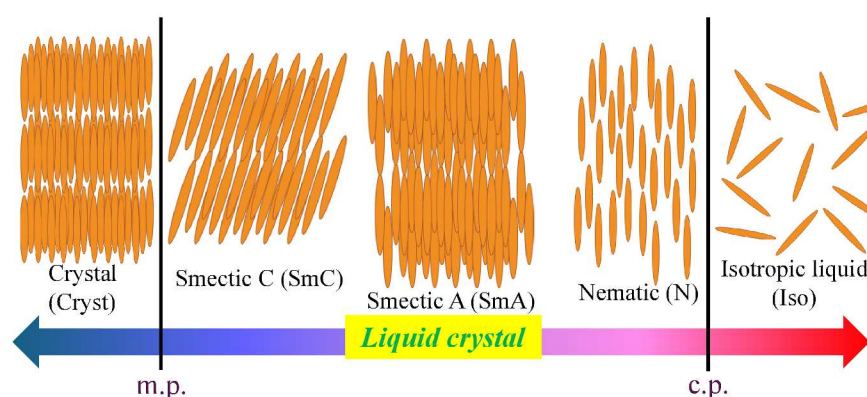


Figure 1-2-2. Phase transition of liquid crystal materials (m.p. = melting point, c.p. = clearing point).

Sm相にも様々な種類が存在するが、その中でもスメクチック A (SmA)相とスメクチック C (SmC)相がよく知られている。SmA相は層間隔  $d$  と分子長  $l$  の関係が  $l \leq d \leq 2l$  であり、SmC相では  $d < l$  となる。SmA相では分子軸が層の法線方向に存在するのに対し、SmC相では分子軸が層の法線方向から角度  $\theta'$  ( $0^\circ \leq \theta' \leq 45^\circ$ ) だけ傾いた方向に存在する (Figure 1-2-3)。スメクチック液晶は分子間相互作用が強く発現することに起因して、粘度が高くなることや融点が高いことが多いため、実用化されにくいのが現状である。

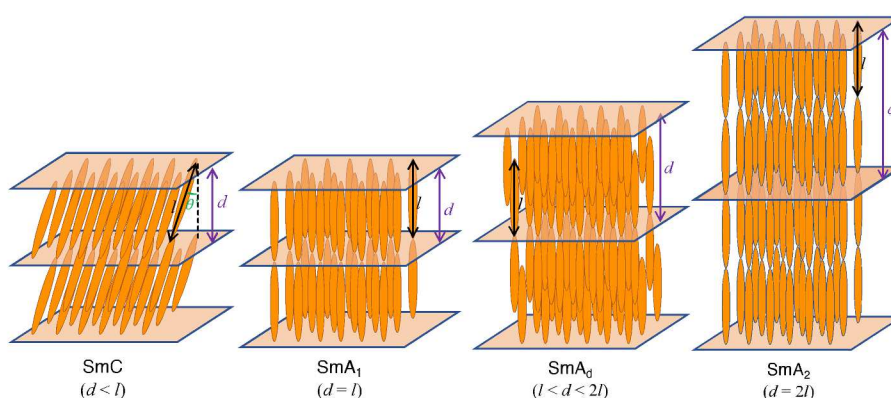


Figure 1-2-3. Schematic diagrams of smectic phases.

液晶相の同定は偏光顕微鏡観察で行われることが多い。スライドガラスの表面に対して平行に配向したホモジニアス (Homogeneous) 配向下で観察すると、N相ではマルタ十字 (Maltase cross pattern) をもつシュリーレン組織 (Schlieren texture)が確認できる。一方で Sm 相では特徴的な focal conic fan texture が確認できる。しかし、SmA 相と SmC 相の違いはチルト角の傾きだけであるため、SmA 相と SmC 相の両方が発現する化合物では、相変化が確認できることから観察が比較的容易であるが、どちらかのみを発現するもの場合は同定が難しいケースが多い。一方で、分子がスライドガラスに対して垂直に配向したホメオトロピック (Homeotropic) 配向をとった状態で観察すると、N相および SmA 相ではクロスニコルと平行方向に分子が存在することから暗視野であるのに対し、SmC 相ではシュリーレン組織が観察できる。

### 1.3. ゲル

ゲルとは、「(1) 少なくとも二成分以上の組成をもつ凝集性の分散系で、(2) 固体の特徴をもつ力学挙動を示し、(3) 分散質・分散媒の両方とも全試料系に連続的に広がっている状態」と Hermans によって定義されている<sup>[12, 13]</sup>。ゲルを形成する物質は一般的に高分子化合物とされており、高分子辞典 (高分子学会編) による定義は「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造を持つ高分子及びその膨潤体」とされている<sup>[14]</sup>。1940 年に高分子溶液が流動性を失っていることから発見された<sup>[15-18]</sup>が、発見当初はゲル化のメカニズム等が解明されておらず、所謂「起きてほしくない」現象として捉えられていた。しかし、1970 年代後半以降、Pierre-Gilles de Gennes が高分子溶液のゾル・ゲル転移とパーコレーション理論との対応関係を示して<sup>[19, 20]</sup>以来、特に広く研究されるようになった。

ゲルには、架橋 (Cross-link)の種類により「化学ゲル」と「物理ゲル」に分類される。前者は共有結合などの化学結合が Cross-linker としてはたらくことで形成するゲルであり、後者は van der Waals 力や水素結合、疎水性相互作用などの分子間相互作用による自己組織化 (Self-assembly) で形成するゲルである。化学ゲルのゾル-ゲル転移は不可逆であるのに対し、物理ゲルのゾル-ゲル転移は外部環境によって可逆的に転移する。

また、分散質 (=ゲル化剤) の種類によってゲルの分類も可能である。高分子化合物を分散質として用いているものを高分子ゲル (Polymer gels)と言われている。高分子ゲルは、高分子鎖が液体を膨潤することにより溶媒を固定化するケースが大半であるため、共有結合を Cross-linker とする化学ゲルであることが多いが、水素結合やイオン結合による溶媒トラッピングで溶媒を固定化する物理ゲルのものも存在する。また、化学ゲルと物理ゲルをスイッチするポリマーも現在開発されている。一方で、低分子化合物を分散質として用いるゲルもここ数十年で開発されている (1.4 節参照)。

さらに、分散媒でゲルの分類がなされることもある。分散媒として水を用いるものをハイドロゲル (Hydrogels)、有機溶媒を用いるものを有機ゲル (Organogels, Organic gels)が代表的なものである。ゲルの定義上、分散媒が液体と限定されていないため、溶媒を超臨界乾燥によって気体にして、それ分散媒とするエアロゲル (Aerogels)というものも存在する<sup>[21, 22]</sup>。ハイドロゲルや有機ゲルを真空乾燥 (または凍結乾燥) させて得られるものをキセロゲル (Xerogels)という。

ゲルの応用展開としては、ゼリーや豆腐などの食品の他にもオムツやソフトコンタクトレンズなどの昨今では欠かせない生活用品への応用がなされている。これらの多くは高分子ゲルであることが多い。さらに、生活用品としては、不可逆性が求められることが多いことから化学ゲルがほとんどである。

1.4. 低分子ゲル<sup>[23-33]</sup>

低分子ゲルは分散質として低分子化合物が用いられたゲルである。ほとんどの低分子ゲルは、水素結合や $\pi$ - $\pi$ スタッキングなどの分子間相互作用による自己組織化で繊維状会合体を形成し、これが溶媒を取り囲むことで溶媒を擬似固体化する物理ゲルである。そのため、温度変化や pH 変化によって容易にゾル-ゲル転移が起こるため刺激応答性ゲルとしての応用研究も進められている。最初の発見は山本俣一氏<sup>[34]</sup>による 1,3:2,4-dibenzylidene-*D*-sorbitol (DBS, Figure 1-4-1) である。ゲル化が起こる要因として、Figure 1-4-2 で示すように低分子化合物を溶媒に加えて加熱溶解させた後に冷却する過程で、三次元的凝集の「結晶化」(安定状態、熱力学的支配)が何らかの要因により阻害され、二次元的凝集の「ゲル化」(準安定状態、速度論的支配)を引き起こすと考えられている。そのため、ゲル化が偶発的な現象であるために低分子ゲルの研究は、発見当初は盛んに行われていなかった。その後 1990 年代中盤以降から低分子ゲルに関する研究が盛んに行われるようになった。

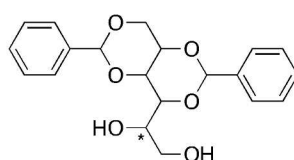


Figure 1-4-1. A chemical structure of 1,3:2,4-dibenzylidene-*D*-sorbitol (DBS).

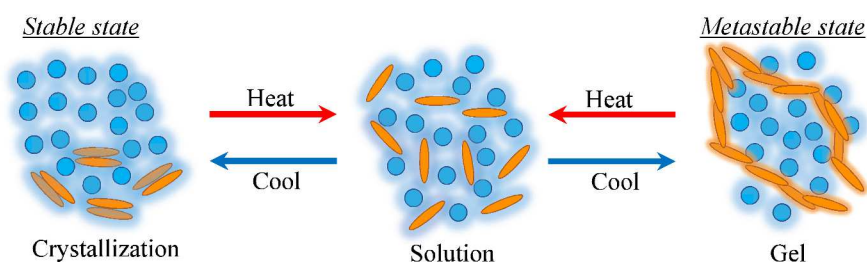
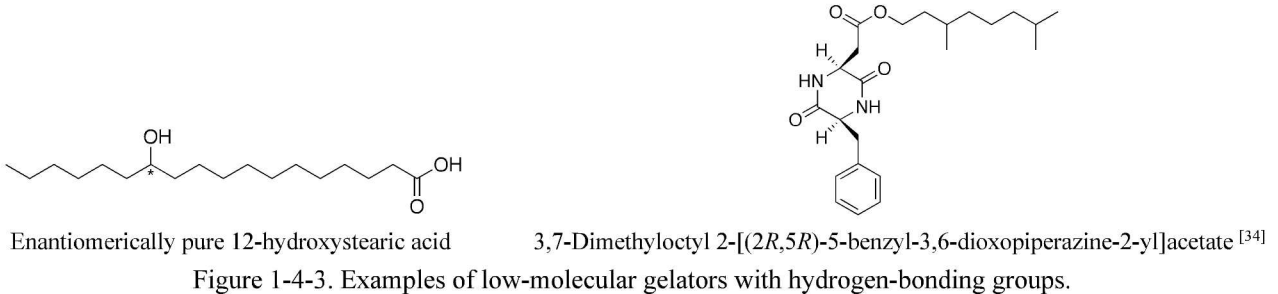


Figure 1-4-2. Schematic diagrams of sol-gel transition for low-molecular gel.

ゲル化が準安定状態であるがゆえに偶発的な産物であることはいままでの経験から「不斉炭素、水素結合性官能基および長鎖アルキル基を有すること」がゲル化するための十分条件であると言われているが、全てがこれに該当する訳でもないため、ゲル化させるための方法論は確立されていない。

ゲル形成時において、加熱時の溶けやすさと冷却時の析出過程が重要であるため、分散質と分散媒の相互作用が重要なパラメータとなるのは言うまでもない。分散質と分散媒の親和性から高級アルコールや炭化水素のゲル化に限定されることが多く、現在実用化されている例として油固め剤の主成分である Enantiomerically pure 12-hydroxystearic acid (Figure 1-4-3, left) が挙げられる。その中で、イオン液体をゲル化する低分子化合物として 3,7-Dimethyloctyl 2-[(2*R*,5*R*)-5-benzyl-3,6-dioxopiperazine-2-yl]acetate (Figure 1-4-3, right) が英謙二氏らによって報告されており<sup>[35]</sup>、市販の疎水性イオン液体である 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide; [BMIM][TFSA] に対して  $8 \text{ g L}^{-1}$  ( $\approx 6 \text{ wt}\%$ ) の添加量でゲルを形成している。さらに、紫外光のみを吸収する酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に有機色素を塗布することで可視光領域を吸収させ、これを電極として利用する色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cells) のゲル電解質として低分子ゲルを用いた例も存在する<sup>[36]</sup>。

一方で、ゲル化する過程で形成する繊維状会合体の形成は、分子間相互作用の中で特に強固とされている水素結合を発生させるために、ヒドロキシ基 (-OH) やアミド基 (-C(=O)NH-) などの水素結合性官能基を有することが一般的であるため、耐電圧が水の電気分解と同等 (約 1.7 V) となることが予測されるため、Liイオン二次電池のような非水系電解液の固定化への応用が難しいと考えられている。



### 1.5 レオロジー <sup>[37, 38]</sup>

レオロジー (Rheology) とは物質の変形と流動を研究する物理学の分野である。研究対象の物質として、固体と液体の中間の性質を持つ物質を取り扱う。そのため、ソフトマテリアルを研究する上では、必須の学問とも言える。レオロジーはこれらの物質の粘弾性、塑性、チキソトロピーなどを物質の構造などから論じるものである。レオロジーには次の三つの性質がある。(1) 弾性 (Elasticity) : 物体に外力を与えると変形し、外力を除くと物質がもとの状態に回復する性質 (Figure 1-5-1 (a))、(2) 粘性 (Viscosity) : 物体に外力を与えると歪みが増し、外力を除くと歪みの増しが止まり、元の状態には回復しない性質 (Figure 1-5-1 (b))、(3) 粘弾性 (Viscoelasticity) : 物体に外力を与えると時間経過に伴って変形し、外力を除くと原型付近まで戻り歪みが残る性質 (Figure 1-5-1 (c)) である。ここで、歪み (Strain) とは物質のある一軸方向の高さ  $d$  に対してその軸と直交する軸方向に変形させた量  $x$  の比 ( $\gamma = x / d$ ) で表される。

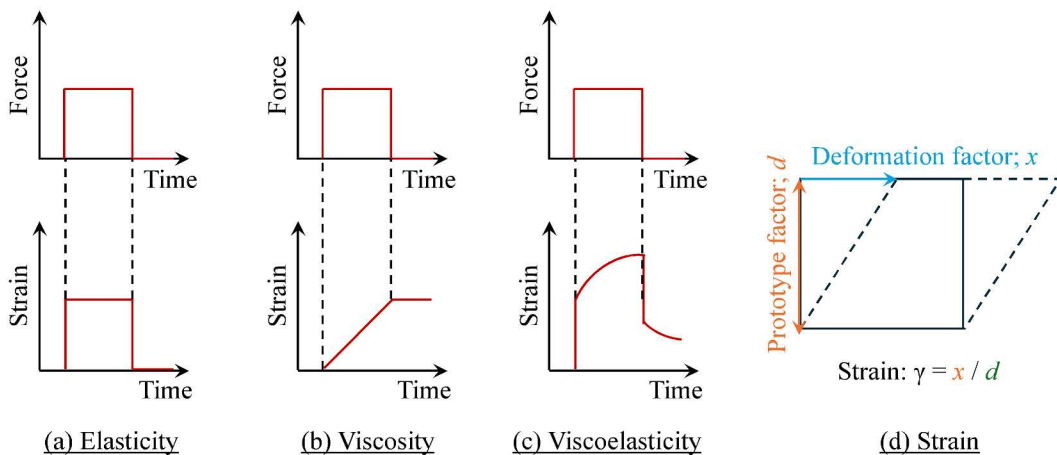


Figure 1-5-1. Features of (a) elasticity, (b) viscosity and (c) viscoelasticity, and (d) schematic diagrams of strain.

レオロジー特性の評価には一定の歪みを加えて測定する静的測定と歪みに振幅を与えて測定する動的測定が存在し、前者は定常流粘性測定とも言われる。

## 1.5.1. 定常流粘性測定（静的測定）

定常流粘性測定は平坦なプレートに載せた試料を円錐型プレートで挟み、円錐型（もしくは平坦な）プレートを回転させて試料に力を与えて粘度を測定する方法である。

二枚のプレートで挟んだ試料に水平方向に外力  $F$  を与えたときに生じる、単位時間あたりの変形量を剪断速度 (Shear rate)  $\dot{\gamma}$  と定義される。ここで、プレートの回転速度を  $V$ 、プレート間距離を  $H$  とすると剪断速度  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ] は、 $\dot{\gamma} = d\gamma / dt \approx V / H$  と表せる。これは、底面（または頂面）のプレートが止まった状態であり、そこから  $H$  だけ離れたプレートでは単位時間あたりに  $V$  だけ変形していると思わせることに起因する。このとき、プレートには元に戻ろうとする力（作用・反作用の法則）が  $-F$  だけ働く（つまり、流体は  $F$  の力で押し戻そうとする）。この時の単位面積あたりに働く力の大きさを応力 (Stress:  $\sigma$ ) という。Newton 力学では力と速度勾配 (= 加速度) で比例関係が成り立ち、この時の比例定数が質量に対応する (Newton の運動方程式)。流体界面で働く力は接触面積に比例するため、これで規格化した応力を用いる。また、剪断速度は速度勾配の微小変化をみている。これらから、応力は剪断速度に比例するため、 $\sigma = \eta \times \dot{\gamma}$  と表される。この比例定数を粘度 (Viscosity) と定義した。

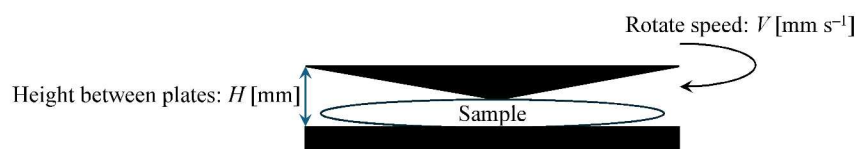


Figure 1-5-1-1. Schematic diagrams of steady flow viscosity measurement

今回のように応力と剪断速度が比例関係にある流体を Newton 流体という。しかし、ほとんどの場合では応力と剪断速度が比例関係ではない非 Newton 流体である。そのため、剪断速度を独立変数として走査したときの粘度変化を追跡するのが定常流粘性測定である。

1.5.2 動的（粘弾性）測定<sup>[39]</sup>

動的粘弾性測定は平坦なプレート二枚で試料をはさみ、そのプレートに正弦振動歪みを与えて複素弾性率を測定する方法である。

ここで、固体成分 (= 弾性) を表すバネと液体成分 (= 粘性) を表すダッシュポットを直列に接続した Maxwell 模型 (Figure 1-5-2-1) では、応力  $\sigma$  と歪み  $\gamma$  から次の関係が成立する。

$$\sigma = G \cdot \gamma_1 = \eta \, d\gamma_2 / dt, \gamma = \gamma_1 + \gamma_2, d\gamma / dt = d\gamma_1 / dt + d\gamma_2 / dt \rightarrow d\gamma / dt = 1 / G \cdot d\sigma / dt + \sigma / \eta$$

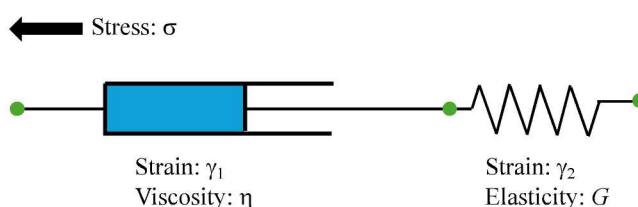


Figure 1-5-2-1. Schematic diagrams of Maxwell model.

ここで、 $\sigma$  が正弦振動であると仮定すると、 $\sigma = \sigma_0 (\cos \omega t + I \sin \omega t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$  であることから

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left( \frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) \sigma_0 e^{i\omega t} \rightarrow (t: 0 \rightarrow t, \gamma: 0 \rightarrow \gamma \text{ で積分}) \rightarrow \gamma = \frac{\sigma_0}{i\omega} \left( \frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) e^{i\omega t}$$

と表せる。ここで、 $\tau = \eta / G$  とおいて上式を整理すると、 $(1 / \omega\tau = \tan \delta)$

$$\gamma = \frac{1}{G} \left( 1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) \sigma_0 e^{i\omega t} = \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}} \sigma_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

ここで、 $\sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}} \sigma_0 = \gamma_0$  とおくと、 $\gamma = \gamma_0 [\cos(\omega t - \delta) + i \sin(\omega t - \delta)]$  と表せる。

つまり、位相だけで考えると、 $\sigma$  の位相から  $\delta$  だけずれたものが  $\gamma$  となる。

また、複素弾性率 ( $G^*$ ) は以下のように表せる。

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\frac{1}{i\omega} \left( 1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) \sigma_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{\frac{1}{G} \left( 1 - \frac{i}{\omega\tau} \right)} = G \frac{(\omega^2\tau^2 + i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\therefore G'(\omega) = G \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, G''(\omega) = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

ここで、 $G'(\omega)$  は貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$  は損失弾性率といい、 $G'(\omega)$  は物質が外力を受けることにより生じたエネルギーのうち物質内に入る成分、 $G''(\omega)$  は物質外に出る成分である。 $G'(\omega)$  が大きいほど固体的であり、 $G''(\omega)$  が大きいほど液体的な性質である。また、 $\tan \delta = G''(\omega) / G'(\omega) (= 1 / \omega\tau)$  は損失正接といい、 $\tan \delta > 1$  では liquid-like fluid、 $\tan \delta < 1$  では solid-like fluid とみなせる。

### 1.5.3. チキソトロピー

チキソトロピー (Thixotropy) は、ゲルのような塑性固体とゾルのような非ニュートン液体の中間的な物質が示す性質で、粘度が時間経過とともに変化するものである。具体的には、剪断応力を受け続けると粘度が次第に低下し液状になる。また静止すると粘度が次第に上昇し最終的に固体状になる。剪断速度が急に変化した場合には、粘度が一定値に安定するのに時間がかかる。練り歯磨きやケチャップなどのように、剪断応力を受けた場合に粘度が低下する性質 (擬塑性) を広くチキソトロピーということもある。しかし、これらは剪断速度の増加とともに粘度が低下するものの、時間による変化は必ずしもなく、厳密にはチキソトロピーではない。

特に、チキソトロピーは、分散系溶液の状態が応力に対してゾルとゲルとの間で入れ替わることで表れる現象で、ゲル化しやすい分散系溶液に見られる現象である。応力の無い状態においてはゲルの状態にあり流動性を示さない。しかし、外力が加わるとゲル構造の分子間力の一部あるいは全部が破壊されるため、ゾル状態となるため流動性を復元する。また、外力が作用なくなるとゲル構造が再生され流動性を失う。

## 1.6. 含フッ素化合物

フッ素は学術的のみならず、工業的や医学・薬学的にも特異的な性質を示すとして注目されている元素である。フッ素化合物は耐薬品性、耐熱性、耐光性、非粘着性、撥水撥油性、低摩擦性、電気絶縁性、低誘電率などという特異的な性質を複数持つ稀な元素であるため、エネルギー分野や半導体関連材料、医薬品・農薬など様々な分野へ応用されている。

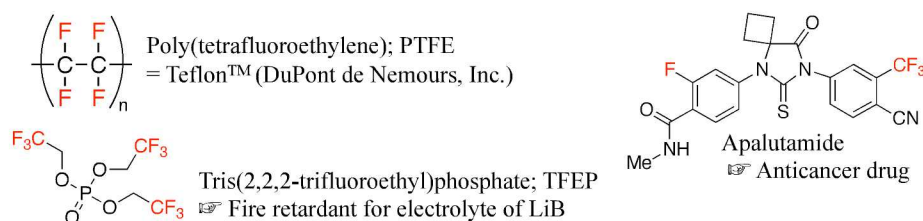


Figure 1-6-1. Examples of fluorinated compounds in commercial application.

## 1.6.1 フッ素原子

フッ素原子は原子番号 9 のハロゲン元素 (17 族元素) であり、電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^5$  である。フッ素原子の 2p 軌道は水素の 1s 軌道よりも  $5 \text{ eV} (= 8 \times 10^{-19} \text{ J})$  低い。そのため、原子核に電子が強く引き寄せられることから電子が揺らぎにくい。つまり、外部磁場によって歪められた電荷分布の状態からの偏差 (分極率) が小さくなる。そのため、電気陰性度が 3.98 (by Linus Pauling) と全元素中で最大である。また、原子半径は  $1.35 \text{ \AA} (= 0.135 \text{ nm})$  と水素に次いで小さい。C-F 結合エネルギーは比較的大きく、分極率が小さいといった特徴を示す (Table 1-6-1-1)。

Table 1-6-1-1. Characteristics of C-X (X = H, F, Cl, Br, I) bonds.

Bonds	Bond length / $\text{\AA}$	Binding energy / $\text{kJ mol}^{-1}$	Polarizability $\chi_2 / 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$	Dipole moment $\mu / \text{Debye}^1)$
C-H	1.091	411	0.66	0.3
C-F	1.317	484	0.68	1.51
C-Cl	1.766	323	2.58	1.56
C-Br	1.94	269	—	1.48
C-I	2.13	212	—	1.29

1) 1 Debye =  $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$ .

## 1.6.2. ペルフルオロアルキル基の特徴

ペルフルオロアルキル基とはアルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されたものである。対応するアルキル基に比べ、フッ素原子の van der Waals 半径が大きく、電子反発に起因して螺旋状にフッ素原子が配置され (Figure 1-6-2-1)、剛直性をもつ。そのため配向や結晶化などの秩序構造を形成しやすい特徴を有する。また、一方、フッ素原子の大きな電気陰性度によりペルフルオロアルキル基部分では電子の揺らぎが非常に小さく、それに起因する分子間相互作用 (van der Waals 力) は非常に小さくなる。そのため、有機溶媒や水にほとんど溶解性を示さない。また、ペルフルオロアルカンなどの液体である場合は有機溶媒や水と相分離して「擬フルオラス相」を形成する。これは、非常に弱い van der Waals 力のみの化合物が大きな分子間相互作用を有する有機相と水相から弾き出されてあたたかも凝集しているかのような挙動を示す<sup>[40]</sup>ためである。つ

まり、ペルフルオロアルキル基は剛直性、疎溶媒性、親フルオラス性を示す部位と言える。このペルフルオロアルキル基をもつ液晶化合物は、剛直性や秩序構造に起因して、Sm相を発現することがほとんどである<sup>[41]</sup>。

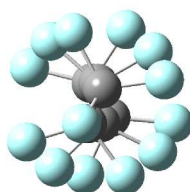


Figure 1-6-2-1. A twisted structure of perfluorohexane, which optimized at the B3LYP/6-31G(d) level using Gaussian 16.

### 1.7. クマリン<sup>[42-45]</sup>

クマリンとは、抗酸化物質のポリフェノール/フェノール酸系に分類される香り成分であり、コーヒーに含まれるクロロゲン酸と同じフェノール酸系に分類される。クマリンは、特にセリ科やミカン科、マメ科、キク科に多く含まれ、パセリや明日葉、柑橘類はクマリンを含む身近な植物である。また、シナモンの香りを構成している成分のひとつでもある。

クマリンは特徴的な香りを持ち、その香りに代表されるものが桜もちである。クマリンは、植物が生きていた状態の時は、クマリン配糖体という形で存在しており、香りを特に感じることはない。桜もちは桜の葉を塩漬けにしてつくられるが、この工程でクマリンがわずかに生成され、桜もちの独特の香りが生まれる。クマリンは干し草にも含まれており、桜もちと同様にクマリン配糖体の形で含まれ、干している間にクマリンが生成されるため、独特の香りが出る。

このようにクマリンは塩漬けにしたり、干したりすることでクマリン配糖体を含む細胞が死に、クマリン配糖体が分解されることではじめて独特の香りを放つことができる。

クマリンは、バニラと似た芳香を持ち、また、苦く芳香性特有の刺激的な味を有している。その特徴的な香りはリラックス効果を持ち、香料として利用されているが、日本では肝臓の機能を弱める影響があるとして、香料としての使用は認められていない。

また、クマリンは抗菌効果や抗血液凝固作用、むくみを改善する効果などを持ち、血栓防止薬などにも利用されている。

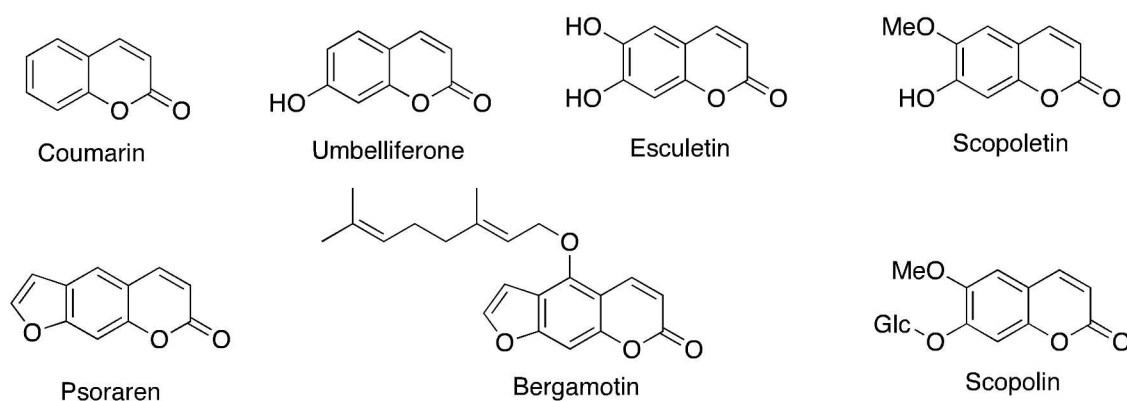


Figure 1-7-1. Examples of coumarin skeletons found in plants.

## 1.7.1. クマリンの歴史

クマリンは発見当初、トンカ豆植物の種子から分離されており<sup>[46]</sup>、1876年に Williamson H. Perkin が無水酢酸とサリチルアルデヒドからクマリンの合成に成功し<sup>[47]</sup>(Figure 1-7-1-1)、香料などに利用されるようになった。日本では肝機能への安全性が定かではないため、香料としては認められておらず、食品への添加は禁止されている。

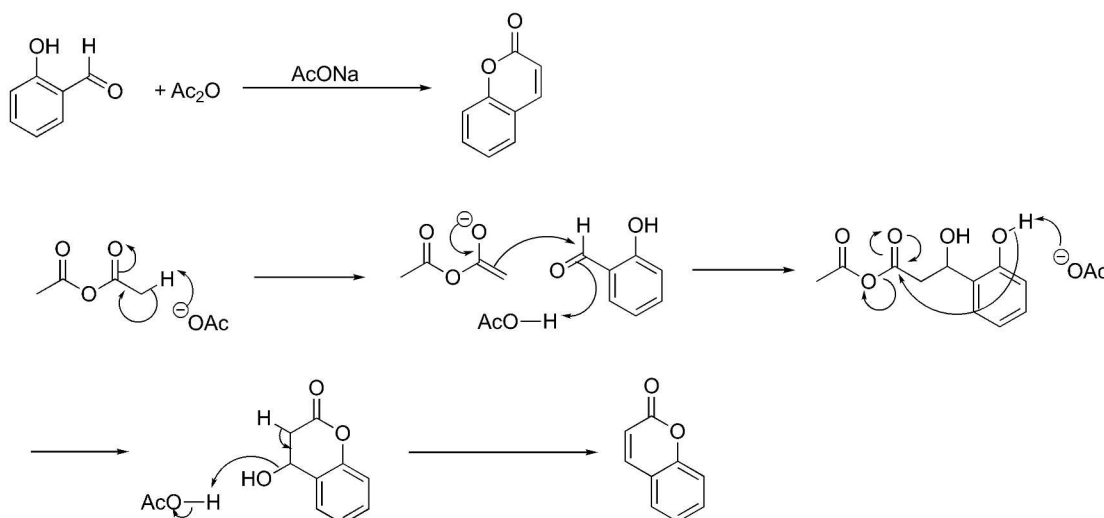


Figure 1-7-1-1. Proposal mechanism for synthesis of coumarin using salicylic aldehyde and acetic anhydride as

クマリンは 1882 年に人工合成のクマリンをもとに香水が調合され、「フジュール・ロワイヤル」と名付けられ、販売された<sup>[48]</sup>。このことにより、人工合成材料による香水の製造がスタートした。

日本においては、クマリンは軽油取引税の脱税防止のために軽油識別剤として利用されている<sup>[49]</sup>。

1.7.2. クマリンの性質と働き<sup>[50, 51]</sup>

クマリンはアルコールやエーテル、クロロホルム、揮発性油によく溶け、水には微量に溶ける性質を持つ。また、紫外線を照射することで黄緑色の蛍光を発する。クマリンは抗血液凝固作用やむくみを改善する効果などを持ち、血栓防止薬にも利用されている。また、クマリンは光感作促進作用を持っている。光感作促進とは、紫外線に当たった際、何もつけない時に比較してより早く日焼けする作用があることをいう。クマリンを体内に取り入れることで、日焼けしやすくなるため注意が必要である。

1.8. イオン液体<sup>[52]</sup>

イオン液体 (Ionic liquids; ILs) とは、常温常圧で液体のカチオンとアニオンの集合体 (塩) であり、水やエタノールなどに代表される「分子性液体」、水銀などの「液体金属」と並ぶ第三の液体として注目されている。ILs の発見は、1914 年の Paul Walden による Ethylammonium nitrate (m.p. = 12.5 °C)<sup>[53]</sup> が最初であるが、反応性が高いため実用性に乏しかった。その後、1983 年に Charles Austen Angell ら<sup>[54]</sup> が *N*-(1-Methoxymethyl)-*N,N*-dimethylethylammonium tetrafluoroborate (m.p. = 13 °C)、1992 年に John Wilkes ら<sup>[55]</sup> が 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF<sub>4</sub>], m.p. = 15 °C) を報告して以降に徐々に ILs に関する研究が増え始めた。中でも、1995 年に Yves Chauvin らが報告<sup>[56]</sup> した 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF<sub>6</sub>], m.p. = 6.5

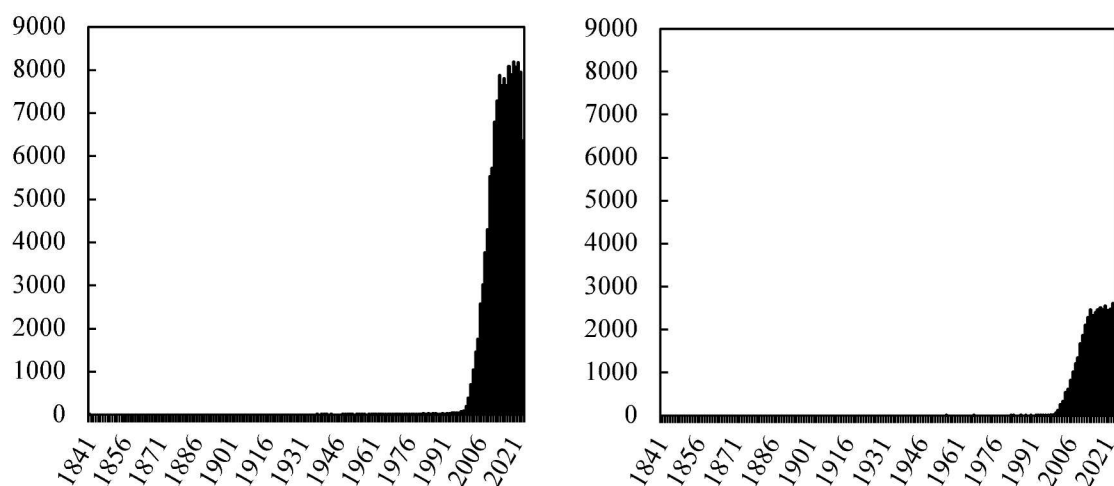


Figure 1-8-1. Number of publications for (a) “Ionic liquid” and (b) “Ionic liquids Synthesis”, which searched by CAS SciFinder. Accessed 15<sup>th</sup> October 2024.

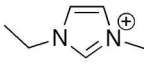
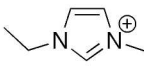
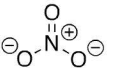
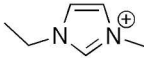
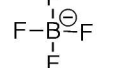
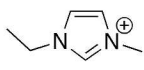

°C)が疎水性であったことから、有機溶媒の代替案としての検討が急激に増加した (Figure 1-8-1)。

ILs は、カチオンの分子サイズを大きくする（有機カチオンにする）ことでアニオンとの静電相互作用を弱めていき、さらにアニオンの分子サイズも大きくすることによって液体状態が安定となる物質である (Table 1-8-1)。

ILs の特長として難燃性、低粘性、非常に低い蒸気圧（不揮発性）、高い電気化学的安定性（広い電位窓）が挙げられる。また、カチオンとアニオンを制御することによって ILs に様々な機能を付与（疎水性／親水性、二酸化炭素吸収特性など）することができるため、“Designers’ solvent”<sup>[57]</sup>とされている。さらに、環境汚染の可能性がある有機溶媒の代替物質としても使われていることから、“Green solvent”<sup>[58]</sup>とされている。

ILs は難燃性で電気化学的安定性が大きい（電位窓が広い）ため、Li イオン電池や燃料電池などの次世代電解質材料として利用するための応用研究が進められている<sup>II</sup>。その中でも、燃料電池用電解質や CO<sub>2</sub> 吸収液への応用に向けて、Brønsted 酸と Brønsted 塩基の中和反応（酸-塩基反応;  $HA + B \rightarrow A^- + BH^+$ ）によって得られるプロトン性イオン液体 (Protic ionic liquids; PILs) の開発が行われていた。

Table 1-8-1. Cation and anion structures of salts and their melting point.

Cation	Anion	m.p. / °C
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	801
Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	645
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	241
	Cl <sup>-</sup>	87
		38
		15
		-3

Cited from ref [60].

## 1.9. 燃料電池

燃料電池 (Fuel cells: FCs) は、水素と空気 (酸素) を化合した時に放出する化学エネルギーを電気エネルギーへ変換する装置である。この電池反応における原料は空気中の酸素と化石燃料由来の水素、生成物は水のみであるため、反応自体は CO<sub>2</sub> フリーである非常に環境に良い電池として注目されている。さらに、水素生成が CO<sub>2</sub> 回収・利用・貯留技術 (Carbon dioxide capture, utilization, and storage; CCUS) 等を組み合わせた手法や再生可能エネルギーからの水の電気分解等で可能になれば、よりクリーンなエネルギーデバイスとなり得ると注目されている<sup>[61]</sup>。FCs は 1838 年に William Robert Grove によって発明され、実験装置としては硫酸中に白金電極を差し込み、片方に酸素を注入してもう片方に水素を注入した時の電圧変化を確認したものである。その後、1965 年に固体高分子形燃料電池がジェミニ 5 号へ搭載されて以降、様々な装置へ搭載されてきた<sup>[62]</sup>。

固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cells; PEFCs) は低温～中温 (~120 °C) 領域で作動するものであり、燃料水素自動車の車載用バッテリーとして注目されている。この電池は膜-電極複合体 (Membrane electrode assembly; MEA, Figure 1-9-1) を複数個直列に接続して構成されており、この膜が電解質に相当するため、通常の電解液ではなく固体電解質が必要となってくる。その固体電解質は、現在では主に DuPont 社が開発した Nafion<sup>TM</sup><sup>[63]</sup> (Figure 1-9-2) などのペルフルオロアルキルスルホン酸を含むポリマーが用いられている。

この電解質膜のイオン伝導度は高湿度条件では優れている ( $\sigma = 6.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  at 100% of relative humidity) が、高温状態では水の蒸発によって低湿度になり、イオン伝導度は著しく低下する ( $\sigma = 1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at 9% of relative humidity)<sup>[64, 65]</sup>。そのため、PEFCs には加湿器が必須となり、車載重量の増加につながる。

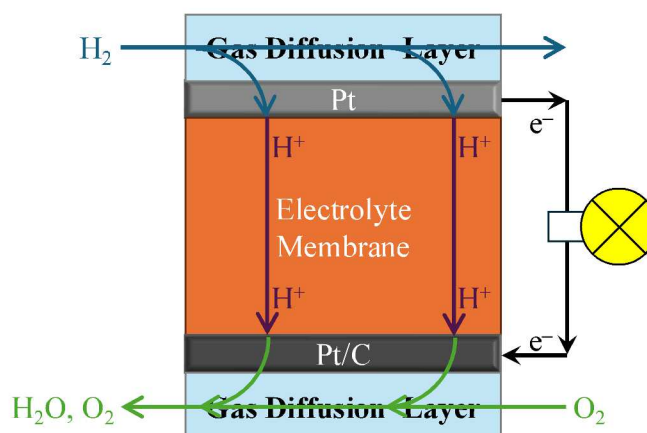


Figure 1-9-1. Schematic diagram of membrane-electrode assembly (MEA).

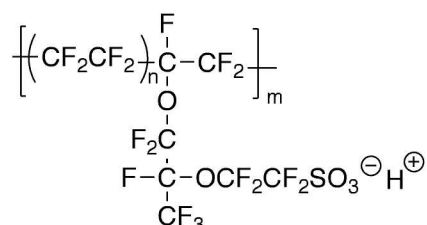


Figure 1-9-2. Chemical structure of Nafion<sup>TM</sup>.

1.10. CO<sub>2</sub>分離回収技術

近年、CO<sub>2</sub>回収・貯蔵（Carbon-dioxide capture, and storage: CCS）技術が急速に発展している。現在では、CO<sub>2</sub>吸収材料としてモノエタノールアミン（Monoethanolamine: MEA, HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>）水溶液<sup>[66-68]</sup>による実用化が検討されており、現在では CCS 実証実験としてプラントに搭載されている例もある。この MEA 水溶液による吸収の原動力は、CO<sub>2</sub>とアミノ基（-NH<sub>2</sub>）や水との水素結合（＝化学吸収）であることが知られている。しかし、CO<sub>2</sub>は酸、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>（H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>）および MEA は塩基として作用するため吸収能は pH 変化に機敏に影響を受ける。回収された CO<sub>2</sub> は海洋中に貯蔵されることがほとんどである。ところが、酸性雨や火山ガスなどの影響により pH が減少する（酸性度が大きくなる）ことでプランクトンなどの生態系の破壊<sup>[69]</sup>や海洋中の CO<sub>2</sub> が放出されると懸念されている。他方、MEA 水溶液に吸収された CO<sub>2</sub> を回収するためには非常に高いエネルギーコストが必要とされる。このことが、CO<sub>2</sub>の再利用に対して大きな障壁となっている。

ここ数年、上述した生態系などへの影響の低減や CO<sub>2</sub> の再利用を目的とした低エネルギーコストで回収するための材料の検討が進められている。そこで水素結合や化学吸収を求めない非水系の CO<sub>2</sub> 吸収材料が着目されている。この中で、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: [BMIM][TFSA] などの疎水性 ILs による CO<sub>2</sub> 吸収が期待されている<sup>[70-73]</sup>。疎水性 ILs による吸収の原動力は、非常に弱い分子間相互作用（＝物理吸収）であり、圧力制御によって CO<sub>2</sub> を選択的に吸収または放出することが可能であり、ILs の魅力である。物理吸収する ILs において、CO<sub>2</sub> 吸収量はカチオン種ではなくアニオン種に起因するものが多く、[TFSA]<sup>-</sup>を有する ILs が CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択吸収特性が比較的優れている<sup>[70, 73]</sup>。イミダゾリウム系 ILs における CO<sub>2</sub> 吸収特性を Table 1-10-1 にまとめる。

Table 1-10-1. Henry's constant for CO<sub>2</sub> sorption ( $H_{CO_2}$ ) and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity ( $\alpha_{CO_2/N_2}$ ) for imidazolium based ionic liquids at 25°C<sup>1)</sup>.

Ionic liquids	m.p. / °C	$\eta$ / mPa s	$V_m$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$H_{CO_2}$ / mPa	$\alpha_{CO_2/N_2}$
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	-71	75	188	5.90	—
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	10	182	207	5.34	26
[BMIM][TFSA]	-3	40	293	3.30	31
[C <sub>2</sub> MIM][TFSA] <sup>2)</sup>	-33	32	259	3.56	36
[C <sub>4</sub> MIM][TFSA] <sup>3)</sup>	-3	40	293	3.30	31
[C <sub>8</sub> MIM][TFSA]	-9	56	327	3.16	29
[C <sub>8</sub> MIM][TFSA]	-78	91	361	3.0	27
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> MIM][TFSA]	< 25	—	346	2.84	20
[C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> MIM][TFSA]	< 25	—	401	2.73	16
Methanol	-98	0.61 <sup>4)</sup>	40.5	15.4	23
Acetonitrile	-45	0.32	52.2	6.04	64
Propylene carbonate	-9	2.8 <sup>4)</sup>	85.9	6.69	57

1) m.p.,  $\eta$ , and  $V_m$  indicate melting point, viscosity, molar volume, respectively. 2) It means [EMIM][TFSA].

3) It means [BMIM][TFSA]. 4) Measured at 20 °C.

他方、CO<sub>2</sub> 吸収材料として応用検討が進められているものの大半が液体である。液体の利用および貯蔵には専用の容器が必要であることや、利用後の処理についても適切な方法で実施しなければ環境破壊につながるなどの点から取り扱いが煩雑になりがちである。そこで多孔質材料に ILs を担持させた液体支持膜 (Supporting Liquid Membranes: SLM)<sup>[74, 75]</sup>としての応用が期待されている。しかし、SLM は多孔質中に ILs を担持している駆動力は弱い相互作用であるため、加圧することにより漏液するといったデメリットが存在する。

## 1.11. アミン

アミンとは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)の水素原子を炭化水素基または芳香環に置換した化合物である。アミンは窒素原子上にある孤立電子対 (Lone pair) がプロトン (H<sup>+</sup>) の空軌道に配位することができるため、塩基として作用する。また、孤立電子対の存在によりアミンは塩基性条件でハロゲン化アルキルに対して求核剤 (Nucleophile) として作用することができる。しかし、反応中心となるハロゲン化アルキルがある限りはアミンの孤立電子対が無くなる第四級アンモニウムカチオンまで連続的に生成するため、反応の化学量論には注意が必要である。

### 1.11.1 脂肪族アミン

脂肪族アミンの塩基性度は、共役酸の酸性度 pK<sub>a</sub> から議論することができる。NH<sub>3</sub> の水素原子一つをエチル基に置換した第一級アミンである Ethylamine (EtNH<sub>2</sub>) の共役酸 pK<sub>a</sub> は 11.2、NH<sub>3</sub> の水素原子二つをエチル基に置換した第二級アミンである Diethylamine (NHEt<sub>2</sub>) の共役酸 pK<sub>a</sub> は 11.0、NH<sub>3</sub> の水素原子三つをエチル基に置換した第三級アミンである Tetraethylamine (Net<sub>3</sub>) の共役酸 pK<sub>a</sub> は 11.1 と塩基性度は第二級アミン > 第一級アミン、第二級アミン > 第三級アミン (立体障害があるため) となる。一方で、NH<sub>3</sub> の共役酸 pK<sub>a</sub> は 9.4 であるため、NH<sub>3</sub> よりアミンの方が強塩基性である。これは、アルキル基が電子供与性をもつため、窒素原子の負に分極するためである。

### 1.11.2 芳香族アミン (アニリン)

アニリンの塩基性度は、アミンにおける芳香環と窒素原子上にある孤立電子対の非局在化 (Figure 1-11-2-1) が共役酸では失われることによって非常に小さくなってしまいうため、脂肪族アミンより弱塩基である。

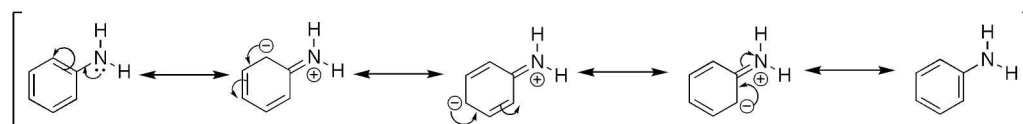


Figure 1-11-2-1. Resonance structures of aniline.

実際、アニリンの共役酸 pK<sub>a</sub> が 4.6 であることから、アニリンが弱い塩基性であることがわかる。また、アニリンのアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) にある水素原子をアルキル基に置換した場合、塩基性は強くなるが、それでも脂肪族アミンほど強塩基になることは無い。

## 1.12. 研究概要

## 1.12.1. 研究背景

これまで、「ゲル化剤＝高分子」と一般的に考えられてきたが、ここ数十年で低分子量のゲル化剤の研究も盛んとなってきた。一方で、低分子量のゲル化剤は複雑かつ外部環境の影響を大きく受けることから、刺激応答性ゲル以外での用途は難しいと考えられてきた。

その中で、我々の研究グループでは、分子末端位にラクトン骨格やフルオロアルキル基を導入した棒状の芳香族化合物の一部 (Figure 1-12-1-1) がバルク状態で SmA 相を示し、これを種々の有機溶媒などに添加し、加熱溶解後に冷却することでゲルを形成することを報告してきた<sup>[76-80]</sup>。先行研究にて合成されたゲル化剤は、水素結合性官能基を有していないため、pH に左右されず、化学的安定性が高い。一方で、ゲル化剤としての機能を発現させるための明確な分子設計指針は存在せず、今は過去の蓄積されたノウハウに頼っているのが現状である。また、液晶性を示さないセミペルフルオロアルキル基を有する芳香族化合物がゲル化剤として作用する場合もある<sup>[81-83]</sup>。このように、分子設計指針がブラックボックスとなっている要因としては、ゲル化が偶発的な準安定状態であることに起因する。また、液晶は「固体のような液体」であり、ゲルは「液体のような固体」である。この相反する性質を同一の化合物が示す物性であるという点において学術的に未解明である点が数多く存在する。

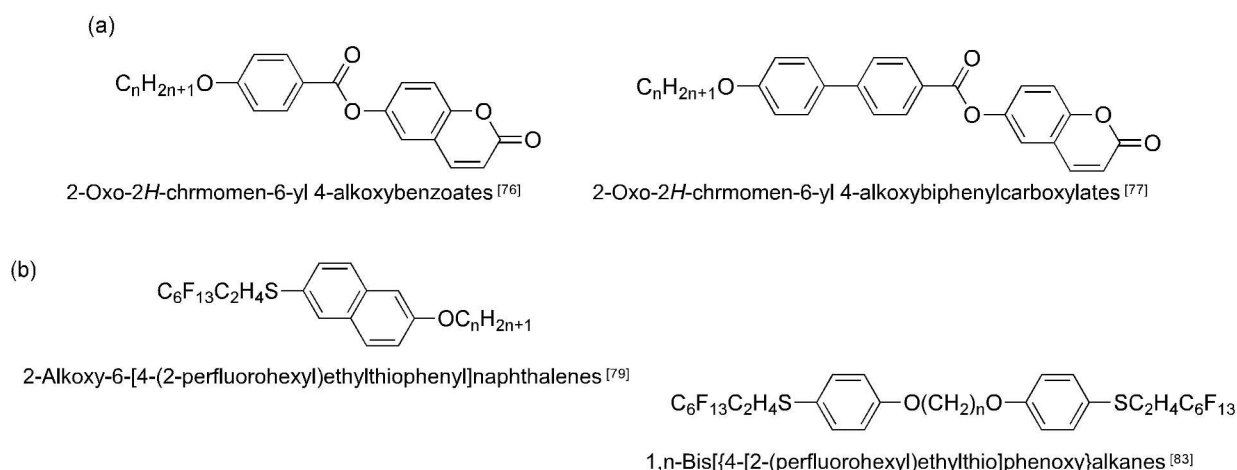


Figure 1-12-1-1. Example of chemical structures of (a) lactone-containing and (b) fluorine-containing low molecular-weight gelators without hydrogen-bonding groups.

ここで、Figure 1-12-1-2 でまとめたように 2-Oxo-2H-chromen-6-yl 4-octyloxybenzoates とエステル基の配向方向を逆にした Octyloxy 2-oxo-2H-chromen-6-ylbenzoate を比較したときに、前者は N 相の発現が二成分系相図から推定されている（つまり、単体では液晶相が発現しない）が Propylene carbonate (PC) に対して 4wt% 添加することでゲルを形成する。一方で、後者は SmA 相が発現するが、PC をゲル化しない。さらに、これらのアルキル基を水素原子の一部をフッ素に置換した 2-Oxo-2H-chromen-6-yl 4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)-thiobenzoate および (1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thio 2-oxo-2H-chromen-6-ylbenzoate についても液晶相の発現の有無や PC に対するゲル形成の可否で性質が異なることがわかっている。しかし、N 相が一次元方向にのみ配向する（＝層構造をもたない）ことや 2-Oxo-2H-chromen-6-yl 4-alkoxybenzoates が持つ液晶に関する特異性などによって自己組織化構造の推定が進んでいない現状が存在する。

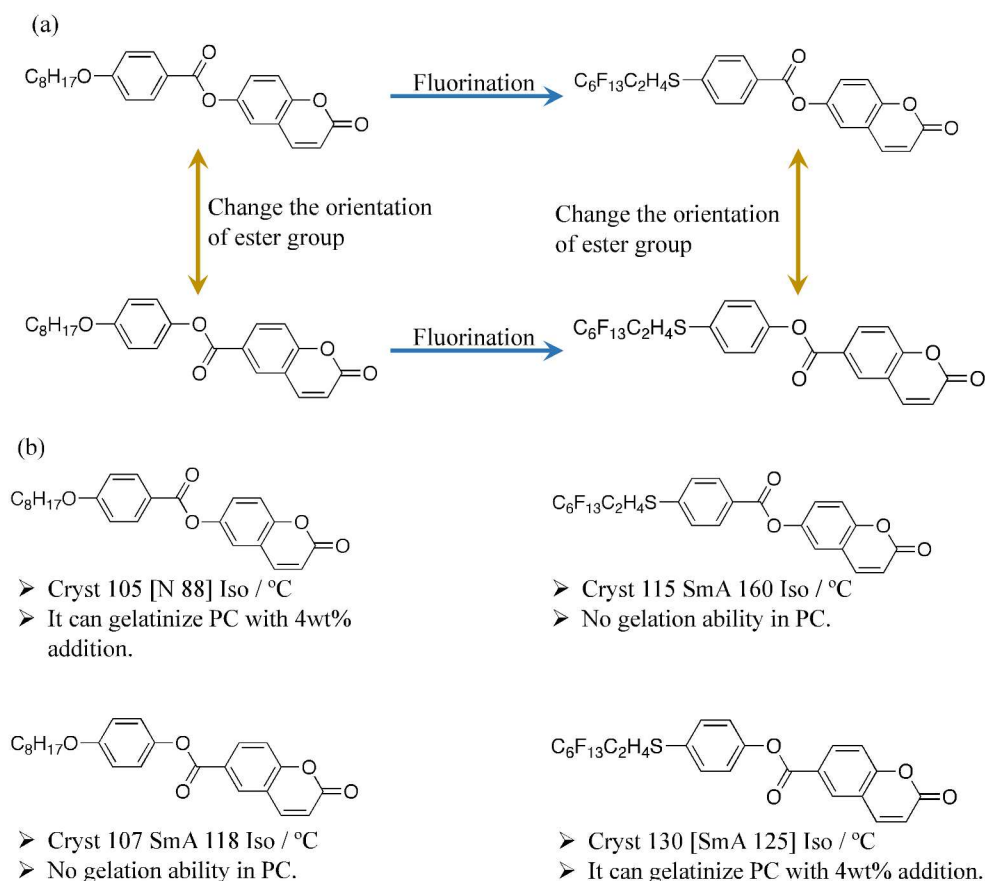


Figure 1-12-1-2. (a) Relationship among 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-octyloxybenzoates, octyloxy 2-oxo-2*H*-chromen-6-ylbenzoate, 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)thiobenzoate, and (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)thio 2-oxo-2*H*-chromen-6-ylbenzoate. (b) Summary of mesomorphic properties and gelation ability in propylene carbonate (PC) of 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-octyloxybenzoates, octyloxy 2-oxo-2*H*-chromen-6-ylbenzoate, 2-oxo-2*H*-chromen-6-yl 4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)thiobenzoate, and (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)thio 2-oxo-2*H*-chromen-6-ylbenzoate. Cryst, SmA, N, Iso are crystal, smectic A, nematic, and isotropic liquid phases, respectively. Brackets indicate a virtual transition temperature extrapolated from a binary phase diagram.

## 1.12.2. 研究目的

本博士論文研究では、安息香酸フェニルエステルを液晶核として選択し、そこに極性官能基として（１）フルオロアルキル基または（２）2-オキソ-2*H*-クロメン-6-イル基（クマリン骨格）を導入した化合物 **1** 群～**5** 群 (Figure 1-12-2-1) を合成した。これらの液晶性評価およびゲルの熱物性評価と構造解析を通して相反する性質を繋ぐ相関関係を考察した。

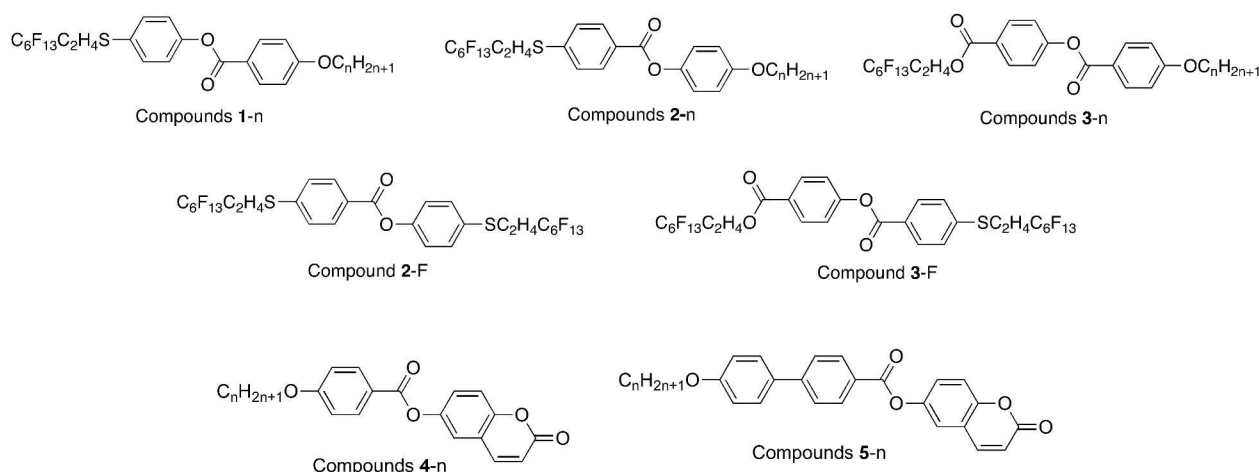


Figure 1-12-2-1. Chemical structures of compounds **1**–**5** as novel low molecular-weight gelators without hydrogen-bonding groups.

さらに、合成したゲル化剤を用いた応用展開として、疎水性を示すプロトン性イオン液体 (Hydrophobic and protic ionic liquids (HPILs); Figure 1-12-2-2) を新たに合成し、これらをゲル化して得られたイオン液体ゲルにおける新規な燃料電池用電解質や CO<sub>2</sub> 分離材料としての応用展開を目的とした初期評価をイオン伝導度の測定およびレオロジー測定によって行った。疎水性とプロトン伝導性は相反する性質をもつ HPILs はフッ素原子の電子反発と  $\pi$  電子における静電反発によって疎水性を担保しつつ活性水素を付与することを目的として酸に Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (H-TFSA, Tf<sub>2</sub>NH) を、塩基に alkyipyridine 誘導体および alkyaniline 誘導体を用いて合成した。これにより、燃料電池の活物質や化学吸収と物理吸収を併せ持つハイブリッド CO<sub>2</sub> 吸収液としての効果が期待できる。しかし、HPILs だけでは燃料電池用電解質や CO<sub>2</sub> 分離材料への応用は、漏液や運搬上の観点から非常に難しいため、ゲルを調製することにより、ハンドリング性の高い機能性材料として応用可能である。

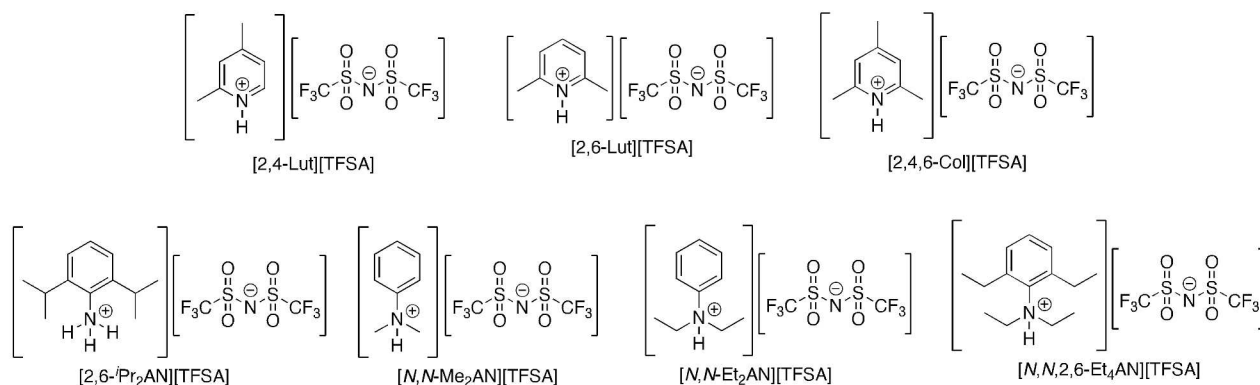


Figure 1-12-2-2. Chemical structures of HPILs.

## 1.13. 参考文献

- 1 I. W. Hamley (訳: 好村 滋行, 荒木 武昭, 樹神 弘也, 森河 良太, 福田 順一) 『ソフトマター入門—高分子・コロイド・両親媒性分子・液晶』シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002).
- 2 P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645.
- 3 P. G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **1972**, *38*, 339.
- 4 P. G. de Gennes, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *27*, 189.
- 5 P. G. de Gennes, *MRS Bull.* **1991**, *16*, 20
- 6 P. G. de Gennes “Soft Matter”, Novel Lecture, December 19 (1991).
- 7 吉見 岳久, 藤森 裕基, 化学と教育, **64**, 220 (2016).
- 8 岡野 光治, 小林 俊介 『液晶 基礎編』培風館 (1985).
- 9 艸林 成和 『液晶材料』講談社 (1991).
- 10 F. Reintzer, *Monatshefte* **1888**, *9*, 421.
- 11 G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electronics Letters* **1973**, *9*, 130.
- 12 P. H. Hermans “Gels in Colloid Science”, Vol. II, ed. by H.R. Kruyt, Elsevier Pub. Inc., Amsterdam, 1949, p.483.
- 13 M. Djabourov, “NMR and MRI of Gels”, Chapter 1, ed. by Y. D. Deene, The Royal Society of Chemistry, London, 2020.
- 14 高分子学会編 『新版・高分子辞典』朝倉書店 (1988), p.129.
- 15 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *63*, 3091.
- 16 P. J. Flory, J. Rehner Jr., *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521.
- 17 P. J. Flory “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1957.
- 18 W. H. Srockmayer, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45.
- 19 P. G. de Gennes “Scaling Concept in Polymer Physics”, Chapter 5, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1979.
- 20 堀江 一之, 熱硬化性樹脂, **3**(2), 78 (1982).
- 21 S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.
- 22 R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221.
- 23 P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.
- 24 Self-assembled Fibrillar Networks Special Issue: *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7095.
- 25 S. S. Babu, V. K. Praveen, and A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973.
- 26 古郡 悦子, 高分子, **54**, 490 (2005).
- 27 杉安 和憲, 藤田 典史, 新海 征治, 有機合成化学協会誌, **63**, 359 (2005).
- 28 荻野 一善, 長田 義仁, 伏見 隆夫, 山内 愛造 『ゲルーソフトマテリアルの基礎と応用』産業図書 (1991)
- 29 岡本 浩明, 液晶, **24**, 112 (2020).
- 30 M. George and R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 489.
- 31 A. Ajayaghosh and V. K. Praveen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 664.
- 32 X. Du, J. Zhou, J. Shi, and B. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *115*, 13165.
- 33 K. J. Skilling, F. Citossi, T. D. Bradshaw, M. Ashford, B. Kellam, and M. Marlow, *Soft Matter* **2014**, *10*, 237.
- 34 山本 俣一, 工業化学雑誌, **46**, 779 (1943).
- 35 K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, and H. Shirai, *Langmuir* **2005**, *21*, 10383.

- 36 Li Tao, Zhipeng Huo, Yong Ding, Yi Li, Songyuan Dai, Lu Wang, Jun Zhu, Xu Pan, Bing Zhang, Jianxi Yao, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 2344.
- 37 村上 謙吉『レオロジー基礎論』産業図書(1999)
- 38 上田 隆宜『レオロジーなんかこわくない! 数式のないレオロジー入門 (第3版)』サイエンス&テクノロジー(2011)
- 39 西 敏夫, 讃井 浩平, 東 千秋, 高田 十志和『化学の指針シリーズ 高分子化学』裳華房(2016)
- 40 P. Morgado, J. Gaspar, and E. J. M. Filipe, *J. Mol. Liq.* **2020**, *312*, 113385.
- 41 R. Miethchen and M. Hein, *Carbonhydr. Res.* **2000**, *327*, 169.
- 42 浅野 三千秋, 油化学, **27** (10), 736 (1978).
- 43 諸江 辰男, 有機合成化学協会誌, **21** (11), 891 (1963).
- 44 岩崎 由美子, 田端 節子, 飯田 憲司, 伊藤 弘一, 佐々木 英子, 根岸 潤, 井部 明広, 東京都健康安全研究センター研究年報, **59**, 143 (2008).
- 45 M. Sawamura, S. Suzuki, N. Ohara, M. Sato, and M. Totani, *Japan Journal of Aromatherapy* **2016**, *17*, 39.
- 46 D. Ehlers, M. Pfister, D. Gerard, K.-W. Quirin, W.-R. Bork, and P. Toffel-Nadolny, *Int. J. Food Sci. Technol.* **1996**, *31*, 91.
- 47 W. H. Perkill, *Chemisches Zentralblatt* **1876**, *47*, 54.
- 48 日本調香技術普及協会 香りのコラム”フゼア “調の香りとは, <https://www.jspt.jp/2023/11/07/フゼア-調の香りとは/>, access 2024/10/16.
- 49 小川 直, 森尻 宏, 佐藤 篤, 消防科学研究所報 **35**, 48 (1998).
- 50 C. Bucolo, A. Maltese, F. Maugeri, K. W. Ward, M. Baiula, A. Spartà, and S. Spampinato, *J. Pharm. Pharmacol.* **2008**, *60*, 1473.
- 51 T. Masuda, Y. Muroya, and N. Nakatani, *Biosci. Biotech. Biochem.* **1992**, *56*, 1257.
- 52 N. Hirayama, *J. Ion exchange* **2011**, *22*, 33.
- 53 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- 54 E. I. Cooper and C. A. Angell, *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 617.
- 55 J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *13*, 965.
- 56 Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Oliver, *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 2698.
- 57 C. Feldmann, M. Ruck: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2.
- 58 Z. Yang, W. Pan, *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, *37*, 19.
- 59 T. Yashida and M. Watanabe. *J. Ion Exchange* **2011**, *22*, 58.
- 60 大野 弘幸, 化学と教育, **54**, 90 (2006).
- 61 水素・燃料電池戦略協議会 (経済産業省) 水素・燃料電池戦略ロードマップ ~水素社会の実現に向けた取組の加速~ (2014年6月23日策定、2016年3月22日改訂) <https://www.mlit.go.jp/common/001153319.pdf>, accessed 2024/10/10.
- 62 北原 辰巳, 日本船舶海洋工学会誌, **95**, 42 (2021).
- 63 D. J. Connolly, W. F. Gresham (DuPont de Nemours and Company), “Fluorocarbon vinyl ether polymers” US Patent, US3282875A.
- 64 O. Savadogo, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 135.

- 65 M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, *Malaysian Polymer Journal* **2010**, *5*, 1.
- 66 L. Faramarzi, D. Thimsen, S. Hume, A. Maxon, G. Waston, S. Pedersen, E. Gjernes, B. F. Fostås, G. Lombardo, T. Cents, A. K. Morken, M. I. Shah, T. de Cazenove, and E. S. Hamborg, *Energy Procedia* **2017**, *114*, 1128.
- 67 D. Singh, E. Croiset, P. L. Douglas, and M. A. Douglas, *Energy Conversion and Management* **2003**, *44*, 3073.
- 68 K. R. Putta, D. Saldana, M. Campbell, and M. I. Shah, *Proceedings of 16<sup>th</sup> Greenhouse gas control technology Conference (GHGT-16)* **2022**, Abstract No. 4279671.
- 69 K. Calderia and M. E. Wickett, *Nature* **2003**, *425*, 365.
- 70 M. Kanakubo and T. Makino, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **2016**, *67*, 90.
- 71 S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, and M. Goto, *J. Membr. Sci.* **2008**, *314*, 1.
- 72 T. Makino, Y. Kohno and M. Kanakubo, *Netsu Sokutei* **2017**, *44*, 85.
- 73 N. H. Solangi, F. Hussin, A. Anjum, N. Sabzoi, S. A. Mazari, N. M. Mubarak, M. K. Aroua, M. T. H. Siddiqui, and S. S. Qureshi, *J. Mol. Liq.* **2023**, *374*.
- 74 P. K. Parhi, *J. Chem.* **2013**, *618236*.
- 75 W. Ul Mulk, Syed A. Ali, Syed Nasir Shah, M. Ul H. Shah, Q.-J. Zhang, M. Younas, A. Fatehizadeh, M. Sheikh, and M. Rezakazemi, *J.CO2 Utilization* **2023**, *75*, 102555.
- 76 Y. Morita, T. Tasaka, K. Kawabe, H. Okamoto, S. Takenaka, and H. Kita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *435*, 813.
- 77 F. Zhang, Y. Morita, K. Kawabe, T. Tasaka, H. Okamoto, S. Takenaka, and H. Kita, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1156.
- 78 B. Cao, S. Hayashida, Y. Morita, and H. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *632*, 49.
- 79 T. Yoshida, A. Ohashi, Y. Morita, and H. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *647*, 299.
- 80 B-P. Cao, C. Shen, Y. Xu, Q. Zhou, Y. Morita, H. Okamoto, and Q. Xiao, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *266*, 109348.
- 81 A. Iuchi, Y. Morita, T. Hirakawa, K. Kasatani, and H. Okamoto *ECS Trans.* **2009**, *16*, 65.
- 82 T. Yoshida, T. Nakamura, Y. Morita, and H. Okamoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 512.
- 83 T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, M. Hirai, Y. Morita, and H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1447.

## 第2章 安息香酸フェニル系ゲル化剤の合成および液晶性評価

本章では、最終的な目標であるイオン液体ゲルを調製するため、ゲル化剤として分子末端位にフルオロアルキル基を有する安息香酸フェニル誘導体を合成した結果について示す。また、合成したゲル化剤の一部は液晶相を発現したため、その液晶性の評価結果についても示す。

### 2.1. 緒言

以前より我々が合成してきた非水素結合性の低分子量ゲル化剤において、棒状の分子がゲル化において優位に働くことがここ数年で分かってきた。例えば、化合物 **4-n** のアルコキシ基をアルキル基にした化合物においては、液晶性もゲル化能も示さないことがわかっている。この「棒状の分子」はサーモトロピック液晶材料でよく見られる分子設計である。つまり、合成したゲル化剤が液晶性を示すのであれば、これらの液晶発現時における自己組織化とゲル形成時の自己組織化が類似しているのであれば、既に確立されている液晶分子の合成戦略を、ゲル物性を評価する上で一つの手段として用いることが可能であると言える。

そのなかで、本章では、全反射減衰赤外吸収分光法 (Attenuated total reflection infrared; ATR-IR) を用いた構造解析によって液晶の自己組織化について検討することとした。ここで、1999年に Cheng らによって報告された例<sup>[1]</sup>について記す。室温付近でも N 相を発現する 5CB を自己組織化単分子膜 (Self-assembly monolayers; SAMs) の表面上に塗布することで、N 相には見られない配向秩序を SAM の表面修飾によって起こし、これを ATR-IR を用いて観察することにより、誘電率異方性を示す側鎖であるニトリル基の化学状態から 5CB と SAM の相互作用について考察している。

まず、5CB を金でコーティングした 1-octadecanethiol に塗布した時、5CB は基盤に対してホモニアス配向性を示す (つまり、5CB は基盤に対して平面的に配向する、Figure 2-1-1)。これにより、N 相の配向ベクトルをただ次元の方向に定めることができるため、Sm-like な層構造を擬似的に形成することができる。

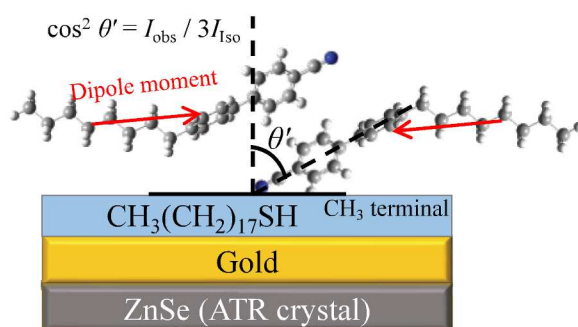


Figure 2-1-1. Schematic diagram of ATR-IR measurement with 5CB and gold-coated 1-octadecanethiol assembly.

このとき、C≡N 結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ) に帰属できる 2223  $\text{cm}^{-1}$  の吸収バンドに着目すると、N 相を示す 33.5 °C でのピーク強度は等方性液体相を示す 37.5 °C でのピーク強度より小さくなる。

一方、液晶材料に機械的な外力 (もしくは電場や磁場) を加えると配向ベクトルが働いた外力に対して垂直に並ぶ<sup>[2]</sup>。その時にある一分子を表面と仮定してそのもう一分子との配向方向を考慮することで、相互作用の推定が可能となる。特に van der Waals 相互作用や London 分散力において、寄与する官能基一対が同一平面上に存在もしくは平行であり、その他のユニットは自由回転できるため、Figure 2-1-1 のような現象が再現

できると考えられる。今回は、表面修飾ではなく、外部刺激によって配向方向を固定し、これを IR にて測定することで相互作用の推定を行った。

ここで紹介した先行例では、吸光度によって議論されていたが、本博士論文では、便宜上、透過率を用いて議論する。ここで、吸光度  $A$  と透過率  $T$  は、 $A = -\log T$  ( $0 \leq T \leq 1$ ) で表される。IR スペクトルにおいて、吸光度を縦軸に設定した時と透過率を Y 軸にした時では X 軸（波数軸）対称のスペクトル形状が得られる。吸光度が大きくなると、透過率は小さくなるが、IR スペクトルでは、縦軸を透過率とした際にベースラインが  $T = 100\%$  となっており、透過率が 0 に近づくとピークは大きくなるため、ピーク形状としては Y 軸が吸光度でも透過率でも定性的に見れば大きな問題はない。本研究の目的は、定性的な視点での評価であることから、有機化学では一般的である透過率を採用した。

## 2.2. 実験

### 2.2.1. 試薬

試薬は、BLD Pharm Co. Ltd.、Combi-Blocks Co. Ltd.、Angene Co. Ltd.、Sigma-Aldrich Co. LCC.、関東化学工業株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、富士フィルム和光純薬工業株式会社の市販品を精製することなく使用した。

### 2.2.2. 測定

核磁気共鳴 (Nuclear magnetic resonance; NMR) スペクトルは日本電子株式会社製の JMN-LA500、JMN-ECZ500、JNM-ECA500 (すべて 500 MHz) のいずれかにて測定した。測定溶媒は  $\text{CDCl}_3$  (内部標準  $\text{CH}_3$  in tetramethylsilane (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) = 0 ppm) または  $\text{DMSO}-d_6$  (内部標準  $\text{CH}_3$  in DMSO = 2.49 ppm) を使用した。解析には JEOL Delta NMR ソフトウェア (Delta 6.0) を使用した。

赤外吸収 (Infrared absorption; IR) スペクトルは株式会社島津製作所製の IRPrestige-21 を使用して測定した。測定法は臭化カリウム錠剤 (KBr disc.) 法または Specac Ltd. 製の Quest を用いた全反射測定 (Attenuated total reflection; ATR) 法で行った。

高分解能質量分析 (High-resolution mass spectra; HRMS) は Waters 社製の Xevo G2-XS Qtof を使用した。なお、測定は山口大学総合技術部に依頼した。

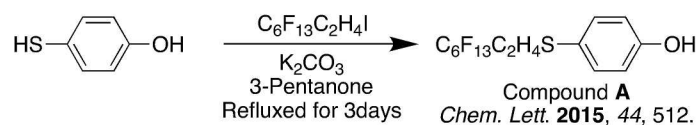
反応中間体の融点 (m.p.) は株式会社ジェイ・サイエンス製の微量融点測定装置 (RFS-10 特型) を使用して測定した。

液晶性評価は株式会社ニコン製の偏光顕微鏡 (Polarized optical microscope; POM) ECLIPSE LV100N にメトラ一社製の温度制御装置 FP90 を組み合わせた装置による液晶相の同定と示差走査熱量 (Differential scanning calorimetry; DSC) 測定による相転移温度および相転移潜熱の算出で行った。

液晶状態における自己組織化構造の推定は、ATR 法による温度可変 IR 測定 (ATR/VT-IR) と密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) 計算を組み合わせで行った。ATR/VT-IR には PIKE Technology Ltd. 製の GladiATR (ATR crystal: diamond) を使用した。また、DFT 計算は Gaussian 16<sup>[1]</sup> を使用し、交換相関汎関数に B3LYP、混成関数に 6-311G(d) を用いて構造最適化を行い、その後の振動解析により最適化構造が基底状態である (虚振動を持たない) ことを確認した。分子の三次元構造描画ソフトは GaussView 6.1 を使用した。

## 2.2.3. 合成

合成は全て通常法で行い、化合物の同定は  $^1\text{H-NMR}$ 、IR および HRMS で行った。合成スキームは P. 36 の Scheme 2-1-2-1~2-1-2-5 に示す。詳細な合成手順と化合物の同定結果を以下に示す。

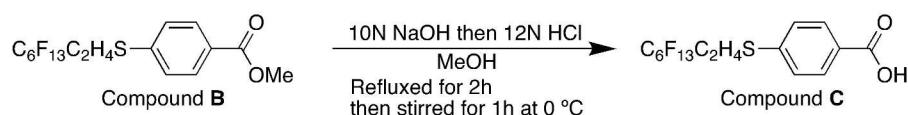
化合物 A (4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiophenol) の合成

合成は Ref [4]の通りにおこなった。

化合物 B (Methyl 4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiobenzoate) の合成

1 L ナスフラスコに 4-メルカプト安息香酸メチル (16 g, 96 mmol)、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチルヨージド (50 g, 133 mmol)、炭酸カリウム 15 g、3-ペンタノン 400 mL を加えて 2 日間還流した。その後、室温放冷してひだ折り濾過で固体を取り除き、濾液を減圧濃縮して黄色粉末の化合物 **B** を収率 86% (42 g, 83 mmol) で得た。

m.p. = 60–62 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.36 (2H, q,  $J=7.3$  Hz), 3.13–3.16 (2H, m), 3.85 (3H, s), 7.26 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.91 (2H, d,  $J=8.5$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1090–1284  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1283  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1720  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2940  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_{13}\text{O}_2\text{S}$  [ $\text{M} - \text{H}$ ] $^-$  513.0184; found 513.0197.

化合物 C (4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiobenzoic acid) の合成

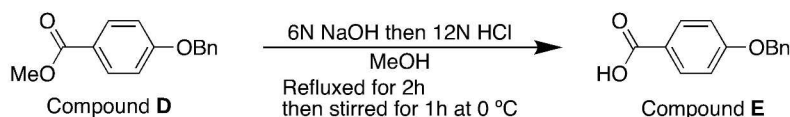
1 L ナスフラスコに化合物 **A** (15 g, 29 mmol)、メタノール 500 mL、10N NaOH 水溶液 60 mL を加えて 2 時間還流した。反応終了後、反応溶液を 2 L 三角フラスコに移し、そこに氷 3 個加えて氷浴中で反応溶液を十分に冷却した後、12N HCl 水溶液 150 mL を加えて氷浴中で 1 時間攪拌した。得られた固体を吸引ろ過して水洗した後、メタノールで再結晶して無色粉末の化合物 **C** を収率 71% (10 g, 21 mmol) で得た。

m.p. = 161–163 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 2.56 (2H, q,  $J=7.3$  Hz), 3.34 (2H, m), 7.45 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.81 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 12.96 (1H, s) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1090–1284  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1283  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1720  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}}$  = 3160  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_{13}\text{O}_2\text{S}$  [ $\text{M} - \text{H}$ ] $^-$  499.0037; found 499.0038.

化合物 D (Methyl 4-benzyloxybenzoate) の合成

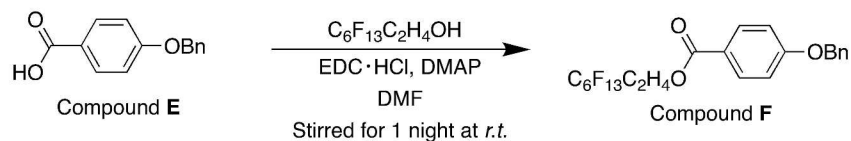
300 mL ナスフラスコに 4-ヒドロキシ安息香酸メチル (10 g, 66 mmol)、臭化ベンジル (11 g, 66 mmol)、炭酸カリウム 30 g、3-ペンタノン 200 mL を加えて 30 時間還流した。反応終了後、ひだ折り濾過により固体を取り除き、減圧濃縮して得られた固体をメタノールで再結晶して無色粉末の化合物 **D** を収率 73% (8.0 g, 48 mmol) で得た。

m.p. = 108–110 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.80 (3H, s), 5.03 (2H, s), 6.91 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 7.25–7.36 (5H, m), 7.91 (2H, d, *J*=8.6 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>Me-O</sub> = 1008–1242 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>Ph-O</sub> = 1028–1317 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1709 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H of Me</sub> = 2848 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H of Ph</sub> = 2954 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> [M + H]<sup>+</sup> 243.1021; found 243.1022.

化合物 E (4-benzyloxybenzoic acid) の合成

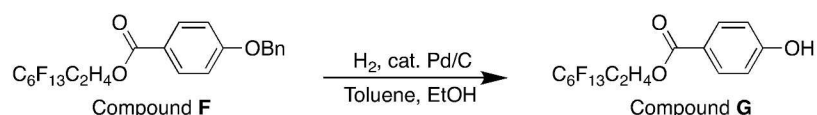
300 mL ナスフラスコに化合物 **D** (6.0 g, 15 mmol)、メタノール 150 mL、6N NaOH 水溶液 50 mL を加えて 2 時間還流した。反応終了後、反応溶液を 2 L 三角フラスコに移し、氷浴中で反応溶液を十分に冷却した後、12N HCl 水溶液 150 mL を加えて氷浴中で 1 時間攪拌した。得られた固体を吸引ろ過した後、水洗して無色粉末の化合物 **E** を収率 72% (4.1 g, 18 mmol) で得た。

m.p. = 193–195 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 5.16 (2H, s), 7.08 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 7.32–7.45 (5H, m), 7.87 (2H, d, *J*=8.6 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-O</sub> = 1273 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 1337 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1720 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1597 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>O-H</sub> = 2979 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> [M – H]<sup>-</sup> 227.0708; found 227.0708.

化合物 F (1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl 4-benzyloxybenzoate) の合成

50 mL ナスフラスコに化合物 **E** (2.5 g, 11 mmol)、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクタノール (4.0 g, 11 mmol)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (EDC·HCl, 2.2 g, 11 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.5 g、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 20 mL を加えた後、室温で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、トルエンで 2 回抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで減圧濃縮して得られた固体をクロロホルム-エタノール混合溶媒で再結晶して無色粉末の化合物 **F** を収率 44% (2.8 g, 44 mmol) で得た。

m.p. = 60–61 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.47–2.57 (2H, m), 4.53 (2H, t, *J*=6.3 Hz), 5.06 (2H, s), 6.93 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 7.28–7.39 (5H, m), 7.92 (2H, d, *J*=9.2 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1018–1282 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1230 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 1319 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1579 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1714 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub> [M – H]<sup>-</sup> 573.0735; found 573.0735.

化合物 G (1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl 4-hydroxybenzoate) の合成

1 L 蓋付き丸底フラスコに化合物 **F** (2.0 g, 3.5 mmol)、エタノール 400 mL、トルエン 200 mL を加え化合物を溶解させた後に 5%パラジウム炭素 0.5 g を加え、反応容器を脱気して H<sub>2</sub> を注入し激しく攪拌した。H<sub>2</sub> が反応容器に注入できなくなったら、反応容器を大気開放してパラジウム炭素を濾別し、反応溶液をエバポレーターで減圧濃縮して得られた固体をトルエンで再結晶を行って無色針状結晶の化合物 **G** を収率 77% (1.3 g, 2.7 mmol) で得た。

M.p. = 109–110 °C; <sup>1</sup>H-NMR spectrum did not obtain as the compound could not dissolve in CDCl<sub>3</sub> and DMSO-*d*<sub>6</sub>; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1010–1280 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> = 1230 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 1315 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1589 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1678 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>O-H</sub> = 3269 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub> [M – H]<sup>-</sup> 483.0266; found 483.0269.

化合物 H-n (Methyl 4-alkoxybiphenyl-4'-carboxylate) の合成

## (化合物 H-3)

1 L ナスフラスコに 4-ヒドロキシビフェニル-4'-カルボン酸メチル (5 g, 21.9 mmol)、1-ブロモブタン (2.71 g, 21.9 mmol)、3-ペンタノン 200 mL、炭酸カリウム 10 g、を加え、塩化カルシウム管をつけて3日間還流した。反応終了後、室温放冷して吸引ろ過により固体を回収した。回収した固体を水洗して無色粉末の化合物 **H-4** を収率 64% で得た。

m.p. = 160–162 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (3H, t, *J* = 7.4 Hz), 1.73–1.80 (2H, m), 3.86 (3H, s), 3.90 (2H, t, *J* = 6.6 Hz), 6.91 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.51 (4H, dd, *J* = 9.2, 8.6 Hz), 8.00 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-O</sub> = 1250 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1700 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement. 以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

## (化合物 H-4)

m.p. = 160–162 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (3H, t, *J* = 7.4 Hz), 1.73–1.80 (2H, m), 3.86 (3H, s), 3.90 (2H, t, *J* = 6.6 Hz), 6.91 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.51 (4H, dd, *J* = 9.2, 8.6 Hz), 8.00 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-O</sub> = 1250 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1700 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 H-5)

m.p. = 135–139 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.36–1.49 (4H, m), 1.79–1.84 (2H, m), 3.93 (3H, s), 4.00 (2H, t, *J* = 6.6 Hz), 6.98 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.62 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 8.07 (2H, d, *J* = 8.6 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-O</sub> = 1250 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1725 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 H-6)

m.p. = 137–139 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.91 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.34–1.82 (8H, m), 4.00 (2H, t, *J* = 6.5 Hz), 6.98 (2H, d, *J* = 9.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 9.5 Hz), 7.62 (2H, d, *J* = 8.5 Hz), 8.07 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.; IR (KBr disc.) :

$\nu_{C-H} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1290 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 H-7)

化合物 H-7 においては、4-ヒドロキシ[1,1'-ビフェニル]-4'-カルボン酸メチルの代わりに 4-ヒドロキシ[1,1'-ビフェニル]-4'-カルボン酸エチルを用いて合成した。M.p. = 87–88 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.31–1.42 (8H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.78–1.84 (3H, m), 4.00 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.39 (2H, q,  $J=7.3$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.56 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.62 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.08 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-O} = 1270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 H-8)

m.p. = 128–130 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.89$  (3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.29–1.81 (12H, m), 3.93 (3H, s), 4.00 (2H, t,  $J=6.5$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.56 (2H, d,  $J=9.0$  Hz), 7.62 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 8.07 (2H, d,  $J=9.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{C-H} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1290 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 H-9)

m.p. = 128–130 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.28–1.38 (10H, m), 1.43–1.50 (2H, m), 1.78–1.84 (2H, m), 3.94 (3H, s), 4.01 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.99 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.56 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.62 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.08 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-O} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 H-10)

m.p. = 126–128 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.27–1.83 (16H, m), 4.00 (2H, t,  $J=6.5$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.56 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.62 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 8.07 (2H, d,  $J=9.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{C-H} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1290 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

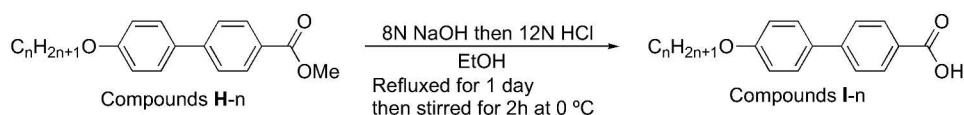
(化合物 H-11)

m.p. = 81–83 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.27–1.38 (14H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 4.00 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.39 (2H, q,  $J=7.1$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.61 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.08 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-O} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 H-12)

m.p. = 125–128 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.27–1.83 (20H, m), 4.00 (2H, t,  $J=6.8$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=9.0$  Hz), 7.56 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.62 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 8.07 (2H, d,  $J=9.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{C-O} = 1290 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

#### 化合物 I-n (4-Alkoxybiphenyl-4'-carboxylic acid) の合成



(化合物 I-3)

1 L ナスプラスチックに化合物 H-3 (3.5 g, 12.9 mmol)、エタノール 250 mL、8N NaOH 水溶液 30 mL を加え、塩化カルシウム管をつけて 1 日還流した。反応終了後、室温放冷して 1 mL 三角フラスコに反応混合物を移し、そこに 12N HCl 水溶液 60 mL を加えて氷浴中で 1 時間攪拌した。反応終了後、吸引濾過によって回収した固体を水洗した後にクロロホルムで洗浄して無色粉末の化合物 I-4 を収率 89% (3.1 g, 11.5 mmol) で得た。

m.p. = 258–259 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3100\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

(化合物 I-4)

m.p. = 248–250 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3200\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-5)

m.p. = 238–241 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3400\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-6)

m.p. = 214–218°C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1290\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3100\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-7)

m.p. = 196–198 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3400\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-8)

m.p. = 187–188 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1690\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3200\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-9)

m.p. = 250–252 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3100\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-10)

m.p. = 137–141 °C;  $^1\text{H-NMR}$  spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-}d_6$ ; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-H}} = 3100\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

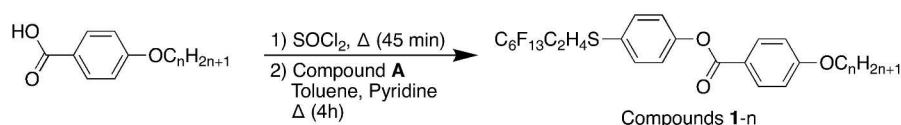
(化合物 I-11)

m.p. = 248–250 °C; <sup>1</sup>H-NMR spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in CDCl<sub>3</sub> and DMSO-*d*<sub>6</sub>; ATR-IR: ν<sub>C=O</sub> = 1250 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1685 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>O-H</sub> = 3200 cm<sup>-1</sup>.; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 I-12)

m.p. = 164–168 °C; <sup>1</sup>H-NMR spectrum could not be observed since the product could not be dissolved in CDCl<sub>3</sub> and DMSO-*d*<sub>6</sub>; ATR-IR: ν<sub>C=O</sub> = 1250 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1650 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>O-H</sub> = 3400 cm<sup>-1</sup>.; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

化合物 1-n (4'-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiophenyl 4-alkoxybenzoate) の合成



(化合物 1-4)

50 mL ナスフラスコに 4-ブトキシ安息香酸 (0.91 g 4.7 mmol)、塩化チオニル 8 mL を加えた後、80 °C で 45 分加熱攪拌した。反応終了後、水流式アスピレーターを用いて減圧濃縮を行い、そこにトルエン 10 mL、化合物 A (2.2 g, 4.6 mmol) と無水ピリジン 10 mL 混合した溶液を加えた後、80 °C で 4 時間加熱攪拌した。反応終了後、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、得られた固体を展開溶媒としてクロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色粉末の化合物 1-4 を収率 68% (2.1 g, 3.2 mmol) で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.99 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.50–1.56 (2H, m), 1.79–1.84 (2H, m), 2.40 (2H, m), 3.12 (2H, m), 4.05 (2H, t, *J* = 13.4, 6.71 Hz), 6.97 (2H, d, *J* = 9.1 Hz), 7.20 (2H, d, *J* = 8.5 Hz), 8.12 (2H, d, *J* = 8.5 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1139–1232 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1728 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2962 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 649.1082, found 649.1081.

以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

(化合物 1-1)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (2H, m), 3.10–3.14 (2H, m), 3.91 (3H, s), 6.99 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.20 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.44 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 8.15 (2H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1138–1246 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1728 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2939 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 607.0613, found 607.0615.

(化合物 1-2)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.48 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.43 (2H, m), 3.11–3.15 (2H, m), 4.14 (2H, q, *J* = 6.9 Hz), 6.99 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.21 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.45 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 8.15 (2H, d, *J* = 8.6 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1141–1230 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1735 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2935 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 621.0769, found 621.0771.

(化合物 1-3)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (3H, t, *J* = 7.4 Hz), 1.85 (2H, td, *J* = 14.0, 7.4 Hz), 2.41 (2H, m), 3.10–3.13 (2H, m), 4.01 (2H, t, *J* = 6.6 Hz), 6.97 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.20 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 7.44 (2H, d, *J* = 8.6 Hz), 8.13 (2H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1172–1247 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1726 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2941 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>F<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 635.0926, found 635.0926.

## (化合物 1-5)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94 (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.37–1.47 (4H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.41 (2H, m), 3.09–3.12 (2H, m), 4.04 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.96 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.19 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.43 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.12 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.;  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1139–1232  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1734  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2933  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  663.1239, found 633.1238.

## (化合物 1-6)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.26–1.34 (16H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.42 (2H, m), 3.10–3.13 (2H, m), 4.04 (2H, s), 6.97 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.20 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=9.2$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1139–1234  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2937  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  677.1395, found 677.1391.

## (化合物 1-7)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.26–1.41 (6H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.41 (2H, m), 3.10–3.13 (2H, m), 4.04 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.19 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.12 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1139–1234  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2935  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  691.1552, found 691.1553.

## (化合物 1-8)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.87 (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.42–1.48 (2H, m), 1.77–1.83 (2H, m), 2.39 (2H, m), 3.08–3.11 (2H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.95 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.18 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.42 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.11 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1150–1220  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1680  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 3025  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  705.1708, found 705.1709.

## (化合物 1-9)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.22–1.40 (10H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.41 (2H, m), 3.10–3.13 (2H, m), 4.03–4.05 (2H, m), 6.97 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.20 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1139–1234  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2922  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  719.1865, found 719.1864.

## (化合物 1-10)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.21–1.30 (12H, m), 1.37–1.43 (2H, m), 1.72–1.78 (2H, m), 2.35 (2H, m), 3.03–3.06 (2H, m), 3.97 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.96 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.37 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.06 (2H, d,  $J=9.2$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1139–1236  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2958  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  733.2021, found 733.2019.

## (化合物 1-11)

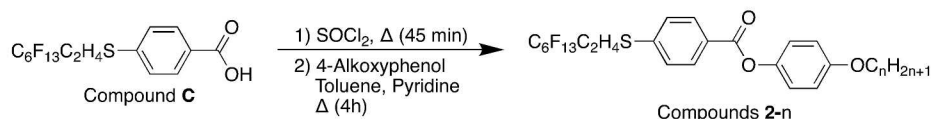
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (3H, t,  $J=6.6$  Hz), 1.27–1.36 (14H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.42 (2H, m), 3.10–3.13 (2H, m), 4.04 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.20 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1170–1238  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2918  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  747.2178, found 747.2178.

## (化合物 1-12)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.20–1.30 (16H, m), 1.37–1.43 (2H, m), 1.72–1.78 (2H, m), 2.34 (2H, m), 3.05 (2H, q,  $J=5.5$  Hz), 3.97 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.90 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.37 (2H, d,  $J=8.6$

Hz), 8.06 (2H, d,  $J=9.2$  Hz) ppm; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1139-1236$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2918$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  761.2334, found 761.2333.

化合物 2-n (4'-alkoxyphenyl 4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiobenzoate) の合成



50 mL ナスプラスコに化合物 C (2.0 g, 4.0 mmol)、塩化チオニル 20 mL を加えた後、80 °C で 45 分間加熱攪拌した。反応終了後、水流式アスピレーターを用いて減圧濃縮を行い、そこにトルエン 10 mL、4-butoxyphenol (0.67 g, 4.0 mmol) と無水ピリジン 10 mL を混合した溶液を加えた後、80 °C で 4 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、残渣にエタノールを加えて副生成物であるピリジン塩酸塩を除去して吸引濾過した後、得られた固体をクロロホルム-エタノール混合溶媒で再結晶して無色粉末の化合物 2-4 を収率 83% (2.2 g, 4.0 mmol) で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  (3H, t,  $J=7.4$  Hz), 1.48–1.52 (2H, m), 1.75–1.80 (2H, m), 2.47 (2H, t,  $J=8.6$  Hz), 3.23–3.26 (2H, m), 3.97 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.93 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.10 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.38 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{C-F} = 1080-1284$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1320$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1596$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2960$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  649.1082; found 649.1083.

以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

(化合物 2-1)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.48$  (2H, m) 3.26–3.23 (2H, m), 3.82 (3H, s), 6.93 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.11 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.38 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1072-1280$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1319$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C} = 1593$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1735$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2958$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  607.0613, found 607.0614.

(化合物 2-2)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 2.48 (2H, m), 3.22–3.26 (2H, m), 4.04 (2H, q,  $J=7.1$  Hz), 6.93 (2H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.11 (2H, d,  $J=9.6$  Hz) 7.39 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1076-1288$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1319$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C} = 1593$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2981$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  621.0769, found 621.0772.

(化合物 2-3)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.82 (2H, td,  $J=14.0, 6.5$  Hz), 2.48 (2H, m), 3.23–3.26 (2H, m), 3.93 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.93 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.10 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.38 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.13 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1074-1288$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1319$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1595$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2974$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  635.0926 found 635.0928.

(化合物 2-5)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.36–1.48 (4H, m), 1.76–1.82 (2H, m), 2.47 (2H, m), 3.22–3.25 (2H, m), 3.95 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.92 (2H, d,  $J=6.9$  Hz), 7.10 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.38 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.12 (2H, d,  $J=6.9$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1026-1319$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1365$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1595$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1728$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2935$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  663.1239, found 663.1237.

## (化合物 2-6)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 (3H, t,  $J$ =6.9 Hz), 1.33–1.36 (4H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.76–1.82 (2H, m), 2.42–2.53 (2H, m), 3.23–3.26 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.93 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.10 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.38 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.13 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1040–1300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1350  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1596  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  677.1395, found 677.1392.

## (化合物 2-7)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (3H, t,  $J$ =6.9 Hz), 1.23–1.32 (6H, m), 1.36–1.42 (2H, m), 1.69–1.75 (2H, m), 2.40 (2H, m), 3.15–3.19 (2H, m), 3.89 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.86 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.03 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.31 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.06 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.;  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1074–1288  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1319  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1595  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2922  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  691.1552, found 691.1552.

## (化合物 2-8)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (3H, t,  $J$ =7.2 Hz), 1.28–1.35 (12H, m), 1.45 (2H, q,  $J$ =7.6 Hz), 1.76–1.81 (2H, m), 2.47 (2H, t,  $J$ =8.6 Hz), 3.23–3.26 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J$ =6.3 Hz), 6.93 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.10 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.38 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.13 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1080–1280  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1596  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1724  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  733.2021, found 733.2021.

## (化合物 2-9)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (3H, t,  $J$ =6.9 Hz), 1.21–1.29 (10H, m), 1.35–1.41 (2H, m), 1.68–1.74 (2H, m), 2.40 (2H, m), 3.15–3.18 (2H, m), 3.88 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.85 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.03 (2H, d,  $J$ =6.9 Hz), 7.30 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.05 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1074–1276  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1319  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1595  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1726  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2920  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  719.1865, found 719.1862.

## (化合物 2-10)

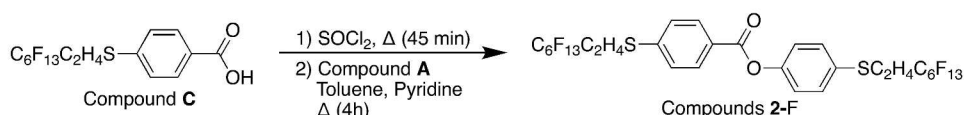
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (3H, t,  $J$ =7.2 Hz), 1.28–1.35 (12H, m), 1.45 (2H, q,  $J$ =7.6 Hz), 1.76–1.81 (2H, m), 2.47 (2H, t,  $J$ =8.6 Hz), 3.23–3.26 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J$ =6.3 Hz), 6.93 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.10 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.38 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.13 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1080–1280  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1596  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1724  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  733.2021, found 733.2021.

## (化合物 2-11)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (3H, t,  $J$ =6.9 Hz), 1.27–1.38 (16H, m), 1.43–1.49 (2H, m), 1.76–1.82 (2H, m), 2.48 (2H, m), 3.23–3.26 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.93 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.10 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.38 (2H, d,  $J$ =8.0 Hz), 8.13 (2H, d,  $J$ =8.0 Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1055–1290  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1321  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1595  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2918  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  747.2178, found 747.2177.

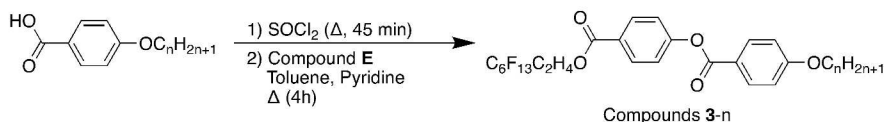
## (化合物 2-12)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (3H, t,  $J$ =7.2 Hz), 1.20–1.28 (16H, m), 1.32–1.51 (2H, m), 1.71 (2H, t,  $J$ =7.4 Hz), 2.40 (2H, m), 3.16–3.19 (2H, m), 3.89 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.86 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.03 (2H, d,  $J$ =9.2 Hz), 7.31 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.06 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1060–1290  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1320  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1596  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1720  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2920  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  761.2334, found 761.2332.

化合物 2-F (4'-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl) 4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiobenzoate) の合成

50 mL ナスプラスコに化合物 **C** (0.51 g, 1.0 mmol)、塩化チオニル 10 mL を加えた後、80 °C で 45 分間加熱撹拌した。反応終了後、減圧除去を行い、そこにトルエン 8 mL と、化合物 **A** (0.47 g, 1.0 mmol) と無水ピリジン (8 mL) 溶液を加えた後、80 °C で 4 時間加熱撹拌した。その後、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、残渣にエタノールを加えて副生成物であるピリジン塩酸塩を除去し、吸引濾過した後、展開溶媒してクロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色粉末の化合物 **2-F** を収率 95% (0.91 g, 0.95 mmol) で得た。

M.p. = 134–135 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29–2.46 (4H, m), 3.04–3.07 (2H, m), 3.18 (2H, t, *J*=5.4 Hz), 7.14 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 7.32 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 7.38 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 8.06 (2H, d, *J*=8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.): ν<sub>C-F</sub> = 1090–1284 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> = 1283 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1720 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2950 cm<sup>-1</sup>.; HRMS (ESI): *m/z* calcd for 953.0098, found 953.0101.

化合物 3-n (4'-(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro)benzoyloxy 4-alkoxybenzoate) の合成

## (化合物 3-4)

50 mL ナスプラスコに化合物 **C** (0.15 g, 0.77 mmol)、塩化チオニル 10 mL を加えた後、80 °C で 45 分間加熱撹拌した。反応終了後、減圧除去を行い、そこにトルエン 8 mL、化合物 **E** (0.37 g, 0.77 mmol) と無水ピリジン 8 mL を混合した溶液を加えた後、80 °C で 4 時間加熱撹拌した。その後、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、残渣にエタノールを加えて副生成物であるピリジン塩酸塩を除去し、吸引濾過した後、クロロホルム-エタノール混合溶媒で再結晶して無色粉末の化合物 **3-4** を収率 72% (0.36 g, 0.56 mmol) で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.99 (3H, t, *J*=7.4 Hz), 1.52 (2H, q, *J*=7.4 Hz), 1.78–1.84 (2H, m), 2.58–2.66 (2H, m), 4.05 (2H, t, *J*=6.2 Hz), 4.64 (2H, t, *J*=6.6 Hz), 6.98 (2H, d, *J*=9.2 Hz), 7.30 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 8.01–8.14 (4H, m) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1010–1240 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> = 1260 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1730 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>.; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

## (化合物 3-3)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 (3H, t, *J*=7.4 Hz) 1.87 (2H, t, *J*=7.2 Hz), 2.60–2.68 (2H, m), 4.03 (2H, t, *J*=6.6 Hz), 4.65 (2H, t, *J*=6.6 Hz), 6.99 (2H, d, *J*=9.2 Hz), 7.32 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 8.10–8.16 (4H, m) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-F</sub> = 1010–1240 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> = 1260 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub> = 1730 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H</sub> = 2900 cm<sup>-1</sup>.; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 3-6)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (3H, t, *J*=6.9 Hz), 1.27–1.32 (4H, m), 1.39–1.45 (2H, m), 1.73–1.78 (2H, m), 2.55 (2H, m), 3.98 (2H, t, *J*=6.6 Hz), 4.58 (2H, t, *J*=6.3 Hz), 6.91 (2H, d, *J*=9.2 Hz), 7.24 (2H, d, *J*=8.6 Hz), 8.03–8.08 (4H, m)

ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1008-1236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 3-7)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.32–1.41 (6H, m), 1.45–1.51 (2H, m), 1.80–1.86 (2H, m), 2.58–2.67 (2H, m), 4.05 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.64 (2H, t,  $J=6.3$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.31 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.10–8.15 (4H, m) ppm; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1007-1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1257 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2935 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 3-8)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.29–1.38 (8H, m), 1.47 (2H, q,  $J=7.6$  Hz), 1.80–1.85 (2H, m), 2.62 (2H, m), 4.05 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.65 (2H, t,  $J=6.3$  Hz), 6.98 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.31 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.11–8.15 (4H, m) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1008 - 1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1736 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2924 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

(化合物 3-9)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.28–1.38 (10H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 2.62 (2H, m), 4.04 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.64 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.10–8.14 (4H, m) ppm; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1007-1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1265 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

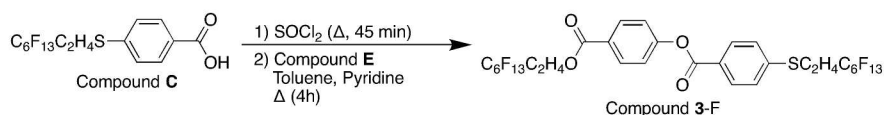
(化合物 3-10)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.21–1.30 (12H, m), 1.38–1.44 (2H, m), 1.73–1.78 (2H, m), 2.56 (2H, m), 3.98 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.57 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.91 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.23–7.27 (2H, m), 8.03–8.11 (4H, m) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1018-1203 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1736 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement..

(化合物 3-12)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.24–1.38 (16H, m), 1.45–1.51 (2H, m), 1.80–1.86 (2H, m), 2.63 (2H, m), 4.05 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 4.65 (2H, t,  $J=6.3$  Hz), 6.99 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.32 (2H, d,  $J=9.2$  Hz), 8.10–8.16 (4H, m) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{C-F} = 1008-1236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-O} = 1259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C} = 1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ ; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

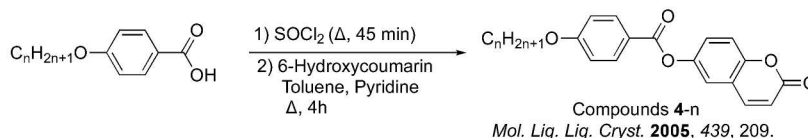
#### 化合物 3-F (4'-(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro)benzoyloxy 4-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)thiobenzoate の合成



50 mL ナスフラスコに化合物 C (0.52 g, 1.0 mmol)、塩化チオニル 10 mL を加えた後、80 °C で 45 分間加熱攪拌した。反応終了後、減圧除去を行い、そこにトルエン 8 mL、化合物 E (0.50 g, 1.0 mmol) と無水ピリジン 8 mL を混合した溶液を加えた後、80 °C で 4 時間加熱攪拌した。その後、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、残渣にエタノールを加えて副生成物であるピリジン塩酸塩を除去し、吸引濾過した後、展開溶媒としてクロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色粉末の化合物 3-F を収率 67% (0.65 g, 0.67 mmol) で得た。

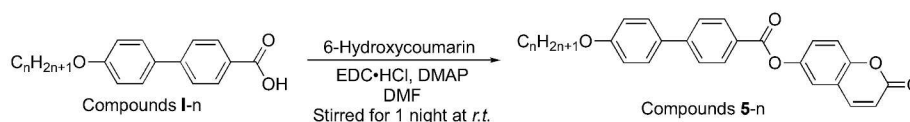
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.36–2.47 (2H, m), 2.51–2.61 (2H, m), 3.19 (2H, t,  $J$ =8.3 Hz), 4.58 (2H, t,  $J$ =6.3 Hz), 7.25 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.33 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.03–8.09 (4H, m) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1078–1230  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1280–1367  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 1608  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1735  $\text{cm}^{-1}$ .; HRMS (ESI):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}$  [ $\text{M} - \text{H}$ ] $^-$  965.0276; found 965.0273.

#### 化合物 4-n (2-Oxo-2H-chromen-6-yl 4-Alkoxybenzoate) の合成



合成は Ref [5]の通りに行った。

#### 化合物 5-n (2-Oxo-2H-chromen-6-yl 4-alkoxybiphenyl-4'-carboxylate) の合成



##### (化合物 5-3)

300 mL ナスフラスコに化合物 **I-3** (1.50 g, 5.85 mmol)、DMF 150 mL を入れて溶解させた。これに 6-ヒドロキクマリン (0.95 g, 5.85 mmol)、DMAP 0.1 g、EDC·HCl (1.24 g, 6.50 mmol) を加え、塩化カルシウム管をつけて室温で1晩攪拌した。室温で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、トルエンで2回抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで減圧濃縮して得られた固体を、展開溶媒としてクロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色粉末の化合物 **5-3** を収率 64% で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.00 (3H, t,  $J$ =7.4 Hz), 1.75–1.82 (2H, m), 3.92 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.42 (1H, d,  $J$ =9.7 Hz), 6.94 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.34 (3H, s), 7.53 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.64 (3H, d,  $J$ =9.2, 2.3 Hz), 8.16 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1240  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1725  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin = 1750  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

以下に同様の手順で合成した同族体の同定結果を記載する。

##### (化合物 5-4)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (3H, t,  $J$ =6.3 Hz), 1.52–1.59 (2H, m), 1.82–1.89 (2H, m), 4.12 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.48 (1H, d,  $J$ =8.6 Hz), 6.93 (2H, d,  $J$ =8.9 Hz), 7.38 (3H, s), 7.52 (2H, d,  $J$ =8.9 Hz), 7.62 (3H, d,  $J$ =8.6 Hz), 8.13 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1240  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2936  $\text{cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

##### (化合物 5-5)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (3H, t,  $J$ =7.2 Hz), 1.30–1.43 (4H, m), 1.73–1.78 (2H, m), 3.95 (2H, t,  $J$ =6.6 Hz), 6.41 (1H, d,  $J$ =9.7 Hz), 6.94 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.33 (3H, s), 7.53 (2H, d,  $J$ =8.6 Hz), 7.63 (3H, d,  $J$ =8.9 Hz), 8.16 (2H, d,  $J$ =8.0 Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}}$  = 1240  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1725  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin = 1750  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 5-6)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.35–1.85 (8H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.5$  Hz), 6.48 (1H, d,  $J=10.0$  Hz), 7.01 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.40 (3H, s), 7.60 (2H, d,  $J=9.0$  Hz), 7.71 (3H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.23 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-O}} = 1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2930\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 5-7)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.30–1.41 (6H, m), 1.45–1.51 (2H, m), 1.79–1.85 (2H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.01 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.41 (3H, s), 7.60 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.70–7.72 (3H, m), 8.23 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O in coumarin}} = 1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 5-8)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.30–1.85 (12H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.5$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.01 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.41 (3H, s), 7.60 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.71 (3H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.23 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 5-9)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=7.2$  Hz), 1.28–1.36 (10H, m), 1.44–1.50 (2H, m), 1.78–1.84 (2H, m), 4.01 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 6.48 (1H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.00 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.40 (3H, s), 7.60 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.70 (3H, d,  $J=9.2$  Hz), 8.22 (2H, d,  $J=8.6$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O in coumarin}} = 1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

## (化合物 5-10)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=6.8$  Hz), 1.27–1.67 (16H, m), 2.67 (2H, t,  $J=7.5$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.31 (3H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.41 (3H, s), 7.59 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.75 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.25 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-O}} = 1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

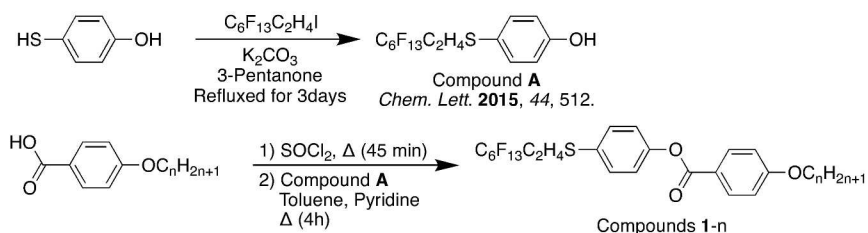
## (化合物 5-11)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.20–1.30 (14H, m), 1.38–1.43 (2H, m), 1.72–1.77 (2H, m), 3.95 (2H, t,  $J=6.3$  Hz), 6.42 (1H, d,  $J=9.7$  Hz), 6.94 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.34 (3H, s), 7.53 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.64 (3H, d,  $J=8.6$  Hz), 8.16 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O in coumarin}} = 1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2900\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

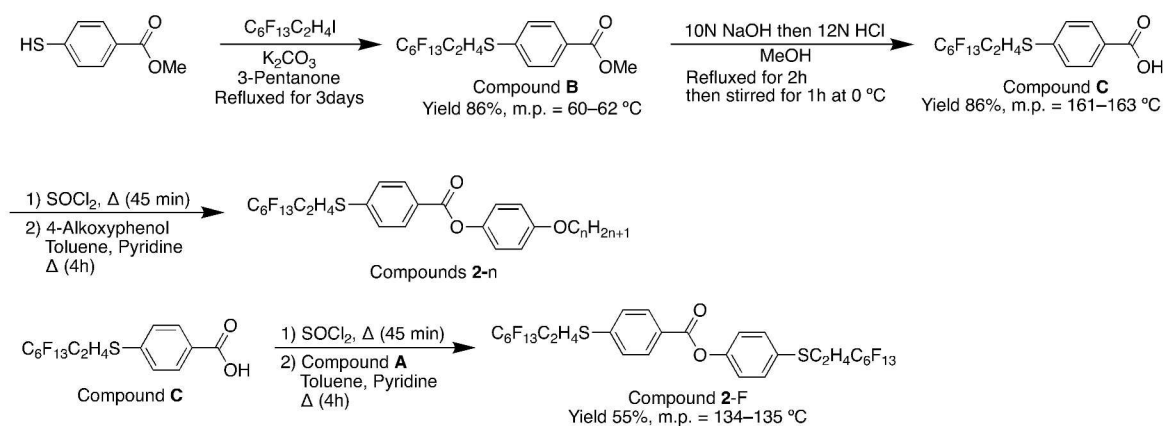
## (化合物 5-12)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.27–1.83 (20H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.3$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.01 (2H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.41 (3H, s), 7.60 (2H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.71 (3H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.23 (2H, d,  $J=8.0$  Hz) ppm.; IR (KBr disc.):  $\nu_{\text{C-O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2920\text{ cm}^{-1}$ .; The product was a pure materials confirmed by HPLC instead of HRMS measurement.

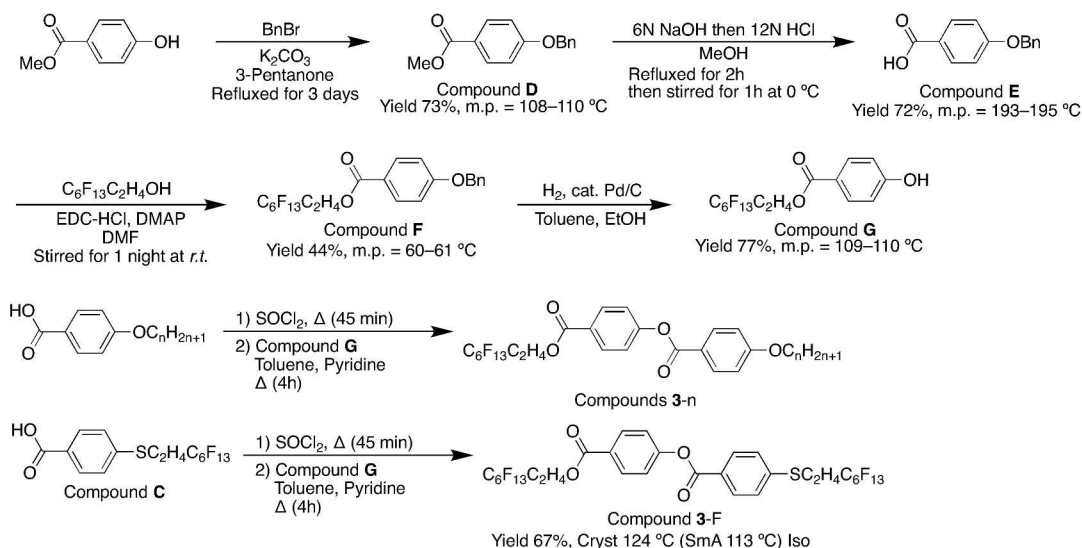
## 合成スキーム



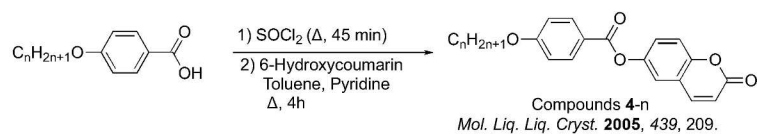
Scheme 2-2-2-1. Synthetic scheme of compounds 1-n.



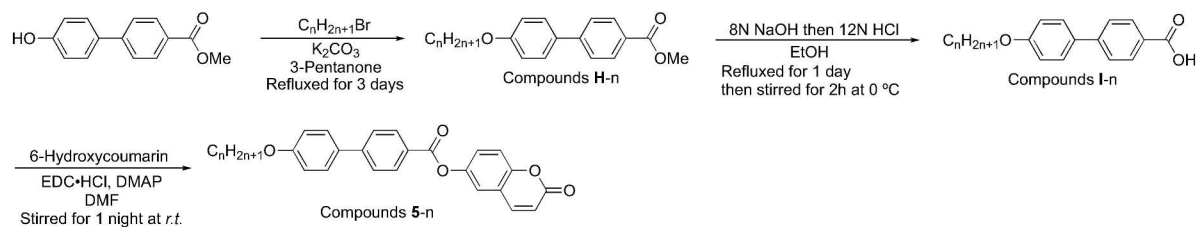
Scheme 2-2-2-2. Synthetic scheme of compounds 2-n and 2-F.



Scheme 2-2-2-3. Synthetic scheme of compounds 3-n and 3-F.



Scheme 2-2-2-3. Synthetic scheme of compounds **4-n**.



Scheme 2-2-2-4. Synthetic scheme of compounds **5-n**.

## 2.3. ゲル化剤の熱物性

本節では合成した化合物が液晶性を有する化合物であるかを熱物性の観点から評価した結果について示す。

まず、含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **1**, **2**, **3** について記す。DSC 測定から化合物 **1-1** – **1-8**, **2-1** – **2-6**, **3-1** – **3-12** において、加熱プロセスと冷却プロセスの両方で二本（化合物 **3-3** – **3-10** は三本）の吸熱ピークを検出した。一方で、化合物 **1-9**, **1-11**, **1-12** と化合物 **2-7**, **2-8**、化合物 **3-F** では加熱プロセスでは一本の吸熱ピークのみを検出したが、冷却プロセスで二回の発熱ピークを確認した。これらの相転移温度付近で POM 観察を行ったところ、前者はエナンチオトロピック (enantiotropic) 転移で、後者はモノトロピック (monotropic) 転移で「結晶相 ⇄ 等方性液体相」以外の相転移挙動を示した。ここで、DSC で検出した相転移温度付近で POM 観察を行ったところ、化合物 **1-n**、**2-n** および **3-n** は降温時にホモジニアス配向環境下で特徴的な focal conic fan texture が確認できた。一方で、ホメオトロピック配向環境下では暗視野であった。これらから発現した液晶相は SmA 相と同定した。また、**3-n** は SmA 相発現後から冷却するとホモジニアス配向環境下で broken fan-shaped texture が、一部では等方性液体相から冷却するとホモジニアス配向環境下で focal conic fan texture とホメオトロピック配向環境下でシュリーレン組織が確認できた。これらは SmC 相と同定した。一方で、化合物 **2-F** については融点の高さに起因して液晶相が確認できなかった。また、化合物 **3-F** については等方性液体相から冷却するとホモジニアス配向環境下で focal conic fan texture が確認でき、ホメオトロピック配向環境下では暗視野であった。これらからは SmA 相と同定した。化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8**、**3-F** の偏光顕微鏡観察写真を Figure 2-3-1 に示し、化合物 **1-n**、**2-n**、**2-F**、**3-n**、**3-F** の相転移温度および相転移潜熱を Table 2-3-1 に示す。さらに、末端炭素鎖数に対する相転移温度の関係を Figure 2-3-2 に示す。

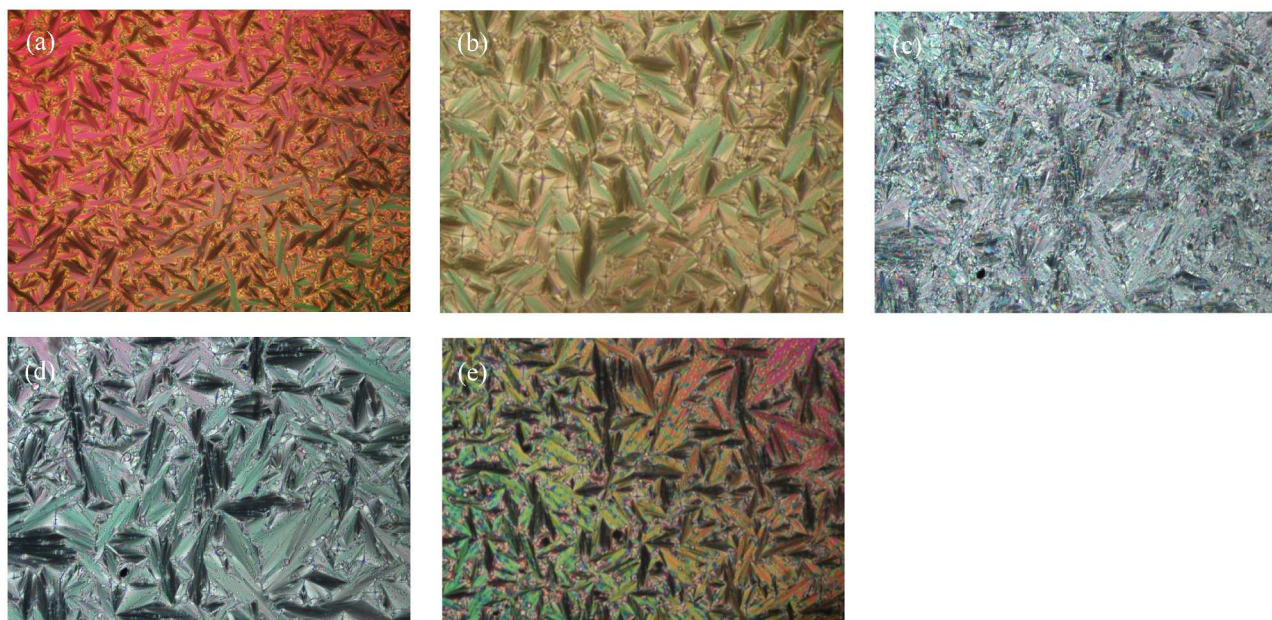


Figure 2-3-1. POM images of compounds (a) **1-8** (90 °C on a cooling process), (b) **2-8** (100 °C on a cooling process), (c) **3-8** (117 °C on a cooling process), (d) **3-8** (128 °C on a cooling process), and (e) **3-F** (116 °C on a cooling process).

Table 2-3-1. Phase transition temperatures and their latent heats of compounds 1-n, 2-n, 2-F, 3-n, and 3-F in a bulk state. <sup>1)</sup>

Compounds	Phase transition temperatures / °C	Latent heat		
		$\Delta H_{m.p.}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{SmC-SmA}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{SmA-Iso}$ / kJ mol <sup>-1</sup>
1-1	Cryst 97 (SmA 86) Iso	53.3	—	(5.4)
1-2	Cryst 87 SmA 111 Iso	31.0	—	8.0
1-3	Cryst 91 SmA 105 Iso	28.1	—	8.5
1-4	Cryst 96 SmA 108 Iso	21.1	—	8.1
1-5	Cryst 97 SmA 99 Iso	39.1	—	(8.6)
1-6	Cryst 96 SmA 102 Iso	30.2	—	8.7
1-7	Cryst 94 (SmA 94) Iso	41.1	—	(9.5)
1-8	Cryst 79 SmA 95 Iso	26.7	—	11.6
1-9	Cryst 92 (SmA 90) Iso	47.7	—	(12.2)
1-10	Cryst 87 Iso	52.5	—	—
1-11	Cryst 94 (SmA 85) Iso	50.9	—	(11.0)
1-12	Cryst 85 (SmA 78) Iso	28.9	—	(9.7)
2-1	Cryst 112 SmA 117 Iso	42.9	—	(7.3)
2-2	Cryst 120 SmA 129 Iso	38.7	—	7.1
2-3	Cryst 121 (SmA 110) Iso	43.0	—	(4.8)
2-4	Cryst 106 SmA 116 Iso	31.6	—	9.0
2-5	Cryst 108 SmA 111 Iso	39.9	—	(8.4)
2-6	Cryst 104 SmA 110 Iso	28.8	—	8.7
2-7	Cryst 107 (SmA 104) Iso	38.8	—	(7.9)
2-8	Cryst 103 (SmA 103) Iso	38.6	—	(10.0)
2-9	Cryst 109 (SmA 100) Iso	55.0	—	N.D.
2-10	Cryst 106 (SmA 98) Iso	66.9	—	N.D.
2-11	Cryst 107 Iso	56.5	—	—
2-12	Cryst 108 Iso	61.0	—	—
2-F	Cryst 133 Iso	49.2	—	—
3-3	Cryst 113 SmA 146 Iso			
3-4 <sup>2)</sup>	Cryst 104 SmA 151 Iso			
3-6 <sup>3)</sup>	Cryst 83 SmC 109 SmA 141 Iso	30.5	0.1	9.4
3-7 <sup>3)</sup>	Cryst 89 SmC 119 SmA 135 Iso	29.8	0.1	8.9
3-8 <sup>3)</sup>	Cryst 86 SmC 122 SmA 131 Iso	28.1	0.2	8.8
3-9 <sup>3)</sup>	Cryst 84 SmC 114 SmA 120 Iso	29.5	0.3	8.4
3-10 <sup>3)</sup>	Cryst 82 SmC 109 SmA 113 Iso	27.5	0.2	8.8
3-11 <sup>3)</sup>	Cryst 89 SmC 114 Iso	35.6	10.1	—
3-12 <sup>3)</sup>	Cryst 85 SmC 108 Iso	16.4	10.6	—
3-F	Cryst 124 (SmA 117) Iso	30.5	—	(3.0)

1) Cryst, SmC, SmA, and Iso indicate crystal, smectic C, smectic A, and isotropic liquid phases, respectively. N.D. indicates non-detectable peaks in DSC. Parentheses indicate a monotropic transition (phase transition on a supercooling state). 2) Cited from [6]. 3) Cited from ref [7].

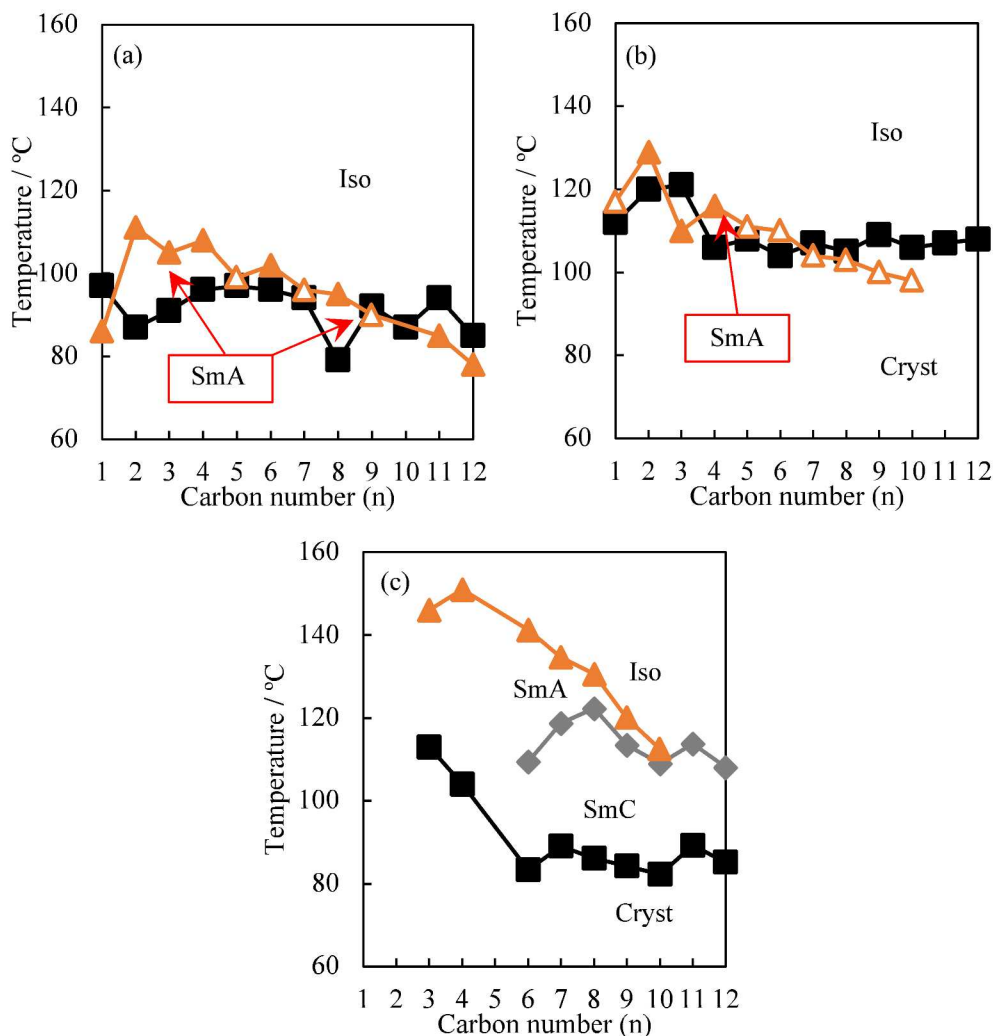


Figure 2-3-2. The plot of phase transition temperatures in a bulk state against a carbon number of the terminal alkyl chain for (a) compounds **1-n**, (b) **2-n**, and (c) **3-n**. Open-marks indicate the transition temperatures detected on a cooling process in DSC.

化合物 **1-n**、**2-n**、**3-n** において、末端アルキル鎖の伸長に伴い、SmA-Iso 相転移温度が低下した。これは、幾何的異方性の増大により並進運動が大きくなり、より液体として振る舞うようになるためであると考えられる。加えて、SmA-Iso 相転移潜熱 ( $\Delta H_{\text{SmA-Iso}}$ ) について、通常の液晶化合物では液体に近い状態であるため  $3\text{--}4\text{ kJ mol}^{-1}$  と非常に小さい値を示すのに対し、化合物 **1-n**、**2-n**、**3-n** では  $8\text{--}10\text{ kJ mol}^{-1}$  であった。これは、フッ素の凝集作用 (=親フルオラス効果 ; Fluorophilic effect) に起因するものと考えられる。

ここで、化合物 **1-n** と **2-n** を比較 (つまり、エステル基の配向方向の違い) すると、化合物 **1-n** は enantiotropic SmA 相を示すことが多かったのに対し、化合物 **2-n** は大半が monotropic SmA 相を示した。ここで、双極子モーメントを比較すると、前者は液晶核と平行方向に  $6.25\text{ Debye}$ 、後者はフルオロアルキル基と平行方向に  $2.22\text{ Debye}$  であることを DFT 計算によって得た。液晶において、双極子モーメントが誘電率異方性につながる。化合物 **1-n** の方が、誘電率異方性が高いといえることから、液晶としての性質を発現しやすいためにこれらの結果が得られたと示唆される。

また、化合物 **3-n** については SmA 相だけでなく SmC 相も発現した。一方で、化合物 **3-n** のフッ素不含有体 (= hydrogenous compounds) において SmA 相のみを発現することから、フルオロアルキルエステル体では SmC 相発現に有利に働くことが報告されている<sup>[6,7]</sup>。また、チオエーテル基 (化合物 **1-n**) とエステル基 (化合物 **3-n**) を比較すると、前者がチオエーテル基による超電子価 (hypervalent) や自由回転障壁の小ささに起因して後者より SmA 相の熱安定性が低下したと示唆される。

次に、含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **4-n** および **5-n** について記す。化合物 **5-3** の DSC 分析により、加熱時に 166 °C ( $\Delta H = 26.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、267 °C ( $\Delta H = 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の 2 本の吸熱ピークが見られた。このときの冷却過程を POM で観察したところ、ホモジニアス配向下でシュリーレン組織を確認しホメオトロピック配向下では暗視野であった。これらは発現した液晶相が N 相と同定した。以下同様に化合物 **5-4** – **5-9** では N 相の発現を確認し、化合物 **5-8** – **5-12** では SmA 相の発現を確認した。これは、アルキル鎖長の伸長により並進運動が制限されるため、N 相ではなく SmA 相が発現しやすい構造に変化したことが示唆された。また、結晶相と液晶相の熱安定性は共にアルキル鎖の伸長に伴って減少することを確認した。これは、アルキル鎖の伸長に伴って幾何的異方性が増大することで排除体積効果が大きくなり、配向の秩序が保つことができないためだと示唆される。潜熱は透明点よりも融点の方が大きいことを確認した。これは、結晶相から液晶相が液晶相から等方性液体相よりも分子配列が大きく変化したことによるものであるが示唆される。また、 $\Delta H_{N-I}$  と  $\Delta H_{SmA-I}$  を比較したとき、前者の方が小さい潜熱であった。これは、N 相が一次元方向にのみ配向 (平行配向) しているのに対し SmA 相が二次元的に配向 (垂直配向、平行配向) しているため、後者のほうが配向を持たない液体への相転移に必要なエンタルピーが大きくなるためである。

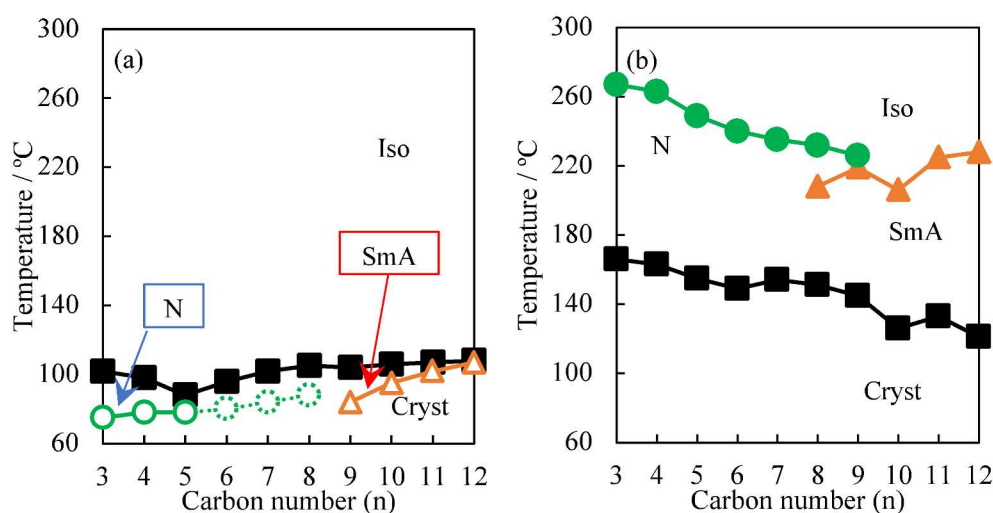


Figure 2-3-2. The plot of phase transition temperatures in a bulk state against a carbon number of the terminal alkyl chain for (a) compounds **4-n** and (b) **5-n**. Open-marks indicate the transition temperatures detected on a cooling process in DSC.

Table 2-2-2. Phase transition temperatures and their latent heats of compounds **4-n** and **5-n** in a bulk state. <sup>1)</sup>

Compounds	Phase transition temperatures / °C	Latent heats / kJ mol <sup>-1</sup>		
		$\Delta H_{m.p.}$	$\Delta H_{SmA-N}$	$\Delta H_{N-I}$
<b>4-3</b> <sup>2)</sup>	Cryst 102 (N 75) Iso	31.0	—	(N.D.)
<b>4-4</b> <sup>2)</sup>	Cryst 98 (N 78) Iso	17.9	—	(0.2)
<b>4-5</b> <sup>2)</sup>	Cryst 88 (N 78) Iso	21.6	—	(N.D.)
<b>4-6</b> <sup>2)</sup>	Cryst 96 [N 80] Iso	24.6	—	—
<b>4-7</b> <sup>2)</sup>	Cryst 102 [N 84] Iso	24.1	—	—
<b>4-8</b> <sup>2)</sup>	Cryst 105 [N 88] Iso	27.1	—	—
<b>4-9</b> <sup>2)</sup>	Cryst 104 (SmA 84) Iso	27.5	(N.D.)	—
<b>4-10</b> <sup>2)</sup>	Cryst 106 (SmA 95) Iso	28.0	(0.9)	—
<b>4-11</b> <sup>2)</sup>	Cryst 107 (SmA 102) Iso	24.1	(0.1)	—
<b>4-12</b> <sup>2)</sup>	Cryst 108 (SmA 107) Iso	32.4	(N.D.)	—
<b>5-3</b>	Cryst 166 N 267 Iso	26.5	—	0.7
<b>5-4</b>	Cryst 163 N 263 Iso	23.8	—	0.7
<b>5-5</b> <sup>2)</sup>	Cryst 155 N 249 Iso	23.4	—	0.4
<b>5-6</b> <sup>2)</sup>	Cryst 149 N 240 Iso	24.2	—	0.4
<b>5-7</b> <sup>2)</sup>	Cryst 154 N 235 Iso	22.9	—	0.7
<b>5-8</b> <sup>2)</sup>	Cryst 151 SmA 208 N 232 Iso	28.7	0.1	0.9
<b>5-9</b>	Cryst 145 SmA 219 N 226 Iso	28.6	0.3	0.5
<b>5-10</b>	Cryst 126 SmA 206 Iso	27.2	4.5	—
<b>5-11</b>	Cryst 133 SmA 225 Iso	31.1	2.9	—
<b>5-12</b>	Cryst 121 SmA 228 Iso	17.7	4.5	—

1) Cryst, SmA, N, and Iso indicate crystal, smectic A, nematic and isotropic liquid phases, respectively. N.D. indicates non-detectable peaks in DSC. Parentheses and brackets indicate a monotropic and a virtual transition temperatures, respectively. 2) Cited from ref [5].

## 2.4. ゲル化剤の液晶状態発現時における自己組織化構造の推定

本節では、ATR/VT-IR と DFT 計算を用いた液晶相発現時の自己組織化現象の解析を行った結果について示す。

### 2.4.1. 含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤

まず、含フッ素系ゲル化剤の化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8**、**3-F** における各相転移温度付近での IR スペクトルを Figure 2-4-1-1 に示す。

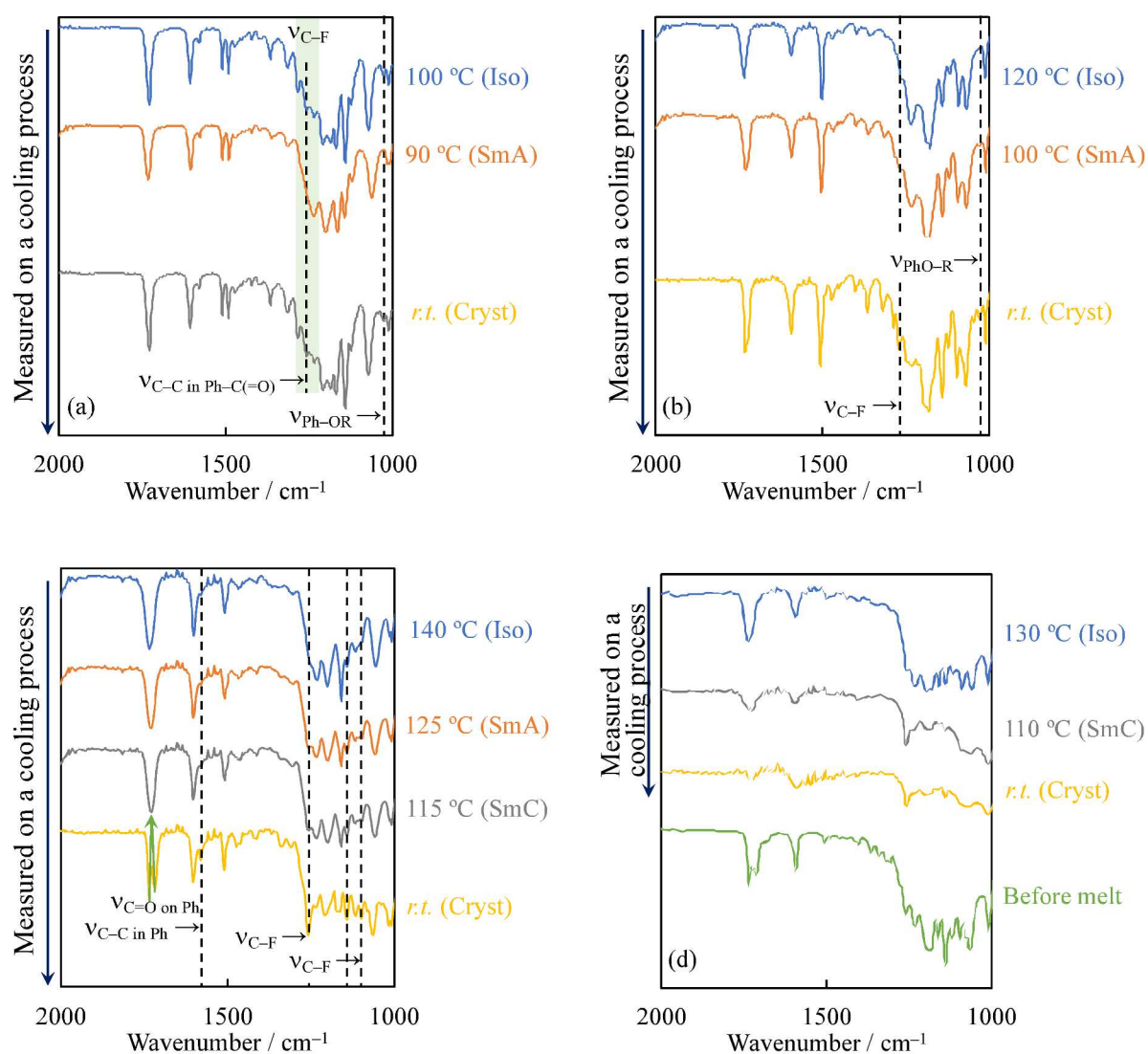


Figure 2-4-1-1. ATR/VT-IR spectra of (a) compounds **1-8**, (b) **2-8**, (c) **3-8**, and (d) **3-F** in a bulk state near phase transition temperatures.

化合物 **1-8** における ATR/VT-IR スペクトルから、安息香酸フェニルエステル由来の C-C 伸縮振動 ( $\nu_{C-C}$  in Ph-C(=O)) と、芳香環とアルコキシに起因する C-O 伸縮振動 ( $\nu_{Ph-O-R}$ ) が SmA 相発現時に消失していることを確認した。一方で、化合物 **2-8** においては  $\nu_{Ph-O-R}$  とフルオロアルキル基由来の C-F 伸縮振動 ( $\nu_{C-F}$ ) が SmA 相発現時に

消失していることを確認した。化合物 **2-8** では、フルオロアルキル基が正対する方向に配置されたことにより双極子モーメント変化が零に近づいたことにより  $\nu_{C-F}$  が消失したと示唆される。そのため、化合物 **2-8** は lamella-like SmA<sub>d</sub>相または SmA<sub>2</sub>相を発現したと言える<sup>[8]</sup>。化合物 **1-8** については、 $\nu_{C-F}$  は SmA 相発現時にも検出され、フルオロアルキル基が自己組織化に関与していないと言える。一方で、 $\nu_{Ph-OR}$  と  $\nu_{C-CinPh-C(=O)}$  が消失したことから、SmA 相由来の層構造は  $\pi-\pi$  スタッキングによる自己組織化で形成したと示唆される。そのため、化合物 **1-8** は monolayer-like SmA<sub>d</sub>相を発現した<sup>[8]</sup>と言える。

さらに、化合物 **3-8** について、SmC および SmA 相発現時において  $\nu_{C-F}$  および芳香環由来の C-C 伸縮振動 ( $\nu_{C-CinPh}$ ) の減衰と芳香環近傍のエステル基由来の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{C=OonPh}$ ) のシフトを確認した。化合物 **3-8** の室温での  $\nu_{C=OonPh}$  において、 $1716\text{ cm}^{-1}$  がフルオロアルキル基側のエステル基由来のもの、 $1735\text{ cm}^{-1}$  が安息香酸フェニルエステル由来のものであることが DFT 計算から帰属した。これらのスペクトルにおいて前者が高波数側へシフト (blue-shifted) し、後者が低波数側へシフト (red-shifted) した。これらが液晶相発現時に一本のブロードピークとして現れた。これらのエステル基がそれぞれ電子授受を行っている可能性が考えられる。ここで、SmC 相において、分子が同じ方向に並ぶ配列が主として考えられるが、二分子が正対した状態で分子長軸方向から傾いた状態で発現する SmC<sub>A</sub> 相も SmC 相の一つとして考えられている。したがって、化合物 **3-8** は SmC<sub>A</sub> 相<sup>[8]</sup>である可能性が示唆される。

#### 2.4.2. 含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤

次に、含クマリン系ゲル化剤のうち、液晶性が高い化合物 **5-8** および **5-9** での ATR/VT-IR スペクトルを Figure 2-4-2-1 に示す。

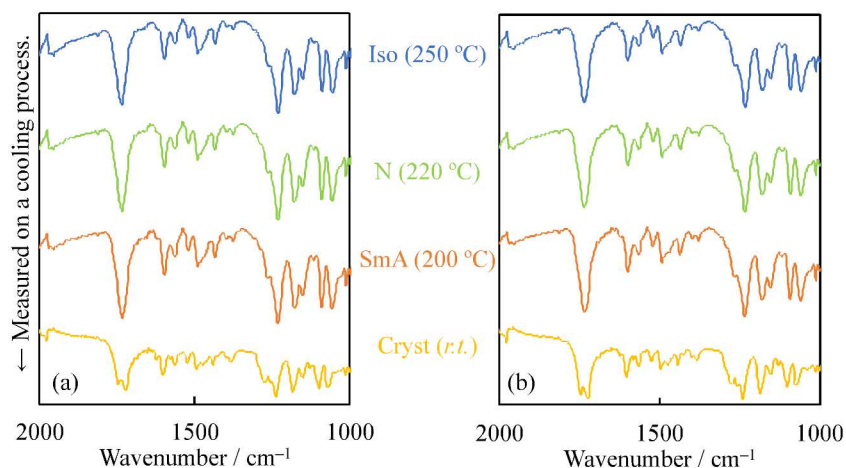


Figure 2-4-2-1. ATR/VT-IR spectra of (a) compounds **5-8** and (b) **5-9** in a bulk state near phase transition temperatures.

化合物 **5-8** および **5-9** の室温でのスペクトルにおいて、室温で  $1700-1800\text{ cm}^{-1}$  で現れた C=O 伸縮振動に帰属できる鋭いピーク二本のうち、高波数側はクマリン骨格由来 ( $\nu_{C=Oin\ coumarin}$ )、低波数側はビフェニレン基とクマリン骨格を繋ぐエステル基 ( $\nu_{C=OonPh}$ ) であることを DFT 計算の振動解析により同定した。このピーク二本がシフトして一本のブロードピークとして現れた。これは、クマリン骨格に豊富に存在した  $\pi$  電子がビフェニレン基側へ供与されたことから、カルボニル酸素の電子供与性 (つまりカルボニル炭素の電子求引性) が弱まったことが示唆される。

また、化合物 **5-8** において室温で  $1624\text{ cm}^{-1}$  に現れたクマリン骨格由来の C-C 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C-C}}$  in coumarin) が高温条件高波数側へのシフトとブロード化を確認した。これは、クマリン骨格由来の  $\pi$  電子が他の分子との電子授受で豊富になることが示唆される。これにより、クマリン骨格による  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが示唆される。一方で、化合物 **5-9** において同様の現象は確認できなかったことから、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングではなく、双極子-双極子相互作用であると推定し、 $n \leq 10$  において偶奇効果が自己組織化構造の違いによって生じることが示唆される。

## 2.5. 小括

本章では、液晶核に安息香酸フェニルエステルを、極性官能基にフルオロアルキル基またはクマリン骨格を選択してアルコキシ基の炭素鎖が異なる同族体を合成し、これらの液晶の熱物性と ATR/VT-IR を用いた構造解析を行った。

4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)thiophenol と対応する 4-alkoxybenzoic acids を出発原料とした化合物 **1-n** とこれらに含まれるエステル基の配向方向が反転した化合物 **2-n** を比較すると、どちらも SmA 相が発現したが、これらの安定性は前者の方が大きかった。これは、DFT 計算による双極子モーメントの推定からエステル基の配向方向によって大きくことなり、これに起因する誘電率異方性が化合物 **1-n** の方が大きいためと推定した。また、化合物 **1-n** 中のチオエーテル基をエステル基に置換した化合物 **3-n** では SmA 相の他に SmC 相も発現し、液晶相の安定性は化合物 **1-n** より大きかった。チオエーテル基由来の超電子価や小さな自由回転障壁から誘電率異方性が fluoroalkyl carboxylate 基より fluoroalkylthio 基の方が小さく発現することに起因すると推定した。さらに、化合物 **1-8** (or **2-8**) および化合物 **3-8** に含まれる octyloxy 基を 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctylthio 基に置換した (つまり、アルコキシ基の一部をフッ素化した) 化合物 **2-F** および **3-F** では、前者は液晶性が確認できず、後者は monotropic SmA 相のみが発現した。融点の上昇に起因して液晶性が乏しくなったと言える。加えて、ATR/VT-IR による構造解析から、化合物 **1-n** と化合物 **3-n** の液晶状態での自己組織化は  $\pi$ - $\pi$  スタッキング由来であると推定し、化合物 **2-n** のそれは親フルオラス効果に起因すると推定した。また、化合物 **5-n** については、偶奇効果により  $\pi$ - $\pi$  スタッキングと双極子-双極子相互作用のいずれか (または両方) によって自己組織化が起こると推定した。

## 2.6. 参考文献

- 1 Y. L. Cheng, D. N. Batchelder, S. D. Evans, and J. R. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5309.
- 2 Masanari Nakayama, Satoshi Kajiyama, Akihito Kumamoto, Tatsuya Nishimura, Yuichi Ikuhara, Masafumi Yamato, and Takashi Kato, *Nature Communications* **2018**, *9*, 568.
- 3 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S.

- S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016).
- 4 T. Yoshida, T. Nakamura, Y. Morita, and H. Okamoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 512.
- 5 Y. Morita, T. Tasaka, R. Yamaguchi, H. Okamoto, S. Takenaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *439*, 209.
- 6 T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, and H. Terauchi, *J. Mat. Chem* **1991**, *1*, 169.
- 7 P. Kromm, M. Cotrait, and H. T. Nguyen, *Liquid Crystals* **1996**, *21*, 95.
- 8 G.W. Gray and J.W. Goodby “Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures”, Leonard Hill, London (1984).

## 第3章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの熱物性と構造解析

本章では、第2章で合成したゲル化剤を種々の有機溶媒に加熱溶解・冷却して得られた有機ゲルにおける諸物性について示す。また、分光分析や計算化学的手法を駆使して形成した有機ゲルの構造解析を行った結果についても示す。

### 3.1. 緒言

低分子化合物を用いたゲル形成において、二次元的凝集であるゲル化は三次元パッキングである結晶化過程の準安定状態として位置付けられている。そのなかで、液晶性を示す低分子量有機ゲル化剤において、スメクチック液晶が二次元方向にダイレクターをもつことから、液晶状態における自己組織化構造とゲル繊維中での自己組織化構造の違いを見ることにより、液晶性を発現する低分子量有機ゲル化剤における物性予測に繋がる可能性がある。

ここで、有機化合物における構造解析で用いられる単結晶 X 線構造解析 (Single-crystal X-ray structural analysis) では、有機溶媒中で単結晶を生成し、これに X 線を照射して得られたスペクトルを解析することによって、単結晶中での分子のジオメトリーを見ることができると言える。しかし、単結晶を得るという行為は低分子ゲルの形成においては所謂「起きてほしくない」現象であるため、この手法を有機ゲルへ適用することは不可能である。

そのなかで、液晶分野において、格子間隔が 20 Å 以上の回折パターンを見るために、回折角が 10° 以下である小角 X 線回折法と半経験的分子軌道計算 (Semi-empirical molecular orbital calculation) を組み合わせた構造解析が提案されている<sup>[1-3]</sup>。液晶性は分子集合体によって発現する性質であるため、小角 X 線回折から得られる分子集合体での分子配列と分子軌道計算から得られる一分子の形状や極性を繋ぎ合わせることで単分子の性質が集合することで得られる分子集合体の性質が反映できるとされている。ここで Alkyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoate homologs (Figure 3-1-1)を用いた先行例について示す<sup>[1]</sup>。

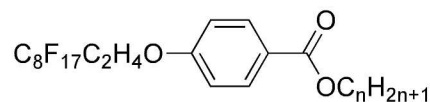


Figure 3-1-1. Chemical structure of Alkyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoates

まず、Methyl homologs ( $n = 1$ )について、モノトロピック転移で SmA 相を示し (Cryst 86 (SmA 84) Iso / °C)、SmA 相発現時における X 線プロファイルから層間距離に対応する面間隔 (Layer spacing;  $d$ ) は 30.0 Å であった。また、Semi-empirical 法で求めた分子長 (Molecular length;  $l$ ) は 22.1 Å となった。ここから、 $d$  と  $l$  の差 ( $\Delta d - l$ ) と  $d$  と  $l$  の比 ( $= d/l$ ) はそれぞれ 7.9 Å、1.36 と求められた。後者から Methyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoate が SmA<sub>d</sub> 相であると推定できる。一方で、前者だけでは数パターン配列が考えられることから、ここからアルキル鎖長を伸ばさせていくと butyl homolog ( $n = 4$ )まででは  $d$  がほぼ一定であった。このことから、Figure 3-1-2 (a)に示すようなアルキル鎖が層界面方向に伸長していくがフルオロアルキル基に埋もれたような配置を取

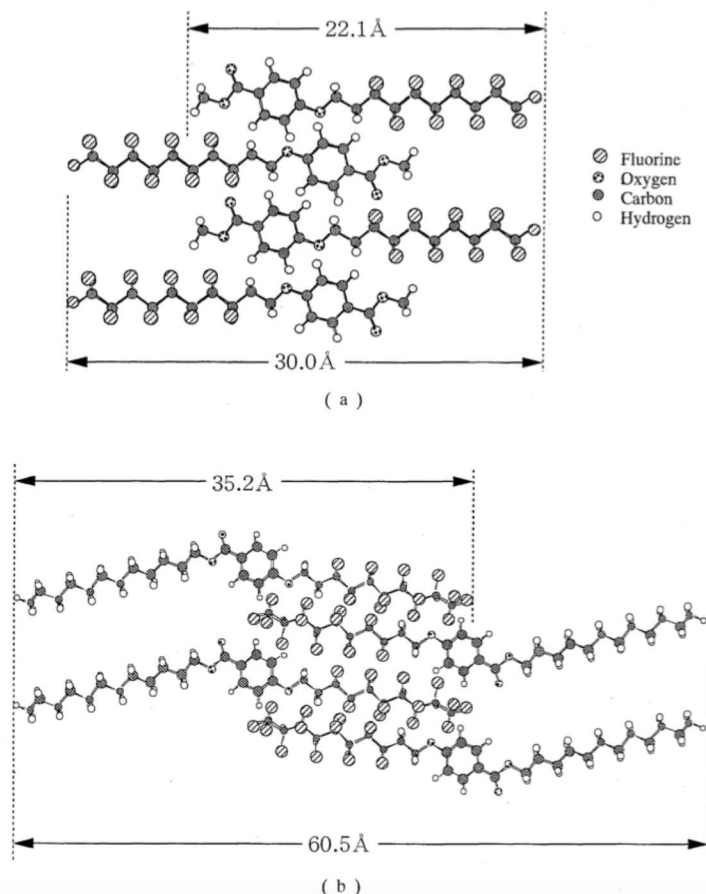


Figure 3-1-2. Possible molecular arrangements in smectic A phases for (a) methyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoate and (b) dodecyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoate. The molecular lengths for the most stable conformations were obtained by an AM1 method (MOPAC ver. 6.0). Cited from [1].

ると推定されている。また、hexyl – decyl homologs ( $6 \leq n \leq 10$ )ではSmA相の発現が確認できない。さらに、モノトロピックSmA相が再び確認できる同族体であるDodecyl 4-(2-perfluorooctyl)ethoxybenzoateにおいて、 $d$ と $l$ はそれぞれ60.5 Å、35.2 Åであった。 $d$ は $l$ の2倍より10 Å小さく、この値はフルオロアルキル基に相当することから、Figure 3-1-2 (b)に示すように二分子のうちフルオロアルキル基が重なったような配置をとると推定されている。ここから、長鎖のアルキル鎖を有する時には疎水性相互作用が働くことにより、層界面方向に配置されうると考えられている。以上より、小角X線回折法とSemi-empirical法による構造解析がフッ素系スメクチック液晶において有用であると示されている。

また、Semi-empirical法を用いた四量体の構造最適化によって得られた相互作用エネルギーから議論もされており、起こりうる相互作用の推定までできている。一方で、Semi-empirical法では、孤立真空系での実験パラメーターが含まれていることから、ある程度の傾向は確認できるものの、分子ごとに異なる電子状態に起因する物性などに直接比較することに適していない。そのため、熱物性との比較は行われていない。

しかし、Semi-empirical法はハミルトニアン計算に必要な複雑な積分計算に実験的近似を用いるため、計算スピードが非常に速い。一方、昨今では分子量1000~10000以下での計算に半経験的分子軌道計算を用いることは、御法度とされている。そのため、代替として非経験的分子軌道計算 (*ab initio*) や密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT) 計算を用いることが主流となっている。*ab initio*法では、Schrödinger方程式を、実験的近似を用いずに解を得る計算法である。しかし、複雑な積分計算が必要であることから計算コス

トが非常に高く、求める計算精度によってはコストパフォーマンスが合わない。一方、DFT 計算では、分子軌道に関する式である Schrödinger 方程式と等価な電子密度に関する Kohn–Sham 方程式を解くことによって分子のジオメトリーを決定している。計算精度は *ab initio* 法には劣るものの、煩雑になる電子相関エネルギーの解を電子密度の汎関数として取り扱い、各原子の電子エネルギーではなく系全体の電子エネルギーを求めることにより計算スピードを早めることができる<sup>1)</sup>。しかし、使用する（交換相関）汎関数によっては、非結合性相互作用の見積もりが難しいことといった恣意性が生じるため、使用する汎関数には細心の注意を払う必要がある。一般的に使用される B3LYP では van der Waals 相互作用が重要な寄与をもつ系では破綻するが、M06 系ではこれを考慮されている。

本章では、低分子ゲルがスメクチック液晶の構造解析を有機ゲルへ適用することが可能であるかを検討し、ここから液晶の熱物性や分子配列と有機ゲルの熱物性や分子配列の相関関係について考察していく。

## 3.2. 実験

### 3.2.1. 試薬

測定に使用した溶媒は、シグマアルドリッチ株式会社、関東化学工業株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、富士フィルム和光純薬工業株式会社の市販品を精製することなく使用した。

### 3.2.2. 測定

ゲル化能の評価は最低ゲル化濃度測定とゲル–ゾル転移温度測定で行った。前者は、ゲルを形成する溶媒に対するゲル化剤の最小添加量であり、最低ゲル化濃度が低いと優れたゲル化剤といえる。また、後者はゲルの熱安定性について議論できる。ゲル化能評価の一連の流れは次のとおりである。

- 1) サンプル管 (12 mm $\phi$ ) に約 3.5 mg 程度のゲル化剤を量り取った。
- 2) 溶媒を適量加えてサンプル管を加熱し、M&S Instruments 社製の VORTEX-GENIE 2 Mixer を用いて激しく攪拌した。
- 3) 放冷した後、溶液の状態を目視で確認した。このとき、固体状態ならば「ゲル」、液体状態ならば「ゾル」とした。ゲルと判定した時は、その時の重量から濃度を算出した。
- 4) 3) でゲルと判定したサンプルをリボンヒーターで加熱していき、液漏れが確認できた温度を、「ゲル–ゾル転移温度」とした。
- 5) 2)~4) の操作を繰り返して最低ゲル化濃度を決定した。

形成した有機ゲル中における化合物の構造変化は株式会社島津製作所製の IRPrestige-21 と Specac Ltd.製の Quest を用いた赤外全反射吸収法 (ATR-IR) によってゲルの IR スペクトルと化合物のバルク状態から得られた IR スペクトルを比較して、ピークシフトやピーク形状からゲル繊維中における化合物の構造を予測した。

ゲルのレオロジー特性は、株式会社 UBM 製の Rheosol-G1000T を用いた定常流粘性測定により評価した。測定治具はコーンプレート (直径 40 mm、コーン角 2.087°) を使用し、室温にて測定した。

形成した有機ゲルの自己組織化構造の推定は小角粉末 X 線回折 (SA-PXRD) と DFT 計算を組み合わせで行った。SA-PXRD は株式会社リガク製の SmartLab を使用した。X 線源は CuK $\alpha$  線 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) を使用し、定格出力は 45 kV、200 mA とした。測定は WJM-Glas/Muller GmbH 社製石英キャピラリー (1 mm $\phi$ ) に試料を詰

め、X線を照射して得られた透過散乱光を用いて回折角  $2\theta$  を得た。得られた回折角を Bragg の式「 $m\lambda = 2d \sin \theta$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ )」に代入することにより、層間距離に対応する面間隔 (Layer spacing;  $d$ ) を得た。また、分子長の推定には密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) 計算は Gaussian 16<sup>[1]</sup> を使用し、交換相関汎関数には B3LYP を、基底関数には 6-311G(d) を選択して構造最適化を行い、その後の振動計算により基底状態である (虚の振動数が存在しない) ことを確認した。構造最適化分子の三次元構造描画ソフトは GaussView 6.1 を使用した。これを用いて分子長 (Molecular length:  $l$ ) を算出した。

紫外-可視分光 (Ultraviolet-visible absorption; UV-Vis) スペクトルは株式会社島津製作所製の UV-2450 を使用した。セルは GL Sciences Inc. Japan 製の S10S-SQ-10 (Cat. No.:621021026) を使用した。

計算 UV-Vis スペクトルおよび電子雲の算出に用いた時間依存型 (Time-dependent) DFT 計算は、前述した B3LYP/6-311G(d) レベルで構造最適化を行った後に交換相関汎関数に CAM-B3LYP を、基底関数には 6-311G+(d, p) を選択して一点計算を行った。

### 3.3. 有機溶媒中でのゲル化能

#### 3.3.1. 含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤における最低ゲル化濃度

化合物 **1**、**2** および **3** におけるゲル化能試験の結果の一つである最低ゲル化濃度測定の結果を Table 3-3-1-1~Table 3-3-1-3 にそれぞれ示す。

Table 3-3-1-1. Gelation tests and critical gel concentration for compounds **1-n** in each organic solvent.

Solvents	Compounds, (Concentration / wt%) <sup>1)</sup>									
	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
<i>n</i> -Octane	S (5.0)	P (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Toluene	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Ethanol	G (5.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (4.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (4.0)	G (2.0)	G (2.0)
1-Octanol	S (5.0)	S (5.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (4.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (4.0)	G (2.0)	G (4.0)
AN <sup>2)</sup>	G (2.0)	P (5.0)	G (5.0)	G (5.0)	G (4.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (1.0)	G (2.0)
PC <sup>3)</sup>	G (2.0)	G (2.0)	G (2.0)	G (2.0)	G (2.0)	G (3.0)	G (0.9)	G (2.0)	G (0.9)	G (1.0)

1) G, S, P and parenthesis indicate gel, sol, precipitate, and additive amount (wt%), respectively.

2) Dimethyl sulfoxide, 3) Propylene carbonate.

Table 3-3-1-2. Gelation tests and critical gel concentration for compounds **2-n** and **2-F** in each organic solvent.

Solvents	Compounds, (Concentration / wt%) <sup>1)</sup>										
	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-F
<i>n</i> -Octane	S (5.0)	G (5.0)	S (5.0)	G (3.0)	S (5.0)	G (1.0)	G (3.0)	G (1.0)	S (5.0)	G (1.0)	G (4.0)
Toluene	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Ethanol	S (5.0)	G (4.0)	S (5.0)	G (2.0)	G (0.9)	G (0.8)	G (2.0)	G (0.4)	G (3.0)	G (0.9)	I (5.0)
1-Octanol	G (3.0)	S (5.0)	S (5.0)	G (3.0)	G (0.9)	G (0.9)	G (2.0)	G (0.4)	G (2.0)	G (0.4)	G (3.0)
AN <sup>2)</sup>	S (5.0)	G (4.0)	G (4.0)	G (2.0)	S (3.0)	G (0.6)	G (2.0)	G (0.4)	G (3.0)	G (0.5)	G (3.0)
PC <sup>3)</sup>	S (5.0)	G (2.0)	G (5.0)	G (0.6)	G (2.0)	G (0.3)	S (5.0)	G (0.3)	G (4.0)	G (0.3)	G (4.0)

1) G, S, and parenthesis indicate gel, sol, and additive amount (wt%), respectively.

2) Acetonitrile, 3) Propylene carbonate.

Table 3-3-1-3. Gelation tests and critical gel concentration for compounds **3-n** and **3-F** in each organic solvent.

Solvents	Compounds, (Concentration / wt%) <sup>1)</sup>								
	<b>3-3</b>	<b>3-4</b>	<b>3-6</b>	<b>3-7</b>	<b>3-8</b>	<b>3-9</b>	<b>3-10</b>	<b>3-12</b>	<b>3-F</b>
<i>n</i> -Octane	S (5.0)	S (5.0)	G (5.0)	G (4.0)	G (4.0)	P (5.0)	P (5.0)	G (4.0)	G (2.0)
Toluene			S (5.0)		S (5.0)		S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Ethanol			P (5.0)		G (5.0)		G (4.0)	G (1.0)	G (4.0)
1-Octanol			G (3.0)		G (4.5)		G (3.0)	G (2.0)	G (5.0)
AN <sup>2)</sup>			P (5.0)		G (5.0)		G (3.0)	G (1.0)	G (2.0)
PC <sup>3)</sup>	S (5.0)	G (4.0)	G (2.0)	G (1.0)	G (1.0)	G (0.8)	G (1.0)	G (0.8)	G (0.9)

1) G, S, and parenthesis indicate gel, sol, and additive amount (wt%), respectively.

2) Acetonitrile, 3) Propylene carbonate.

ゲル化能試験の結果から、化合物 **1-n** は *n*-Octane をゲル化することができなかったのに対し、化合物 **2-n** および化合物 **3-n**、**3-F** は 5wt%以下でゲル化が可能であることを確認した。これは、化合物 **1-n** が *n*-Octane と溶媒和したことにより、溶解が優勢的に働いたことに起因することが考えられる。そのため、ゲル化剤の自己組織化において末端アルキル鎖の相互作用が発現していない可能性が示唆された。一方で、化合物 **2-n**、**3-n** および **3-F** において、溶媒和の形成が化合物 **1-n** のときと比較して乏しいため、ゲル化が優勢的に働いたと考えられる。そのため、ゲル化剤の自己組織化において末端アルキル鎖が関与している可能性が示唆された。

また、Propylene carbonate (PC) は非プロトン性極性溶媒であるのに対し、化合物は極性官能基を有しているものも、ペルフルオロアルキル基が親水性も親油性も示さないために分子集合体としては非極性として取り扱うことができるため、PC に対する化合物の溶解性が低いと予想される。そのため、ゲル化には溶解性を上げることが重要なファクターとなる。ここで、末端（ペルフルオロ）アルキル鎖の炭素数が 8 のとき（つまり、化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8** および **3-F**）で比較した時、電子豊富な環状分子である PC において最低ゲル化濃度が「化合物 **1-8** (3wt%) = 化合物 **3-8** (3wt%) > 化合物 **3-F** (0.8wt%) > 化合物 **2-8** (0.3wt%)」となった。このことから、化合物中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<sup>6)</sup>に起因するドナー-アクセプター相互作用の発現によるものだと考えられる。

### 3.3.2. 含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルのゲル-ゾル転移温度 ( $T_{gel-sol}$ )

化合物 **1-n**、**2-n**、**3-n** ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ )、**2-F**、**3-F** で形成した Propylene carbonate (PC) ゲルの  $T_{gel-sol}$  を Figure 3-3-2-1~3-3-2-4 にそれぞれ示す。

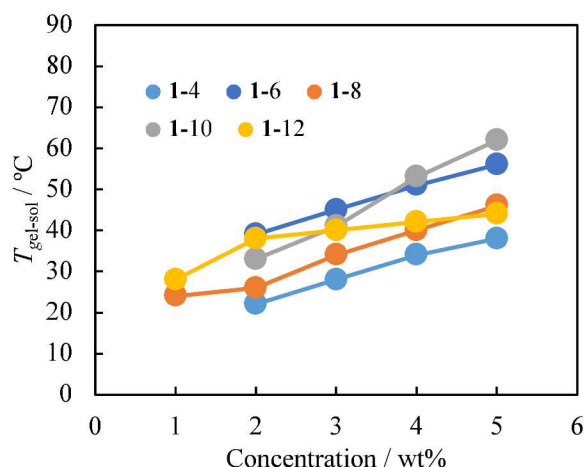


Figure 3-3-2-1. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 1-n ( $n = \text{even}$ ).

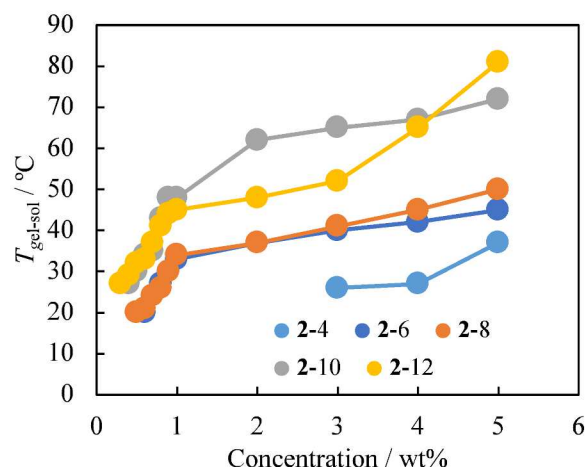


Figure 3-3-2-2. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 2-n ( $n = \text{even}$ ).

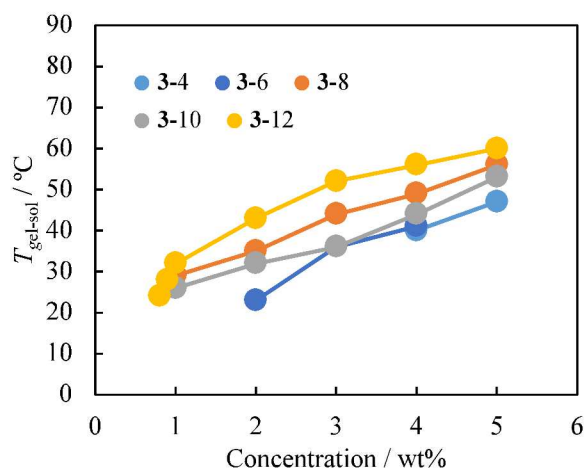


Figure 3-3-2-3. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 3-n ( $n = \text{even}$ ).

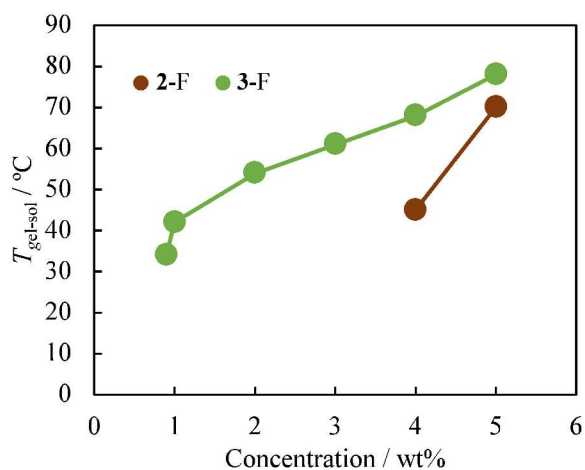


Figure 3-3-2-4. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 2-F and 3-F.

PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  は、濃度低下により対数的に減少し、末端アルキル鎖の炭素数が増加すると増加した。これは、疎水性相互作用やドナー-アクセプター相互作用が増加したためである。化合物 1-8 および 2-8 により形成された 5wt% PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  は、それぞれ 46 °C および 50 °C であった。

ここで、化合物 1-n、2-n、3-n で形成した PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$ 、ゲル化剤の融点と末端炭素鎖数の関係を Figure 3-3-2-5 に示す。

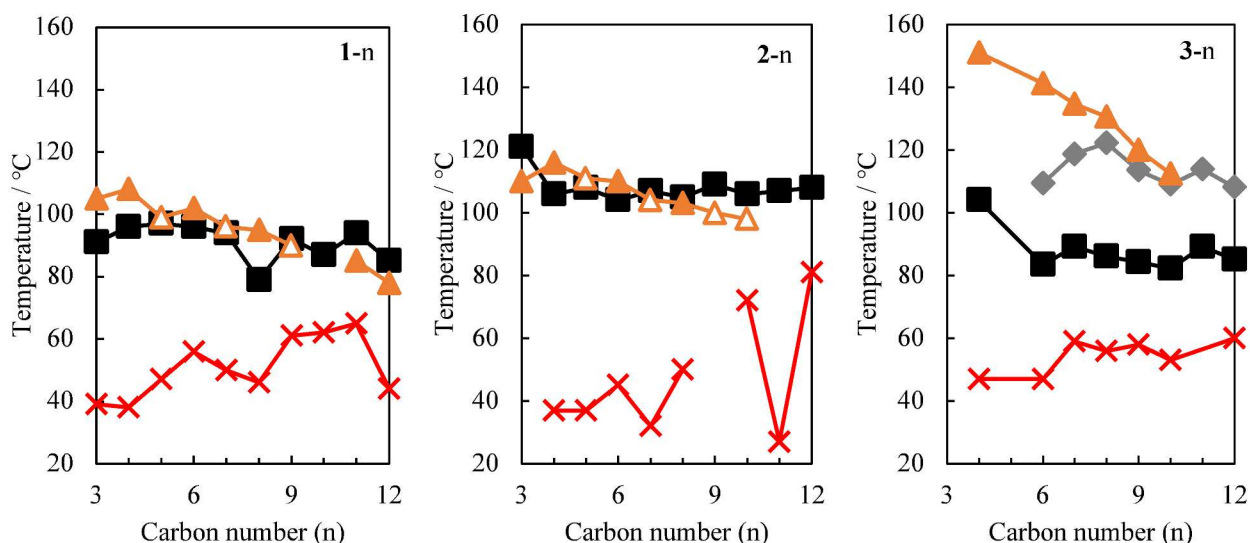


Figure 3-2-2-5. Phase transition temperatures in a bulk state and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% propylene carbonate (PC) gels and  $n$ -octane gels versus carbon number of the terminal alkyl chain. Black, gray, orange, and red points indicate m.p.,  $T_{\text{SmC-SmA}}$ ,  $T_{\text{SmA-Iso}}$ , and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% PC gel, respectively.

化合物 **1-n** および **3-n** において、末端炭素鎖数に対する融点の挙動と  $T_{\text{gel-sol}}$  の挙動が類似しているため、ゲル化剤と PC の相溶性が高く、ゲル化剤の極性が高いとみなせる。また、ゲル化剤の液晶発現時の自己組織化が  $\pi$ - $\pi$  スタッキングであったが、これが PC 中でもそうであるとすると、PC が SmA 相由来の層構造に入り込むことで、あたかもゲル化剤分子と相溶しているように見えると推定した。

化合物 **2-n** で形成した 5wt% PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  において、偶奇効果が顕著に現れた。偶奇効果は、C-C 結合のジグザグ構造によって結晶のパッキングが異なることで発現する現象であり、ゲル中でのゲル化剤分子の自己組織化構造の層界面にアルキル鎖があることによって偶奇効果が現れたと示唆される。

また、得られた  $T_{\text{gel-sol}}$  をもとに、以下の式に変換することでゲルからゾルへ転移する時の標準エンタルピー  $HP$  を推定することができる。

$$\log \phi = \frac{2.303 \Delta H_{\text{fus}}}{R} \left( -\frac{1}{T_{\text{gel-sol}}} + \frac{1}{T_{\text{m.p.}}} \right) \quad \dots (\text{Equation 3-3-2-1})$$

$\phi$ : mole fraction [ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $R$ : gas constant [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ],  $T_x$ : absolute temperature at X [K]

この式は、Schröder<sup>[7]</sup>-van Laar<sup>[8]</sup> 式と呼ばれており、次のように導出できる。平衡定数  $K$  の温度依存性を表す  $d(\ln K)/dT = \Delta H/RT^2$  において、物理ゲルであるが故に濃度変化はないとみなせるため、 $T = T_{\text{gel-sol}}$  において  $K = \text{モル分率 } \phi$  と近似できる。また、 $T = T_{\text{m.p.}}$  において、 $\phi = 1$  つまりゲル化剤 100% となるはずである。そこで、この微分方程式を「 $T: T_{\text{gel-sol}} \rightarrow T_{\text{m.p.}} / K: \phi \rightarrow 1$ 」の範囲で積分し、変換や移項することで Equation 3-2-1-1 が成立する。この式を用いて得られた  $\log \phi$  vs.  $T_{\text{gel-sol}}^{-1}$  図において、 $y$  切片が  $\Delta H/RT_{\text{m.p.}}$  となるため、ここから、ゲル化剤がゲル中で自己組織化する際の潜熱 ( $= \Delta H_{\text{gel-sol}}$ ) を算出した。

化合物 **1-n**、**2-n**、**2-F**、**3-n** および **3-F** で形成した PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  から Equation 3-3-2-1 を用いて得た Schröder-van Laar plot を Figure 3-3-2-6~3-3-2-9 に、ここから算出した潜熱  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  とバルク状態での  $\Delta H_{\text{m.p.}}$  を Table 3-2-2-1 に示す。

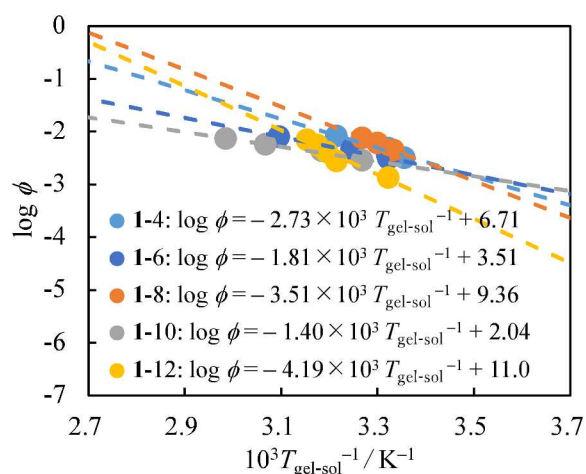


Figure 3-3-2-6. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of PC gels formed by compounds **1**-n (n = even).

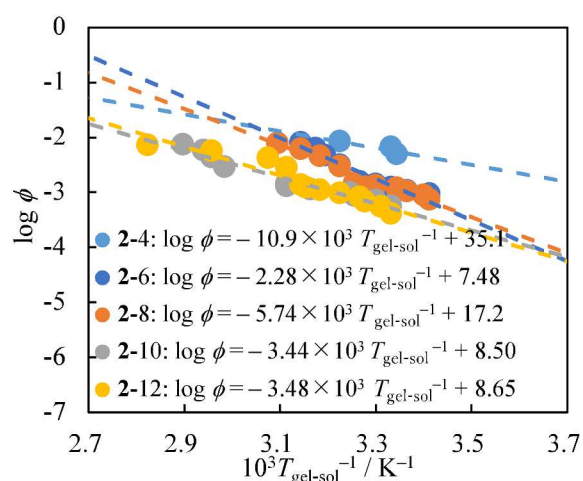


Figure 3-3-2-7. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of PC gels formed by compounds **2**-n (n = even).

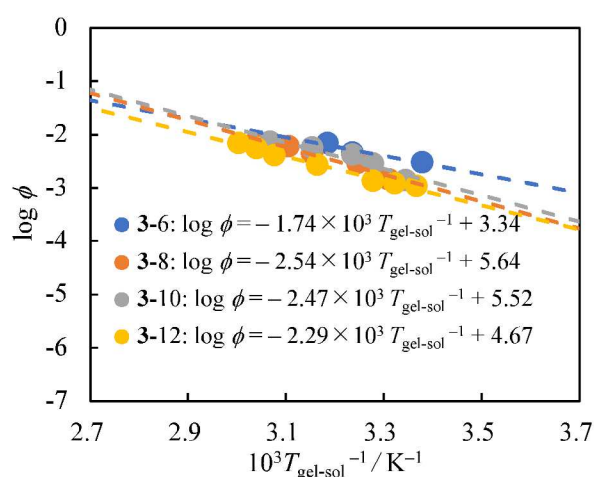


Figure 3-3-2-8. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of PC gels formed by compounds **3**-n (n = even).

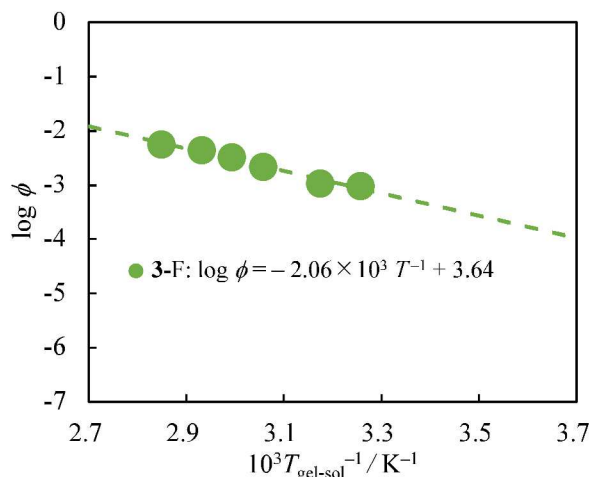


Figure 3-3-2-9. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of PC gels formed by compounds **3**-F.

Table 3-3-2-1. Latent heats of melting and gel-sol transition with propylene carbonate added compounds 1-n, 2-n, 2-F, 3-n, and 3-F.

Compounds	$\Delta H_{m.p.}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{gel-sol}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Compounds	$\Delta H_{m.p.}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{gel-sol}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Compounds	$\Delta H_{m.p.}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{gel-sol}$ /kJ mol <sup>-1</sup>
1-3	28.1	49.8	2-3	43.0	—	3-3	—	—
1-4	21.1	37.8	2-4	31.6	20.8	3-4	—	—
1-5	39.1	55.1	2-5	40.9	—			
1-6	30.2	38.0	2-6	28.8	16.5	3-6	30.6	22.8
1-7	41.1	56.9	2-7	38.9	42.7	3-7	29.8	36.1
1-8	26.7	43.2	2-8	28.6	15.8	3-8	28.1	38.8
1-9	47.7	32.0	2-9	52.5	—	3-9	29.5	39.1
1-10	52.5	14.1	2-10	66.9	14.9	3-10	27.5	37.5
1-11	50.9	64.5	2-11	56.5	—			
1-12	28.9	59.8	2-12	61.0	18.0	3-12	16.4	32.0
			2-F	49.2	—	3-F	40.7	27.7

$\Delta H_{m.p.}$  and  $\Delta H_{gel-sol}$  indicate latent heats for melting detected by DSC and ones for gel-sol transition calculated from Schröder-van Laar equation, respectively.

まず、化合物 2-n について、 $\Delta H_{gel-sol}$  より  $\Delta H_{m.p.}$  の方が大きいことから、PC ゲルの形成が結晶化の準安定状態として存在すると示唆された。一方で、化合物 1-n および 3-n では  $\Delta H_{gel-sol}$  が  $\Delta H_{m.p.}$  より大きいことから、PC ゲルの形成が安定状態として存在すると示唆された。また、アルキル基の水素原子の一部をフッ素置換した化合物 3-F は monotropic SmA 相を発現することから、 $\Delta H_{m.p.}$  が大きくなっているが、 $\Delta H_{SmC-Iso}$  を考慮しても  $\Delta H_{gel-sol}$  より大きいため、フッ素化が熱力学的に不利な方向に働くと示唆された。

### 3.3.3. 含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤における最低ゲル化濃度

化合物 4-n および 5-n におけるゲル化能試験の結果の一つである最低ゲル化濃度測定の結果を Table 3-3-3-1 および Table 3-3-1-2 にそれぞれ示す。

Table 3-3-3-1. Gelation tests and critical gel concentration for compounds 4-n in each organic solvent.

Solvents	Compounds, (Concentration / wt%) <sup>1)</sup>									
	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11	4-12
<i>n</i> -Octane	G (0.3)	G (0.3)	G (0.3)	G (0.3)	G (0.3)	G (0.3)	G (2.0)	G (3.0)	G (0.5)	G (0.4)
Toluene	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Ethanol	G (2.0)	G (4.0)	G (2.0)	G (4.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (4.0)	G (4.0)	S (5.0)	S (5.0)
1-Octanol	G (3.0)	G (4.0)	G (5.0)	G (4.0)	G (4.0)	G (5.0)	G (4.0)	G (5.0)	P (5.0)	P (5.0)
AN <sup>2)</sup>	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	P (5.0)	P (5.0)	P (5.0)	P (5.0)
PC <sup>3)</sup>	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	G (4.0)	G (4.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)

1) G, S, and parenthesis indicate gel, sol, and additive amount (wt%), respectively.

2) Acetonitrile, 3) Propylene carbonate.

Table 3-3-3-1. Gelation tests and critical gel concentration for compounds 5-n in each organic solvent.

Solvents	Compounds, (Concentration / wt%) <sup>1)</sup>									
	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-10	5-11	5-12
<i>n</i> -Octane	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)
Cyclohexane	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Toluene	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	G (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)	S (5.0)
Ethanol	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)
1-Octanol	G (0.3)	G (0.4)	G (0.6)	G (0.3)	G (0.5)	G (0.3)	G (0.4)	G (0.4)	G (0.3)	G (0.2)
AN <sup>2)</sup>	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)	I (5.0)
PC <sup>3)</sup>	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (3.0)	G (2.0)	G (0.9)	G (0.6)	G (0.5)	G (0.3)	G (0.4)

1) G, S, I and parenthesis indicate gel, sol, insoluble and additive amount (wt%), respectively.

2) Acetonitrile, 3) Propylene carbonate.

化合物 4-n について、PC より *n*-Octane のほうがより多くの化合物においてゲルになることを確認した。またその添加量も少量で優れていることが示唆された。また、*n*-Octane ゲルにおいて、SmA 相が発現する化合物より N 相が発現する化合物の方が、最低ゲル化濃度が小さいことを確認した。これにより液晶状態における分子配列がゲル形成に影響を及ぼしている可能性が示唆される。さらに、N 相が発現する可能性がある化合物に着目すると、アルキル鎖の伸長により最低ゲル化濃度が小さくなった。これは、側鎖のアルキル鎖と溶媒の親和性が疎水性相互作用の誘発により高まったためだと示唆される。一方で、PC ゲルは SmA 相を発現する化合物 4-9 ~ 4-12 と液晶性が低い化合物 4-7 および 4-8 でのみ、ゲル形成を確認した。これは、N 相は一次元方向にのみ配向するに対し SmA 相は二次元方向に配向ベクトルをもち、その SmA 相が発現する時に形成する層構造によって、ゲル化剤中の芳香環同士の相互作用 (=π-π スタッキング) が誘起され、これと PC 分子間で相互作用が発現したためだと示唆される。

また、化合物 5-n は融点の高さに起因して低沸点溶媒の Ethanol や Acetonitrile、*n*-Octane に溶解することができなかった。また、Cyclohexane に対して溶解性を示すことを確認した。これは、ゲル化剤の非極性ユニットと Cyclohexane による疎水性相互作用の発現に起因して溶媒和が起こっていると示唆される。一方で、1-Octanol と PC に対して 3wt%以下の添加でゲルを形成できることを確認した。特に、1-Octanol は 1wt%以下の添加量でゲルの形成を確認した。ここで、PC における最低ゲル化濃度について着目すると、アルキル鎖の伸長に伴ってより少量の添加量でゲル形成が可能であった。これは、ゲル化剤間での疎水性相互作用が増大したことが示唆される。また、N 相のみを発現する化合物 5-3 ~ 5-7 の PC における最低ゲル化濃度より SmA 相を発現する化合物 5-8 ~ 5-12 の最低ゲル化濃度の方が低い結果となった。これは、SmA 相の発現時における層構造形成により、ゲル化剤中の芳香環同士の相互作用 (=π-π スタッキング) が誘起され、これと PC 分子間で相互作用が発現したためだと示唆される。一方で、化合物 5-n は化合物 4-n と比較して π 電子が多いため、ゲル化の十分条件として SmA 相の発現は成立しなくてもよいと推測できる。

### 3.3.4. 含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルのゲル-ゾル転移温度 ( $T_{gel-sol}$ )

化合物 4-n、5-n (n = 4, 6, 8, 10, 12) で形成した *n*-Octane ゲルの  $T_{gel-sol}$  を Figure 3-3-4-1、3-3-4-2 に、Propylene carbonate (PC) ゲルの  $T_{gel-sol}$  を Figure 3-3-4-3、3-3-4-4 にそれぞれ示す。

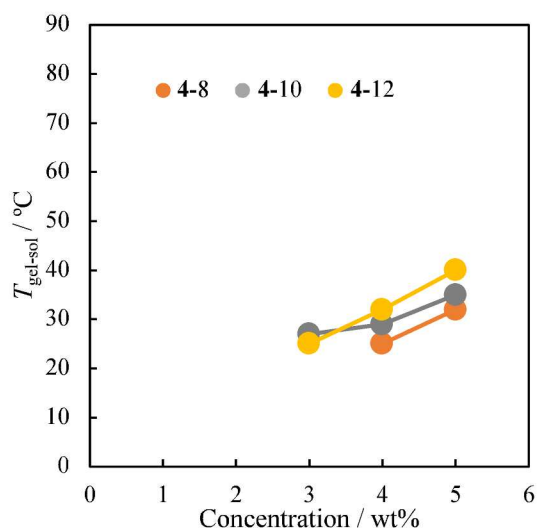


Figure 3-3-4-3. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 4-n (even).

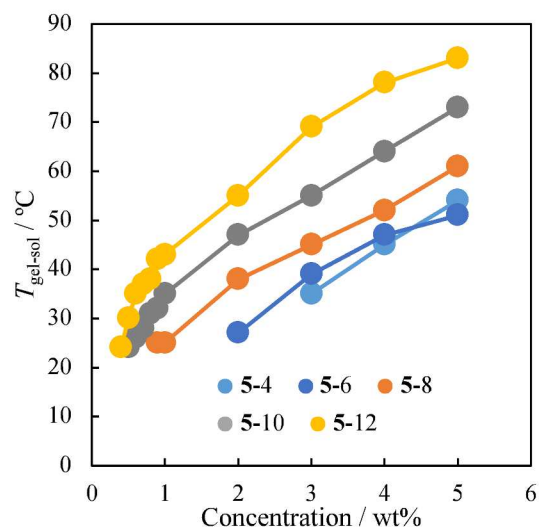


Figure 3-3-4-4. Gel-sol transition temperatures of PC gels formed by compounds 5-n (n = even).

ゲル化剤分子の融点の高さに起因して、化合物 4-n で形成した PC ゲルより化合物 5-n で形成したゲルの方が、 $T_{gel-sol}$  が高かった。また、PC ゲルの  $T_{gel-sol}$  は、濃度低下により対数的に減少し、末端アルキル鎖の炭素数が増加すると増加した。

化合物 4-n、5-n で形成した PC ゲルの  $T_{gel-sol}$ 、ゲル化剤の融点と末端炭素鎖数の関係を Figure 3-3-4-5 に示す。

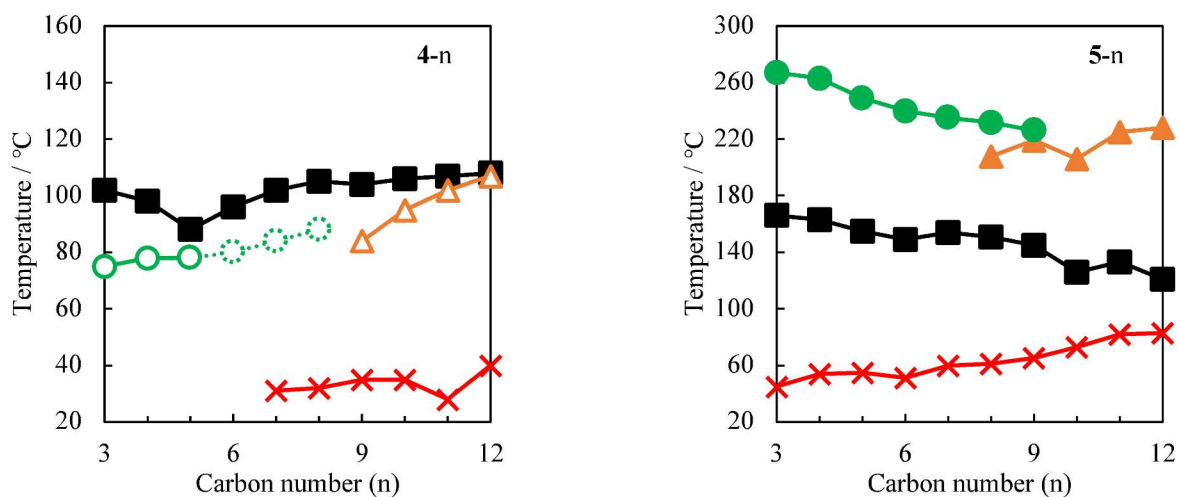


Figure 3-2-4-5. Phase transition temperatures in a bulk state and  $T_{gel-sol}$  of 5wt% propylene carbonate (PC) gels versus carbon number of the terminal alkyl chain. Black, orange, green, and red points indicate m.p.,  $T_{SmA-N}$ ,  $T_{N-Iso}$ , and  $T_{gel-sol}$  of 5wt% PC gel, respectively.

化合物 4-n については、SmA 相由来の層構造が PC のゲル化に必要であることが示唆される。また、ゲル化剤の融点と 5wt%ゲルの  $T_{gel-sol}$  が  $n \geq 7$  でほぼ一定値であったことから、PC が SmA 相由来の層構造に入り込むことで、あたかもゲル化剤分子と相溶しているように見えると推定した。

化合物 **5-n** については、融点は炭素鎖数の増加によって低下したのに対し、5wt%ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  は炭素鎖数の増加によって上昇した。これは、化合物 **1-n** や **4-n** の層構造の間に PC が入り込んでいると見なせたのに対し、化合物 **5-n** と PC は層構造によるトラッピングが起きていないと示唆された。

ここでバルク状態での相転移潜熱とゲルゾル転移潜熱を比較するために、化合物 **4-n** および化合物 **5-n** で形成した *n*-Octane ゲル、化合物 **4-n** および化合物 **5-n** 形成した PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  から Equation 3-3-2-1 を用いて得た Schröder–van Laar plot を Figure 3-2-4-4 および Figure 3-3-4-5 に、ここから算出した潜熱  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  とバルク状態での  $\Delta H_{\text{m.p.}}$  を Table 3-3-4-1 および Table 3-3-4-2 にそれぞれ示す。

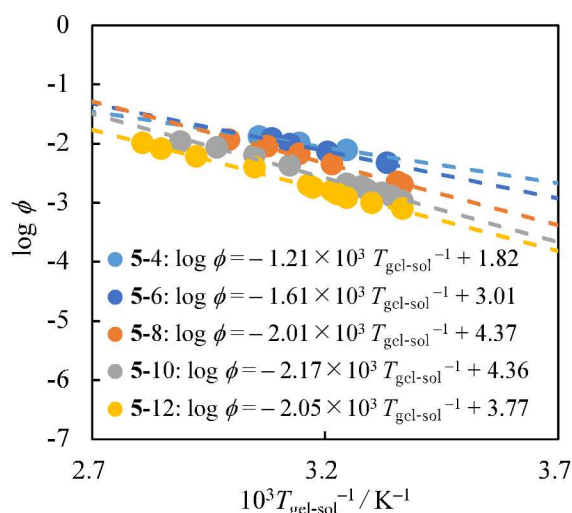


Figure 3-3-4-5. Schröder–van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of PC gels formed by compounds **5-n** ( $n = \text{even}$ ).

Table 3-3-4-2. Latent heats of melting and gel–sol transition with propylene carbonate added compounds **5-n**.

Compounds	$\Delta H_{\text{m.p.}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{gel-sol}} / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>5-3</b>	26.5	17.8
<b>5-4</b>	23.8	15.2
<b>5-5</b>	23.4	34.7
<b>5-6</b>	24.2	24.3
<b>5-7</b>	22.9	35.9
<b>5-8</b>	28.7	35.5
<b>5-9</b>	28.6	38.2
<b>5-10</b>	27.2	33.3
<b>5-11</b>	31.1	36.0
<b>5-12</b>	17.7	28.5

$\Delta H_{\text{m.p.}}$  and  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  indicate latent heats for melting detected by DSC and ones for gel–sol transition calculated from Schröder–van Laar equation, respectively.

次に、化合物 **5-n** で形成した PC ゲルについて、末端炭素鎖数が比較的短い（つまり、N 相のみを発現するとき、ゲル化が結晶化の準安定状態として存在しているのに対し、末端炭素鎖数が長い（つまり、SmA 相を発現するとき、ゲル化が安定状態として存在しうると示唆される。PC ゲルの形成に SmA 相由来の層構造が直接的に関与しているわけではないが、層構造による PC との相互作用が熱力学的に有利に働くと推定した。

### 3.4. 小角 X 線回折および計算化学的手法による有機ゲルの構造解析

本節では、SA-PXRD と DFT 計算を組み合わせた自己組織化構造の推定を行った結果を示す。液晶分子において、アルキル鎖の異なる同族体における SA-PXRD と半経験的分子軌道計算を用いた自己組織化構造の解析が提案されており<sup>1)</sup>、これを有機ゲルへ適用した。

#### 3.4.1. 含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの構造解析

10wt% PC ゲルを用いて得られた SA-PXRD から得られた回折角  $2\theta$  とそこから Bragg の式を用いて得られた面間隔  $d$ 、DFT 計算から得られた分子長  $l$  を Table 3-4-1-1 に示す。また、末端アルキル鎖の炭素数と  $d, l, \Delta d - l$  の関係を Figure 3-4-1-1 に示す。

Table 3-4-1-1. Layer spacing and molecular length of 10wt% PC gels formed by compounds fluorine-containing phenyl benzoate-based gelators. <sup>a)</sup>

Comp.	$2\theta$ /degree	$d/\text{\AA}$	$l/\text{\AA}$	Comp.	$2\theta$ /degree	$d/\text{\AA}$	$l/\text{\AA}$	Comp.	$2\theta$ /degree	$d/\text{\AA}$	$l/\text{\AA}$
1-3	3.13	28.2	26.3	2-3	2.83	31.2	27.4	3-3	2.67	33.1	27.1
1-4	2.89	30.6	27.6	2-4	2.28	38.8	28.3	3-4	2.61	33.9	28.4
1-5	2.64	33.5	28.8	2-5	1.76	50.1	29.6	3-5			29.6
1-6	2.72	32.5	30.1	2-6	1.67	52.8	30.7	3-6	3.10	28.5	30.9
1-7	2.67	33.1	29.3	2-7	1.63	54.2	32.0	3-7	2.98	29.6	32.1
1-8	2.59	34.1	30.3	2-8	1.58	56.0	33.1	3-8	3.21	27.5	33.4
1-9	2.54	34.8	31.4	2-9	1.51	58.5	34.4	3-9	2.73	32.4	34.6
1-10	2.44	36.2	32.4	2-10	1.48	59.8	35.5	3-10	2.57	34.4	35.9
1-12	2.33	37.9	34.6	2-12	1.37	64.3	38.8	3-12	2.36	37.4	38.4
								3-F	2.77	31.9	33.0

a)  $d, l$  indicate layer spacing calculated from Bragg's equation and molecular length calculated with DFT, respectively.

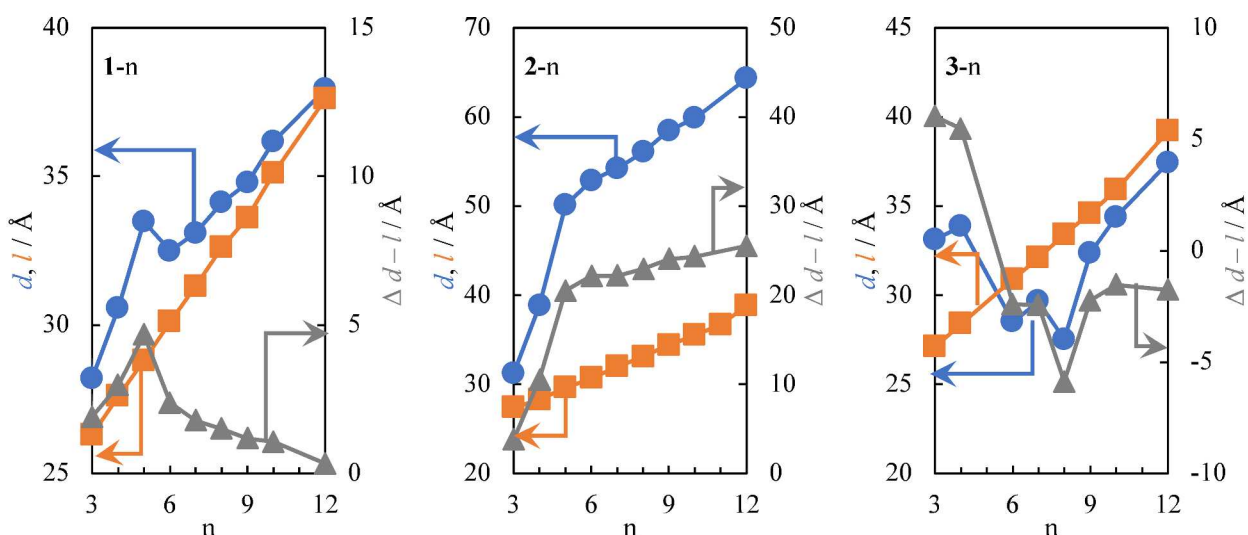


Figure 3-4-1-1. Layer spacings ( $d$ ; circle), molecular lengths ( $l$ ; square), and differential between  $d$  and  $l$  ( $\Delta d - l$ ; triangle) versus carbon numbers of alkyl chain ( $n$ ) for 10wt% PC gels formed by compounds 1-n, 2-n, and 3-n.

Figure 3-4-1-1 から、化合物 1-n と 2-n において、 $n = 6$  で  $\Delta d - l$  vs  $n$  が変曲点をもつことから、 $n \geq 6$  と  $n \leq 5$  で場合分けをして考えることとする。

まず、 $n \geq 6$  について検討する。化合物 **1-n** では、アルキル鎖の伸長により  $\Delta d-l$  が緩やかに減少した。ここからアルキル鎖が層界面に配置されていないと考えられる。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $26.7 \text{ \AA}$  であった。これは、アルコキシ基を除いた（つまり、化合物 **1-0** に相当する）一分子とフェニレン基に相当する。これらから液晶核ユニットのうちフルオロアルキル鎖側のフェニレン基の一部が層界面側に移動したような自己組織化構造をとると推定できる。そのため、ゲル化のための自己組織化を引き起こした相互作用は  $\pi-\pi$  スタッキングであると推定した。

一方で、化合物 **2-n** ではアルキル鎖の伸長により  $\Delta d-l$  が増加した。また、 $\Delta d-l \approx l (\Leftrightarrow d \approx 2l)$  となった。これにより、化合物 **2-n** は  $\text{SmA}_2$ -like な配置をとると考えられる。そのため、アルキル鎖が層の界面方向に配置されていると考えられる。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $40.9 \text{ \AA}$  であった。これは、アルコキシ基を除いた（つまり、化合物 **2-0** に相当する）二分子のうち、フルオロアルキル鎖が一部インターカレーションしたような自己組織化構造をとると推定できる。そのため、ゲル化のための自己組織化を引き起こした相互作用は、親フルオラス効果であると推定した。

これらをまとめた  $n \geq 6$  での自己組織化構造を Figure 3-4-1-2 に示す。

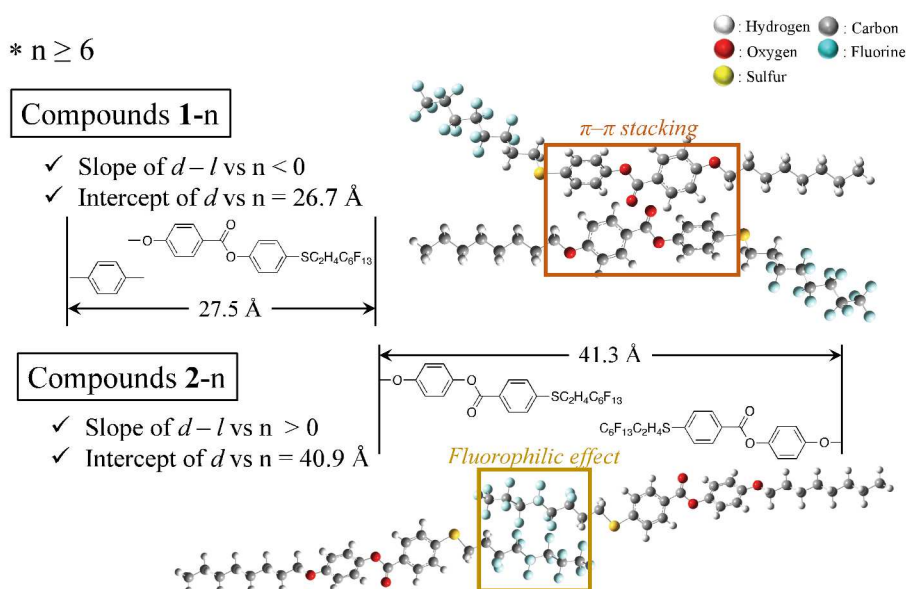


Figure 3-4-1-2. Self-assembled structures of 10wt% PC gel with compounds **1-n** (top) and **2-n** (bottom) ( $n \geq 6$ ).

次に、 $n \leq 5$  について検討する。化合物 **1-n** では、アルキル鎖の伸長により  $\Delta d-l$  が増加した。一方で、 $d/l \approx 1.1$  であったため、 $\text{SmA}_1$ -like な配置を取ると推定した。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $26.7 \text{ \AA}$  であった。これは、アルコキシ基を除いた（つまり、化合物 **1-0** に相当する）ほぼ一分子であるため、ほぼ重なったような自己組織化構造をとると推定できる。そのため、ゲル化のための自己組織化を引き起こした相互作用は  $\pi-\pi$  スタッキングであると推定した。ここで、二分子のフルオロアルキル基が同一方向に向いていると仮定すると、末端炭素鎖数の伸長によらず  $d$  がほぼ一定値になると予測できることから、これが否定される。したがって、二分子のフルオロアルキル基は反対方向に配置されており、 $\text{SmA}_1$ -like な配置であることから、ゲル化のための自己組織化を引き起こした相互作用は  $\pi-\pi$  スタッキングであると推定した。

化合物 **2-n** でもアルキル鎖の伸長により  $\Delta d-l$  が増加した。一方で、 $d/l \approx 1.3 \sim 1.5$  であったため  $\text{SmA}_2$ -like な配置をとると考えられる。ここで、 $\Delta d-l$  の増加度を見ると二倍以上の増加が確認できたため、アルキル

鎖が層界面側へ反対方向に配置されていると推定できる。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $8.9 \text{ \AA}$  であった。これは、フルオロアルキル鎖に相当するため、分子の繰り返し単位を考慮した時に、親フルオラス効果によるものと推定した。一方で、 $n \geq 6$  と比較して  $d/l$  が小さいことから、親フルオラス効果だけでなく、分子がインターカレーションしたかのような構造をとると考えられる。これらから、ゲル化のための自己組織化を引き起こした相互作用は、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングが主であり、分子の繰り返し単位を考慮すると親フルオラス効果が起こりうると推定した。

これらをまとめた  $n \leq 5$  での自己組織化構造を Figure 3-4-1-3 に示す。

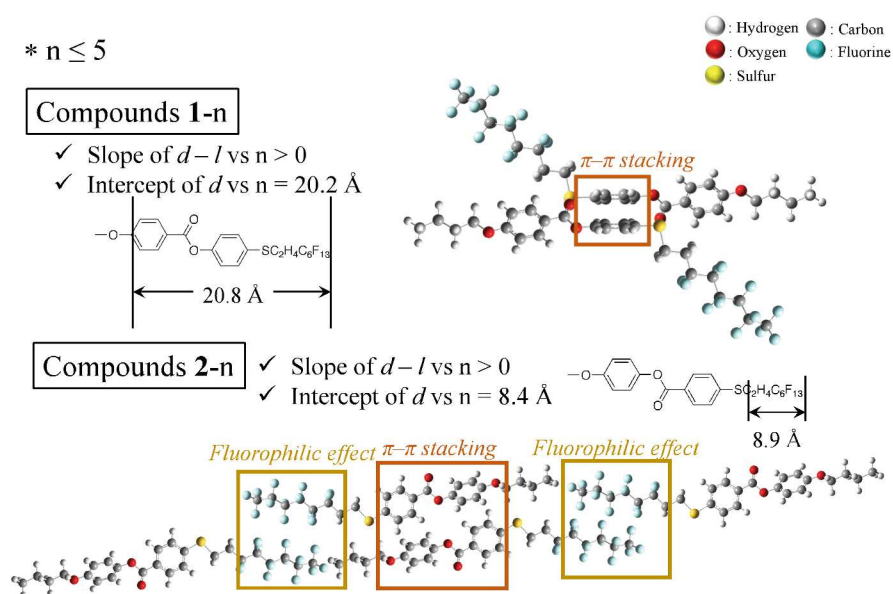


Figure 3-4-1-3. Self-assembled structures of 10wt% PC gel with compounds **1-n** (top) and **2-n** (bottom) ( $n \geq 6$ ).

ここで、ゲル化試験の結果と比較すると、化合物 **2-4** と **2-8** の PC に対する最低ゲル化濃度がそれぞれ 2.0wt% と 0.3wt% であった。上述した通り、PC とフェニレン基の間にドナー-アクセプター相互作用が発現すると、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングにより PC への電子を供与する  $\pi$  電子が減少することから、PC との親和性が低下することでゲル化がしにくくことから、このような差が現れたと考えられる。

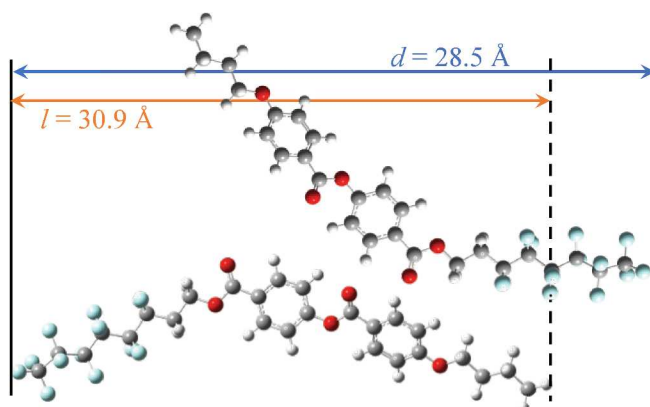


Figure 3-4-1-4. Estimated self-assembled structures of compound 3-4 in 10wt% PC gel.

次に、化合物 **3-n** について考える。 $n=3, 4$  については、SmA 相のみを発現することもあり、PCゲルにおける  $\Delta d-l > 0$  となった。そのため、ゲル中でも SmA-like な分子配列をとると推定できる。ここで、 $d/l \approx 1.2$  であることから SmA<sub>1</sub>-like な配置を取り、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化すると推定した。また、 $d$  がほぼ一定値であることと  $\Delta d-l \approx 6.0 \text{ \AA}$  ( $n=3$ ),  $5.5 \text{ \AA}$  ( $n=4$ ) であることから、フルオロアルキル基が末端アルキル鎖より層界面側に配置していると推定した。このときの自己組織化構造を Figure 3-4-1-4 に示す。

一方で、 $n \geq 6$  については、 $d/l < 1$  であることから、SmC-like な配置をとると考えられることから、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化すると推定した。ここで、 $n=6, 7, 9, 10$  については  $d/l = 0.92 \sim 0.94$  であり、チルト角  $\theta'$  は、 $\cos \theta' = d/l$  と表されることから、 $\theta' \approx 22^\circ$  となった。また、 $n=12$  について、 $d/l = 0.96$  となり、 $\theta' \approx 17^\circ$  となった。この違いは、末端アルキル鎖のジグザグ構造に起因する差であると考えられる。しかし、 $n=8$  については、 $d/l = 0.82$  となり、 $\theta' \approx 35^\circ$  とジグザグ構造としては無視できない差となった。SmC-like な配置であることは間違いないものの、傾向値からの乖離があると見做せる。化合物 **3-6** および **3-8** の自己組織化構造を Figure 3-4-1-4 および 3-1-1-5 にそれぞれ示す。ここから、この違いは分子のバナナ構造に起因するものであると示唆される。

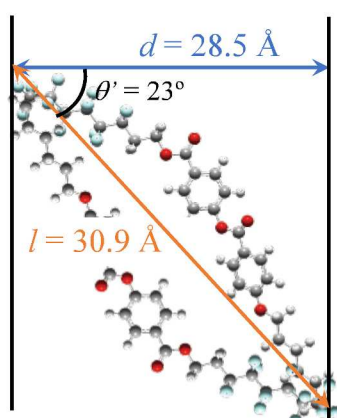


Figure 3-4-1-4. Estimated self-assembled structures of compound 3-6 in 10wt% PC gel.

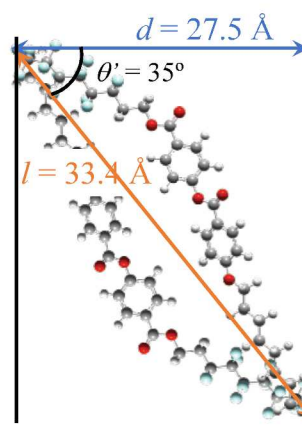


Figure 3-4-1-5. Estimated self-assembled structures of compound 3-8 in 10wt% PC gel.

## 3.4.2. 含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの構造解析

化合物 **4-n** では、モノトロピック転移であることと液晶核ユニットが小さいことに起因して室温での SA-PXRD プロファイルは信用に足るものが得られなかった。そのため、化合物 **5-n** について検討する。10wt% PC ゲルを用いて得られた SA-PXRD から得られた回折角  $2\theta$  とそこから Bragg の式を用いて得られた面間隔  $d$ 、DFT 計算から得られた分子長  $l$  を Table 3-4-1-1 に示す。また、末端アルキル鎖の炭素数と  $d, l, \Delta d-l$  の関係を Figure 3-4-1-1 に示す。

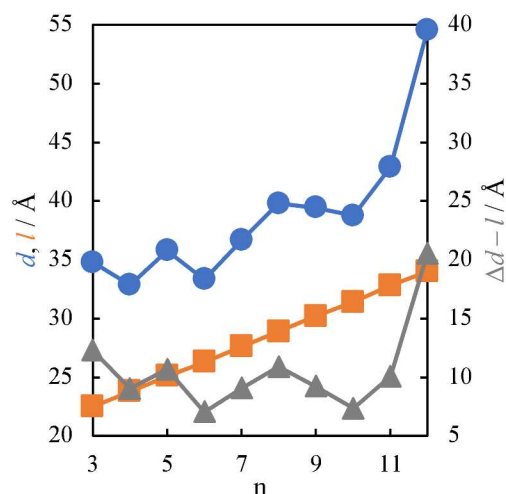


Figure 3-4-2-1. Layer spacings ( $d$ ; circle), molecular lengths ( $l$ ; square), and differential between  $d$  and  $l$  ( $\Delta d-l$ ; triangle) versus carbon numbers of alkyl chain ( $n$ ) for 10wt% PC gels formed by compounds **5-n**.

まず、 $4 \leq n \leq 11$  において、 $\Delta d-l \approx 7 \text{ \AA}$ ,  $9 \sim 10 \text{ \AA}$  となり、これらはそれぞれ、(2-oxo-2H-chromen-6-yl)oxy 基、2-oxo-2H-chromen-6-yl carboxylate と対応しており、二分子配列を考えた時に、層界面からこれらのユニットが外に出ていると推定できる。つまり、クマリン骨格による双極子-双極子相互作用または  $\pi-\pi$  スタッキングによるものと考えられる。ここで、 $4 \leq n \leq 7$  と  $8 \leq n \leq 11$  で場合分けする。前者は SmA 相を発現せず N 相のみが発現することから、層構造を取る可能性が小さいことから、一次元方向にのみ配向していることから、 $\pi-\pi$  スタッキングによる自己組織化は考えにくい。そのため、クマリン骨格間に働く双極子-双極子相互作用による自己組織化が key interaction になり得ると推定した。一方で後者は、SmA 相由来の層構造を形成し得ることから、 $\pi-\pi$  スタッキングの可能性も考えられる。ここで、ATR-IR の結果から化合物 **5-8** では双極子-双極子相互作用による自己組織化と推定し、**5-9** ではクマリン骨格由来の  $\pi-\pi$  スタッキングによる自己組織化と推定した。

奇数系列では、 $\Delta d-l=9 \text{ \AA}$  で一定であることから、奇数系列は二分子が同一方向に配列していると考えられる。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $23.9 \text{ \AA}$  であった。これは、アルコキシ基を除いた（つまり、化合物 **5-0** に相当する）一分子+クマリン骨格であった。ATR-IR と SA-PXRD の結果から、奇数系列ではクマリン骨格とビフェニレン基による  $\pi-\pi$  スタッキングであり、二分子が同一方向に配列していると推定した。化合物 **5-9** での推定自己組織化構造を Figure 3-4-2-2 に示す。

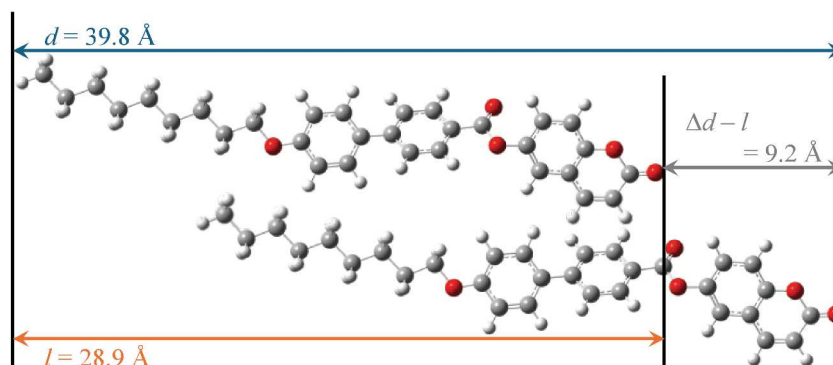


Figure 3-4-2-2. Estimated self-assembled structures of compound **5-9** in 10wt% PC gel.

一方で、偶数系列では $\Delta d-l$ が減少したことから、二分子のクマリン骨格が反対方向に配列していると考えられる。また、 $\Delta d-l$ の減少度を見ると、末端から H-C-C-C 結合 ( $=3.5 \text{ \AA}$ ) と一致することから、層界面にアルキル鎖が配置していると考えられる。また、炭素数に対する層間隔の切片が  $44.0 \text{ \AA}$  であった。これは、アルコキシ基を除いた（つまり、化合物 **5-0** に相当する）二分子+ $\alpha$ であるため、ほぼ重なったような自己組織化構造をとると推定できる。ここで、バルク状態での ATR/VT-IR スペクトルから液晶発現時にクマリン骨格同士の  $\pi-\pi$  スタッキングであることから、繰り返し単位を考慮して Figure 3-4-2-3 のような自己組織化構造をとる可能性が考えられる。

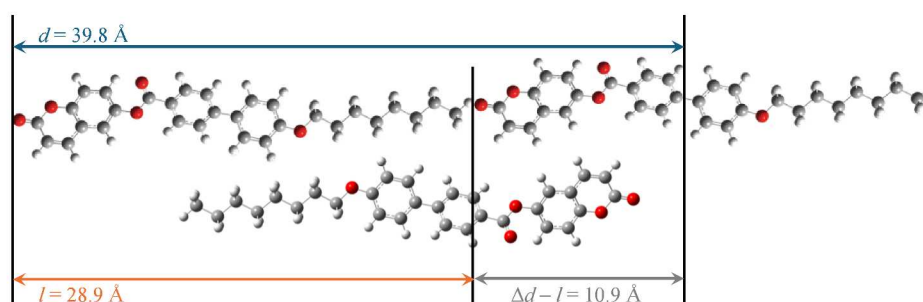


Figure 3-4-2-3. Predicted self-assembled structures of compound **5-8** in 10wt% PC gel.

### 3.5. 赤外吸収スペクトルによる有機ゲル中における化合物の構造解析

本節では、形成した PC ゲルにおいて化合物がバルク状態と比較して構造変化が起こるのかということを用 ATR-IR を使用して解析した結果を示す。

3.5.1 含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの ATR-IR による構造解析

化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8**、**3-F** におけるバルク状態での IR スペクトルとこれらを用いて調製した 10wt% PC ゲルの IR スペクトルを Figure 3-5-1-1~3-5-1-4 にそれぞれ示す。

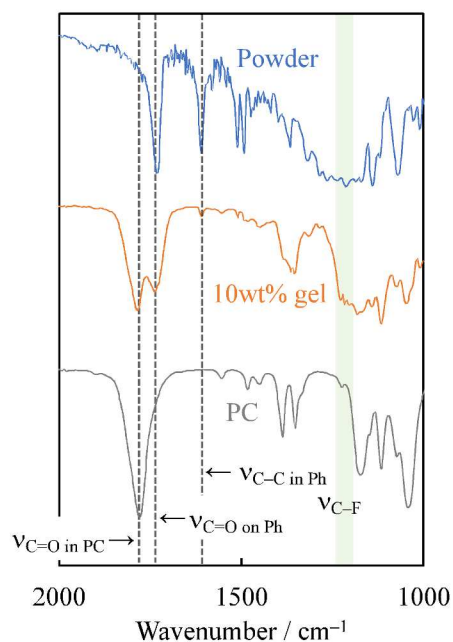


Figure 3-5-1-1. IR spectra of compound **1-8** in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound **1-8**.

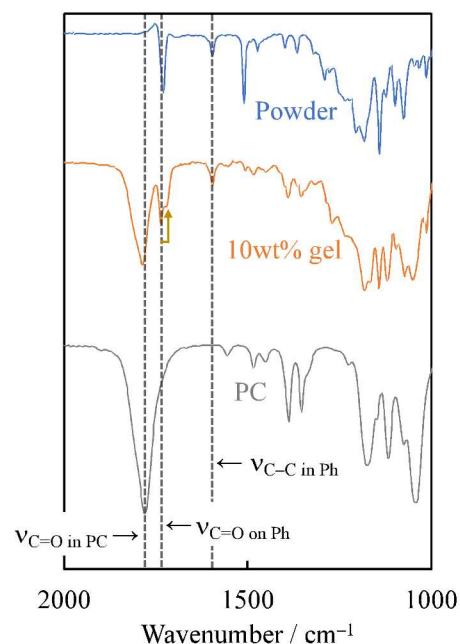


Figure 3-5-1-2. IR spectra of compound **2-8** in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound **2-8**.

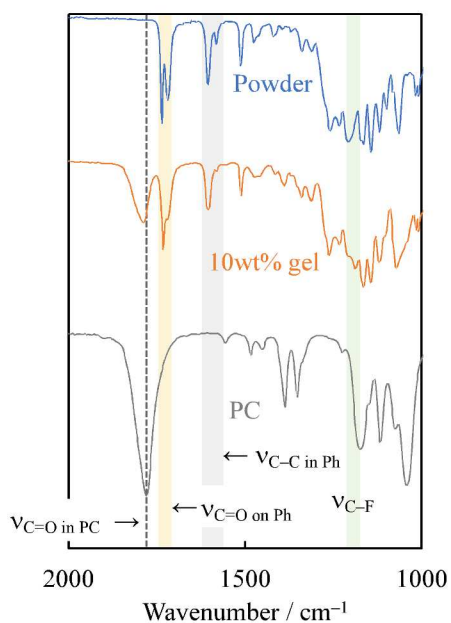


Figure 3-5-1-3. IR spectra of compound **3-8** in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound **3-8**.

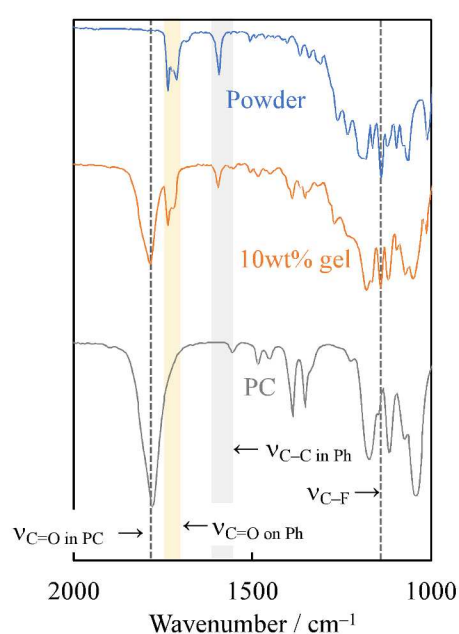


Figure 3-5-1-4. IR spectra of compound **3-F** in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound **3-F**.

得られたスペクトルは、ほとんど PC 由来のスペクトルであったが、それ以外に化合物由来のスペクトルと思われるピークも検出した。化合物 **1-8** および化合物 **3-8** ではカルボニル基由来の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O on Ph}}$ ) とフェニレン基中の C-C 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C-C in Ph}}$ )、フルオロアルキル基由来の C-F 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C-F}}$ ) と帰属したピークが見られた。一方で、化合物 **2-8** においては  $\nu_{\text{C=O on Ph}}$  と  $\nu_{\text{C-C in Ph}}$  は検出できたのに対し、 $\nu_{\text{C-F}}$  に帰属できるピークは確認できなかった。これにより、化合物 **2-8** では C-F 結合の双極子モーメントを打ち消す方向に分子が配列していると推定した。そのため、ゲル形成を伴う自己組織化は親フルオラス効果によって起こり、化合物が正対する bilayer-like な構造をとると推定した。また、化合物 **2-8** において、 $\nu_{\text{C=O on Ph}}$  がレッドシフトしたことにより、カルボニル側の芳香環が電子豊富な状態になったとみなせる。これは、PC とのドナー-アクセプター相互作用の発現に起因していると示唆される。一方で化合物 **1-8** において、 $\nu_{\text{C-C in Ph}} / \nu_{\text{C=O on Ph}}$  を比較するとゲル状態では粉末より非常に小さいため、 $\nu_{\text{C-C}}$  に起因する双極子モーメント変化が零に近いと推定した。化合物 **1-8** および化合物 **3-8** によるゲル化を伴う自己組織化は、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって引き起こされ、単層構造のように配列している<sup>9)</sup>と推定した。さらに、化合物 **2-8** (または **1-8**) のアルキル基中の水素原子の一部をそれぞれフッ素原子へ置換した化合物 **2-F** は化合物 **2-8** と同様に  $\nu_{\text{C=O on Ph}}$  と  $\nu_{\text{C-C in Ph}}$  は検出できたのに対し、 $\nu_{\text{C-F}}$  に帰属できるピークは確認できなかったことから、親フルオラス効果による Bilayer-like な構造をとると推定した。

### 3.5.2 含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの ATR-IR による構造解析

化合物 **4-5** および **4-9** におけるバルク状態とこれらを用いて調製した 5wt% *n*-Octane ゲルの IR スペクトルを Figure 3-5-2-1 に示す。

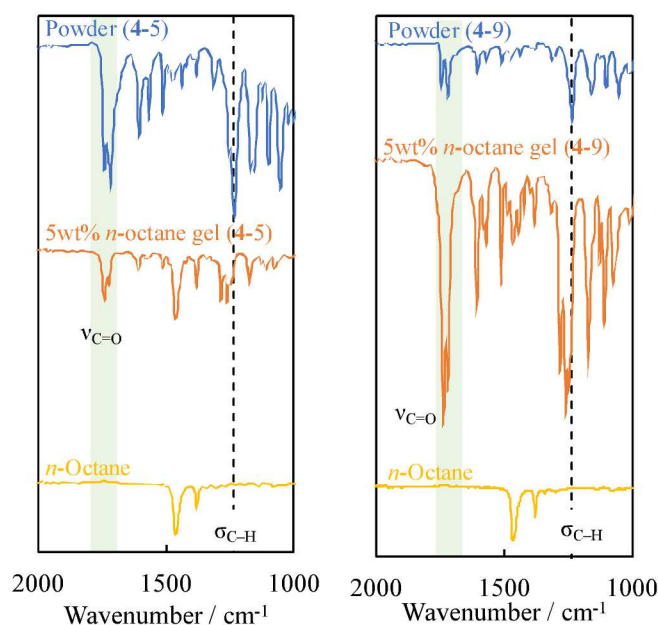


Figure 3-5-2-1. IR spectra of powder and 5wt% *n*-octane gels formed by compounds **4-5** and **4-9**. Upper (blue), middle (orange) and bottom (yellow) lines indicate powder, 5wt% gel and *n*-octane, respectively.

ここで、IR スペクトルで得られたピークの帰属を DFT 計算で求めた振動計算結果に基づいて行くと、1256  $\text{cm}^{-1}$  はクマリン骨格に由来する C-H 変角振動 ( $\sigma_{\text{C-H}}$ )、1720  $\text{cm}^{-1}$  はベンゾイル基に由来する C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$  in benzoyl)、1740  $\text{cm}^{-1}$  はクマリン骨格に由来する C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin) となった。

まず、 $\sigma_{\text{C-H}}$  に着目したところ、バルク状態と比較した時にピークの消失または減衰が確認できた。双極子モーメント変化を伴う振動が起こっているときに IR 活性となることから、バルクと比較した時に双極子モーメントを打ち消す方向に自己組織化が起こっている可能性が示唆された。

また、 $\nu_{\text{C=O}}$  に着目したところ、バルク状態におけるピーク強度はクマリン骨格由来のピークよりベンゾイル基由来のピークの方が強く現れた。一方で、ゲル状態ではクマリン骨格由来のピークが相対的に強くなった。これは、擬似的に二量体となったことによる誘起効果に伴って伸縮振動が強く現れたためと考えられる。

化合物 5-8 および 5-9 におけるバルク状態とこれらを用いて調製した 10wt% PC ゲルの IR スペクトルを Figure 3-5-2-2, 3-5-2-3 にそれぞれ示す。

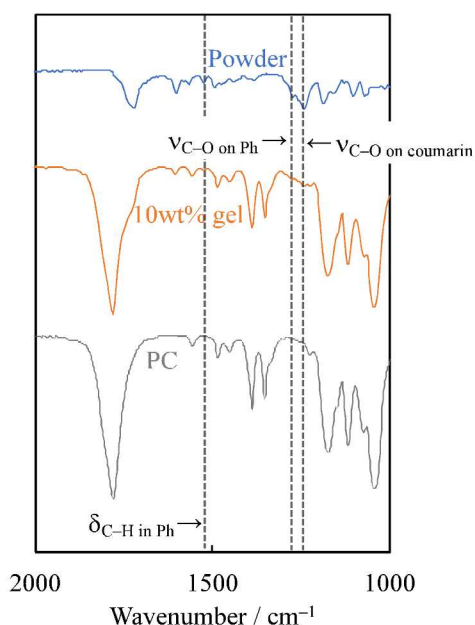


Figure 3-5-2-2. IR spectra of compound 5-8 in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound 5-8.

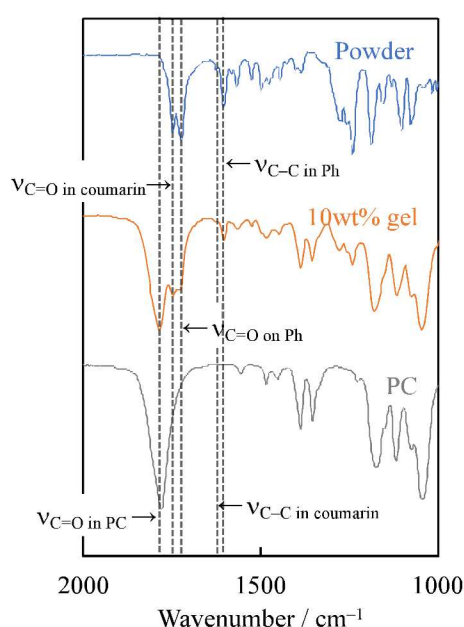


Figure 3-5-2-3. IR spectra of compound 5-9 in bulk state and 10wt% PC gel formed by compound 5-9.

粉末で測定した化合物 5-9 の IR スペクトルにおいて 1700–1800  $\text{cm}^{-1}$  で現れた C=O 伸縮振動に帰属できる鋭いピーク二本のうち、高波数側はクマリン骨格由来 ( $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin)、低波数側はビフェニレン基とクマリン骨格を繋ぐエステル基 ( $\nu_{\text{C=O}}$  on Ph) であることを DFT 計算の振動解析により同定した。 $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin と  $\nu_{\text{C=O}}$  on Ph の比を見ると、粉末状態の時は、 $\nu_{\text{C=O}}$  on Ph の方が大きかったのに対し、ゲルの時は  $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin の方が大きかった。さらに、 $\nu_{\text{C=O}}$  in coumarin がブロード化した。また、1600  $\text{cm}^{-1}$  付近の C-C 伸縮振動に帰属できるピークのうち、高波数側がクマリン骨格由来 ( $\nu_{\text{C-C}}$  in coumarin)、低波数側はビフェニレン基由来 ( $\nu_{\text{C-C}}$  in Ph) であることを DFT 計算の振動解析により同定した。ここで、 $\nu_{\text{C-C}}$  in coumarin に着目すると、ゲルでのスペクトルでブロード化した。これにより、クマリン骨格由来の  $\pi$  電子による相互作用が示唆された。したがって、ゲル化に伴う自己組織化はクマリン骨格とビフェニレン基間に働くによる  $\pi$ - $\pi$  スタッキングであると推定した。

一方で、化合物 **5-8** については、PC のスペクトルと化合物由来のスペクトルの重なりが多く、判別不可能な状態であった。

### 3.6. 紫外-可視分光スペクトルと DFT 計算による有機ゲルの構造解析

本節では、SA-PXRD の測定ができなかった化合物 **4-n** の有機ゲル中での自己組織化構造を推定するために、UV-Vis スペクトルと TD-DFT 計算による構造解析を行った結果を示す。

化合物 **4-5** および化合物 **4-9** を *n*-Octane に溶解させて測定した UV-Vis スペクトルと TD-DFT によって得られた計算スペクトルを Figure 3-6-1 に示す。実験スペクトルと計算スペクトルを比較すると、最大吸収波長は若干の誤差はあるが、ほぼ一致していると考えられる。215 nm は溶存酸素が紫外照射によってオゾンに変化して出現したピークと推定される。一方で、溶液状態における実験スペクトルで 320 nm 付近に検出した吸収バンドは、計算スペクトルでは出現せず、バルク状態では 350 nm 付近で確認された。計算は真空孤立系かつ単分子で行っているため、320 nm 付近の吸収バンドが自己組織化に起因していると予測できる。ここで、吸収波長が 320 nm に対応するエネルギーギャップ  $E_g$  を計算すると、

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-19} \times 2.99 \times 10^8}{320 \times 10^{-9}} = 6.21 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.87 \text{ eV}$$

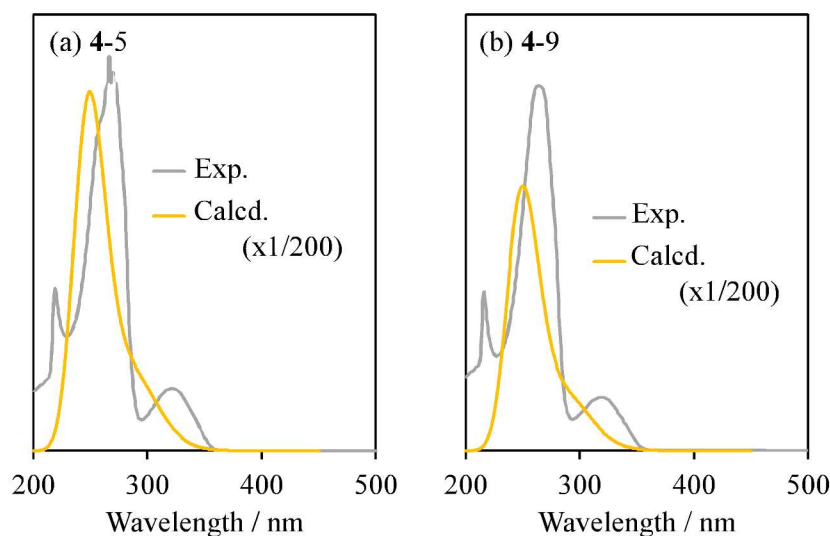


Figure 3-6-1. Experimental (Exp.) and calculated (Calcd.) UV-Vis spectra of (a) compounds **4-5** (concentration in Exp.: 0.01 wt% in *n*-octane) and (b) **4-9** (concentration in Exp: 0.005wt% in *n*-octane). Calculation condition of TD-DFT were used CAM-B3LYP/6-311G+(d, p)//B3LYP/6-311G (d) with Gaussian 16 program.

となった。この  $E_g$  に対応する電子遷移は DFT 計算に基づき LUMO から HOMO-3 への遷移であると示唆された。LUMO と HOMO-3 を Gaussian および GaussView を用いて描画した結果を Figure 3-5-3 に示す。

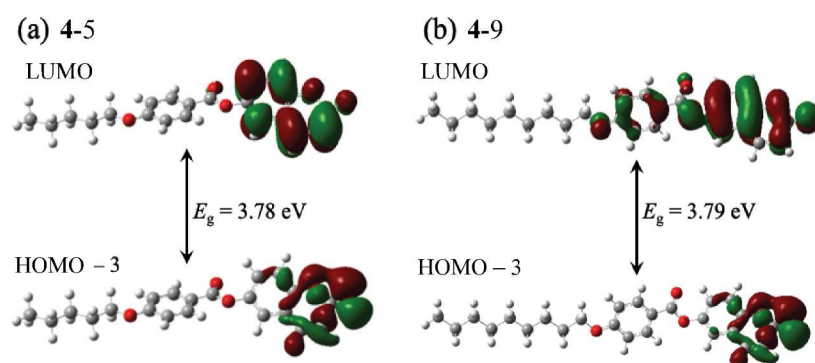


Figure 3-6-2. The molecular orbitals of HOMO-3 and LUMO in (a) compounds 4-5 and (b) 4-9.

この結果から、320 nm 付近の吸収はクマリン骨格に起因するものと考えられ、自己組織化構造にはクマリン骨格が関係している可能性が示唆された。ここで、UV-Vis スペクトルと TD-DFT を組み合わせて推定した結果、クマリン骨格の双極子-双極子相互作用によって擬似的に二量体を形成するように自己組織化している可能性が考えられ、化合物 4-5 および 4-9 において、LUMO と HOMO-3 での軌道の重ね合わせを加味して推定した自己組織化構造を Figure 3-6-3 に示す。

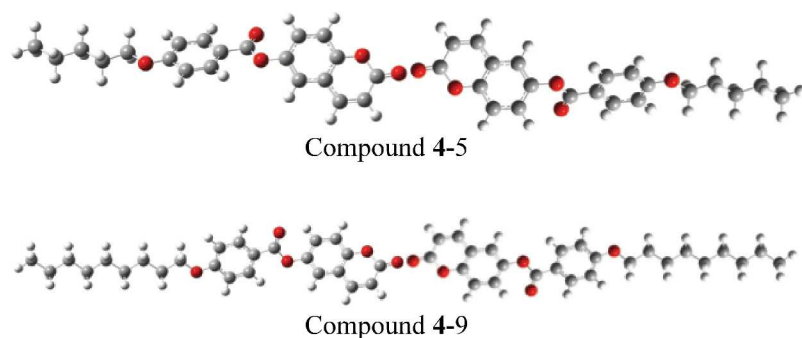


Figure 3-6-3. Estimated self-assembled structures of compounds 4-5 and 4-9.

### 3.7. 計算化学的手法によるエネルギー評価と熱物性との比較-相互作用の推定

本節では、DFT 計算によって求めた二分子間相互作用エンタルピーと Schröder-van Laar 式から求めたゲル形成エンタルピーの比較を行うことで、自己組織化における key interaction の推定を行った。

#### 3.7.1. DFT 計算

まず、化合物 1-n、2-n および化合物 3-n について検討する。ここで、鍵となり得る相互作用はフルオロアルキル基同士の親フルオラス効果または芳香環由来の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、あるいはその両方と推測した。そこで、Figure 3-6-1-1 に示す三パターン×化合物三種（化合物 1-8、化合物 2-8、化合物 3-8）= 9 パターンの計算を行った。

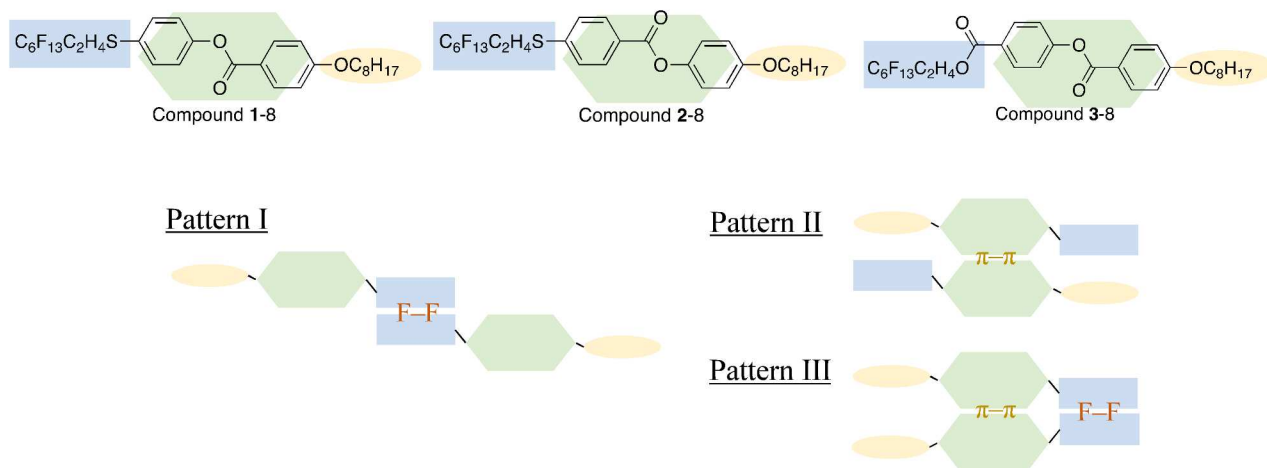


Figure 3-7-1-1. The schematic diagrams for optimized geometries as a dimer.

計算はまず、単分子で構造最適化（交換相関汎関数：B3LYP、基底関数：6-311G(d)）および振動計算を行った後、上記パターンを元に二分子で再配置を行って再度、構造最適化（交換相関汎関数：M06、基底関数：6-311G(d)）を行った。その後の振動計算で虚振動を持たないことを確認して得られた標準全電子エンタルピーと単分子で同様に得られた全電子エンタルピーの差を標準二分子間相互作用エンタルピー（ $\Delta H_f^\circ$ ）とした。得られた化合物 **1-8**、**2-8** それぞれの $\Delta H_f^\circ$ を Table 3-7-1-1 に示す。

Table 3-7-1-1. The hypothetical standard enthalpies of dimer formation ( $\Delta H_f^\circ$ ).

Compounds	$-\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		
	Pattern I	Pattern II	Pattern III
<b>1-8</b>	8.40	20.2	50.9
<b>2-8</b>	10.8	43.6	46.8

化合物 **1-8** および **2-8** はどちらにおいても親フルオラス効果による自己組織化が  $8\text{--}10 \text{ kJ mol}^{-1}$  と準安定状態として存在し得ると考えられる。また、 $\pi\text{-}\pi$  スタッキングと親フルオラス効果の共存は最安定状態であると示唆された。ここで、 $\pi\text{-}\pi$  スタッキングについて検討すると、化合物 **2-8** では最安定状態に近いが、化合物 **1-8** では親フルオラス効果より安定であることから、こちらが準安定状態として位置付けられると推定した。そのため、自己組織化の key interaction としては、化合物 **1-n** では  $\pi\text{-}\pi$  スタッキング、化合物 **2-n** では親フルオラス効果であると予測した。

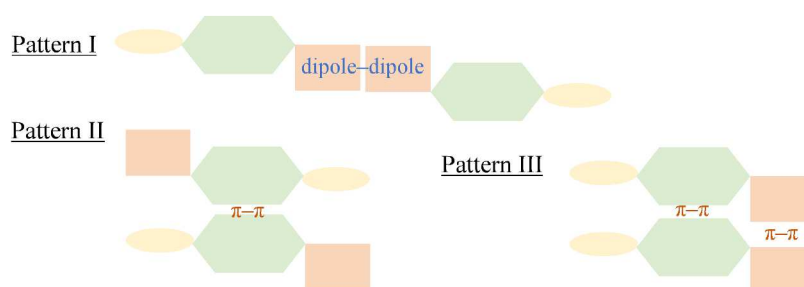


Figure 3-7-1-2. The schematic diagrams for optimized geometries as a dimer.

### 3.7.2. 熱物性と相互作用形成エンタルピーの比較

計算化学的手法と実験事実を繋ぎ合わせるために、熱物性との比較を行う。3.6.1.で求めた相互作用エンタルピーに対応する熱物性は、ゲル→ゾル転移エンタルピーと予測した。DFT 計算は SATP (Standard ambient temperature and pressure; 25 °C, 1 bar =  $1.0 \times 10^5$  Pa) 条件で計算を行っている。そこで、3.2.2.で検討した Schröder-van Laar プロットに基づくゲル→ゾル転移エンタルピーを SATP で規格化すると、定圧条件と仮定して Equation 3-2-2-1 の  $y$ 切片に  $T = 25$  °C (= 298.15 K) を乗じた積が標準ゲル→ゾル転移エンタルピー  $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  と見做せる。ここで、 $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  はゲルの自己組織化構造を加熱により崩壊していく過程を示しているのに対し、 $\Delta H_f^{\circ}$  は自己組織化を促す過程（つまり、放冷に伴うゲル形成過程）であると言えることから、 $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ} \approx -\Delta H_f^{\circ}$  という関係が成立すると考えられる。得られた  $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  と  $\Delta H_f^{\circ}$  を Table 3-6-2-1 にまとめる。

 Table 3-7-2-1. Hypothetical standard enthalpies of melting in propylene carbonate ( $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$ ) and the enthalpies of dimer formation ( $\Delta H_f^{\circ}$ ).

Compounds	$\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta H_f^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$		
		Pattern I	Pattern II	Pattern III
<b>1-8</b>	23.2	8.40	20.2	50.9
<b>2-8</b>	12.5	10.8	43.6	46.8

$\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  と  $\Delta H_f^{\circ}$  の絶対値を比較した時、化合物 **1-8** では Pattern II（つまり、 $\pi$ - $\pi$  スタッキング）での  $\Delta H_f^{\circ}$  が  $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  と近い値を示し、化合物 **2-8** では Pattern I（つまり、親フルオラス効果）での  $\Delta H_f^{\circ}$  が  $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$  と近い値を示した。そのため、熱物性と計算化学的手法により、自己組織化における key interaction が推定できると言える。今回のケースでは、化合物 **1-8** では親フルオラス効果が、化合物 **2-8** では  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが key interaction であると推定した。

 Table 3-7-2-2. Hypothetical standard enthalpies of melting in propylene carbonate ( $\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ}$ ) and the enthalpies of dimer formation ( $\Delta H_f^{\circ}$ ).

Compounds	$\Delta H_{\text{gel-sol}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta H_f^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$		
		Pattern I	Pattern II	Pattern III
<b>4-5</b>	59.0	N/A	29.9	39.9
<b>4-9</b>	49.7	14.6	50.0	51.7

### 3.8. 小括

本章では、第2章で合成した安息香酸フェニル系ゲル化剤を用いて有機溶媒に対するゲル化試験を行った。また、形成した有機ゲルの熱物性評価や分光分析と計算化学的手法を融合した構造解析を行った。

化合物 **1-n-5-n** では極性溶媒である 1-octanol や propylene carbonate (PC) に対して 5wt%以下の添加によってゲルを形成した。一方で、含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤に着目すると、非極性溶媒である *n*-octane において化合物 **2-n** と化合物 **3-n** ではゲル化できるのに対し、化合物 **1-n** はゲル化できなかった。化合物 **1-n** は *n*-octane に溶解することから、*n*-octane と化合物間で溶媒和する（つまり、化合物と *n*-octane の間で相互作用が起こる）。そのため、化合物 **1-n** のゲル化における自己組織化において末端アルキル鎖同士の疎水性相互作用が起こらないと示唆される。また、PC ゲルにおいて、化合物 **1-n** および 化合物 **3-n** では化合物 **2-n** より多くの添加量を必要とした。PC はアクセプター性を持ち、化合物の  $\pi$  電子がドナー性を持つことから、これらの中でドナー-アクセプター相互作用が働くと推定できる。ここで、化合物の分子集合体は無極性であると見なせることから、極性溶媒への溶解性が低いといえる。そのため、ドナー-アクセプター相互作用の発現が PC のゲル化に必要である。そこで、化合物 **1-n** や化合物 **3-n** では  $\pi$  電子が PC 以外のユニットと相互作用しているために PC と  $\pi$  電子で働くドナー-アクセプター相互作用が化合物 **2-n** と比較して弱くなったと推定した。ここで、考えられ得る相互作用は芳香環同士の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングであり、これが自己組織化の key interaction になっている可能性がある。また、形成した PC ゲルの熱力学パラメーターを解析すると、化合物 **2-n** または **3-n** で形成したゲルではバルクでのそう転移潜熱と比較して準安定状態であるのに対し、化合物 **1-n** で形成したゲルは安定状態として存在し得る可能性が示唆される。また、含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤の化合物 **4-n**, **5-n** の PC に対するゲル化に着目すると、SmA 相を発現する同族体において、N 相のみを発現する同族体と比較して、より少量の添加でゲル形成が可能であった。これは、SmA 相形成に由来する層構造が PC とのドナー-アクセプター相互作用を誘発することに起因しているとし唆される。

ここで、小角 X 線回折や IR といった分光分析と DFT 計算を用いて構造解析を行った。化合物 **1-n** および **3-n** の自己組織化は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングであり化合物 **2-n** では親フルオラス効果であることと推定した。また、化合物 **5-n** ではクマリン骨格が関与する  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化すると推定した。加えて、化合物 **4-n** において、小角 X 線回折の代替として UV-Vis と TD-DFT を用いた構造解析を行ったところ、クマリン骨格同士の双極子-双極子相互作用によって自己組織化すると推定した。DFT 計算と実験事実を組み合わせることにより、真空孤立系での単分子と開放系での分子集合体の違いを見ることができ、これらが分子集合体形成における電子状態などを考察することができると見出した。

### 3.9. 参考文献

- 1 M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, and S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2735.
- 2 竹中俊介, 岡本浩明, 液晶, **4**, 337 (2000).
- 3 M. Yano, T. Taketsugu, K. Hori, H. Okamoto, and S. Takenaka, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3391.
- 4 平尾 公彦, 武次 徹也『新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル』講談社 (2015).
- 5 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J.

Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016).

6 S. S. Sekhon, N. Arona, H. P. Singh, *Solid State Ion.* **2003**, *160*, 301.

7 I. Z. Schröder, *Z. Phys. Chem.* **1893**, *11*, 449.

8 J. van Laar, *Z. Phys. Chem.* **1908**, *63*, 216.

9 G.W. Gray and J.W. Goodby “Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures”, Leonard Hill, London (1984).

## 第4章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体

### ゲルの熱物性と構造解析

本章では、第3章で行った有機ゲルの諸物性評価や構造解析を市販されている疎水性イオン液体の [BMIM][TFSA] で調製したゲルに適用して得られた知見について示す。

#### 4.1. 緒言

ILs は第1章で示した通り電気化学デバイスや CO<sub>2</sub> 吸収材料などへの応用が考えられている。その中で、疎水性であることは、精製が困難な ILs において合成 Lot によって生じやすい物性への影響を減らすことができる一つのファクターである。また、ILs は合成が容易な液体であることから、液体に求める物性に焦点を当てて設計指針を立てることが可能である。一方で、漏液のリスクや非常に低い蒸気圧などに起因した環境負荷の可能性などから、擬似固体化することでそのリスクを低減できる。本章では、まず市販の疎水性 ILs である 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide; [BMIM][TFSA] を選択してゲルを調製した。[BMIM][TFSA] はカチオン骨格に芳香環、アニオン骨格にトリフルオロメチル基を有している。また、合成した低分子量有機ゲル化剤にも芳香環を有している。さらに、ゲル化剤のうち化合物 1-n, 2-n, 2-F, 3-n, 3-F についてはフルオロアルキル基を有している。そのため、[BMIM][TFSA] とゲル化剤の相互作用が起こりうる可能性がある。つまり、それはイオンを伝導する物質としての性能を失う可能性が考えられる。そこで、拡散係数に着目して [BMIM][TFSA] とゲル化剤間にはたらく相互作用の推定を試みた。

ここで、溶媒の自己拡散係数に着目すると、低分子ゲルでは溶媒とゲル化剤分子の相互作用がはたらくことがほぼ無いとみなせる<sup>[1]</sup>ことから、ゲル化前後で自己拡散係数が変わらないと見なせる。ここで、粘度と拡散係数の関係について考える。これらは Equation 4-1-1 に示す Stokes<sup>[2]</sup>-Einstein<sup>[3]</sup> の式によって記述できる。

$$D = \frac{kT}{C_{SE}\eta r} \dots (\text{Equation 4-1-1})$$

( $D$ : self-diffusion coefficient,  $k$ : Boltzmann's constant,  $\eta$ : viscosity,  $r$ : radius of chemical species,  $C_{SE}$ : correlation term [generally,  $4\pi \leq C_{SE} \leq 6\pi$ ])

ここから、温度が一定であるとき、拡散係数は粘度に反比例することがわかる。また、固-液混合系において、溶媒の粘度  $\eta_0$  に対する溶液の粘度  $\eta$  の比である相対粘度は Equation 4-1-2 で表される<sup>[4-6]</sup>。

$$\eta / \eta_0 = 1 + B_\eta m + C_\eta m^2 \dots (\text{Equation 4-1-2}) \quad [m: \text{molar concentration}]$$

ここで、 $B_\eta$  は溶質-溶媒間相互作用、 $C_\eta$  は溶質-溶質間相互作用を表しており、これらの値が大きいと相互作用が大きいと言われている。つまり、混合系におけるはたらく相互作用が大きくなると粘度が大きくなるため、拡散係数が小さくなる。ここでいう拡散係数は「相互拡散係数」である。希薄系では自己拡散係数とほぼ一致する<sup>[7]</sup>。しかし、自己拡散係数と相互拡散係数が一致しない場合は、濃度勾配によって支配される相互拡散係数によって自己拡散係数に影響を与えることから、溶質-溶媒間相互作用の推定が可能であると考えられる。

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 試薬

測定に使用した[BMIM][TFSA]は Sigma-Aldrich Co. LCC.の市販品を精製することなく使用した。

### 4.2.2. 測定

ゲル化能の評価は最低ゲル化濃度測定とゲル-ゾル転移温度測定で行った。前者は、ゲルを形成する溶媒に対するゲル化剤の最小添加量であり、最低ゲル化濃度が低いと優れたゲル化剤といえる。また、後者はゲルの熱安定性について議論できる。ゲル化能評価の一連の流れは次のとおりである。

- 1) サンプル管 (12 mm $\phi$ ) に約 3.5 mg 程度のゲル化剤を量り取った。
- 2) 溶媒を適量加えてサンプル管を加熱し、M&S Instruments 社製の VORTEX-GENIE 2 Mixer を用いて激しく攪拌した。
- 3) 放冷した後、溶液の状態を目視で確認した。このとき、固体状態ならば「ゲル」、液体状態ならば「ゾル」とした。ゲルと判定した時は、その時の重量から濃度を算出した。
- 4) 3) でゲルと判定したサンプルをリボンヒーターで加熱していき、漏液が確認できた温度を、「ゲル-ゾル転移温度」とした。
- 5) 2)~4) の操作を繰り返して最低ゲル化濃度を決定した。

形成したイオン液体ゲル中における化合物の構造変化は ATR-IR を使用してゲルの IR スペクトルと化合物のバルク状態から得られた IR スペクトルを比較して、ピークシフトやピーク形状からゲル繊維中における化合物の構造を予測した。

ゲルの偏光顕微鏡観察は、HiROX 社製のデジタルマイクロスコープ HRX-01 にズームレンズ HR-2500E と偏光アダプター ABD-25PI を取り付けて行った。画像処理は制御ソフトに付属のものを使用した。

形成したイオン液体ゲル中における化合物の構造変化は株式会社島津製作所製の IRPrestige-21 と Specac Ltd. 製の Quest を用いた赤外全反射吸収法 (ATR-IR) によってゲルの IR スペクトルと化合物のバルク状態から得られた IR スペクトルを比較して、ピークシフトやピーク形状からゲル繊維中における化合物の構造を予測した。

密度汎関数理論 (Density function theory; DFT) 計算は Gaussian 16<sup>[8]</sup> を使用し、交換汎関数に B3LYP、混成汎関数に 6-311G(d) を用いて構造最適化を行い、その後の振動解析により最適化構造が基底状態である (虚振動を持たない) ことを確認した。分子の三次元構造描画ソフトは GaussView 6.1 を使用した。

ゲルのレオロジー特性は、株式会社 UBM 製の Rheosol-G1000T を用いた定常流粘性測定により評価した。測定治具はコーンプレート (直径 40 mm、コーン角 2.087°) を使用し、室温にて測定した。

イオン液体およびイオン液体ゲルの自己拡散係数は特殊 GR プローブ (日本電子株式会社 50TH5GR) および高磁場勾配電流アンプ (日本電子株式会社 NM-Z10149TTHGR) を装着した核磁気共鳴装置 (日本電子株式会社 JNM-ECA500) を用い、磁場勾配パルス形をサイン波、パルス系列 (Figure 4-1-2-1) を stimulated echo に設定したパルス磁場勾配 (Pulse field gradient; PFG) NMR によって測定した。測定および解析は JEOL Delta 5.0 ソフトウェアを用いて行った。プローブ交換後は、イオン交換水 ( $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 20 °C) を用いて磁場勾配強度の校正を行った。また、カチオンおよびアニオン種の自己拡散係数の観測は、それぞれ  $^1\text{H}$  (500.1 MHz) と  $^{19}\text{F}$  (470.6 MHz) 核種を使用した。

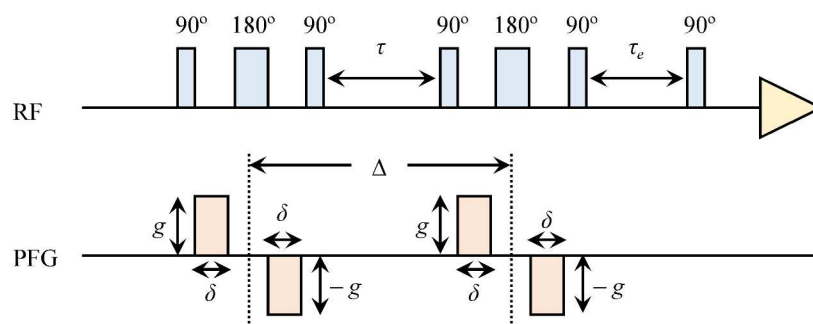


Figure 4-2-2-1. Pulse sequence of PFG, where  $g$ ,  $\delta$ , and  $\Delta$  indicate gradient strength, gradient length, and diffusion delay, respectively.

### 4.3. イオン液体中でのゲル化能

#### 4.3.1. 最低ゲル化濃度

[BMIM][TFSA]を用いて行った化合物 **1**、**2** および **3** における最低ゲル化濃度測定の結果を Table 4-3-1-1 に示す。

Table 4-3-1-1 Gelation tests and critical gel concentration in [BMIM][TFSA]<sup>a)</sup>.

n	1-n	2-n	3-n	4-n	5-n
3	G (2.0)	G (2.0)	G (5.0)	G (4.0)	G+P (5.0)
4	S (5.0)	G (0.4)	G (3.0)	G (4.0)	G (2.0)
5	G (1.0)	G (2.0)		G (3.0)	G (3.0)
6	G (3.0)	G (0.4)	G (2.0)	G (2.0)	G (2.0)
7	G (0.9)	G (1.0)	G (2.0)	G (2.0)	G (0.6)
8	G (0.8)	G (0.2)	G (1.0)	G (0.8)	G (0.5)
9	G (0.7)	G (2.0)	G (0.9)	G (0.8)	G (0.3)
10	G (0.6)	G (0.1)	G (0.7)	G (0.7)	G (0.5)
11	G (0.5)	G (2.0)		G (0.4)	G+P (5.0)
12	G (0.2)	G (0.1)	G (0.9)	G (0.7)	G+P (5.0)
F		G (2.0)	G (0.8)		

a) G, S, and Parentheses indicate gel, sol, and wt% (additive amount), respectively.

含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **1-n**、**2-n**、**3-n** については比較的少量 ( $\leq 2\text{wt}\%$ ) の添加でもゲル化できることを確認した。特に、化合物 **2-n** では最低ゲル化濃度に偶奇効果があった。しかし、PC で起こったドナー-アクセプター相互作用の発現が起こっていることは、この結果からは不明であった。

含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **4-n**, **5-n** について、PC と同様に SmA 相由来の層構造が [BMIM][TFSA] のゲル化に有利に働く可能性が示唆された。

### 4.3.2. ゲル-ゾル転移温度 ( $T_{\text{gel-sol}}$ )

含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤である、化合物 **1-n**, **2-n**, **3-n**, ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ )、**2-F**, **3-F** で形成した [BMIM][TFSA] ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  を Figure 4-3-2-1~4-3-2-4 にそれぞれ示す。

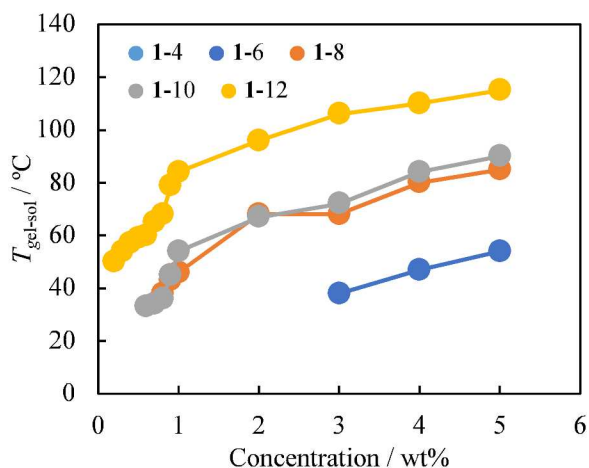


Figure 4-3-2-1. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **1-n** ( $n = \text{even}$ ).

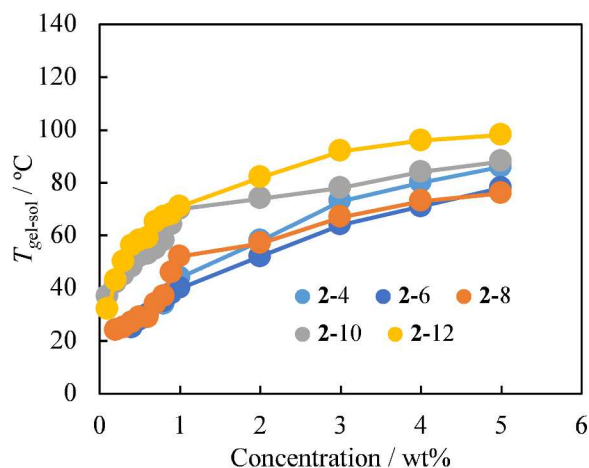


Figure 4-3-2-2. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **2-n** ( $n = \text{even}$ ).

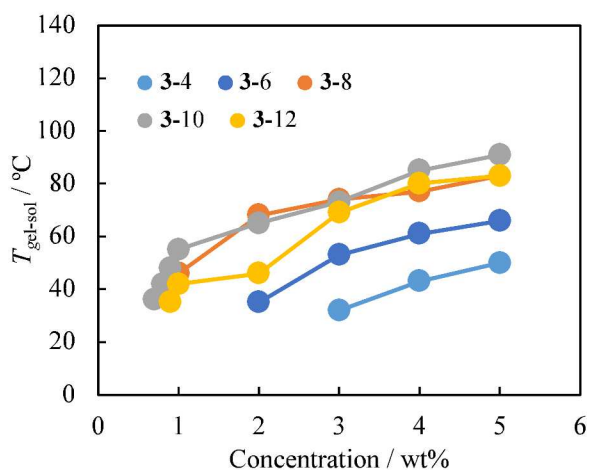


Figure 4-3-2-3. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **3-n** ( $n = \text{even}$ ).

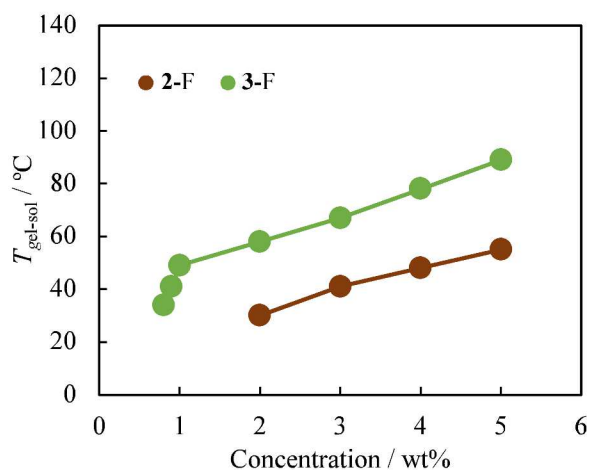


Figure 4-3-2-4. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **2-F** and **3-F**.

化合物 **2-n** については、末端アルキル鎖の伸長によって 5wt%ゲルにおける  $T_{\text{gel-sol}}$  が高くなったことから、疎水性相互作用に起因してイオン液体との親和性が向上し、これが  $T_{\text{gel-sol}}$  に影響を与えた可能性が示唆される。一方で、化合物 **1-n**, **3-n** については、必ずしもそういうわけではないことから、無極性ユニットと極性ユニットのバランスが重要であることが示唆される。

ここで、化合物 1-n、2-n、3-n で形成した[BMIM][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$ 、ゲル化剤の融点と末端炭素鎖数の関係を Figure 4-3-2-5 に示す。

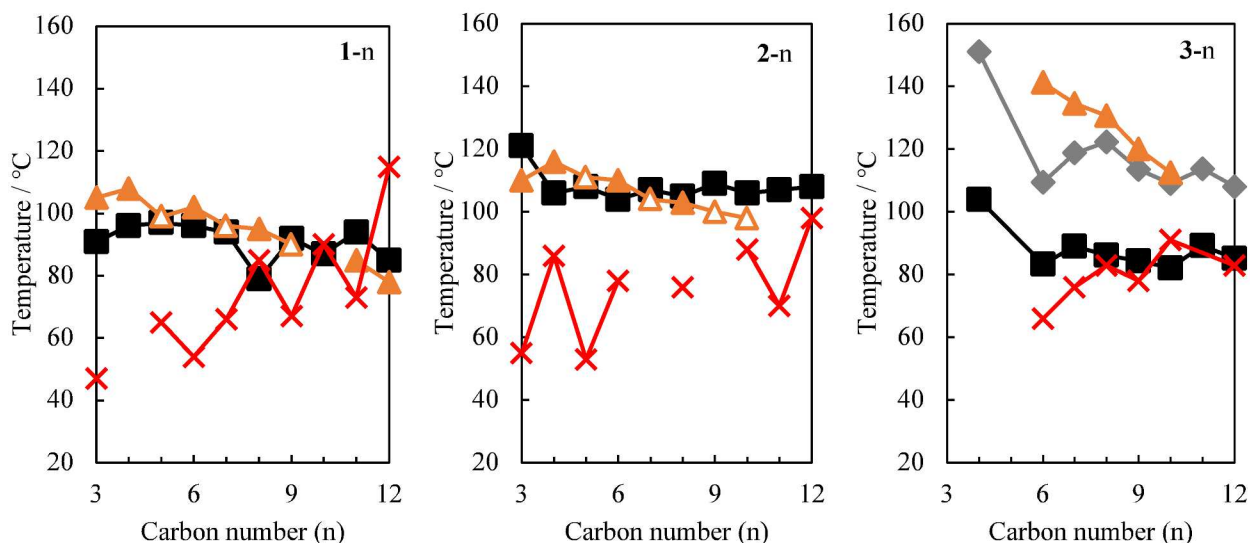


Figure 4-3-2-5. Phase transition temperatures in a bulk state and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% propylene carbonate (PC) gels and *n*-octane gels versus carbon number of the terminal alkyl chain. Black, gray, orange, and red points indicate m.p.,  $T_{\text{SmC-SmA}}$ ,  $T_{\text{SmA-Iso}}$ , and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% PC gel, respectively.

化合物 1-n、2-n において、 $T_{\text{gel-sol}}$  の偶奇効果が顕著に現れる結果となった。特に、化合物 1-n では PC ゲルとは異なる挙動であることから、自己組織化構造が異なる可能性が示唆される。また、化合物 3-n においても、化合物 1-n、2-n ほどではないものの偶奇効果が現れた。

また、得られた  $T_{\text{gel-sol}}$  をもとに、以下の式に変換することでゲルからゾルへ転移する時の標準エンタルピー  $\Delta H$  を推定することができる。

$$\log \phi = \frac{2.303 \Delta H_{\text{fus}}}{R} \left( -\frac{1}{T_{\text{gel-sol}}} + \frac{1}{T_{\text{m.p.}}} \right) \quad \dots (\text{Equation 4-3-2-1})$$

$\phi$ : mole fraction [ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $R$ : gas constant [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ],  $T_X$ : absolute temperature at X [K]

この式は、Schröder<sup>[9]</sup>-van Laar<sup>[10]</sup>式と呼ばれており、次のように導出できる。平衡定数  $K$  の温度依存性を表す  $d(\ln K)/dT = \Delta H/RT^2$  において、物理ゲルであるが故に濃度変化はないとみなせるため、 $T = T_{\text{gel-sol}}$  において  $K = \text{モル分率 } \phi$  と近似できる。また、 $T = T_{\text{m.p.}}$  において、 $\phi = 1$  つまりゲル化剤 100% となるはずである。そこで、この微分方程式を「 $T: T_{\text{gel-sol}} \rightarrow T_{\text{m.p.}} / K: \phi \rightarrow 1$ 」の範囲で積分し、変換や移項することで Equation 4-2-1-1 が成立する。この式を用いて得られた  $\log \phi$  vs.  $T_{\text{gel-sol}}^{-1}$  図において、 $y$  切片が  $\Delta H/RT_{\text{m.p.}}$  となるため、ここから、ゲル化剤がゲル中で自己組織化する際の潜熱 ( $= \Delta H_{\text{gel-sol}}$ ) を算出した。

化合物 1-n、2-n、2-F、3-n および 3-F で形成した [BMIM][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  から Equation 4-3-2-1 を用いて得た Schröder-van Laar plot を Figure 4-3-2-6~4-3-2-9 に、ここから算出した潜熱  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  とバルク状態での  $\Delta H_{\text{m.p.}}$  を Table 4-3-2-1 に示す。

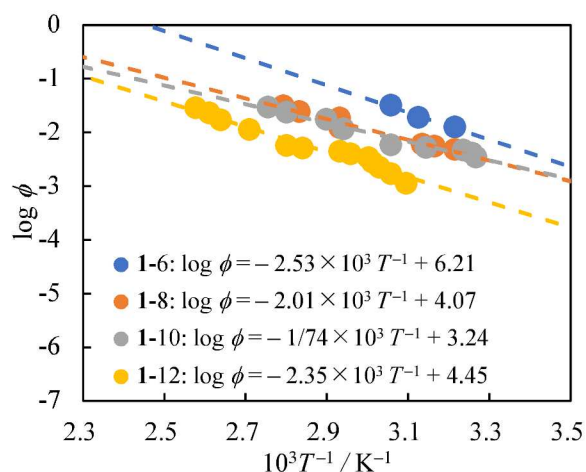
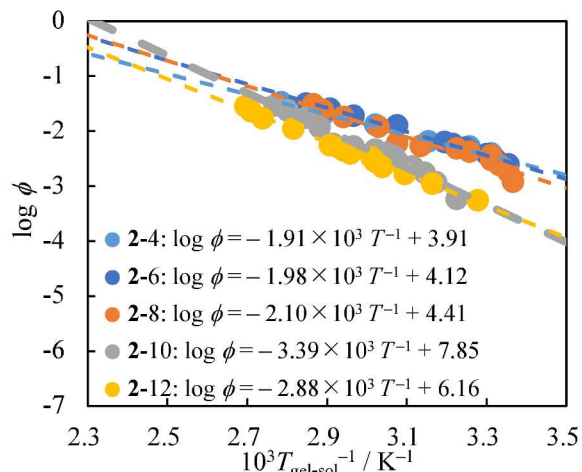
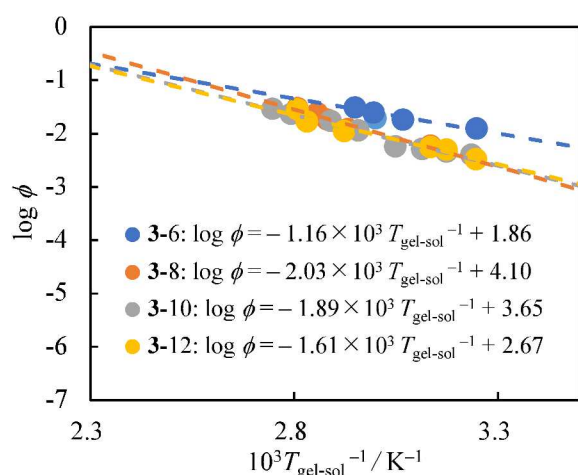
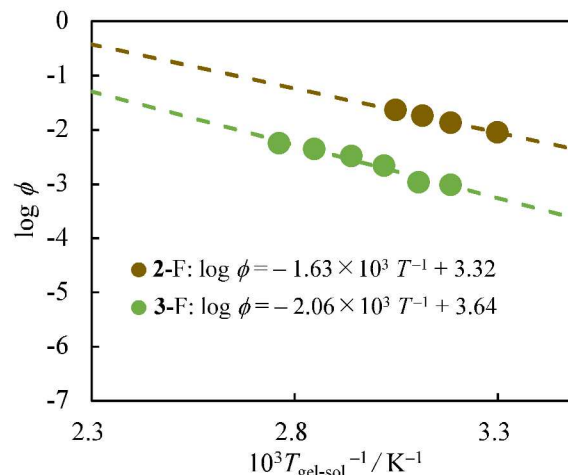

 Figure 4-3-2-6. Schröder-van Laar plot in  $T_{\text{gel-sol}}$  of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds 1-n.

 Figure 4-3-2-7. Schröder-van Laar plot in  $T_{\text{gel-sol}}$  of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds 2-n.

 Figure 4-3-2-8. Schröder-van Laar plot in  $T_{\text{gel-sol}}$  of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds 3-n.

 Figure 4-3-2-9. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds 2-F and 3-F.

Table 4-3-2-1. Thermodynamic parameters when [BMIM][TFSA] gels transitioned to sol.

Comp.	$\Delta H_{\text{m.p.}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{gel-sol}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Comp.	$\Delta H_{\text{m.p.}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{gel-sol}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Comp.	$\Delta H_{\text{m.p.}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{gel-sol}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>
1-3	28.1	34.4	2-3	43.0	22.4	3-3		N.D.
1-4	21.1	No gelation	2-4	31.6	24.3	3-4		N.D.
1-5	39.1	23.7	2-5	40.9	50.6			
1-6	30.2	43.9	2-6	28.8	25.8	3-6	30.6	12.7
1-7	41.1	31.5	2-7	38.9	32.2	3-7	29.8	25.5
1-8	26.7	27.4	2-8	38.6	31.8	3-8	28.1	28.2
1-9	47.7	59.1	2-9	52.5	51.8	3-9	29.5	25.1
1-10	52.5	22.3	2-10	66.9	57.0	3-10	27.5	24.8
1-11	50.9	46.6	2-11	54.4	18.4			
1-12	28.9	30.5	2-12	61.0	44.9	3-12	16.4	24.0
			2-F	49.2	25.8	3-F	40.7	25.9

N.D. means cannot be determined.

まず、化合物 **2-n** および **3-n** ( $n \neq 8$ ) について、 $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  より  $\Delta H_{\text{m.p}}$  の方が大きいことから、[BMIM][TFSA]ゲルの形成が結晶化の準安定状態として存在すると示唆された。一方で、化合物 **1-n** および **3-8** では  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  が  $\Delta H_{\text{m.p}}$  より大きいことから、[BMIM][TFSA]ゲルの形成が安定状態として存在しうると示唆された。また、アルキル基の水素原子の一部をフッ素置換した化合物 **3-F** は monotropic SmA 相を発現することから、 $\Delta H_{\text{m.p}}$  が大きくなっているが、 $\Delta H_{\text{SmC-Iso}}$  を考慮しても  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  より大きいため、フッ素化が熱力学的に不利な方向に働くと示唆された。

次に、含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **4-n**、**5-n** ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ ) で形成した [BMIM][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  を Figure 4-3-2-10、4-3-2-11 にそれぞれ示す。

ゲル化剤分子の融点の高さに起因して、化合物 **4-n** で形成した [BMIM][TFSA]ゲルより化合物 **5-n** で形成したゲルの方が、 $T_{\text{gel-sol}}$  が高かった。また、[BMIM][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  は、濃度低下により対数的に減少し、末端アルキル鎖の炭素数が増加すると増加した。

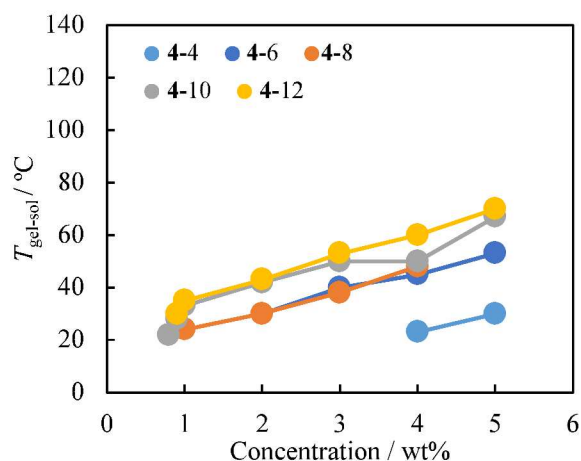


Figure 4-3-2-10. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **4-n** ( $n =$  even).

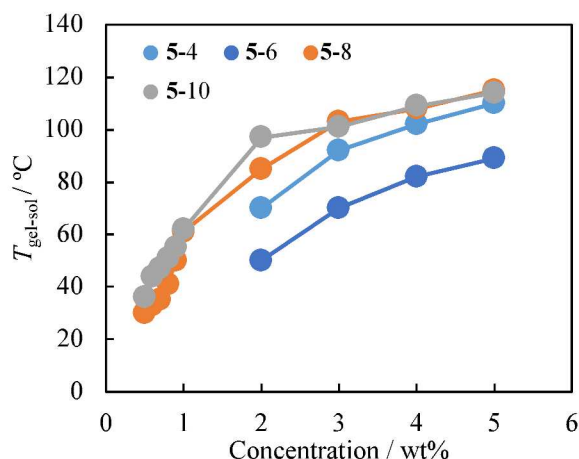


Figure 4-3-2-11. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **5-n** ( $n =$  even).

化合物 **4-n**、**5-n** で形成した [BMIM][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$ 、ゲル化剤の融点と末端炭素鎖数の関係を Figure 4-3-2-12 に示す。

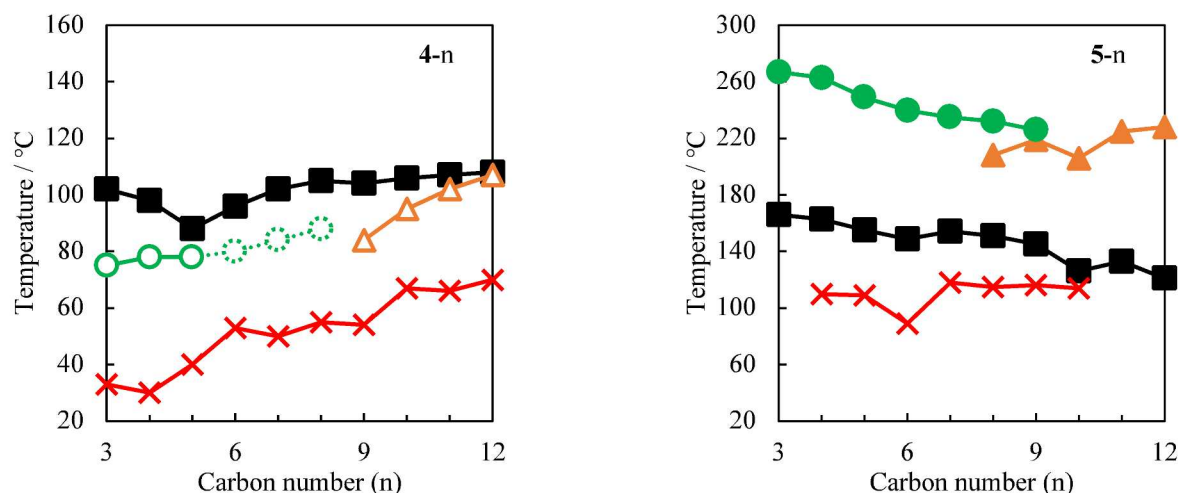


Figure 4-3-2-12. Phase transition temperatures in a bulk state and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% propylene carbonate (PC) gels and  $n$ -octane gels versus carbon number of the terminal alkyl chain. Black, orange, green, and red points indicate m.p.,  $T_{\text{SmA-N}}$ ,  $T_{\text{N-Iso}}$ , and  $T_{\text{gel-sol}}$  of 5wt% PC gel, respectively.

化合物 **4-n**、**5-n** のどちらにおいても、融点と  $T_{\text{gel-sol}}$  が似た挙動を示したことから、あたかもゲル化剤分子と相溶しているように見えると推定した。

ここでバルク状態での相転移潜熱とゲル-ゾル転移潜熱を比較するために、化合物 **5-n** 形成した PC ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  から Equation 4-3-1-1 を用いて得た Schröder-van Laar plots を Figure 4-3-2-13 に、ここから算出した潜熱  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  とバルク状態での  $\Delta H_{\text{m.p.}}$  を Table 4-3-2-2 に示す。

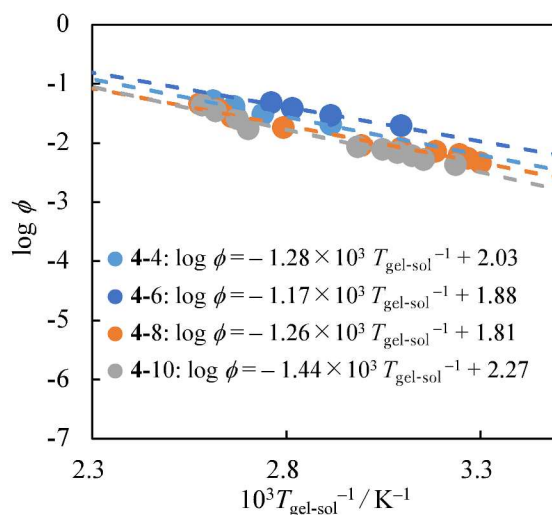


Figure 4-3-2-13. Schröder-van Laar plots in  $T_{\text{gel-sol}}$  of [BMIM][TFSA] gels formed by compounds **5-n** ( $n = \text{even}$ ).

Table 4-3-2-2. Latent heats of melting and gel-sol transition with propylene carbonate added compounds 5-n.

Compounds	$\Delta H_{m.p.}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{gel-sol}}/\text{kJ mol}^{-1}$
5-3	26.5	No gelation
5-4	23.8	17.0
5-5	23.4	24.0
5-6	24.2	15.2
5-7	22.9	14.5
5-8	28.7	14.7
5-9	28.6	21.5
5-10	27.2	17.3
5-11	31.1	No gelation
5-12	17.7	No gelation

$\Delta H_{m.p.}$  and  $\Delta H_{\text{gel-sol}}$  indicate latent heats for melting detected by DSC and ones for gel-sol transition calculated from Schröder-van Laar equation, respectively.

化合物 5-n による[BMIM][TFSA]ゲルの形成過程は結晶化の準安定状態として位置付けられており、低分子量化合物によるゲル化の通説通りとなった。一方で、PC ゲルでは SmA 相由来の層構造が熱力学的に有利に働いていたが、[BMIM][TFSA]ではそれが否定された。これは、クマリン骨格が自己組織化に寄与しており、[TFSA]<sup>-</sup>とクマリン骨格がどちらも大きな双極子モーメントを持っている中で、[TFSA]<sup>-</sup>の電子反発に起因してクマリン骨格と相容れない状況となっていることに起因していると示唆される。

#### 4.4. イオン液体ゲルのレオロジー特性と偏光顕微鏡観察

本節では、化合物 1-8、2-8、3-8、3-F に着目して行った定常流粘性測定と偏光顕微鏡観察の結果を示す。

##### 4.4.1 イオン液体ゲルのレオロジー特性

化合物 1-8、2-8、3-8 および 3-F で合成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルの定常流粘性測定の結果を Figure 4-4-1-1~4-4-1-4 に示す。

定常流粘性測定において、0.01 rpm から 50 rpm まで剪断速度を加速させた後に 0.01 rpm まで剪断速度を減少させたときに、粘度 $\eta$  がほぼ同程度となったとき、チキソトロピーという特異的な性質が存在するといえる。5wt% [BMIM][TFSA]ゲルにおいて、化合物 1-8 で形成したものは、剪断前後で粘度がほぼ一致したことからチキソトロピー性を有していることを確認した。一般的な低分子ゲル化剤により形成したゲルはゲル化剤自身の自己組織化により発現すると考えられているため、基本的に溶媒がゲル化に直接的に寄与するわけではない<sup>[1]</sup>。一方で、チキソトロピーを発現するゲルは溶媒とゲル化剤の相互作用に起因して崩壊したゲルが再度自己組織化を促すことによりゲル状態へ回復できると考えられている<sup>[11]</sup>。化合物 1-8 で形成したゲルについては、カチオンもしくはアニオンがゲル化剤にトラッピングされることにより、チキソトロピーが発現した可能性が示唆された。化合物 1-8 は有機ゲルと同様の自己組織化構造をとる場合、ゲル化剤自身の相互作用は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによるものであるため、ペルフルオロアルキル基と末端アルキル鎖が比較的フリーなユニットと存在し得る。そのため、ペルフルオロアルキル基による[TFSA]<sup>-</sup>のトラッピングが起こっている可能性がある。

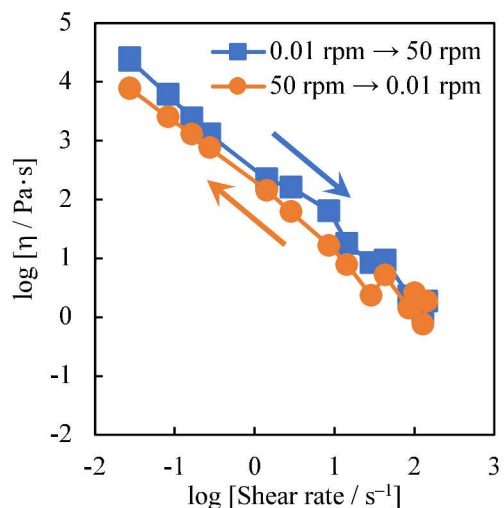


Figure 4-4-1-1. Steady flow viscosities of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound 1-8.

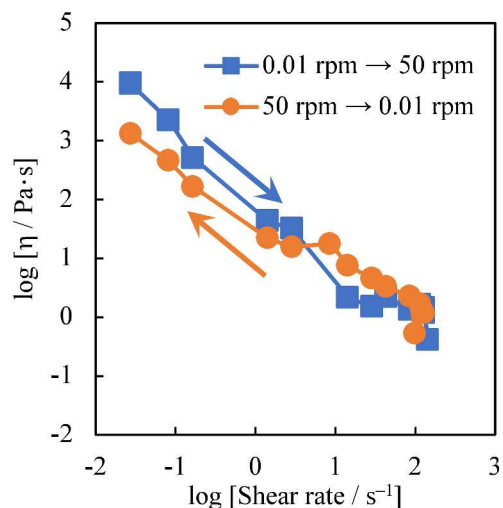


Figure 4-4-1-2. Steady flow viscosities of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound 2-8.

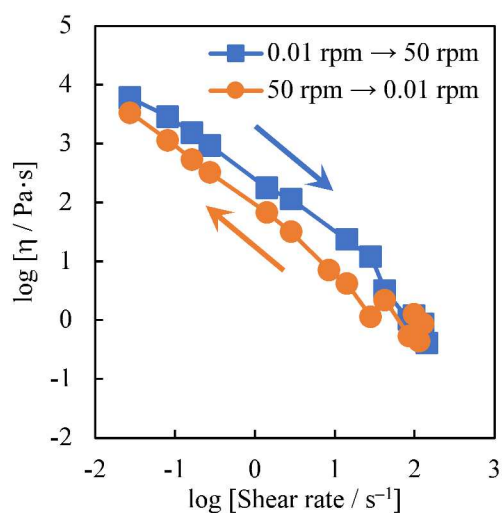


Figure 4-3-1-3. Steady flow viscosities of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound 2-F.

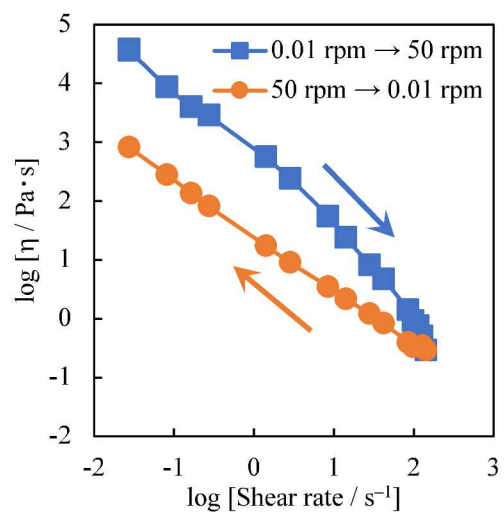


Figure 4-3-1-4. Steady flow viscosities of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound 3-8.

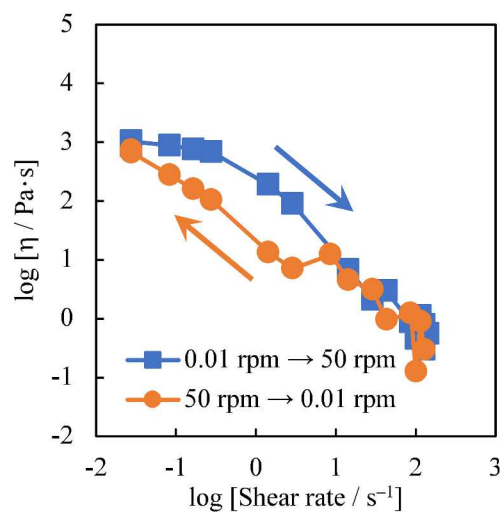


Figure 4-3-1-5. Steady flow viscosities of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound 3-F.

4.4.2. 偏光顕微鏡観察

化合物 **1-8**、**2-8**、**2-F**、**3-8** および **3-F** で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルの偏光フィルター付デジタルマイクروسコープ (Digital POM) で観察した結果を Figure 4-4-2-1~4-4-2-4 に示す。



Figure 4-4-2-1. Image of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound **1-8** observed by a digital POM ( $\times 500$ ).

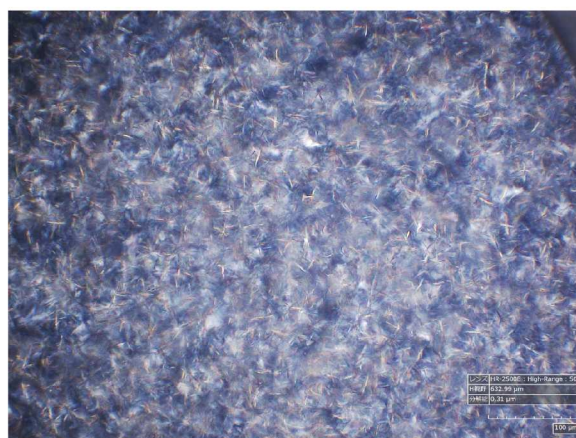


Figure 4-4-2-2. Image of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound **2-8** observed by a digital POM ( $\times 500$ ).



Figure 4-4-2-3. Image of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound **2-F** observed by a digital POM ( $\times 500$ ).



Figure 4-4-2-4. Image of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound **3-8** observed by a digital POM ( $\times 500$ ).

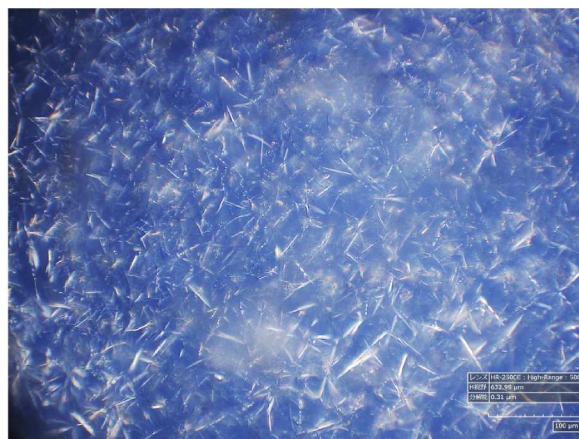


Figure 4-4-2-5. Image of 5wt% [BMIM][TFSA] gel formed by compound **3-F** observed by a digital POM ( $\times 500$ ).

Digital POM 観察の結果から、化合物 **1-8** および **3-8** で形成したゲルにおいて光学的異方性を有する液滴状の組織を確認した。化合物 **1-8** で形成したゲルで観察できた組織を拡大する(Figure 4-4-2-6)と、マルタ十字パターンを確認したことから、一軸性の組織を形成している可能性が示唆された。固体と溶液の二成分系においてコロイドゲル (Colloidal gel) やリオトロピック液晶で確認できる組織であり、ゲル化剤自身は SmA-like な層構造をとると予測できるため、これは溶媒とゲル化剤の相互作用により発現していると考えられる。



Figure 4-4-2-6. Enlarged view ( $\times 2000$ ) of Figure 4-3-2-1. The left and right images have been different shutter speeds.

一方で、化合物 **3-8** で形成したゲルについては、化合物 **1-8** で形成したものと同様の組織が観察できたが、その組織が繊維状会合のような形態をとった。このことから、繊維状会合の形成がチキソトロピー性の発現に対して不利にはたらく可能性が示唆される。また、自己組織化構造も SmC-like な構造であると予測できるため、層構造形成におけるチルト角もゲル物性へ与える重要なファクターとなり得ると考えられる。

また、化合物 **2-8** で形成したゲルについては、繊維状会合と思われる組織が確認できた。これにより、安

安息香酸フェニルエステルにおける極性官能基の結合位置によって自己組織化構造が異なることがわかる。

加えて、化合物 **2-F** で形成したゲルと化合物 **3-F** で形成したゲルは、繊維状会合体を有していることが観察できた。しかし、これらはチキソトロピーを有するため、溶媒とゲル化剤間で相互作用が発現していると考えられるが、化合物 **1-8** とは異なるゲル化機構であると示唆される。ここで、化合物 **2-8** で形成したゲルの繊維状会合体は化合物 **2-F** または化合物 **3-F** で形成したゲルの繊維状会合体と比較して密であった。つまり、繊維状会合体の隙間に[BMIM]<sup>+</sup>または[TFSA]<sup>-</sup>がトラップすることでチキソトロピーを発現した可能性が考えられる。そのため、ゲル化剤中のフルオロアルキル基または芳香環がゲル形成時の自己組織化に寄与していないためにイオンがトラップしてチキソトロピーを発現したと考えられる。

以上より、チキソトロピーを有するコロイドゲルの形成には、エナンチオトロピック転移でSmA<sub>1</sub>相を発現することが関係すると考えられ、形成したコロイドゲルは熱力学的に安定であることが示唆される。

#### 4.5. 赤外吸収スペクトルによるイオン液体ゲル中における化合物の構造解析

化合物 **1-8**, **2-8**, **2-F**, **3-8** および **3-F** で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルの全反射赤外吸収 (ATR-IR) スペクトルを Figure 4-5-1~4-5-5 にそれぞれ示す。

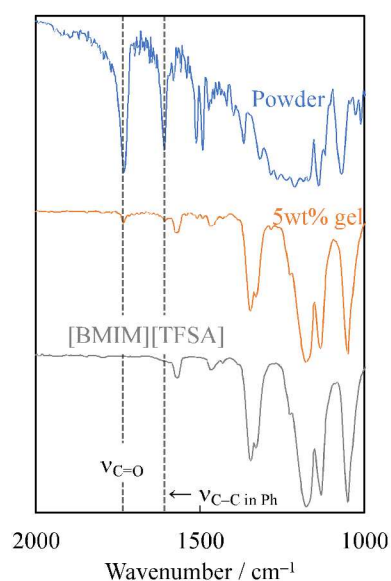


Figure 4-5-1. ATR-IR spectra of compound **1-8**, [BMIM][TFSA], and 5wt% [BMIM][TFSA] gel.

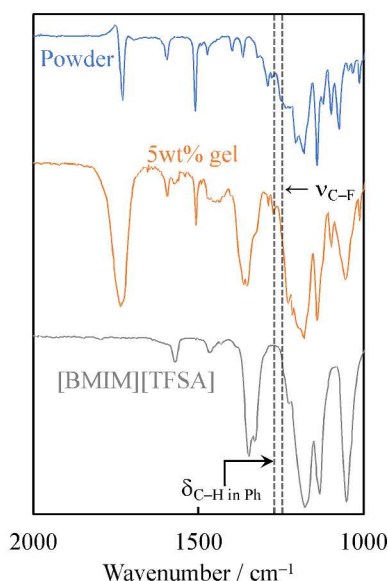


Figure 4-5-2. ATR-IR spectra of compound **2-8**, [BMIM][TFSA], and 5wt% [BMIM][TFSA] gel.

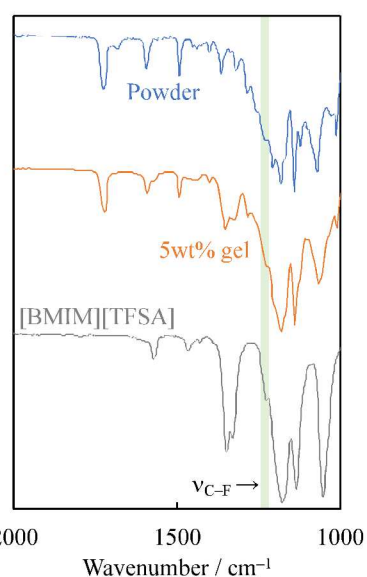


Figure 4-5-3. ATR-IR spectra of compound **2-F**, [BMIM][TFSA], and 5wt% [BMIM][TFSA] gel.

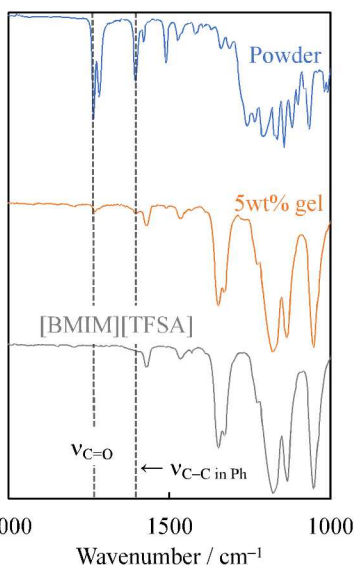


Figure 4-5-4. ATR-IR spectra of compound 3-8, [BMIM][TFSA], and 5wt% [BMIM][TFSA] gel.

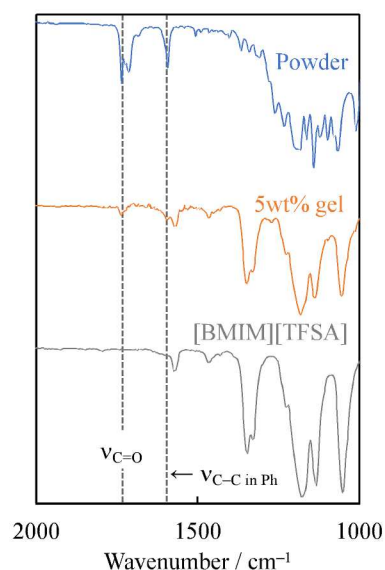


Figure 4-5-5. ATR-IR spectra of compound 3-F, [BMIM][TFSA], and 5wt% [BMIM][TFSA] gel.

まず、化合物 1-8 および化合物 2-8 で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルの ATR-IR スペクトルを比較した時、前者は [BMIM][TFSA]のスペクトルと類似したものが得られ、後者は[BMIM][TFSA]と化合物のバルク状態のスペクトルを足し合わせたようなものであった。これらから、化合物 1-8 で形成したゲルにおいて化合物が [BMIM][TFSA]中で分散している可能性が示唆され、化合物 2-8 で形成したゲルは化合物が分子集合体を形成している可能性が示唆された。加えて、化合物 1-8 で形成したゲルのスペクトルにおいて、[BMIM][TFSA]に由来するピークの他に  $1604\text{ cm}^{-1}$  と  $1734\text{ cm}^{-1}$  とにピークを検出した。これらは DFT による振動計算から前者は、化合物由来のカルボニル基近傍のフェニレン基の C-C 伸縮振動 ( $v_{\text{C-C in Ph}}$ ) 後者は C=O 伸縮振動 ( $v_{\text{C=O}}$ ) と帰属した。これらから、ゲル化剤のフェニレン基が凝集している部分が存在すると示唆される。そのため、ゲル化剤自身の自己組織化は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによるものと考えられる。一方で、化合物 2-8 で形成したゲルのスペクトルにおいて、化合物由来の C-F 伸縮振動 ( $v_{\text{C-F}}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$ ) がブロード化した。これは、親フルオラス効果により、ペルフルオロアルキル基に起因する双極子-双極子相互作用が働いたためと考えられる。一方で、[TFSA]に由来するピークのシフトは見られなかったことから、ゲル化剤自身が親フルオラス効果によって自己組織化した可能性が示唆された。

次に、化合物 3-8 および 3-F で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルは化合物 1-8 で形成したゲルと同様のスペクトルが得られた。そのため、化合物同士の自己組織化は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに起因していると考えられる。

また、化合物 2-F で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルは化合物 2-8 で形成したゲルと類似したスペクトルが得られたことから、ゲル化剤自身は親フルオラス効果によって自己組織化していると考えられるが、[TFSA]由来の  $v_{\text{C-F}}$  のブロード化も確認できることから [TFSA]とゲル化剤のフルオロアルキル基の間で相互作用が起きている可能性が示唆された。

## 4.6. PFG-NMR によるイオン液体-ゲル化剤間相互作用の推定

本節では、イオン液体のイオン種とゲル化剤間に働く相互作用を推定するため、PFG-NMR による自己拡散係数の算出を行った。ここで、[BMIM]<sup>+</sup>または [TFSA]<sup>-</sup>由来の自己拡散係数がゲル化した時に変化がある場合、イオン種がゲル化剤と相互作用を及している可能性が考えられる。

磁場勾配と自己拡散係数  $D$  は以下に示す Stejskal-Tanner の式<sup>[12]</sup>によって記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3)] \quad \dots \text{(Equation 4-6-1)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

ここで、 $g$ 、 $\delta$ 、 $\Delta$  は測定における設定値となるため、 $\log(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。一方で、イオン液体やゲルなど粘度が大きいものでは、PFG に半サイン波を用いて測定することになり、本実験ではこちらを採用した。このとき、Equation 4-6-1 は以下のように記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (4\Delta - \delta) / \pi^2] \quad \dots \text{(Equation 4-6-2)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

同様に、 $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。本実験では、 $\delta$ 、 $\Delta$  を固定値とし、 $g$  を掃引することで得た。含フッ素安息香酸系ゲル化剤における <sup>1</sup>H (chemical shift = 8.39 ppm; Imidazolium cation of [BMIM]<sup>+</sup>,  $\delta = 3$  ms,  $\Delta = 50$  ms,  $g = 0.1-3$  T m<sup>-1</sup>) および <sup>19</sup>F (chemical shift = -80.2 ppm; -CF<sub>3</sub> in [TFSA]<sup>-</sup>,  $\delta = 3.5$  ms,  $\Delta = 50$  ms,  $g = 0.1-3$  T m<sup>-1</sup>) 核種で測定した時に得られた diffusion plot [ $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$ ] を Figure 4-6-1 にそれぞれ示す。また、このグラフの傾きから得られたカチオン (<sup>1</sup>H) とアニオン (<sup>19</sup>F) の自己拡散係数を Table 4-6-1 に示す。

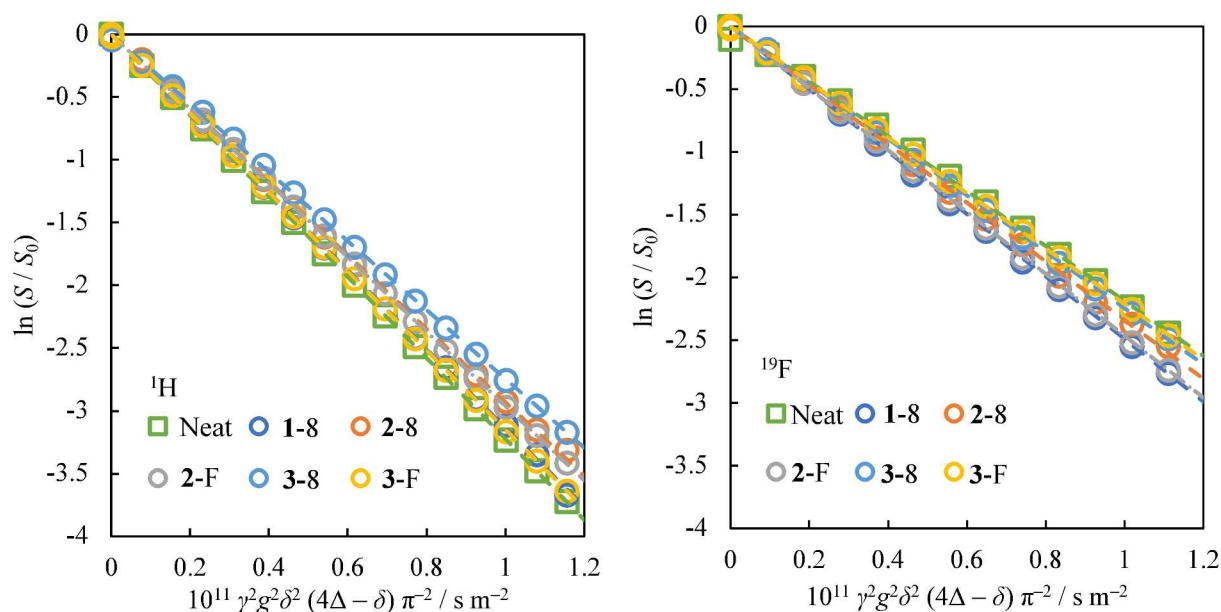


Figure 4-6-1. Diffusion plots of [BMIM][TFSA] and 5wt% gels formed by compounds 1-8, 2-8, 2-F, 3-8 and 3-F, which is determined with <sup>1</sup>H (left) and <sup>19</sup>F (right) nucleus.

Table 4-6-1. Self-diffusion coefficients ( $D$ ) of [BMIM][TFSA] and 5wt% gels formed by compounds **1-8**, **2-8**, **2-F**, **3-8** and **3-F**.

Samples	$D_{\text{cation}} / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{anion}} / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Neat [BMIM][TFSA]	3.22	2.19
+ 5wt% of <b>1-8</b>	3.14	2.48
+ 5wt% of <b>2-8</b>	2.93	2.33
+ 5wt% of <b>2-F</b>	2.96	2.46
+ 5wt% of <b>3-8</b>	2.74	2.24
+ 5wt% of <b>3-F</b>	3.15	2.21

$^1\text{H}$ 核種において、[BMIM][TFSA]のみの自己拡散係数 ( $D_{\text{cation}} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )と化合物 **1-8**, **3-F** で形成したゲル中での自己拡散係数 ( $D_{\text{cation}} \approx 3.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )が概ね一致したため、[BMIM]<sup>+</sup>がゲル化剤にトラッピングされている可能性が低い。そのため、化合物 **1-8**, **3-F** と[BMIM][TFSA]において、カチオン-ゲル化剤間の相互作用は起こっていないと示唆される。一方で、化合物 **2-8**, **2-F** で形成したゲルについては  $D_{\text{cation}} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、化合物 **3-8** で形成したゲルについては、 $D_{\text{cation}} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。これにより、[BMIM]<sup>+</sup>がゲル化剤の芳香環にトラップされたことが示唆される。しかし、化合物 **2-8**, **2-F** については、ATR-IR による構造解析から自己組織化が親フルオラス効果によるため、ゲル化剤分子の  $\pi$  電子がフリーに存在し、その間での相互作用に起因するといえる。一方で、化合物 **3-8** については自己組織化が  $\pi$ - $\pi$  スタッキング由来と推定しており、化合物 **2-8**, **2-F** のようなフリーな  $\pi$  電子によって[BMIM]<sup>+</sup>がトラップされるわけではない。そのため、カチオンが層構造に入り込むことによって Figure 4-4-2-4 で示した光学的異方性を持つ液滴状組織の発現に繋がったと考えられ、繊維状会合体によって[BMIM][TFSA]が取り囲まれて擬固体化したわけではなく、ゲル化剤が液体をトラップしたため固定化されたと言える。

また、 $^{19}\text{F}$ 核種において[BMIM][TFSA]のみの自己拡散係数 ( $D_{\text{anion}} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )と化合物 **2-8**, **3-8**, **3-F** で形成したゲル中での自己拡散係数 ( $D_{\text{anion}} \approx 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )が概ね一致したため、[TFSA]<sup>-</sup>がゲル化剤にトラッピングされている可能性が低い。そのため、化合物 **2-8**, **3-8**, **3-F** と[BMIM][TFSA]において、[TFSA]<sup>-</sup>-ゲル化剤間の相互作用は起こっていないと示唆される。一方で、化合物 **1-8**, **2-F** で形成したゲルについては、 $D_{\text{anion}} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。これらの自己組織化は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに起因すると ATR-IR による構造解析から推定しており、自己組織化に関与していないフルオロアルキル鎖による[TFSA]<sup>-</sup>のトラップが予測されるが、拡散係数がゲル化した後に上昇したことからトラップしているわけではないと考えられる。まず、化合物 **1-8** について検討する。Figure 4-3-2-6 よりコロイドゲルとして存在している可能性があるため、これについて考えると、粒子間で van der Waals 相互作用や静電相互作用が働く。ここで、[TFSA]<sup>-</sup>とゲル化剤分子のフルオロアルキル基による親フルオラス効果が発現すると仮定したとき、フッ素原子は芳香環のように London 分散力によるスタックすることはできず、双極子-双極子相互作用によって凝集しているように見えるために親フルオラス効果が発現するが、[TFSA]<sup>-</sup>同士の斥力やフッ素の大きな電気陰性度による[TFSA]<sup>-</sup>とフルオロアルキル基の反発が生ずるために凝集作用と分散作用の両方が同時に起こるために、あたかも拡散しているように見えると考えられる。これにより  $D_{\text{anion}}$ が増大したと推定した。一方で、化合物 **2-F** については親フルオラス効果によって自己組織化しているが、フッ素原子の多さに起因して化合物 **1-8** で起こった拡散のように振る舞うと考えられる。

次に、含クマリン安息香酸系ゲル化剤における  $^1\text{H}$  (chemical shift = 8.39 ppm; Imidazolium cation of  $[\text{BMIM}]^+$ ,  $\delta = 3$  ms,  $\Delta = 50$  ms,  $g = 0.1\text{--}3$  T  $\text{m}^{-1}$ ) および  $^{19}\text{F}$  (chemical shift = -80.2 ppm;  $-\text{CF}_3$  in  $[\text{TFSA}]^-$ ,  $\delta = 3.5$  ms,  $\Delta = 50$  ms,  $g = 0.1\text{--}3$  T  $\text{m}^{-1}$ ) 核種で測定した時に得られた diffusion plot [ $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$ ] を Figure 4-6-2 にそれぞれ示す。また、このグラフの傾きから得られたカチオン ( $^1\text{H}$ ) とアニオン ( $^{19}\text{F}$ ) の自己拡散係数を Table 4-6-2 に示す。

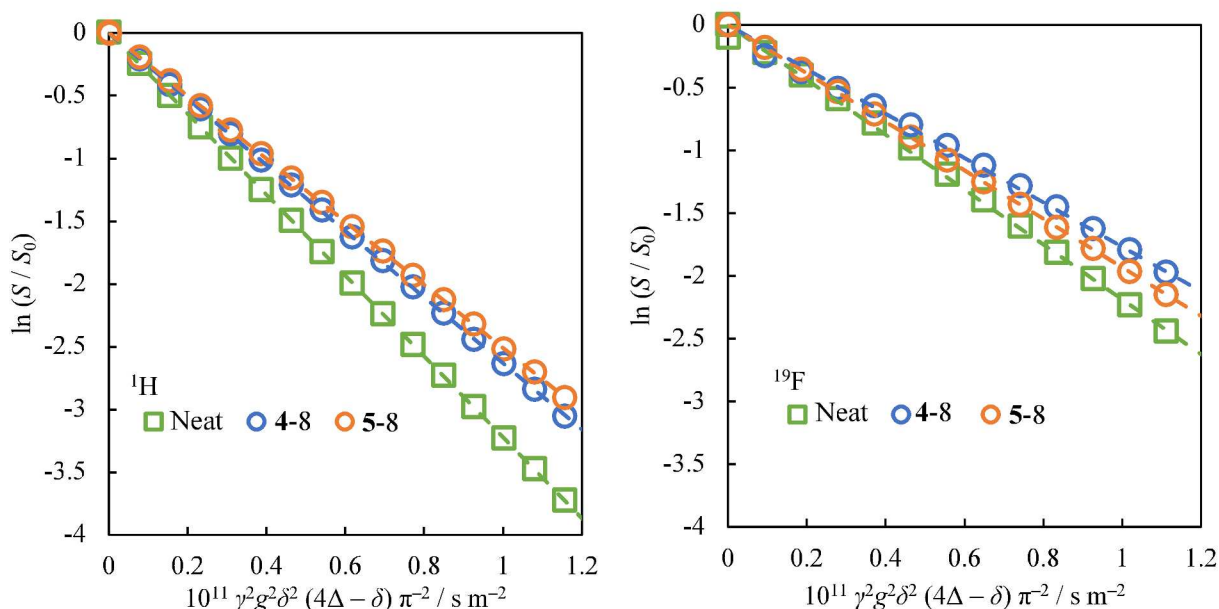


Figure 4-6-2. Diffusion plots of  $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$  and 5wt% gels formed by compounds **1-8**, **2-8**, **2-F**, **3-8** and **3-F**, which is determined with  $^1\text{H}$  (left) and  $^{19}\text{F}$  (right) nucleus.

Table 4-6-2. Self-diffusion coefficients ( $D$ ) of  $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$  and 5wt% gels formed by compounds **4-8** and **5-8**.

Samples	$D_{\text{cation}} / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{anion}} / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Neat $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$	3.22	2.19
+ 5wt% of <b>4-8</b>	2.63	1.76
+ 5wt% of <b>5-8</b>	2.51	1.93

$^1\text{H}$  核種において、 $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$  のみの自己拡散係数 ( $D_{\text{cation}} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) と化合物 **4-8** で形成したゲルについては  $D_{\text{cation}} = 2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、化合物 **5-8** で形成したゲルについては、 $D_{\text{cation}} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  であった。これにより、 $[\text{BMIM}]^+$  がゲル化剤の芳香環にトラップされたことが示唆される。

また、 $^{19}\text{F}$  核種において  $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$  のみの自己拡散係数 ( $D_{\text{anion}} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) と化合物 **4-8** で形成したゲルについては、 $D_{\text{anion}} = 1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、化合物 **5-8** で形成したゲルについては、 $D_{\text{anion}} = 1.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  となった。これは、含フッ素系ゲル化剤とは異なり、ゲル化剤分子中にフッ素原子を有していないことから  $[\text{TFSA}]^-$  とゲル化剤のトラップは考えにくく、 $[\text{BMIM}]^+$  とゲル化剤分子のトラップによって拡散が制限され、 $[\text{TFSA}]^-$  と  $[\text{BMIM}]^+$  のイオン間相互作用によってアニオンも拡散が制限されたと推定した。

#### 4.7. 小括

本章では、第2章で合成した安息香酸フェニル系ゲル化剤を有機溶媒中で加熱溶解した後に放冷して調製した有機ゲルにおける熱物性や構造解析を通して、結晶化の準安定状態と位置付けられるゲル化における自己組織化を詳らかにしていき、ゲルの諸物性と紐づけた。

まず、含フッ素系安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **1-8**, **2-8**, **2-F**, **3-8**, **3-F** について、化合物 **2-8**, **2-F**, **3-F** による[BMIM][TFSA]ゲルの形成が結晶化の準安定状態として位置付けられるのに対し、化合物 **1-8**, **3-8** によるゲル形成は安定状態として存在しうると推定した。また、これらの Digital POM 観察から、化合物 **2-8**, **2-F**, **3-F** で形成した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルでは繊維状会合体の形成を確認したのに対し、化合物 **1-8**, **3-8** で形成したゲルでは光学的異方性をもつ液滴状の組織の発現を確認した。特に、化合物 **1-8** では分散状態であり、マルタ十字パターンが観察できたことからコロイドゲルの様相であると示唆される。また、5wt% [BMIM][TFSA]ゲルのレオロジー特性から、化合物 **1-8**, **2-F**, **3-F** で形成したゲルではチキソトロピーを持つことがわかった。ここで、ATR-IR による分光分析を行ったところ、化合物 **1-8**, **3-8**, **3-F** では  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化しているのに対し、化合物 **2-8**, **2-F** は親フルオラス効果によって自己組織化していると推定した。さらに、PFG-NMR から化合物 **3-8** は[BMIM]<sup>+</sup>がゲル化剤分子にトラップされており、化合物 **1-8** と **2-F** では[TFSA]<sup>-</sup>とゲル化剤分子の間で引力と斥力が起こり、あたかも拡散しているように見えると示唆された。

次に、含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤である化合物 **4-8**, **5-8** で形成したゲルの PFG-NMR を用いて解析したところ、[BMIM]<sup>+</sup>とゲル化剤分子のトラップが起こっており、[TFSA]<sup>-</sup>とゲル化剤分子が起こりにくいため、[BMIM]<sup>+</sup>のトラップによって拡散が制限されたため、相対的に[TFSA]<sup>-</sup>の拡散も制限されたと推定した。

#### 4.8. 参考文献

- 1 Y. Zhan and R. G. Weiss, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *486*, 359.
- 2 G. Stokes, *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **1856**, *9*, 5.
- 3 A. Einstein, *Ann. Physik* **1905**, *17*, 549.
- 4 佐藤 之紀, 日本食品科学工学会誌, **61**, 36 (2014).
- 5 K. Yoshida, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, and M. Ueno, *J. Mol. Liq.* **2005**, *119*, 67.
- 6 T. T. Herskovits and T. M. Kelly., *J. Phys. Chem.* 1973, *7*, 381.
- 7 山本 修一, 日本食品工学会誌, *11*, 73 (2010).
- 8 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016).

- 9 I. Z. Schröder, *Z. Phys. Chem.* **1893**, *11*, 449.
- 10 J. van Laar, *Z. Phys. Chem.* **1908**, *63*, 216.
- 11 T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 347.
- 12 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.

## 第5章 プロトン性イオン液体の合成および基礎物性評価

本章では、疎水性かつプロトン伝導性という、一見すると相反する性質に見える新たなイオン液体を合成し、それに関する基礎物性について評価した結果について示す。

### 5.1. 緒言

ILsは、次世代電気化学デバイスやCO<sub>2</sub>分離材料としての応用が検討されており、その中でもプロトン伝導性を持たせることによって(1)燃料電池用電解質や(2)化学吸収と物理吸収のハイブリッドCO<sub>2</sub>吸収液への応用が可能と考えられる。そのなかで、Brønsted酸とBrønsted塩基の中和反応によってOne-potで得られる、「プロトン性イオン液体(Protic ionic liquids; PILs)」の研究が行われていた。これにより燃料電池の活物質やCO<sub>2</sub>との配位結合による化学吸収の担保といったが可能になると考えられる。そのなかでも、中温領域で作動する無加湿型燃料電池用の電解質への応用が期待されていたPILsとして渡辺正義氏らが報告<sup>[1]</sup>した*N,N*-diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate; [dema][TfO] (Figure 5-1-1)が挙げられている。これは、高いイオン伝導度(41 mS cm<sup>-1</sup> at 120 °C)を示し、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>セルの開放電位(酸素電極での酸化還元平衡電位)が1.03 V vs. RHE (at 150 °C)で長期間安定しており、酸素の標準電極電位(1.23 V vs. SHE, at 25 °C)と比較しても非常に高い性能を有している (Figure 5-1-2)。一方で、アニオン種が親水性であるが故に[dema][TfO]も親水性を有し

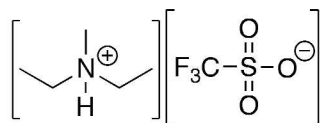


Figure 5-1-1. Chemical structure of [dema][TfO].

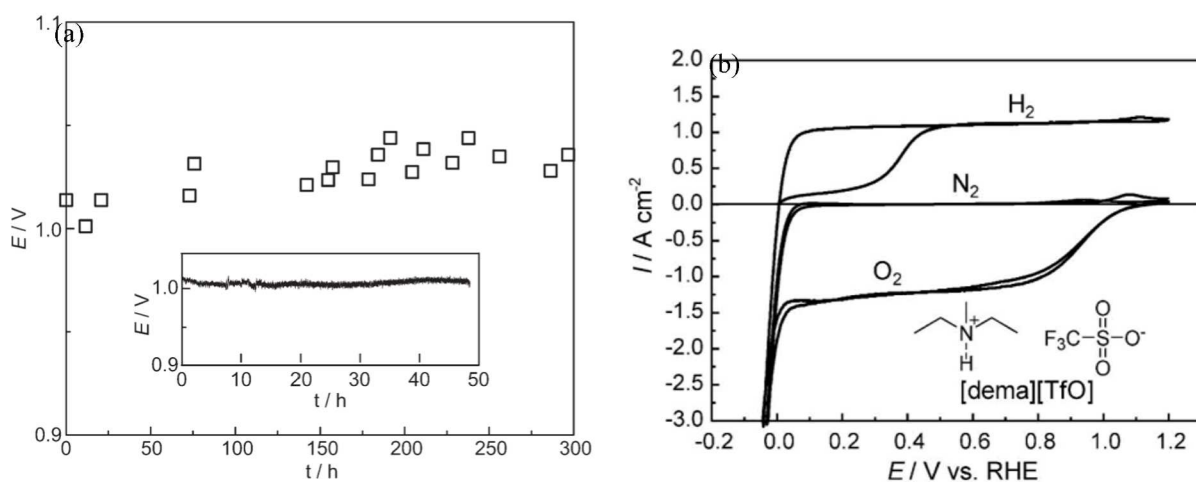


Figure 5-1-2. (a) Time dependence of OCP for a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell using [dema][TfO] (mol/mol = 1:1) as electrolyte under non-humidifying conditions at 150 °C. Inset: Continuously monitored OCP as a function of time. The gas (H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) flow rates are 2 mL min<sup>-1</sup>. Cited from ref [2]. (b) Cyclic voltammograms for [dema][TfO] at 10 mV s<sup>-1</sup> and at 150 °C. Working electrode in a Pt-wire in Ar/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> atmosphere, counter electrode is Pt-black wire, and reference electrode is a Pt-wire in H<sub>2</sub> atmosphere. Cited from [2].

てしまい、燃料電池反応における生成物に溶解してしまうといった問題点がある。

そこで、本章では、「活性水素」を有しながら「疎水性」を有する、一見すると相反する性質を有する「疎水性を持つプロトン性イオン液体 (Hydrophobic and protic ionic liquids; HPILs)」の開発を目的として、カチオンに芳香族アミンを、アニオンに  $\text{TF}_2\text{NH}$  を選択して、中和反応によって新たな PILs を合成した (Figure 5-1-3)。これは、芳香環由来の  $\pi$  電子がもたらす無極性や  $\pi$ - $\pi$  相互作用、 $\text{TF}_2\text{NH}$  の末端トリフルオロメチル基由来の電子反発に起因して疎水性を持つと期待できる。さらに得られた HPILs の融点や粘度、イオン伝導特性や自己拡散係数といった基礎物性の評価を行った。

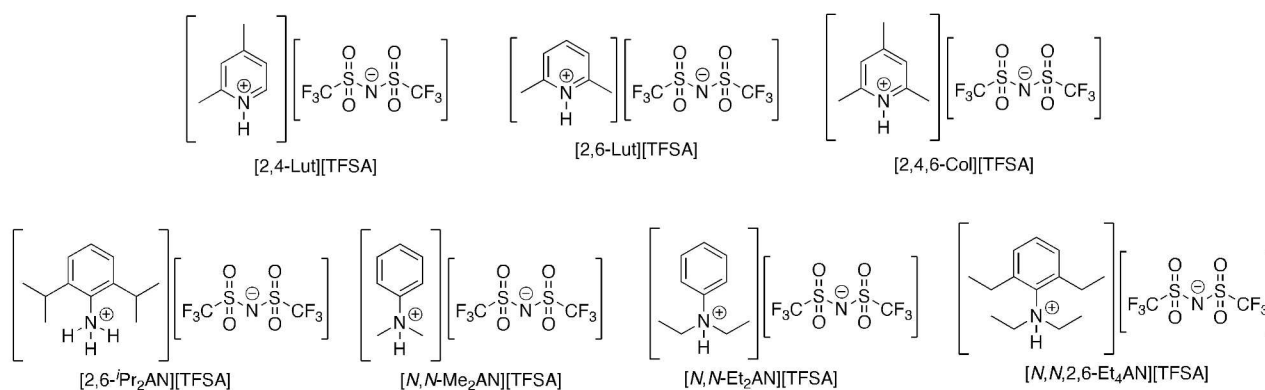


Figure 5-1-3. Chemical structures of HPILs.

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 試薬

試薬は、関東化学工業株式会社、Sigma-Aldrich Co. LCC、東京化成工業株式会社、富士フィルム和光純薬株式会社、ナカライテスク株式会社の市販品を精製することなく使用した。

### 5.2.2. 測定

核磁気共鳴 (Nuclear magnetic resonance; NMR) スペクトルは日本電子株式会社製の JMN-LA500、JMN-ECZ500、JNM-ECA500 (全て 500 MHz)のいずれかにて測定した。測定溶媒は  $\text{CDCl}_3$  (内部標準  $\text{CH}_3$  in tetramethylsilane = 0 ppm) または  $\text{DMSO}-d_6$  (内部標準  $\text{CH}_3$  in DMSO = 2.49 ppm) を使用した。解析には JEOL Delta NMR ソフトウェア (Delta 6.0) を使用した。

赤外吸収 (Infrared absorption; IR) スペクトルは株式会社島津製作所製の IR-Prestige21 を使用して測定した。測定法は Specac Ltd.製の Quest を用いた全反射減衰測定 (Attenuated total reflection: ATR)法で行った。

イオン液体の熱物性は日立ハイテクサイエンス社製 DSC7000X による示差走査熱量 (Differential scanning calorimetry; DSC) 測定により行った。

イオン液体の粘度は株式会社 UBM の Rheosol-G1000T を用いた動的粘弾性評価 (周波数: 0.1 Hz、温度: 20 °C) から算出した。

イオン液体の水への溶解性を定量的に評価するために、1-オクタノール-水分配係数 (1-octanol-water partition coefficient;  $\log P_{ow}$ ) の推定を行った。推定方法は JIS 規格<sup>[3]</sup>に則り、1-オクタノールと水の混合溶液を 3:1、1:1、1:3 (vol/vol)の三種類調製し、その中にイオン液体を滴下して得られた混合試料を攪拌・静置した後

に高速液体クロマトグラフィー (High performance liquid chromatography; HPLC) による外部標準法によって推定した。なお、HPLC は株式会社島津製作所製の HPLC ユニット (紫外可視分光光度計 (UV-Vis) 検出器: SPD-20A、システムコントローラ: CBM-20A、カラムオープン: CTO-20A、カラム: ODS-H、送液ユニット: LC-20AT) を使用し、移動相には HPLC 用 99.7%メタノール (富士フィルム和光純薬工業株式会社製または関東化学工業株式会社製) を使用した。UV-Vis 検出器の波長を 290 nm、移動相の送液速度を 1.0 mL min<sup>-1</sup> とした。

イオン液体の自己拡散係数は特殊 GR プローブ (日本電子株式会社 50TH5GR) および高磁場勾配電流アンプ (日本電子株式会社 NM-Z10149TTHGR) を装着した核磁気共鳴装置 (日本電子株式会社 JNM-ECA500) を用い、磁場勾配パルス形をサイン波、パルス系列 (Figure 5-1-2-1) を stimulated echo に設定したパルス磁場勾配 (Pulse field gradient: PFG) NMR によって測定した。測定および解析は JEOL Delta 5.0 ソフトウェアを用いて行った。プローブ交換後は、イオン交換水 ( $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 20 °C) を用いて磁場勾配強度の校正を行った。また、カチオンおよびアニオン種の自己拡散係数の観測は、それぞれ <sup>1</sup>H (500.1 MHz) と <sup>19</sup>F (470.6 MHz) 核種を使用した。

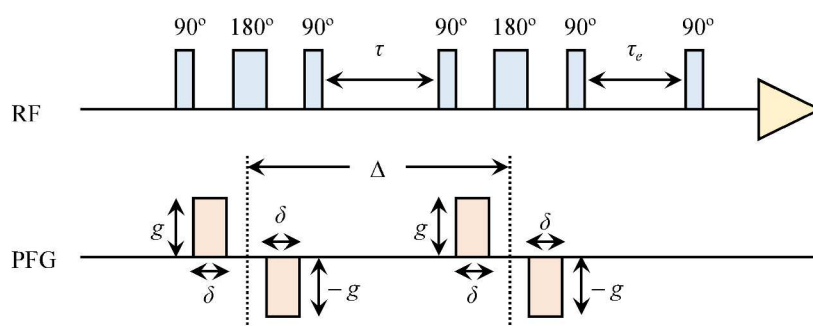


Figure 5-2-2-1. Pulse sequence of PFG, where  $g$ ,  $\delta$ , and  $\Delta$  indicate gradient strength, gradient length, and diffusion delay, respectively.

密度汎関数理論 (Density function theory; DFT) 計算は Gaussian 16<sup>[4]</sup> を使用し、交換相関汎関数には B3LYP を、基底関数には中性分子、カチオン種、アニオン種に対して 6-311G(d), 6-311G(d,p), 6-311G+(d) をそれぞれ選択して構造最適化を行い、その後の振動計算により基底状態である (虚の振動数が存在しない) ことを確認した。その後、交換相関汎関数に M06-2X を基底関数に 6-311G++(2df,2p) を選択して一点エネルギー計算を行った。分子の三次元構造描画ソフトは GaussView 6.1 を使用した。

イオン伝導度は電気化学測定システム (Solartron analytical 1280C) を使用して測定した。周波数範囲を 0.1 – 20000 Hz、印加電圧を 10 mV に設定し、定電位型交流インピーダンス法で測定した。温度制御はエスペック製の小型環境試験器 SH-241 を使用して温度を一定に保ちながら測定し、湿度制御を行うときはエスペック製の小型環境試験器 SU-642 で温度と湿度を一定に保ちながら測定した。測定セル (Figure 5-1-2-2) は二極式メタルセル (宝泉株式会社 HS フラットセル) を使用し、セパレーターはガラス繊維濾紙 (東洋濾紙株式会社 GB-100R) を使用し、作用極と対極には Pt 板を使用した。なお、測定原理など詳細については 5.3 節にて示す。

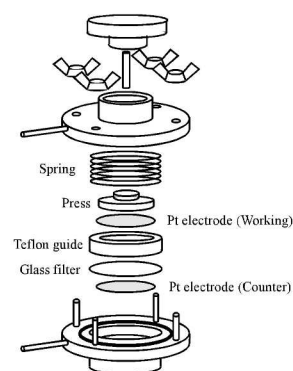
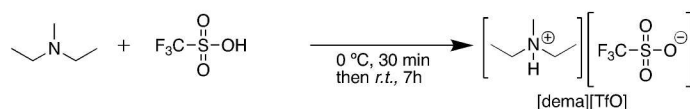


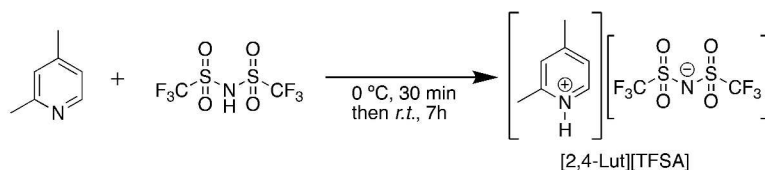
Figure 5-2-2-2. Schematic diagram an impedance cell containing two-electrode, which cited from ref [5].

## 5.2.3. 合成

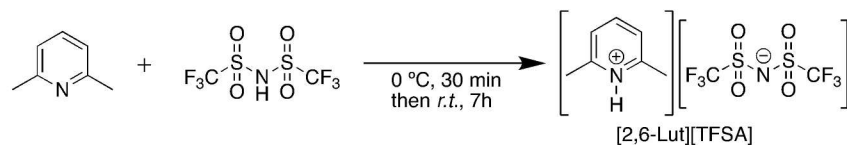
合成は無溶媒系にて行い、化合物の同定は  $^1\text{H-NMR}$ 、IR で行った。詳細な合成手順と化合物の同定結果を以下に示す。

[dema][TfO]の合成

100 mL ナスフラスコに *N,N*-diethylmethylamine (14.5 g, 166 mmol)を加えて氷浴中で十分に冷却し、そこに trifluoromethanesulfonic acid (25 g, 166 mmol)を加えて塩化カルシウム管を取り付けて氷浴中で 30 分攪拌後、さらに室温で 7 時間攪拌した。反応終了後、クーゲルロール (120 °C, 70 Pa) を用いて一晩減圧して黒澄色液体の [dema][TfO]を収率 88% (35 g, 146 mmol)で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 1.11$  (6H, t,  $J=7.2$  Hz), 2.63 (3H, d,  $J=5.2$  Hz), 2.92–2.98 (2H, m), 3.05–3.10 (2H, m), 10.33 (1H, s) ppm.; ATR-IR:  $\nu_{\text{C-F}} = 1059\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-N}} = 1169\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{S-O}} = 1298\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3090\text{ cm}^{-1}$ .

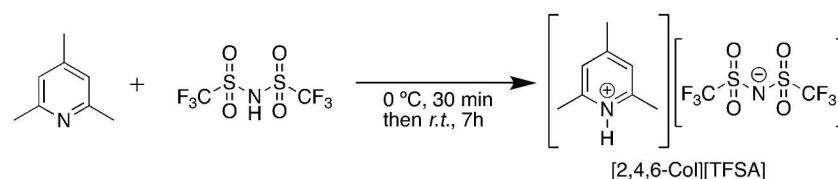
[2,4-Lut][TFSA]の合成

100 mL ナスフラスコに 2,4-dimethylpyridine(13.9 g, 129 mmol)を入れ、氷浴中で bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (36.3 g, 129 mmol)を加えて 30 分攪拌した後、室温で 7 時間攪拌した。その後、クーゲルロール (120 °C, 70 Pa)を用いて 2 日間減圧吸引して無色液体の[2,4-Lut][TFSA]を収率 90% (45.0 g, 116 mmol) で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 2.36$ – $2.42$  (3H, m), 2.51– $2.57$  (3H, m), 7.50 (2H, d,  $J=7.4$  Hz), 8.14 (1H, s), 12.51 (1H, s) ppm, ATR-IR:  $\nu_{\text{S-O}} = 1130$ – $1177\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-F}} = 1327$ – $1346\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}} = 1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}} = 3298\text{ cm}^{-1}$ .

[2,6-Lut][TFSA]の合成

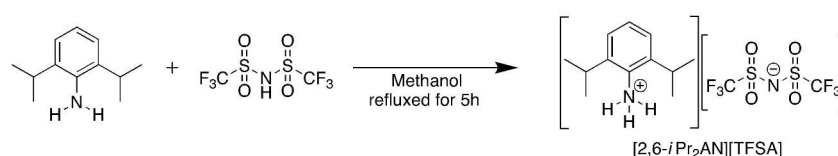
出発原料に 2,6-dimethylpyridine および bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を用いて[2,4-Lut][TFSA]と同様の手順により黄褐色液体の[2,6-Lut][TFSA]を収率 92%で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 2.56$  (6H, t,  $J=9.2$  Hz), 7.48 (2H, d,  $J=6.2$  Hz), 8.09 (1H, t,  $J=8.4$  Hz), 12.40 (1H, s) ppm, ATR-IR:  $\nu_{\text{S-O}} = 1130$ – $1175\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-F}} = 1346\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}} = 1641\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}} = 3151\text{ cm}^{-1}$ .

[2,4,6-Col][TFSA]の合成


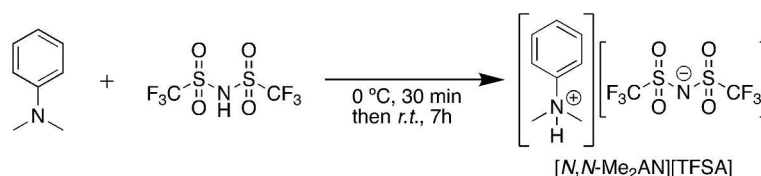
出発原料に 2,4,6-trimethylpyridine および bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を用いて[2,4-Lut][TFSA]と同様の手順により黄褐色液体の[2,4,6-Col][TFSA]を収率 76%で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2.38–2.46 (3H, m), 2.53–2.61 (6H, m), 7.32–7.35 (2H, m), 11.77 (1H, s) ppm, ATR-IR:  $\nu_{\text{S=O}}$  = 1130–1177  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1346  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1638  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$  = 3151  $\text{cm}^{-1}$ .

[2,6-*i*Pr<sub>2</sub>AN][TFSA]の合成


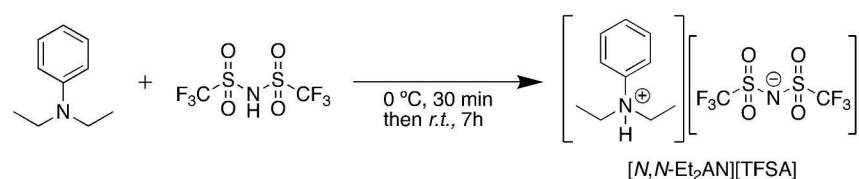
300 mL ナスフラスコに 2,6-diisopropylaniline (13.9 g, 129 mmol)、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (36.3 g, 129 mmol)、エタノール 150 mL を加えて 5 時間還流した。反応終了後、室温放冷してロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。さらに、クーゲルロール(120 °C, 70 Pa)を用いて 2 日間減圧乾燥して紫色固体の[2,6-*i*PrAN][TFSA]を収率 90% (45.0 g, 116 mmol) で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 1.26 (12H, d,  $J$ =6.9 Hz), 2.91–2.97 (2H, m), 6.89 (1H, t,  $J$ =7.7 Hz), 7.07 (2H, d,  $J$ =7.4 Hz) ppm.; ATR-IR:  $\text{cm}^{-1}$ .

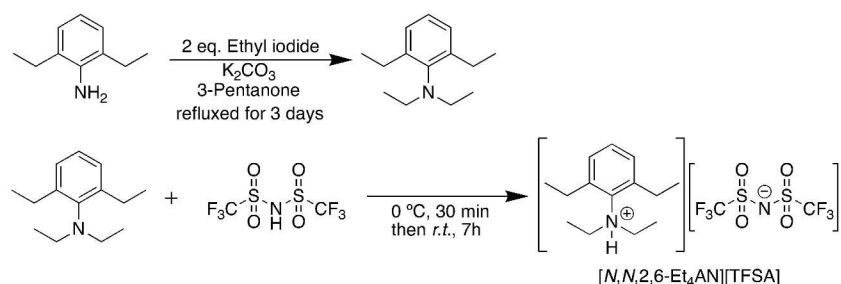
[*N,N*-Me<sub>2</sub>AN][TFSA]の合成


100 mL ナスフラスコに *N,N*-diethylaniline (15.1 g, 124 mmol)を加えて氷浴中で十分に冷却し、そこに bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (34.9 g, 124 mmol)を加えて氷浴中で 30 分攪拌後、さらに室温で 7 時間攪拌した。反応終了後、クーゲルロール(120 °C, 70 Pa) を用いて一晩減圧して褐色液体の[*N,N*-Me<sub>2</sub>AN] [TFSA]を収率 97% (48.5 g, 120 mmol)で得た。

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.24 (6H, s), 7.34–7.39 (1H, m), 7.41–7.45 (4H, m), 7.85 (1H, s) ppm, ATR-IR:  $\nu_{\text{S=O}}$  = 1132–1176  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-F}}$  = 1329–1348  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$  = 3172  $\text{cm}^{-1}$ .

[N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]の合成

100 mL ナスフラスコに *N,N*-diethylaniline (6.9 g, 47 mmol)を加えて氷浴中で十分に冷却し、そこに bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (13 g, 47 mmol)を加えて氷浴中で 30 分攪拌後、さらに室温で 7 時間攪拌した。反応終了後、クーゲルロール (120 °C, 70 Pa) を用いて一晩減圧して黒褐色液体の [N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA] を収率 87% (18 g, 41 mmol) で得た。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.11 (6H, t, *J*=6.0 Hz), 3.64 (4H, t, *J*=6.9 Hz), 7.11 (1H, s), 7.44–7.57 (5H, m) ppm.; ATR-IR: ν<sub>S=O</sub> = 1132–1178 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>N-H</sub> = 3125 cm<sup>-1</sup>.

[N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA]の合成

500 mL ナスフラスコに 2,6-diethylaniline (65.2 g, 438 mmol)、ethyl iodide (136 g, 871 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 g)、3-pentanone 250 mL 加えて 3 日間還流した。反応終了後、室温放冷した反応溶液から K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を濾別してエバポレーターを用いて減圧濃縮した後、真空蒸留で精製して前駆体である黄褐色液体の *N,N,2,6*-tetra-ethylaniline を収率 40% (11.3 g, 53.7 mmol) で得た。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91–0.99 (6H, m), 1.10–1.18 (6H, m), 2.64 (4H, dq, *J*=25.9, 7.5 Hz), 3.00 (4H, dq, *J*=25.5, 7.2 Hz), 6.97–7.02 (3H, m) ppm.; ATR-IR: ν<sub>C-N</sub> = 1257 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H of Me</sub> = 2929 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-H of Ph</sub> = 2964 cm<sup>-1</sup>.

100 mL ナスフラスコに *N,N,2,6*-tetraethylamine (10.5 g, 51.5 mmol)を加えて氷浴にて十分に冷却した後、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (14.5 g, 51.5 mmol) を加えて 30 分攪拌した後、室温で 7 時間攪拌した。その後、クーゲルロール (120 °C, 70 Pa) を用いて一晩減圧して黄褐色液体の [N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA] を収率 89% (23.3 g, 45.9 mmol) で得た。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11 (6H, s), 1.28 (6H, s), 2.76 (4H, s), 3.38–3.44 (4H, m), 3.80 (2H, s), 7.24–7.39 (3H, m), 8.07 (1H, s) ppm.; ATR-IR: ν<sub>S=O</sub> = 1132–1182 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1612 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>N-H</sub> = 3190 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3. イオン液体の基礎物性

本節では、合成した HPILs の融点、密度、粘度などといった基礎物性について評価した結果を示す。HPILs の基礎物性評価の結果を Table 5-3-1 に示す。

融点またはガラス転移点 (Glass transition temperature:  $T_g$ ) は室温以下であることから、イオン液体が通常液体として存在しうることを確認した。また、通常の有機液体の密度は1以下であることが多いが、HPILs の密度は約  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$  と有機液体としては高い値を示した。加えて、PILs の粘度においても、 $1\text{--}3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  程度と一般的な溶媒より高い値を示した。さらに、 $\log P_{ow}$  が  $0.29\text{--}1.4$  程度となった。つまり、1-オクタノール-水混合溶媒に PILs を溶解させたときの 1-オクタノール相中の HPILs 濃度が水相中のその  $1.9\text{--}25$  倍となったことから HPILs が疎水性であることを定量的に確認した。

Table 5-3-1. Physicochemical properties of [dema][TfO], [BMIM][TFSA], and HPILs.

Ionic liquids	Molecular weight	Density / $\text{g cm}^{-3}$	m.p. / $^{\circ}\text{C}$ <sup>2)</sup>	Viscosity / $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\log P_{ow}$
[dema][TfO]	237	1.35	$-13$ <sup>3)</sup>	$1.4 \times 10^{-2}$	$< 0$
[BMIM][TFSA] <sup>1)</sup>	419	1.44	1	$5.2 \times 10^{-4}$	$> 0$
[2,4-Lut][TFSA]	388	1.47	$-8$	2.8	$0.96 \pm 0.20$
[2,6-Lut][TFSA]	388	1.51	8	$7.6 \times 10^{-4}$	$0.74 \pm 0.29$
[2,4,6-Col][TFSA]	402	1.49	N.D. ( $-85$ )	1.1	$0.29 \pm 0.01$
[2,6-Pr <sub>2</sub> AN][TFSA]	458	1.33	76	$3.5 \times 10^2$	$0.65 \pm 0.33$
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	402	1.52	10 ( $-72$ )	2.8	$1.1 \pm 0.29$
[N,N-Et <sub>2</sub> AN][TFSA]	430	1.41	21 ( $-71$ )	40	$1.1 \pm 0.64$
[N,N,2,6-Et <sub>4</sub> AN][TFSA]	486	1.32	$-69$	$2.8 \times 10^{-2}$	$0.97 \pm 0.55$

1) Cited from ref [7] and ref [8]. 2) N.D. and Parentheses indicate non-detectable peaks in DSC and a glass transition temperature, respectively. 3) Cited from ref [9].

また、HPILs の自己拡散係数は、燃料電池への応用に際し、プロトン伝導性の指標として重要な因子となってくる。

磁場勾配と自己拡散係数  $D$  は以下に示す Stejskal-Tanner の式<sup>[10]</sup>によって記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3)] \quad \dots \text{(Equation 5-3-1)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

ここで、 $g$ 、 $\delta$ 、 $\Delta$  は測定における設定値となるため、 $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。一方で、イオン液体やゲルなど粘度が大きいものでは、PFG に半サイン波を用いて測定することになる。このとき、Equation 5-3-1 は以下のように記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (4\Delta - \delta) / \pi^2] \quad \dots \text{(Equation 5-3-2)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

同様に、 $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。本実験ではこちらを採用した。合成した HPILs における diffusion plot [ $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$ ] を Figure 5-3-1 に示す。また、この diffusion plot の近似直線の傾きから得られた拡散係数と各イオンの拡散係数中のカチオンの拡散係数の比率を表すカチオン輸率 (cation transport number;  $t_{\text{cation}}$ ) を Table 5-3-2 に示す。

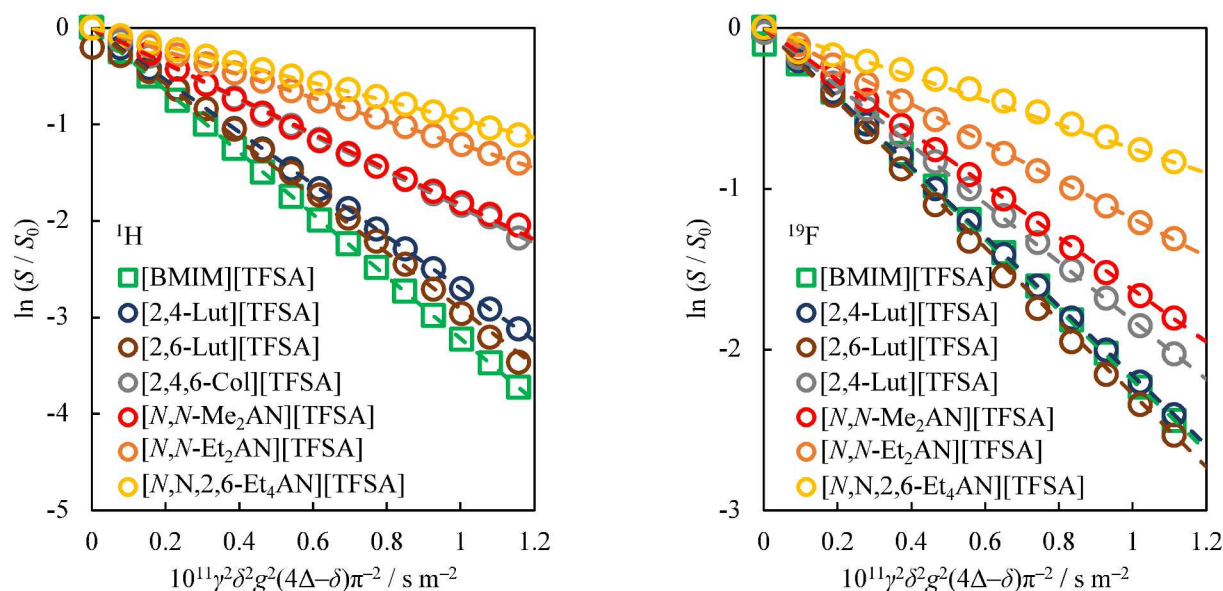


Figure 5-3-1. Diffusion plot of [BMIM][TFSA] and HPILs determined by PFG-NMR with  $^1\text{H}$  (left) and  $^{19}\text{F}$  (right) nucleus.

Table 5-3-2. Self-diffusion coefficients and cation transport number for [BMIM][TFSA] and HPILs

Ionic liquids	$D_{\text{cation}} \times 10^{-11} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{anion}} \times 10^{-11} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$t_{\text{cation}}$
[BMIM][TFSA]	3.22	2.19	0.595
[2,4-Lut][TFSA]	2.70	2.16	0.555
[2,6-Lut][TFSA]	2.91	2.28	0.561
[2,4,6-Col][TFSA]	1.86	1.82	0.506
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	1.83	1.63	0.529
[N,N-Et <sub>2</sub> AN][TFSA]	1.21	1.19	0.505
[N,N,2,6-Et <sub>4</sub> AN][TFSA]	0.948	0.751	0.558

得られた  $t_{\text{cation}}$  から [2,4,6-Col][TFSA], [N,N-Me<sub>2</sub>AN][TFSA], [N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA] では、アニオンとカチオンがほぼ 1:1 で移動しているのに対し、[2,4-Lut][TFSA], [2,6-Lut][TFSA], [N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA] ではカチオンの移動がアニオンより若干優勢であった。これは、カチオン-アニオンでの  $\text{H}^+$  移動だけでなく、カチオン-カチオンで  $\text{H}^+$  の移動が起きている可能性が示唆される。

5.4. イオン液体のイオン伝導度

イオン伝導度とは電解質中におけるイオン種の移動しやすさを表しており、イオン伝導度が高いほどより高い電池性能が得られる可能性がある。イオン伝導度は溶液抵抗  $R_{sol}$  [ $\Omega$ ]の逆数で表されており、以下の式で定義されている。

$$\sigma = l / A_E R_{sol} \dots (\text{Equation 5-4-1})$$

$\sigma$ : ionic conductivity [ $S\ cm^{-1}$ ],  $l$ : distance between both electrodes [ $cm$ ],  $A_E$ : area of electrode [ $cm^2$ ]

一方で、 $l$ と $A$ の測定は困難であるため、セル定数  $K_{cell} = l / A$  を標準溶液である 0.1M KCl 水溶液 ( $\sigma = 1.29\ mS\ cm^{-1}$  at 25 °C) を 25 °C で複数回測定し、 $K_{cell}$  を決定した。

定電位交流インピーダンス測定とは電解質における各抵抗を求めるものであり、溶液抵抗・電荷移動抵抗・拡散抵抗が観測でき、交流電圧を印加した時のインピーダンス  $Z$  の実軸成分である抵抗  $R$  と虚軸成分であるインダクタンス  $X$  をプロットすると、Nyquist プロットが得られる(Figure 5-4-1)。イオン伝導度は溶液抵抗  $R_{sol}$  の逆数から求めることができる。

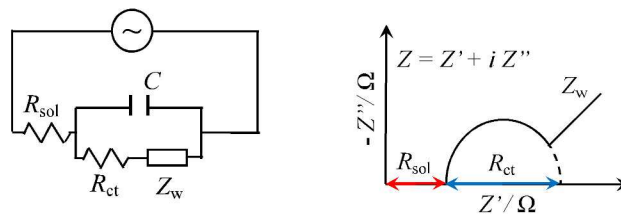


Figure 5-4-1. Schematic diagrams of AC impedance measurement (left) and Nyquist plot (right), where  $R_{sol}$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$ , and  $C$  indicate solution resistance, charge transferred resistance, Warburg impedance, and capacitance, respectively.

5.4.1. イオン伝導度の温度依存性

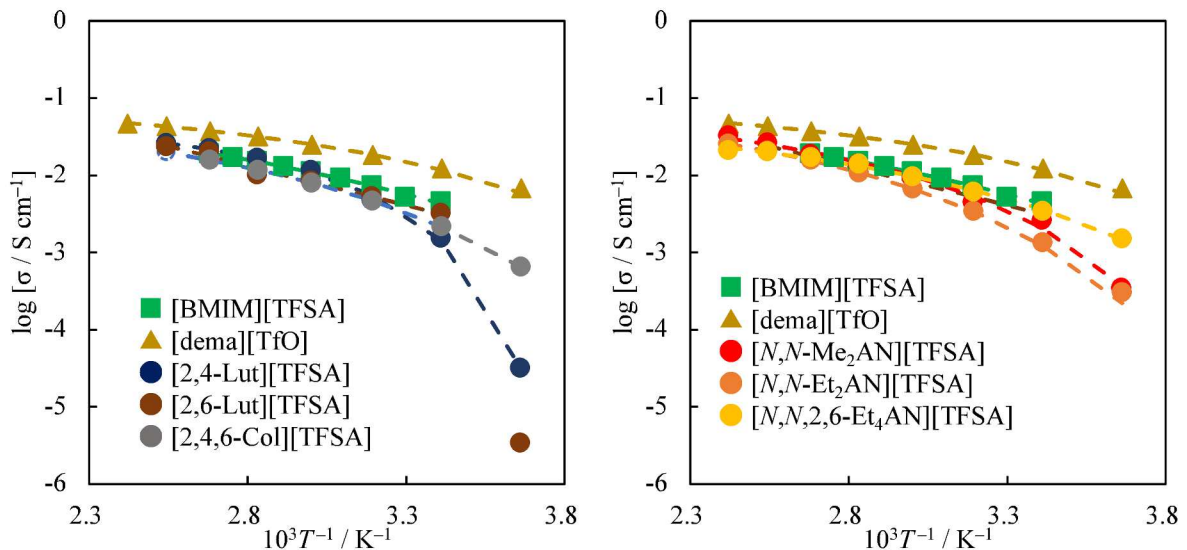


Figure 5-4-1-1. Arrhenius plots of ionic conductivities for HPILs.

合成した HPILs におけるイオン伝導度の温度依存性を示す Arrhenius plot を Figure 5-3-1-1 に示す。

通常のイオン伝導における温度依存性は Arrhenius の式 [ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)$ ] に従うが、ILs などの濃厚電解液系では以下に示す Vogel<sup>[11]</sup>-Fulcher<sup>[12]</sup>-Tammann<sup>[13]</sup> (VFT) 式という経験式によって表すことができる。VFT パ

ラメータは頻度因子  $A$ 、見かけの活性化エネルギー  $B$ 、理想ガラス転移点  $T_0$  が得られる。見かけの活性化エネルギーからはイオンの移動メカニズムが推定できる。また、理想ガラス転移点からは極低温における ILs の挙動についての指標となる。

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[ -\frac{B}{k_B N_A (T - T_0)} \right] \dots (\text{Equation 5-4-1-1})$$

$A$ : pre-exponential factor [ $\text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$ ],  $B$ : activation energy [ $\text{J mol}^{-1}$ ],  $k_B$ : Boltzmann's constant [ $\text{J K}^{-1}$ ],  $N_A$ : Avogadro number [ $\text{mol}^{-1}$ ],  $T_0$ : ideal glass transition temperature [ $\text{K}$ ].

交流インピーダンス測定から得られたイオン伝導度と温度の関係を Equation 5-4-1-1 による最小二乗フィッティングを行って得られた VFT パラメータ ( $A, B, T_0$ ) を Table 5-4-1-1 に示す。

Table 5-4-1-1. VFT parameters in ionic conductivities of protic ionic liquids. <sup>a)</sup>

Ionic liquids	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$	$B / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_0 / \text{K}$
[dema][TfO]	3.35	2.30	196
[BMIM][TFSA]	0.71	5.82	143
[2,4-Lut][TFSA] <sup>b)</sup>	2.62	2.00	241
[2,6-Lut][TFSA] <sup>b)</sup>	287	20.9	0
[2,4,6-Col][TFSA]	3.66	3.60	199
[ <i>N,N</i> -Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	3.43	2.76	221
[ <i>N,N</i> -Et <sub>2</sub> AN][TFSA]	4.82	3.75	210
[ <i>N,N</i> ,2,6-Et <sub>4</sub> AN][TFSA]	2.53	3.11	192

a)  $A, B$ , and  $T_0$  indicate pre-exponential factor, apparent activation energy, and ideal glass temperature, respectively. b) Fitted the data excepted  $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

得られた VFT パラメータのうち、見かけの活性化エネルギー  $B$  と理想ガラス転移点  $T_0$  について議論する。

まず  $B$  について、水素結合の結合エネルギーは約  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  であることから、[2,6-Lut][TFSA] 以外は水素結合がイオン伝導に関与しにくい環境であることが示唆される。つまり、イオンの静電反発による移動機構である Grotthuss 機構によってイオン伝導が起こっていると考えられる。[2,6-Lut][TFSA] のイオン伝導における活性化エネルギー ( $= 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は、水素結合の結合エネルギーとほぼ同等であった。このことから、イオン伝導は水素結合を介していることがわかる。水素結合は分子間相互作用の中で最大の結合力をもつことから、イオン伝導においてカチオンおよびアニオンが見かけ上のイオンクラスターを形成している可能性が示唆される。すなわち、これらのイオン伝導は Vehicle 機構によると考えられる。次に  $T_0$  について、[2,4,6-Col][TFSA] および [*N,N*-Me<sub>2</sub>AN][TFSA] における DSC で検出した  $T_g$  と比較すると、どちらも  $T_0$  の方が  $10 \text{ K}$  以上高かった。ガラス転移は準安定状態であり、 $T_0$  は分子やイオンが移動することができる最低の温度である。通常、固体状態のエントロピーよりガラス状態のエントロピーが大きいから、 $T_0$  より  $T_g$  の方が高い温度を示す。しかし、これらの結果から、[2,4,6-Col][TFSA] および [*N,N*-Me<sub>2</sub>AN][TFSA] は  $T_0 > T_g$  であることから、極低温でガラス状態が結晶状態より安定状態である矛盾が生じる。一方で、これらの粘度は他の PILs と比較しても高い粘度であり、固体のような秩序構造をとりやすい。しかし、固体と比較して高いイオン伝導性が見られることから、液体としての性質が顕著に現れている。そのため、これらはカチオンとアニオンがある程度の規則性を持つガラス状態に近い状態で存在するために、 $T_0$  が高くなるといった通常とは異なる挙動を示した可能性が示唆される。

## 5.4.2. イオン伝導度と粘度の関係

粘度  $\eta$  とモルイオン伝導度  $\Lambda$  は密接に関係しており、それは Walden 則 ( $\Lambda \times \eta^a = \text{const.}$ ) によって記述される。 $\eta^{-1}$  と  $\Lambda_{\text{imp}} (= \sigma \times \rho / M_w, \text{ where } \rho \text{ and } M_w \text{ indicate density and molecular weight, respectively.})$  の関係をプロットすることで ILs の「特殊性」を議論することができる<sup>[14, 15]</sup>。合成した HPILs における Walden plot を Figure 5-4-2-1 に示す。

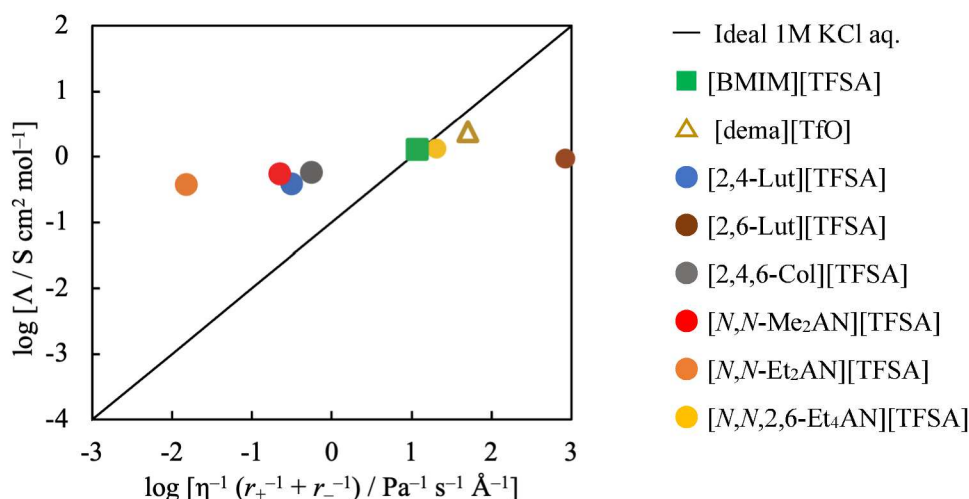


Figure 5-4-2-1. Walden plots of [BMIM][TFSA] and protic ionic liquids. Ionic conductivity and viscosity were evaluated at 20 °C.

Walden plot で評価する際にイオン半径やイオン濃度が異なるものを評価するため、粘度やイオン伝導度をそれぞれイオン半径やイオン濃度で規格化したものをグラフ上に描画することになる。理想的な完全解離と仮定される 1M KCl 水溶液が  $\eta [\text{poise} = 10^{-1} \text{ Pa s}] = \Lambda [\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}]$  であると考えられており、これが Walden plot における直線である。この直線より上にプロットがある場合はイオンが完全に解離していると推定される。一方で直線より下にプロットがある場合はイオンが完全に解離しておらず、イオンクラスターが存在している可能性が示唆される。市販の ILs である [BMIM][TFSA] は理想直線上にプロットが存在するため、イオンが完全解離しており、塩単体で電解液と同等のイオン伝導が起こっていると示唆された。合成した HPILs について、[2,6-Lut][TFSA] は理想直線より下にプロットが存在していることから、イオンクラスターの形成が示唆され、イオン伝導度の Arrhenius plot (Figure 5-4-1-1) から推定したイオン伝導メカニズム (Vehicle 機構) と一致した。一方、残りの PILs については、理想直線より上にプロットが存在することからイオンが完全解離していると示唆された。また、高粘度と高いイオン伝導度を両立していることから、濃厚電解液系と同等とみなすことができることから、Arrhenius plot から推定したイオン伝導メカニズム (Grotthuss 機構) と一致している。

## 5.4.3. イオン伝導度と自己拡散係数の関係

PFG-NMR によって得られた自己拡散係数  $D$  とモルイオン伝導度  $\Lambda_{\text{NMR}}$  [ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]の関係は以下のように表される。

$$\Lambda_{\text{NMR}} = \frac{F^2}{RT} (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) \dots (\text{Equation 5-4-3-1})$$

$F$ : Faraday's constant [ $\text{C mol}^{-1}$ ],  $R$ : gas constant [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ],  $T$ : absolute temperature [ $\text{K}$ ]

実測のイオン伝導度から算出したモルイオン伝導度  $\Lambda_{\text{imp}}$  と  $\Lambda_{\text{NMR}}$  の関係 “Ionicity (=  $\Lambda_{\text{imp}} / \Lambda_{\text{NMR}}$ )” はイオンの解離度の指標としてしばしば用いられている<sup>[14-18]</sup>。Ionicity は伝導に参与するイオンの解離度とみられており、この値が大きいほどイオンが完全解離してイオン伝導していると言える。また、カチオンの Lewis 酸性度やアニオンの Lewis 塩基性度と相関があると言われている<sup>[18]</sup>。通常の ILs では Ionicity が 0.4–0.8 の間となる。アニオンが同じ ILs において、Ionicity が大きいとカチオンの Lewis 酸性度が小さい (i.e., poor electron-acceptor) ため、イオンが完全解離しやすいと言える (Figure 5-3-3-1)。合成した HPILs における  $\Lambda_{\text{imp}}$ 、 $\Lambda_{\text{NMR}}$  とこれらから算出した Ionicity を Table 5-3-4-1 に示す。

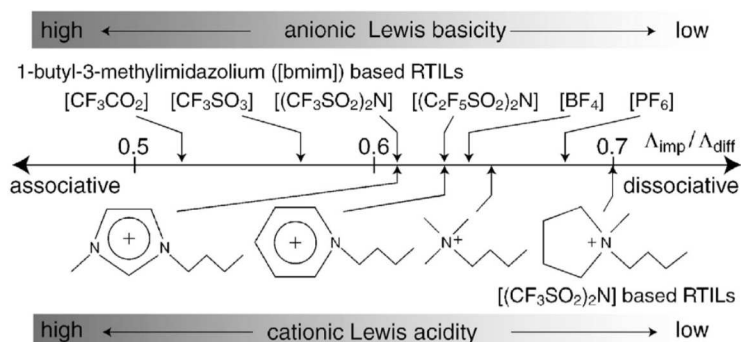


Figure 5-4-3-1. Ionicity of various ionic liquids, arranged in the order of Lewis acidity for cations and Lewis basicity for anions. Cited from ref [18].  $\Lambda_{\text{diff}}$  means  $\Lambda_{\text{NMR}}$ .

Table 5-4-3-1. Molar ionic conductivity which determined by AC impedance spectroscopy ( $\Lambda_{\text{imp}}$ ) and PFG-NMR ( $\Lambda_{\text{NMR}}$ ), and ionicity.

Ionic liquids	$\Lambda_{\text{imp}} / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$\Lambda_{\text{NMR}} / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Ionicity
[BMIM][TFSA]	1.18	1.78	0.58
[2,4-Lut][TFSA]	0.354	2.34	0.19
[2,6-Lut][TFSA]	0.719	1.95	0.37
[2,4,6-Col][TFSA]	0.583	1.56	0.42
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	0.696	1.30	0.54
[N,N-Et <sub>2</sub> AN][TFSA]	0.409	0.900	0.45
[N,N,2,6-Et <sub>4</sub> AN][TFSA]	1.28	0.638	2.00

ピリジン系 HPILs の Ionicity が 0.15–0.37 程度であったことに対し、アニリン系 HPILs は 0.5 以上であった。これにより、ピリジン系 HPILs はイオン解離度が 15% ~ 37% 程度であることからクラスター形成によるイオン伝導 (Vehicle 機構) が優位に働くのに対してアニリン系 HPILs は 50% 以上のイオン解離度をもつことからホッピングによるイオン伝導 (Grotthuss 機構) が優位に働くと示唆される。とりわけ、[N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA] では立体障害に起因して完全に解離した状態で存在しているとみなせる。一方で、[2,4-Lut][TFSA] は立体障害の小ささに起因してクラスター形成が [2,6-Lut][TFSA] および [2,4,6-Col][TFSA] より容易であると言える。しかし、[2,4-Lut][TFSA] と [N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA] の Ionicity は一般的な ILs が取りうる範囲から逸脱していた。これは、前者はクラスター形成が主となると推定したピリジン系 HPILs において、立体障害に起因してクラスター形成が難しいなかでイオン伝導が起こっているためと推定した。一方、後者はカチオンのルイス酸性が非常に低く、[TFSA]<sup>-</sup>とのホッピングが起こりにくい状況であると推定した。特に、これら二つはイオン伝導の衝突因子  $A \approx 2.5 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$  であり、他と比べて小さい値となっている。[2,4-Lut][TFSA] では、クラスター形成が難しいためにイオン伝導が難しく  $A$  が小さくなったと考えられる。一方で、[N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN][TFSA] では、イオンがホッピングする上で [N,N,2,6-Et<sub>4</sub>AN]<sup>+</sup>-[TFSA]<sup>-</sup> 間でのホッピングが起こりにくいことによる衝突頻度の少なさが影響している可能性がある。

#### 5.4.4. <sup>1</sup>H-NMR の化学シフトとイオン伝導度の関係

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルで得られる化学シフトは <sup>1</sup>H が持つ環境情報に強く影響を受ける。そのため、<sup>1</sup>H-NMR で観測した N-H シフトが H<sup>+</sup> の移動特性を反映していると考えられる。ここで、得られた <sup>1</sup>H-NMR の N-H 結合に対応する化学シフトとイオン伝導度から考察を行うために得た、室温におけるモルイオン伝導度と N-H 結合の化学シフトをプロットした図を Figure 5-3-4-1 に示す。

プロットしたものについて近似曲線を引くと、化学シフトが 10 ppm 付近で極大値を迎えた。このとき H<sup>+</sup> ジャンプが平衡であると仮定すると、高磁場側へシフトすると塩基性が強くなり、低磁場側へシフトすると酸性が強くなると考えられる。H<sup>+</sup> ソースとしてはピリジン系 HPILs の方が優れている可能性が示唆される。

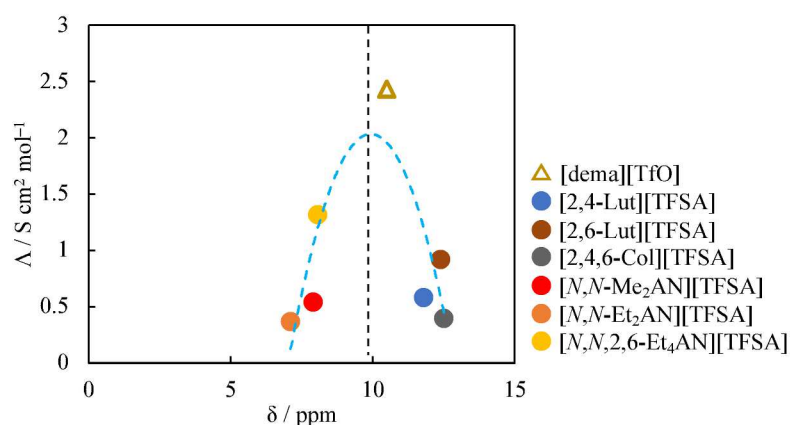


Figure 5-4-4-1. The plot for molar ionic conductivity ( $\Lambda$ ) against chemical shift ( $\delta$ ) assigned to be a N<sup>+</sup>-H bond in 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR.

## 5.5. DFT 計算によるプロトン性イオン液体の物性検討

本節では、より詳細な物性を得るために、DFT 計算を用いて検討した結果について記す。

## 5.5.1. HOMO-LUMO ギャップ

DFT 計算を用いて最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital; HOMO)と最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital; LUMO)を求め、これらのエネルギー差 (HOMO-LUMO ギャップ) からイオン伝導メカニズムについて考察する。DFT で求めた HPILs および原料である酸と塩基の HOMO と LUMO のエネルギー準位を Figure 5-5-3-1 に示す。

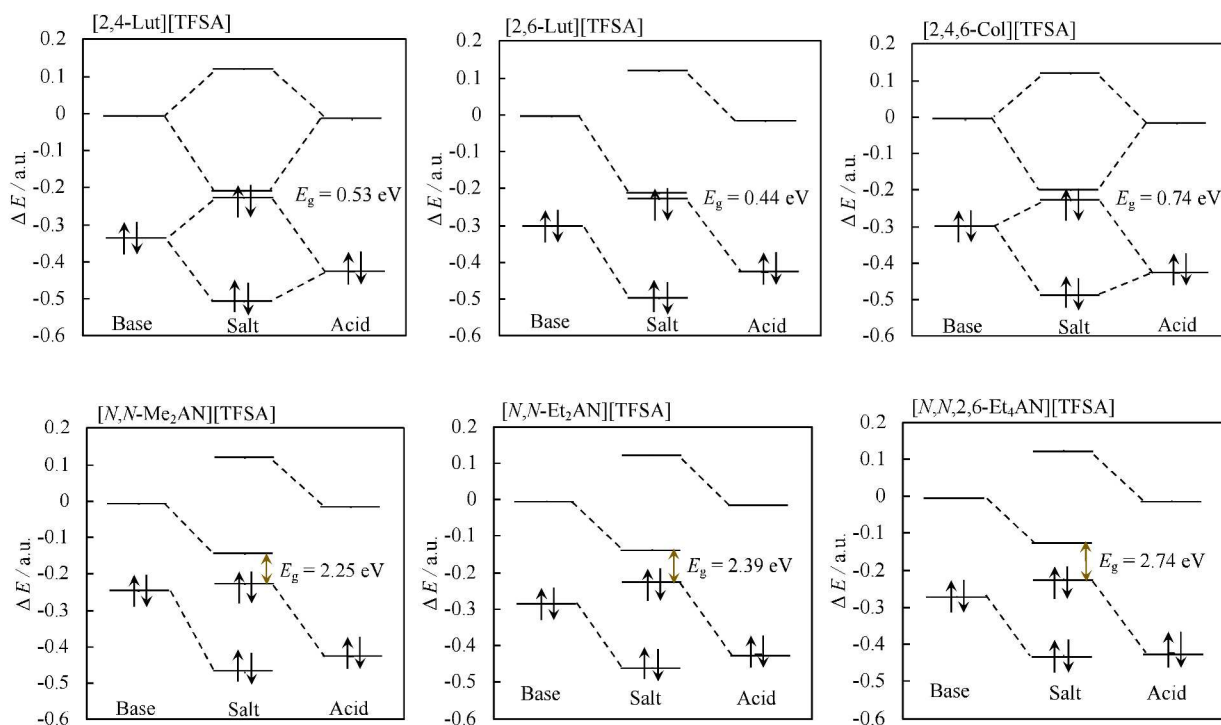


Figure 5-5-3-1. HOMO-LUMO diagrams of HPILs.

ピリジン系 HPILs はアニオン由来の HOMO とカチオン由来の LUMO のエネルギー差が非常に小さい値 ( $\approx 0.5 \sim 0.7 \text{ eV} \approx 48 \sim 68 \text{ kJ mol}^{-1}$ )を示す。これは N-H 共有結合 (もしくは配位結合) エネルギーよりも非常に小さいことから、形成しうる N-H 結合はイオン結合性によるものと推定でき、元の中性分子へ戻る際のエネルギー障壁よりクラスター形成のエネルギー障壁が小さいことからクラスターとして存在しやすいと示唆される。特に、[2,6-Lut][TFSA]のアニオン由来の HOMO とカチオン由来の LUMO のエネルギー差が  $0.44 \text{ eV} \approx 42 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、よりクラスター形成能力が高いと言える。一方で、アニリン系 HPILs はアニオン由来の HOMO とカチオン由来の LUMO のエネルギー差が大きい ( $\approx 2.5 \text{ eV} \approx 241 \text{ kJ mol}^{-1}$ )ことから、形成しうる N-H 結合は配位結合由来のものとして推定でき、クラスター形成のエネルギー障壁より中性分子へ戻る際のエネルギー障壁の方が小さいため、ホッピングによるイオン伝導が起こりやすいと言える。ホッピングしているように見える可能性が示唆される。

ここで、HOMO と LUMO の分子軌道 (電子雲) を Figure 5-3-3-2 に示す。アルキルアニリン誘導体において、塩基 (中性分子) の LUMO では窒素原子上に負電荷が豊富に存在し、共役酸 (カチオン) の HOMO では窒素原子上に電荷がないように見える。一方で、アルキルピリジン誘導体において、塩基の LUMO では窒素

原子と正対する芳香族炭素原子の周りに正電荷または負電荷が存在し、共役酸の HOMO では窒素原子上に電荷がなく、窒素原子とそれに正対する炭素原子を中心に正電荷または負電荷が芳香族炭素上に広がっている。これらから、アルキルアニリン誘導体では、塩基の窒素原子がプロトン受容体としての働きをしやすいことから共役酸の酸性度が低くなったと示唆される。一方で、アルキルピリジン誘導体では、アルキルアニリン誘導体と比較して塩基性度が低いことから相対的に共役酸の酸性度が大きくなることにより、 $H^+$ リソースとして優れているように見える。

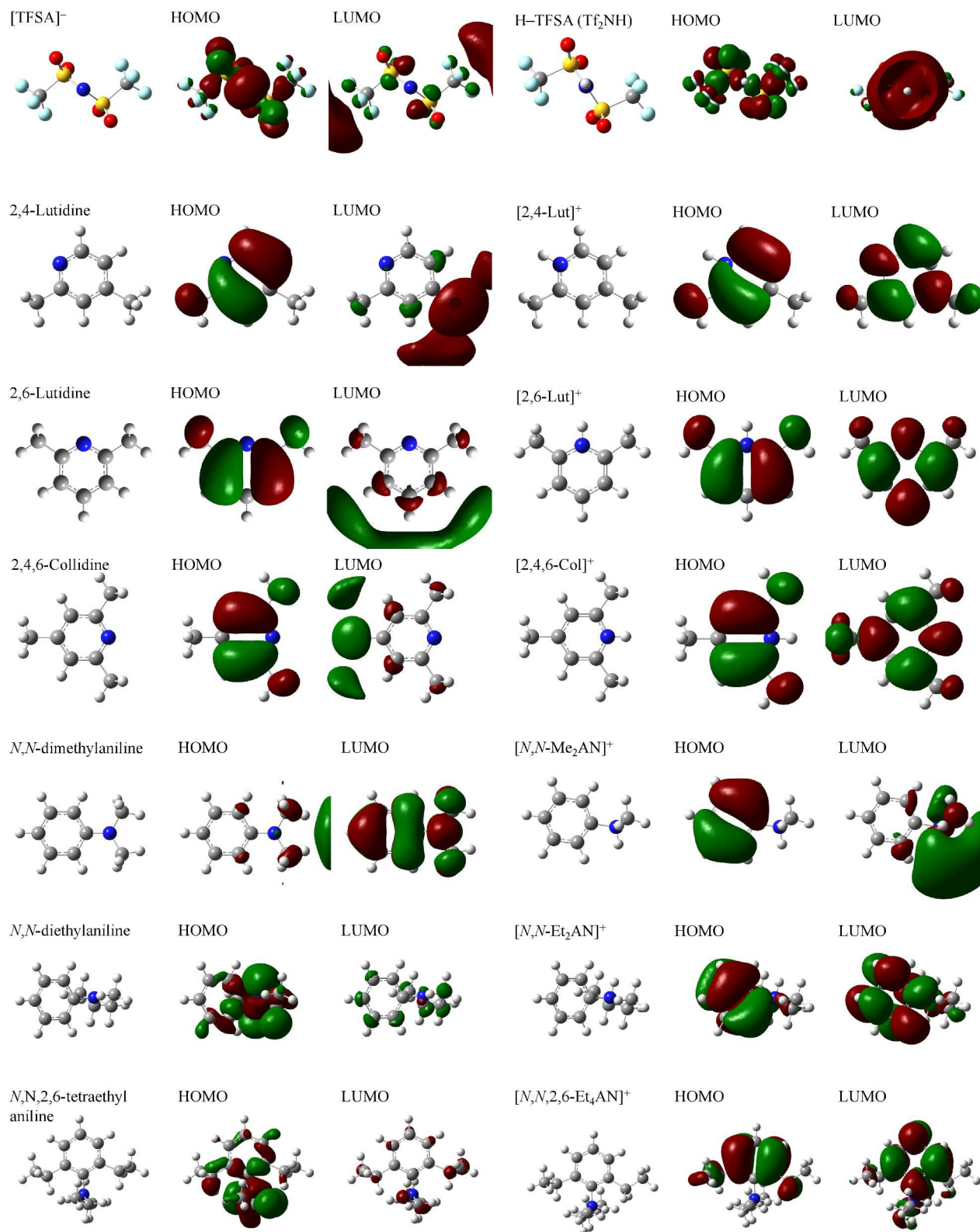


Figure 5-5-3-2. Molecular orbitals of HOMO and LUMO of bases and conjugated acids.

5.5.2.  $^1\text{H-NMR}$  の化学シフトと結合エネルギー

$^1\text{H-NMR}$  と DFT 計算によって求めたプロトン親和力 (Proton affinity: PA) の関係について解析した<sup>[18]</sup>。プロトン親和力は、気相中に存在するある分子またはイオンに  $\text{H}^+$  を付加する時に発生するエンタルピー変化であり、 $\text{PA} = H_{\text{Base}} + H_{\text{H}^+} - H_{[\text{H-Base}]^+}$  ( $H_{\text{Base}}$ ,  $H_{\text{H}^+}$ ,  $H_{[\text{H-Base}]^+}$  indicate total electronic enthalpy of bases [alkylpyridine / alkylaniline], a proton, and conjugated acids [alkylpyridinium cation / alkylanilinium cation], respectively.) で表される。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから得た N-H 結合の化学シフトとプロトン親和力の関係を Figure 5-5-2-1 に示す。

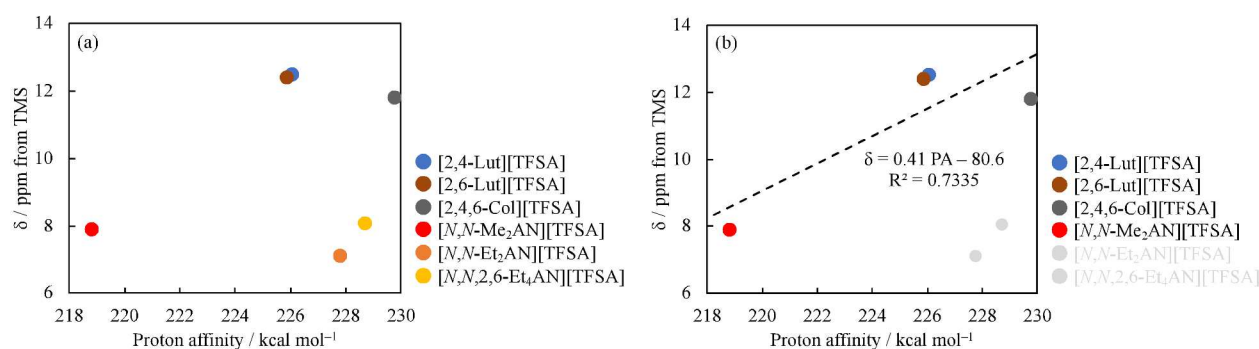


Figure 5-5-2-1. The plot of chemical shift ( $\delta$ ) assigned to be a  $\text{N}^+-\text{H}$  bond in 500 MHz  $^1\text{H-NMR}$  against proton affinity.

アニリン系 HPILs においては、アルキル鎖の伸長により  $\pi$  電子の非局在化が見られたため、プロトン親和力が低下したと考えられる (Figure 5-4-2-1, left)。ここで、メチル基のみを有する HPILs のみに着目すると (Figure 5-4-2-1, right)、ピリジン系 HPILs はアニリン系 HPILs と比較して酸性度が高く、プロトン付加体であるカチオンとしては不安定であると示唆される。そのため、ピリジン系 HPILs では  $\text{Tf}_2\text{NH}$  の非常に強い酸性度に起因してクラスター形成が主として起こりうると推定した。一方で、アニリン系 HPILs については、プロトン付加体として比較的安定的に存在する一方で、プロトン交換が起こりやすい状況であることから、イオンホッピングによるイオン伝導が起こっていると推定した。

## 5.6. 小括

本章では、燃料電池用次世代電解質や  $\text{CO}_2$  吸収材料へ向けて疎水性とプロトン伝導性といった、一見すると相反する性質を併せ持つ新規な HPILs (Hydrophobic and protic ionic liquids) を One-pot で合成し、これらの基礎物性評価を行った。合成戦略としては、脂溶性を高めるために芳香族アミンであるアルキルピリジン誘導体およびアルキルアニリン誘導体をカチオン骨格として選択し、アニオン骨格として疎溶媒性を持つトリフルオロメチル基を有する  $\text{Tf}_2\text{NH}$  を選択した。合成した HPILs を 1-Octanol と水の混合溶媒中で分散させると、1-Octanol 層中の HPILs 濃度が水層中の濃度より 2-25 倍となった。そのため、これらは疎水性であることを定量的に示した。また、粘度は通常の有機液体より高い傾向であった。さらに、PFG-NMR から求めたカチオン輸率が 0.5-0.6 であったことから、比較的プロトン伝導性が高いと言える。

HPILs のイオン伝導度の温度依存性について、水の沸点以上である  $120\text{ }^\circ\text{C}$  でも高いイオン伝導性があったことから、無加湿条件でもイオン伝導性があると言える。また、VFT 式を用いた最小二乗フィッティングから、[2,6-Lut][TFSA] では通常の希薄電解液系でみられる挙動を示したのに対し、その他の HPILs については、濃厚電解液系で見られるイオンホッピングによるイオン伝導が示唆された。ここで、交流インピーダンス

ス測定から求めたモルイオン伝導度と PFG-NMR から求めたモルイオン伝導度の比で表される Ionicity から、ピリジン系 HPILs ではクラスター形成によるイオン伝導が主として起こり、アニリン系 HPILs ではイオンホッピングによるイオン伝導が主として起こりうると推定した。DFT 計算と実験事実を照らし合わせると、ピリジン系 HPILs が HOMO-LUMO ギャップが小さく、プロトン親和力が大きいことから、カチオンとして存在する可能性がアニリン系 HPILs より小さいと推定した。

### 5.7. 参考文献

- 1 H. Nakamoto and M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2007**, 24, 2539.
- 2 T. Yashida and M. Watanabe. *J. Ion Exchange* **2011**, 22, 58.
- 3 独立行政法人製品評価技術基盤機構 分配係数試験 (閲覧日 : 2022/1/15)  
<https://www.nite.go.jp/chem/kasinn/s61/kasinhou02test3.html>
- 4 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016).
- 5 T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, Y. Morita, and H. Okamoto, *ECS Trans.* **2013**, 50 (48) 95.
- 6 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288.
- 7 Sigma-Aldrich Safety data sheet Ver. 6.1 (CAS RN: 174899-83-3), accessed 2021/3/4.  
<https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/sds/aldrich/76420>
- 8 H. Tokuda K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103
- 9 T. Yasuda and M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2007**, 2539.
- 10 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288.
- 11 H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, 22, 645.
- 12 G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8, 339.
- 13 G. Tammann and W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, 156, 245.
- 14 H. Matsumoto, *Electrochemistry* **2012**, 80, 591.
- 15 W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6170.
- 16 D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, and K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4962.
- 17 M. S. Miran, T. Yasuda, Md. A. B. Hasan Susan, K. Dokko, and M. Watanabe, *RSC Advances* **2013** 3, 4141.
- 18 N. Tachikawa and M. Watanabe, *J. Vac. Soc. Jpn.* **2013**, 56, 67.

- 19 S. K. Davidowski, F. Thompson, W. Huang, M. Hasani, S. A. Amin, C. A. Angel, and J. L. Yarger, *J. Phys. Chem. B* 2016, *120*, 4279.

---

## 第6章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体ゲルの応用展開

本章では、第5章で調製したアニリン系 HPILs を第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イオン液体ゲルを次世代電解質へ応用するために、粘度やイオン伝導特性を評価した結果について示す。

### 6.1. 緒言

燃料電池や CO<sub>2</sub> 分離材料として応用する上で、前者は電極と電解質の複合体をスタックさせる必要がある<sup>[1]</sup>こと、後者は漏液やハンドリング性の問題から、擬似固体化することが求められる。ここで、燃料電池に着目すると、PILs をポリマーと混ぜて得られる電解質膜の研究が進められている。これにより、中温領域で作動する無加湿型燃料電池の開発が可能とされている。そのなかでも、[dema][TfO]とスルホン化ポリイミド (Sulfonated polyimide; SPI, Figure 6-1-1 (a))を用いて調製したゲル電解質<sup>[2]</sup>において、300 °C を超える高い熱安定性とイオン伝導度が 120 °C で 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> 以上であったことから、優れた特性を示しているように見える。しかし、SPI の添加量が 20~33% (つまり、[dema][TfO]の含有量が 67~80%) と多く、室温でのイオン伝導度は純粋な[dema][TfO]と比較して極端に低下すること (Figure 6-1-1 (b))、共重合体であるために起こり得る反応残渣や結合順序、分子量分布に起因する再現性の問題等が起こり得る。そのため、この手法によって開発された電解質は現在ではあまり研究例がないというのが現状である。また、CO<sub>2</sub> 分離材料において、多孔質材料にイオン液体を担持させた液体支持膜 (Supporting Liquid Membrane; SLM) としての応用が期待されている。しかし、SLM は多孔質中にイオン液体を担持している駆動力は弱い相互作用であるため、加圧することにより漏液するといったデメリットが存在する。

そこで本章では、低分子ゲルが持つ少ない添加量でのゲル化の達成や溶液の性能保持率といった面を利用した新たな電解質材料の提案をするべく、イオン伝導性やレオロジー特性といった基礎物性の評価を行う。

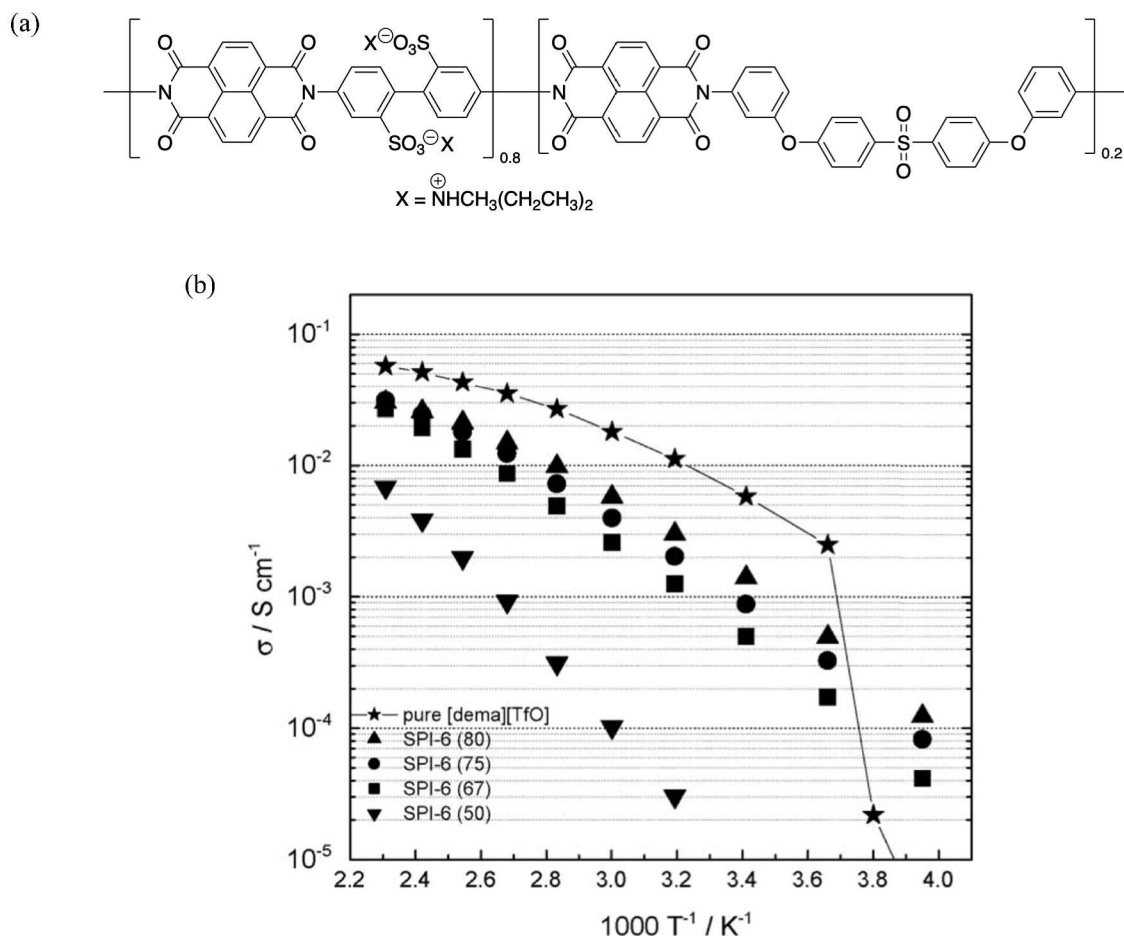


Figure 6-1-1. (a) Chemical structures of sulfonated polyimide (SPI). (b) Arrhenius plot of ionic conductivity for SPI/[dema][TfO] complex. Parentheses indicate concentration (wt%) of [dema][TfO] in SPI. Cited from ref [3].

## 6.2. 実験

ゲル化能の評価は最低ゲル化濃度測定とゲル-ゾル転移温度測定で行った。前者は、ゲルを形成する溶媒に対するゲル化剤の最小添加量であり、最低ゲル化濃度が低いと優れたゲル化剤といえる。また、後者はゲルの熱安定性について議論できる。ゲル化能評価の一連の流れは次のとおりである。

- 1) サンプル管 (12 mmφ) に約 3.5 mg 程度のゲル化剤を量り取った。
- 2) 溶媒を適量加えてサンプル管を加熱し、M&S Instruments 社製の VORTEX-GENIE 2 Mixer を用いて激しく攪拌した。
- 3) 放冷した後、溶液の状態を目視で確認した。このとき、固体状態ならば「ゲル」、液体状態ならば「ゾル」とした。ゲルと判定した時は、その時の重量から濃度を算出した。
- 4) 3) でゲルと判定したサンプルをリボンヒーターで加熱していき、漏液が確認できた温度を、「ゲル-ゾル転移温度」とした。
- 5) 2)~4) の操作を繰り返して最低ゲル化濃度を決定した。

形成したイオン液体ゲル中における化合物の構造変化は ATR-IR を使用してゲルの IR スペクトルと化合物

のバルク状態から得られた IR スペクトルを比較して、ピークシフトやピーク形状からゲル繊維中における化合物の構造を予測した。

ゲルのレオロジー特性は、株式会社 UBM 製の Rheosol-G1000T を用いた定常流粘性測定により評価した。測定治具はコーンプレート（直径 40 mm、コーン角 2.087°）を使用し、室温にて測定した。

イオン液体およびイオン液体ゲルの自己拡散係数は特殊 GR プローブ（日本電子株式会社 50TH5GR）および高磁場勾配電流アンプ（日本電子株式会社 NM-Z10149TTHGR）を装着した核磁気共鳴装置（日本電子株式会社 JNM-ECA500）を用い、磁場勾配パルス形をサイン波、パルス系列（Figure 6-2-1）を stimulated echo に設定したパルス磁場勾配（Pulse field gradient; PFG）NMR によって測定した。測定および解析は JEOL Delta 5.0 ソフトウェアを用いて行った。プローブ交換後は、イオン交換水（ $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 20 °C）を用いて磁場勾配強度の校正を行った。また、カチオンおよびアニオン種の自己拡散係数の観測は、それぞれ  $^1\text{H}$  (500.1 MHz) と  $^{19}\text{F}$  (470.6 MHz) 核種を使用した。

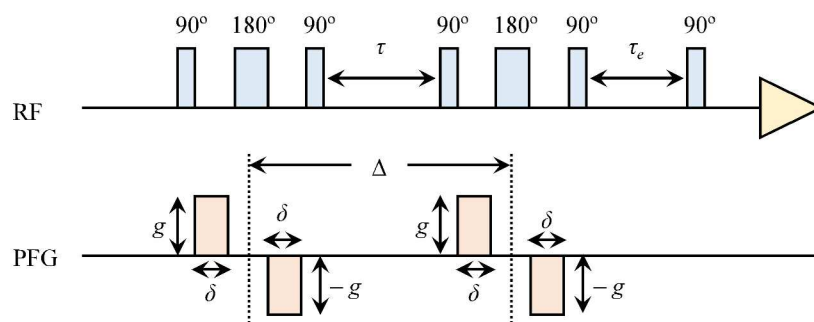


Figure 6-2-1. Pulse sequence of PFG, where  $g$ ,  $\delta$ , and  $\Delta$  indicate gradient strength, gradient length, and diffusion delay, respectively.

イオン伝導度は電気化学測定システム（Solartron analytical 1280C）を使用して測定した。周波数範囲を 0.1 – 20000 Hz、印加電圧を 10 mV に設定し、定電位型交流インピーダンス法で測定した。温度制御はエスペック製の小型環境試験器 SH-241 を使用して温度を一定に保ちながら測定し、湿度制御を行うときはエスペック製の小型環境試験器 SU-642 で温度と湿度を一定に保ちながら測定した。測定セルは二極式メタルセル（宝泉株式会社 HS フラットセル）を使用し、セパレーターはガラス繊維濾紙（東洋濾紙株式会社 GB-100R）を使用し、作用極と対極には Pt 板を使用した。

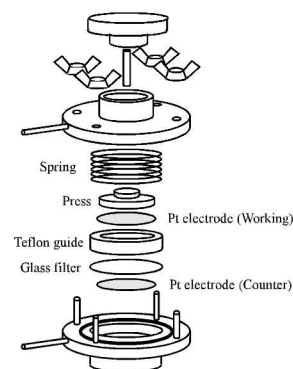


Figure 6-2-2. Schematic diagram an impedance cell containing two-electrode, which cited from ref [1].

## 6.3. プロトン性イオン液体ゲルの基礎物性

## 6.3.1. プロトン性イオン液体ゲルの熱物性

第4章でカチオントラップの可能性が低いと推定した化合物 **1-8** および **3-F**、比較として化合物 **3-8** を用いて調製した  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  ゲルと  $[N,N,2,6\text{-Et}_4\text{AN}][\text{TFSA}]$  ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  を Figure 6-3-1-1 と Figure 6-3-1-2 にそれぞれ示す。

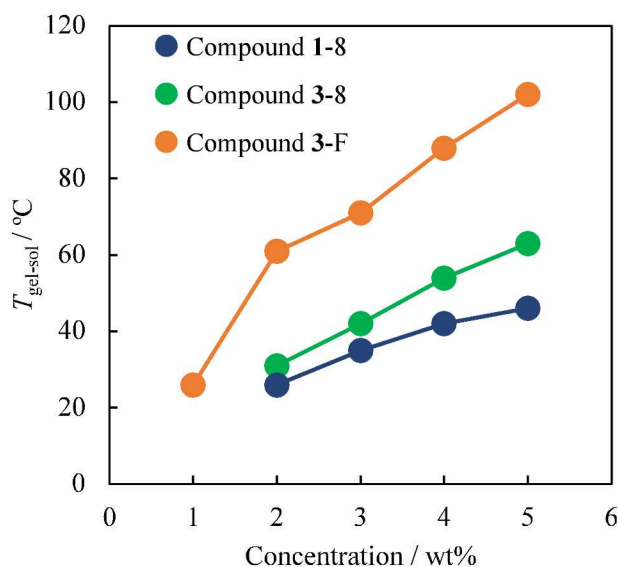


Figure 6-3-1-1. Gel-sol transition temperatures of  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  gels.

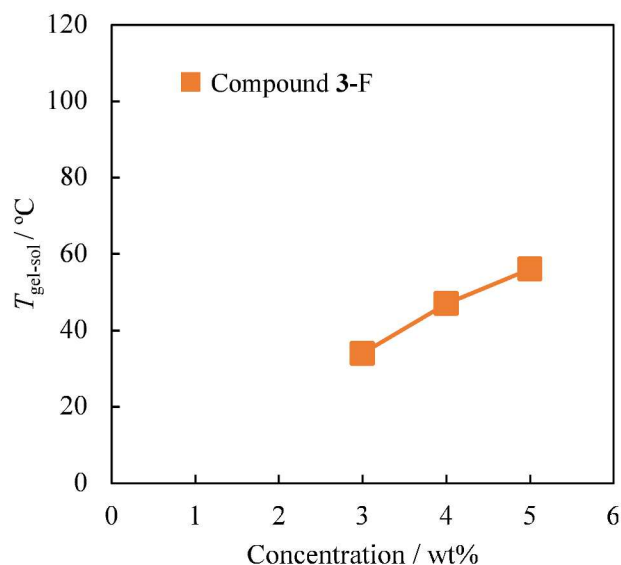


Figure 6-3-1-2. Gel-sol transition temperatures of  $[N,N,2,6\text{-Et}_4\text{AN}][\text{TFSA}]$  gels.

HPILsとして優れていた  $[N,N,2,6\text{-Et}_4\text{AN}][\text{TFSA}]$  ではゲル化が難しく、化合物 **3-F** を 5wt% 添加したゲルでの  $T_{\text{gel-sol}}$  は 56 °C であった。一方で、 $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  では化合物 **1-8**, **3-8** でもゲル化でき、これらをそれぞれ 5wt% 添加したゲルでの  $T_{\text{gel-sol}}$  はそれぞれ 46 °C, 63 °C であった。また、化合物 **3-F** を 5wt% 添加したゲルでの  $T_{\text{gel-sol}}$  は 102 °C であった。そのため、実用化 (80 – 100 °C) に耐え得るのは、化合物 **3-F** で調製した 5wt%  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  ゲルであると言える。

## 6.3.2. プロトン性イオン液体ゲルの自己拡散係数

磁場勾配と自己拡散係数  $D$  は以下に示す Stejskal-Tanner の式<sup>[5]</sup>によって記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3)] \quad \dots \text{(Equation 6-3-2-1)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

ここで、 $g$ 、 $\delta$ 、 $\Delta$  は測定における設定値となるため、 $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。一方で、イオン液体やゲルなど粘度が大きいものでは、PFG に半サイン波を用いて測定することになる。このとき、Equation 6-3-2-1 は以下のように記述される。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (4\Delta - \delta) / \pi^2] \quad \dots \text{(Equation 6-3-2-2)}$$

( $S/S_0$ : signal intensity ratio,  $\gamma$ : gyromagnetic ratio of the nuclei,  $g$ : gradient strength,  $\delta$ : gradient length,  $\Delta$ : diffusion delay.)

同様に、 $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$  をプロットすることにより、その傾きから自己拡散係数  $D$  を求めることができる。本実験ではこちらを採用した。合成した HPILs における diffusion plot [ $\ln(S/S_0)$  vs  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$ ] を Figure 6-3-2-1 に示す。また、この diffusion plot の近似直線の傾きから得られた拡散係数と各イオンの拡散係数中のカチオンの拡散係数の比率を表すカチオン輸率 (cation transport number;  $t_{\text{cation}}$ ) を Table 6-2-2-1 に示す。

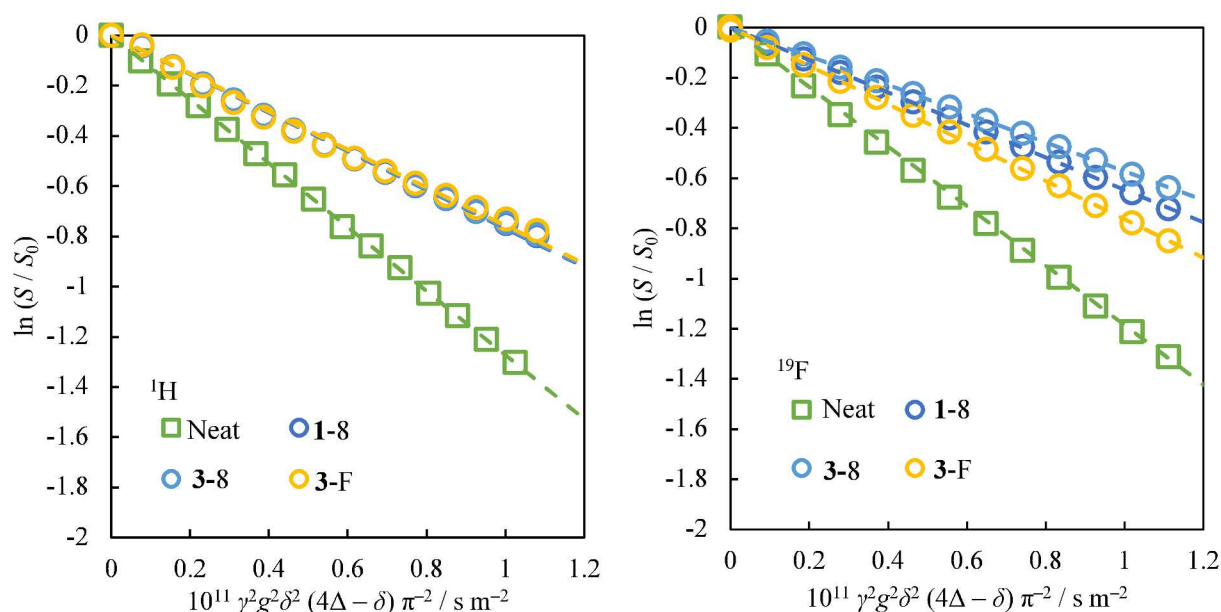


Figure 6-3-2-1. Diffusion plots of  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  and 5wt% gels formed by compounds 1-8, 2-8, 2-F, 3-8 and 3-F, which is determined with  $^1\text{H}$  (left) and  $^{19}\text{F}$  (right) nucleus.

Table 6-3-2-1. Self-diffusion coefficients ( $D$ ) of  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  and 5wt% gels formed by compounds 1-8, 2-8, 2-F, 3-8 and 3-F.

Samples	$D_{\text{cation}} / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{anion}} / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$t_{\text{cation}}$
Neat $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$	12.1	11.9	0.51
+ 5wt% of 1-8	7.62	6.48	0.54
+ 5wt% of 3-8	7.58	5.73	0.56
+ 5wt% of 3-F	7.49	7.66	0.49

$[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$ では、 $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$ とは異なり、カチオンもアニオンもトラップする可能性が示唆された。これは、カルボニル酸素が $\delta^-$ に分極していることに起因して、プロトンとカルボニル酸素で水素結合のような様式でトラップしている可能性が高い。また、 $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$ では $[\text{TFSA}]^-$ がゲル化剤中のフルオロアルキル基との引力と斥力によってあたかも拡散しているように見えるが、水素結合が分子間相互作用の中で一番大きいことに起因して、 $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$ では $[\text{TFSA}]^-$ の親フルオラス効果に起因した擬似的な拡散より、 $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}]^+$ とのホッピングが優先して起こり、 $D_{\text{cation}}$ と $D_{\text{anion}}$ のどちらもがゲル化後に低下すると示唆される。ここで、化合物 3-8 の  $t_{\text{cation}}$  と 3-F の  $t_{\text{cation}}$  を比較すると、後者の方が小さくなった。これは、フッ素原子が多くなったことで、 $[\text{TFSA}]^-$ とフルオロアルキル基の間で働く擬似的な拡散が起こる可能性が高くなったためであると示唆される。

## 6.3.3. プロトン性イオン液体ゲルのレオロジー特性

5wt% [N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]ゲルの熱物性から化合物 **3-F** が実用化する上で優れているが、自己拡散係数からは化合物 **3-8** が実用化に適している可能性が考えられる。そこで、これらを用いて定常流粘性測定 (Figure 6-3-3-1)を行うことで粘度上昇によるハンドリング性の向上やチキソトロピー性の発現による漏液時における回収が容易といったリスク回避が可能であるかを評価する。

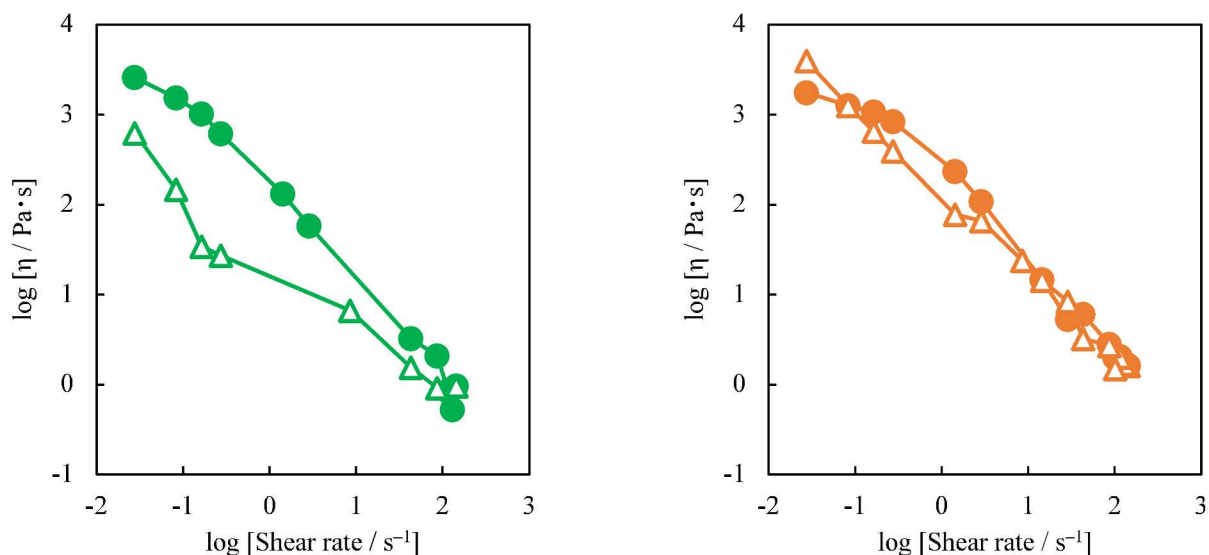


Figure 6-3-3-1. Steady flow viscosities of 5wt% [N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA] gels formed by (a) compounds **3-8** and (b) **3-F**.

[N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]のみでの粘度が 40 Pa·s であるのに対し、ゲル化することで約 3000 Pa·s までの粘度上昇が確認できた。ゲルはラードのような固さ<sup>[5]</sup>であることから、ハンドリング性の向上に繋がったといえる。また、化合物 **3-F** ではチキソトロピー性の発現を確認した。

一般的な低分子ゲル化剤により形成したゲルはゲル化剤自身の自己組織化により発現すると考えられているため、基本的に溶媒がゲル化に直接的に寄与するわけではない<sup>[5]</sup>。一方で、チキソトロピーを発現するゲルは溶媒とゲル化剤の相互作用に起因して崩壊したゲルが再度自己組織化を促すことによりゲル状態へ回復できると考えられている<sup>[8]</sup>。ここで、第4章と関連づけると、チキソトロピーの発現には[TFSA]とゲル化剤のフルオロアルキル基との間で起こる見かけ上の拡散が必要である可能性が示唆された。

## 6.4. プロトン性イオン液体ゲルのイオン伝導特性

イオン伝導度とは電解質中におけるイオン種の移動しやすさを表しており、イオン伝導度が高いほどより高い電池性能が得られる可能性がある。イオン伝導度は溶液抵抗  $R_{sol}$  [Ω]の逆数で表されており、以下の式で定義されている。

$$\sigma = l / A_E R_{sol} \dots (\text{Equation 6-4-1})$$

$\sigma$ : ionic conductivity [S cm<sup>-1</sup>],  $l$ : distance between both electrodes [cm],  $A_E$ : area of electrode [cm<sup>2</sup>]

一方で、 $l$ と $A$ の測定は困難であるため、セル定数  $K_{cell} = l / A$ を標準溶液である 0.1M KCl 水溶液 ( $\sigma = 1.29$  mS cm<sup>-1</sup> at 25 °C)を 25 °C で複数回測定し、 $K_{cell}$ を決定した。

定電位交流インピーダンス測定とは電解質における各抵抗を求めるものであり、溶液抵抗・電荷移動抵

抗・拡散抵抗が観測でき、交流電圧を印加した時のインピーダンス  $Z$  の実軸成分である抵抗  $R$  と虚軸成分であるインダクタンス  $X$  をプロットすると、Nyquist プロットが得られる(Figure 6-4-1)。イオン伝導度は溶液抵抗  $R_{sol}$  の逆数から求めることができる。

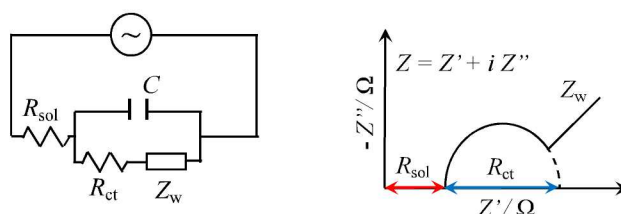


Figure 6-4-1. Schematic diagrams of AC impedance measurement (left) and Nyquist plot (right), where  $R_{sol}$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$ , and  $C$  indicate solution resistance, charge transferred resistance, Warburg impedance, and capacitance, respectively.

#### 6.4.1. プロトン性イオン液体ゲルのイオン伝導度

化合物 **1-8**、**2-8**、**3-8**、**3-F** を  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  および  $[N,N,2,6\text{-Et}_4\text{AN}][\text{TFSA}]$  に 5wt% 添加して調製したゲルにおけるイオン伝導度の Arrhenius plot を Figure 6-2-2-1 に示す。通常のイオン伝導における温度依存性は Arrhenius の式  $[\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)]$  に従うが、ILs などの濃厚電解液系では以下に示す Vogel<sup>[9]</sup>-Fulcher<sup>[10]</sup>-Tammann<sup>[11]</sup> (VFT) 式という経験式によって表すことができる。VFT パラメータは頻度因子  $A$ 、見かけの活性化エネルギー  $B$ 、理想ガラス転移点  $T_0$  が得られる。見かけの活性化エネルギーからはイオンの移動メカニズムが推定できる。また、理想ガラス転移点からは極低温における ILs の挙動についての指標となる。

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{B}{k_B N_A (T - T_0)}\right] \dots (\text{Equation 6-4-1-1})$$

$A$ : pre-exponential factor [ $\text{S cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$ ],  $B$ : activation energy [ $\text{J mol}^{-1}$ ],  $k_B$ : Boltzmann's constant [ $\text{J K}^{-1}$ ],  $N_A$ : Avogadro number [ $\text{mol}^{-1}$ ],  $T_0$ : ideal glass transition temperature [ $\text{K}$ ].

イオン液体ゲルのイオン伝導度と VFT 式 (Equation 6-4-1-1) の最小二乗フィッティングによって求めた VFT パラメータを Table 6-4-1-1 および Table 6-4-1-2 にそれぞれ示す。

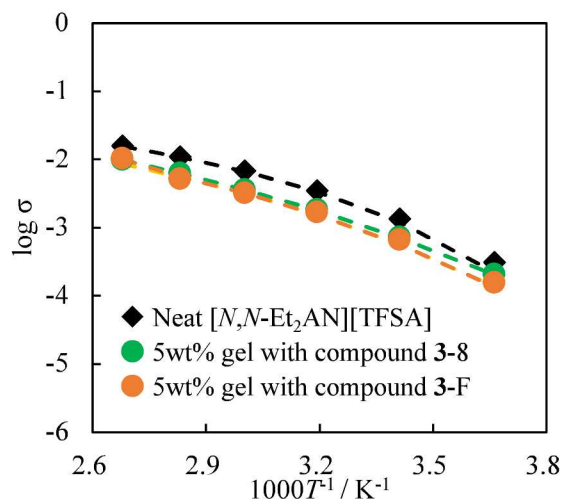


Figure 6-4-1-1. Arrhenius plots of ionic conductivities for 5wt%  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  gels formed by compounds **3-8** and **3-F**.

Table 6-4-1-1. VFT parameters in ionic conductivities of 5wt%  $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  gels. <sup>a)</sup>

Samples	$A / \text{S cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$	$B / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_0 / \text{K}$
Neat $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$	4.48	3.75	210
+ 5wt% of <b>3-8</b>	19.1	8.24	158
+ 5wt% of <b>3-F</b>	19.1	8.20	158

a)  $A$ ,  $B$ , and  $T_0$  indicate pre-exponential factor, apparent activation energy, and ideal glass temperature, respectively.

活性化エネルギーである  $B$  に着目すると、 $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  では  $3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  に対して 5wt%ゲルでは  $8.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、イオン伝導に若干不利な状況となっている。これは水素結合のエネルギー ( $= 12\text{--}65 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>[12]</sup>) より少し小さい値であり、ゲル化剤がイオンホッピングに影響を与えている可能性が示唆される。ゲル一方で、頻度因子に相当する  $A$  に着目すると、 $[N,N\text{-Et}_2\text{AN}][\text{TFSA}]$  では  $4.5 \text{ S cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  に対して 5wt%ゲルでは  $19.1 \text{ S cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  となり、イオンホッピングの確率が高くなった。これにより、カチオン-アニオン間でのイオンのホッピングだけでなくゲル化剤-カチオン（またはアニオン）間でのイオンのホッピングが起きているためであると言える。イオンを移動させるためのエネルギーは、カルボニル酸素と  $\text{H}^+$  の水素結合に起因して大きくなるが、カルボニル酸素の存在によってイオンが伝導する頻度が大きくなると考えられるため、必ずしもゲル化することによってプロトン伝導が不利に働くとは限らないと考えられる。

#### 6.4.2. プロトン性イオン液体ゲルの微視的挙動 — 自己拡散係数とイオン伝導度 —

PFG-NMR によって得られた自己拡散係数  $D$  とモルイオン伝導度  $\Lambda_{\text{NMR}} [\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}]$  の関係は以下のように表される。

$$\Lambda_{\text{NMR}} = \frac{F^2}{RT} (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) \dots (\text{Equation 6-4-2-1})$$

$F$ : Faraday's constant  $[\text{C mol}^{-1}]$ ,  $R$ : gas constant  $[\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$ ,  $T$ : absolute temperature  $[\text{K}]$

実測のイオン伝導度から算出したモルイオン伝導度  $\Lambda_{\text{imp}}$  と  $\Lambda_{\text{NMR}}$  の関係 “Ionicity ( $= \Lambda_{\text{imp}} / \Lambda_{\text{NMR}}$ )” はイオンの解離度の指標としてしばしば用いられている<sup>[13-17]</sup>。Ionicity は伝導に関与するイオンの解離度とみられており、この値が大きいほどイオンが完全解離してイオン伝導していると言える。通常の ILs では Ionicity が 0.4–0.8 の

間となる。交流インピーダンスおよび PFG-NMR からそれぞれ求めた  $\Lambda_{\text{imp}}$ 、 $\Lambda_{\text{NMR}}$  とその比である Ionicity を Table 6-4-2-1 に示す。

Table 6-4-2-1. Molar ionic conductivity which determined by AC impedance spectroscopy ( $\Lambda_{\text{imp}}$ ) and PFG-NMR ( $\Lambda_{\text{NMR}}$ ), and ionicity.

Samples	$\Lambda_{\text{imp}} / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$\Lambda_{\text{NMR}} / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Ionicity
[ <i>N,N</i> -Et <sub>2</sub> AN][TFSA]	0.409	0.900	0.45
+ 5wt% of 3-8	0.225	0.498	0.45
+ 5wt% of 3-F	0.203	0.567	0.35

化合物 3-8 で形成した 5wt%ゲルは、[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]と同等の Ionicity であったため、微視的に見るとほぼ[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]と同様の性質を示すが、カルボニル酸素との水素結合に起因して巨視的にはあたかもゲル化剤と[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]がホッピングしているように見えているという矛盾するような結果となった。しかし、レオロジー特性からゲル化剤と[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]で働く分子間相互作用が起こっていない可能性が高いため、[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN]<sup>+</sup>がゲル化剤中のカルボニル酸素のローンペアを媒介して伝導しているだけであると考えられる。したがって、大きな分子間相互作用である水素結合を媒介しているために自己拡散係数やイオン伝導度が低下しているだけであると示唆される。

一方で、化合物 3-F で形成した 5wt%ゲルは、[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]の Ionicity より低下した。Ionicity が解離度の指標であることから、ゲル化剤分子と相互作用が働いている可能性が考えられる。また、レオロジー特性からも同様のことが言える。したがって、[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN]<sup>+</sup>がゲル化剤中のカルボニル酸素のローンペアを媒介して伝導するだけでなく、[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN]<sup>+</sup>あるいは[TFSA]<sup>-</sup>がゲル化剤とトラップされている可能性が高いと示唆される。

## 6.5. 小括

本章では、HPILs と含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤を用いて燃料電池用電解質や CO<sub>2</sub> 分離材料といった機能性材料として応用する上で重要なゲルの熱物性やレオロジー特性、構成する HPILs の拡散係数を評価した。化合物 3-F で調製した[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]ゲルの  $T_{\text{gel-sol}}$  が約 100 °C であり、中高温領域でも利用可能であると見出した。一方で、化合物 3-F が持つカルボニル酸素と[*N,N*-Et<sub>2</sub>AN]<sup>+</sup>の間で水素結合が働くことにより、H<sup>+</sup>の自己拡散係数の低下が見られた。それによって[TFSA]<sup>-</sup>の自己拡散係数も低下した。一方で、化合物がもつフルオロアルキル基と[TFSA]<sup>-</sup>の間で擬似的な拡散が起こっていると考えられる。これにより、チキソトロピー性の発現が確認できた。ハンドリング性の向上や漏液時のリスク回避といった面では、チキソトロピー性を付与した方が良いが、それにより拡散係数が低下するといったデメリットが生じるということトレードオフの関係が存在することを見出した。今後の応用展開では、チキソトロピー性の付与に重点を置くかイオンがトラッピングされにくい環境にするかのどちらかを優先するかが重要になってくる。

## 6.6. 参考文献

- 1 T. Yasuda and M. Watanabe, *MRS Bull.* **2013**, 38, 560.
- 2 S.-Y. Lee, T. Yasuda, and Masayoshi Watanabe, *J. Power Sources* **2010**, 195, 5909.
- 3 T. Yashida and M. Watanabe. *J. Ion Exchange* **2011**, 22, 58.
- 4 T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, Y. Morita, and H. Okamoto, *ECS Trans.* **2013**, 50 (48) 95.
- 5 E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288.
- 6 株式会社シンキー 情報ライブラリー 粘度あれこれ～目で見ても比べる粘度の違い～（閲覧日：2024/11/01）<https://www.thinkymixer.com/ja-jp/library/topics/jl20190329/>
- 7 Y. Zhan and R. G. Weiss, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 486, 359.
- 8 T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 347.
- 9 H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, 22, 645.
- 10 G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8, 339.
- 11 G. Tammann and W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, 156, 245.
- 12 “Hydrogen bond” in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2006) <https://doi.org/10.1351/goldbook.HT07050>
- 13 H. Matsumoto, *Electrochemistry* **2012**, 80, 591.
- 14 W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6170.
- 15 D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, and K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4962.
- 16 M. S. Miran, T. Yasuda, Md. A. B. Hasan Susan, K. Dokko, and M. Watanabe, *RSC Advances* **2013** 3, 4141.
- 17 N. Tachikawa and M. Watanabe, *J. Vac. Soc. Jpn.* **2013**, 56, 67.

## 第7章 結論および総括

本博士論文では、棒状の低分子量化合物が織りなすソフトマテリアル（特に、液晶と物理ゲル）に着目し、これらの熱物性やレオロジー特性、分光分析と DFT 計算を用いた分子集合体の構造解析について記した。

液晶は光学的異方性と流動性をもつ状態を指し、ゲルは流動性を失いながらも液体と同等の性質を示す。液晶とゲルはどちらも「固体と液体の中間状態」として位置付けることができるが、この両者は相反する性質を示す。その中で、H. Okamoto らは分子末端位にクマリン骨格やフルオロアルキル基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・冷却することにより液晶相を発現し、種々の有機溶媒やイオン液体中で加熱溶解した後に放冷することで物理ゲルを形成することを見出した。しかし、分子構造や液晶とゲル物性の相関関係など明らかになっていないことが多い。特に、液晶材料はある程度の合成指針が確立されているが、物理ゲルは結晶化の準安定状態として偶発的に発現するため、合成指針が立て難い現状が存在する。加えて、物理ゲルを形成し得る化合物はキラル炭素や水素結合性官能基などを含むものが多い中で、H. Okamoto らはこれらを含まない化合物で発現することやクマリン骨格やフルオロアルキル基を有する液晶化合物のすべてが有機液体をゲル化できる訳ではないことから、不明瞭な点が数多く存在する。

そこで、本研究では、液晶核として汎用的な安息香酸フェニルエステルを選択し、そこに極性官能基として（1）フルオロアルキル基または（2）2-オキソ-2*H*-クロメン-6-イル基（クマリン骨格）を導入した化合物を合成した。これらの液晶性評価及びゲルの熱物性評価と構造解析を通して相反する性質を繋ぐ相関関係を考察した（第2章～第4章）。

また、燃料電池用電解質や CO<sub>2</sub> 分離材料として応用するために、活性水素と疎水性の両方を併せ持つ新たなイオン液体（Hydrophobic and protic ionic liquids; HPILs）を、Brønsted 酸として Tf<sub>2</sub>NH (H-TFSA) を選択し Brønsted 塩基として芳香族アミンであるアルキルピリジンおよびアルキルアニリンを選択した中和反応によって合成し、これらの粘度や自己拡散係数、イオン伝導度を求めた（第5章）。

さらに、フルオロアルキル基を有する安息香酸フェニル誘導体と HPILs を用いて調製したゲルを用いてイオン伝導度や自己拡散係数、イオン伝導度から応用展開の可能性について模索した（第6章）。

### 第2章 安息香酸フェニル系ゲル化剤の合成および液晶性評価

含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤として合成した化合物 **1-n**~**3-n** は、バルク状態で SmA 相または SmC 相を発現する液晶化合物であった。液晶発現時の自己組織化構造を ATR-VT/IR から推定したところ、化合物 **1-n** および **3-n** は  $\pi$ - $\pi$  スタッキング、化合物 **2-n** は親フルオラス効果によるものであった。これにより、フルオロアルキル基を有するフェニレン基とアルキル基を有するフェニレン基を繋ぐエステル基の配向方向の違いによって起こり得る自己組織化の key interaction が異なることを見出した。さらに、化合物 **1-8** (あるいは **2-8**)、化合物 **3-8** のアルキル基の水素原子の一部をフッ素化した化合物 **2-F**、**3-F** について、前者は融点の上昇に起因して液晶相が確認できず、後者も液晶性の低下が確認できた。これにより、フッ素化が液晶にとっては不利に働くことを確認した。

含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤として合成した化合物 **4-n**、**5-n** のうち、化合物 **4-n** はモノトロピック転移でのみ液晶相を発現する既知の液晶材料である。また、化合物 **5-n** はエナンチオトロピック転移で N 相または SmA 相を発現する液晶化合物であった。ここで、化合物 **5-n** の液晶発現時の自己組織化構造を ATR-

VT/IR から推定したところ、末端アルキル鎖の偶奇効果によってクマリン骨格による  $\pi$ - $\pi$  スタッキングまたは双極子-双極子相互作用のどちらかが発現すると見出した。これにより熱物性にも偶奇効果が現れたと考えられる。

### 第3章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成した有機ゲルの熱物性と構造解析

第2章で合成したゲル化剤を種々の有機溶媒に添加して調製した有機ゲルにおける熱物性と構造解析を行った。

含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤において、化合物 **1-n**~**3-n** は PC を 5wt% 以下の添加でゲル化することができた。特に、末端アルキル鎖が比較的長い化合物 **1-n** と化合物 **3-n** の偶数系列では 1wt% 以下の添加でゲル化するものもあった。これは、偶奇効果の他に PC とのドナー-アクセプター相互作用によって誘発していると推定した。一方で、化合物 **2-n** が *n*-Octane がゲル化できたのに対して、化合物 **1-n** ではゲル化が確認できなかった。これは、化合物 **1-n** が *n*-Octane との溶媒和を引き起こして溶解したためである。また、PC ゲルの形成において、化合物 **2-n** は結晶化の準安定状態であるのに対して、化合物 **1-n**, **3-n** では安定状態として存在し得ることを示した。ここで、10wt% PC ゲルの SA-PXRD、ATR-IR、DFT 計算を用いた構造解析により、化合物 **1-n**, **3-n** は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化し、化合物 **2-n** は親フルオラス効果によって自己組織化していると推定した。

含クマリン安息香酸フェニル系ゲル化剤において、化合物 **4-n** は SmA 相を発現する同族体で PC のゲル化が可能であり、N 相のみを発現する同族体ではゲル化できなかった。一方で、化合物 **5-n** では  $n = 3$ ~ $12$  でゲル化が可能であった。前者は SmA 相由来の層構造によって PC がトラップされることによってゲル形成していると示唆される。後者についても、SmA 相が発現する同族体では PC ゲルの形成が安定状態として存在し得るため、PC のゲル化に SmA 相由来の層構造が有利に働いていると示した。ここで化合物 **4-n** で調製した 5wt% *n*-Octane ゲルの ATR-IR と DFT 計算を用いた構造解析と化合物 **4-n** を *n*-Octane 中に微量溶解して測定した UV-Vis と TD-DFT 計算を用いた構造解析により、化合物 **4-n** はクマリン骨格による双極子-双極子相互作用によって自己組織化すると推定した。また、化合物 **4-n** で調製した 10wt% PC ゲルによる SA-PXRD、ATR-IR、DFT 計算を用いた構造解析により、化合物 **5-n** はクマリン骨格が関与する  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化すると推定した。

### 第4章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体ゲルの熱物性と構造解析

第2章で合成したゲル化剤を市販の疎水性イオン液体である [BMIM][TFSA] に添加して調製したイオン液体ゲルにおける熱物性と構造解析を行った。

含フッ素安息香酸フェニル系ゲル化剤において、化合物 **1-8**, **2-F**, **3-F** で調製した 5wt% [BMIM][TFSA] ゲルではチキソトロピー性が発現し、このうち化合物 **1-8** で調製したゲルは光学的異方性をもつコロイドゲルのような様相であった。ここで、PFG-NMR を用いてイオン液体とゲル化剤の間に働く相互作用を考えたところ、[TFSA] とゲル化剤中のフルオロアルキル基の間で働く引力と斥力によって擬似的に拡散していることによる相互作用がチキソトロピーに寄与している可能性を見出した。

### 第5章 プロトン性イオン液体の合成および基礎物性評価

合成した HPILs は疎水性であることを、HPLCを用いて定量的に示した。また、水の沸点以上である 120 °C でも高いイオン伝導性を示した。さらに、自己拡散係数や粘度とイオン伝導度の関係から[2,4-Lut][TFSA]と[2,6-Lut][TFSA]はクラスター形成によるイオン伝導である Vehicle 機構が主として起こり、[2,4,6-Col][TFSA]とピリジン系 HPILs ではイオンのホッピングによるイオン伝導である Grotthuss 機構が主として起こることを見出した。

### 第6章 安息香酸フェニル系ゲル化剤で形成したイオン液体ゲルの応用展開

化合物 3-8、3-F を[N,N-Et<sub>2</sub>AN][TFSA]に 5wt%添加して調製したゲルの熱物性やレオロジー特性、イオン伝導特性から応用展開する上での初期評価を行った。

化合物 3-8 で調製したゲルの  $T_{gel-sol}$  が約 60 °C であった。一方で、化合物 3-F で調製したゲルの  $T_{gel-sol}$  が約 100 °C であったため、これは中高温領域でも利用可能であると考えられる。また、化合物 3-F で調製したゲルはチキソトロピー性を示した。一方で自己拡散係数とイオン伝導度から、化合物 3-8 で形成したゲルでは、カチオンのホッピングがアニオンだけでなくゲル化剤分子中のカルボニル酸素にも介して行われていると推定し、化合物 3-F で形成したゲルでは、ゲル化剤分子中のカルボニル酸素によってカチオンの拡散が制限されている可能性が示唆された。また、化合物 3-F では化合物 1-8 で調製した 5wt% [BMIM][TFSA]ゲルのように[TFSA]とフルオロアルキル基の間に擬似的に拡散している可能性も考えられる。つまり、利便性向上のためにチキソトロピー性を付与したとしても、それによって拡散が制限されるあるいは本来求めている機能を発現するための化学種ではない種の拡散が促進される可能性があることから、チキソトロピー性の付与と液体がもつ性質の発現のどちらを重要視するかで、化合物の選択を行う必要があると提唱した。

以上より、エステル基の配向方向や剛直性の増加によって形成したゲルの諸物性が大きく変わり、特にエナンチオトロピック転移で SmA<sub>1</sub> 相を発現する（つまり、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化する）液晶化合物でゲルを形成することができれば、チキソトロピー性を付与した熱力学的に安定なゲルを調製することが可能であることを提唱した。特に、フッ素系ゲル化剤と[TFSA]をアニオン種に持つイオン液体において、ゲル化剤が  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって自己組織化している場合は液晶性が低くてもチキソトロピー性を付与できる可能性を見出した。これにより、安全性やハンドリング性が向上した液体のような固体が開発可能であると言える。

今後の展望として、スメクチック液晶をターゲットとして  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによる自己組織化が起こる化合物のスクリーニングによってゲル化が可能であるかを評価していくことで、本博士論文での提唱の信ぴょう性を高めていく必要がある。また、イオン液体などの機能性有機液体を用いて非水素結合性の低分子量化合物のメリット（高い(電気)化学的安定性など）を活かした、液体の性質を持ったまま安全性やハンドリング性を向上させた擬似固体材料として応用が可能であると様々な分野で展開例を広げていくことが重要である。将来的には、分子動力学シミュレーションや放射光散乱などを駆使して、ミクロな構造をより詳細に明らかにしていき、これらの諸物性データをもとにデータベース化することによってゲル化剤の分子設計指針を明確にできることを切に願っている。

---

## 研究業績

### 査読付き原著論文 (博士論文－関連論文)

- 1) Yui Endo, Yuri Hatsuda, Nonoka Suzuki, Kenta Matsumoto, Yuki Morita, and 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 (co-first), Tomohiro Yoshida, Yuki Murata, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto “Development of novel protic ionic liquid gels applied for CO<sub>2</sub> separation materials”, *Tetsu-to-Hagané* **2024**, *110*, 558.

### 査読付き原著論文 (博士論文－参考論文)

- 1) Ban-Peng Cao, Yuki Morita, Yoshiki Oku, Yuta Kawamoto, Wataru Isozaki, Kenta Matsumoto, Qiang Xiao, and Hiroaki Okamoto, “Mesomorphic property and gelation ability of rod-shaped compounds having a coumarin skeleton”, *Liquid Crystals* **2023**, *50*, 1162.
- 2) Xue-Wen Shi, Wu-Xiu Liu, Kenta Matsumoto, Xiang-Qian Li, Ban-Peng Cao, Haixin Ding, Hiroaki Okamoto, and Qiang Xiao, “AIE gels based on Schiff base with stimuli-responsive fluorescence switching behaviors as chemosensors”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2023**, *445*, 115043.
- 3) Qin-Hong Liang, Ban-Peng Cao, Lingfang Qiu, Cha Ma, Kenta Matsumoto, Hiroaki Okamoto, and Qiang Xiao, “Perfluoroalkylated Benzoic Acid-Based Phase-Selective Supramolecular Self-Assembly System for Dye Removal”, *Scientific Reports* **2025**, *15*, 5825.

### 査読付き原著論文 (その他)

- 1) Ban-Peng Cao, Xue-Wen Shi, Haixin Ding, Ya-Min Wu, Kenta Matsumoto, Hiroaki Okamoto, and Qiang Xiao, “Multi-response gelation based on the molecular assembly of Sudan I dye derivatives for phase selective gelator and chemosensors”, *RSC Advances* **2022**, *12*, 33589.

### 国際会議・講演要旨集 (Proceedings)

- 1) Kenta Matsumoto, Junya Yamaguchi, Yuta Kawamoto, Yosei Suzuki, Soma Mutaguchi, Ban-Peng Cao, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “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 (ISBN: 978-85-63273-60-4, <https://ilcc2024.com/Proceedings-ILCC2024.pdf>), page 28 [With-Peer Reviewed].
- 2) Hiroaki Okamoto, Yuri Hatsuda, Sho Kaku, Kenta Matsumoto, and Yuki Morita, “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 (ISBN: 978-85-63273-60-4, <https://ilcc2024.com/Proceedings-ILCC2024.pdf>).

[ILCC2024.pdf](#)), page 31 [With Peer-Reviewed].

- 3) Kenta Matsumoto, Atsuki Kojo, Ryotaro Takenaka, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “Syntheses, Mesomorphic and Gelation Properties of Phenyl Benzoates Core Containing Fluoroalkyl Chains”, Proceedings of the 29th International Liquid Crystal Conference (ISBN: 978-85-63273-60-4, <https://ilcc2024.com/Proceedings-ILCC2024.pdf>), page 48 [With Peer-Reviewed].
- 4) Hiroaki Okamoto, Kohei Arai, Takeru Sunada, Kenta Matsumoto, and Yuki Morita, “Synthesis and Mesomorphic properties of cyclotriphosphazene compounds having fluoroalkylated mesogenic cores”, Proceedings of the 29th International Liquid Crystal Conference (ISBN: 978-85-63273-60-4, <https://ilcc2024.com/Proceedings-ILCC2024.pdf>), page 49 [With Peer-Reviewed].
- 5) Kenta Matsumoto, Yuki Fujita, Takumi Sugiura, Junya Yamaguchi, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “Synthesis and Physicochemical Properties of Fluorine-Containing Hydrophobic Ionic Liquid Gels with Low-Molecular Gelators”, *ECS Meeting Abstracts* **2024**, MA2024-02, 4689. [With Peer Review].
- 6) Kenta Matsumoto, Takumi Sugiura, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “Synthesis and Electrochemical Properties of Organic Gel Electrolytes Based on Low Molecular Weight Gelators”, *ECS Meeting Abstracts* **2024**, MA2024-02, 5088. [With Peer-Reviewed].

#### 特許

- 1) 岡本浩明・森田由紀・松本健太（国立大学法人山口大学）「分子両末端が硫黄含有フルオロアルカンで置換された芳香族エステル化合物及びそれを含有するゲル化剤又は増粘剤」特願 2024-115083、出願日：2024/7/18

#### 学会発表（40件、うち発表著者15件）

- 1) ○松本健太、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す安息香酸セミペルフルオロアルキルエステル誘導体におけるゲル物性」日本化学会 第10回CSJ化学フェスタ（オンライン）ポスター発表（P7-097）、発表日：2020/10/21
- 2) ○松本健太、金只晃太郎、森田由紀、岡本浩明「含フッ素系安息香酸フェニル誘導体型低分子量ゲル化剤で形成した有機ゲルのLi塩添加による物性への影響」日本フッ素化学会 第43回フッ素化学討論会（オンライン）、ポスター発表（P14）、発表日：2020/10/28
- 3) ○松本健太、森田由紀、岡本浩明「安息香酸セミペルフルオロアルキルエステル誘導体によるイオン液体ゲル電解質の電気化学特性」日本化学会 第101春季年会（オンライン）、APポスター（P02-1pm-20）、発表日：2021/3/25
- 4) ○松本健太、森田由紀、岡本浩明「含フッ素低分子量ゲル化剤で形成したLiイオン液体ゲル電解質のゲル物性および電気化学特性」日本化学会中国四国支部大会 2021 高知大会（オンライン）、ポスター（IP-35）、発表日：2021/11/13
- 5) ○竹中稜太郎、山口潤也、金只晃太郎、吉原稜一郎、松本健太、森田由紀、岡本浩明「分子末端にフルオロアルキル基を有する安息香酸フェニル誘導体で形成した有機ゲルの熱物性」日本化学会 第102春季年会（オンライン）、ポスター発表（P3-2am-24）、発表日：2022/3/24

- 6) 泊野竜也、松本健太、川本雄大、山口潤也、金只晃太郎、秋山雅、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す含フッ素安息香酸フェニル誘導体で形成したイオン液体ゲルにおける液晶-ゲル物性相関」日本化学会第 102 春季年会 (オンライン)、口頭 B 講演 (A202-3pm-04)、発表日：2022/3/25
- 7) 松本健太、泊野竜也、山口潤也、金只晃太郎、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す含フッ素安息香酸フェニル誘導体で形成したイオンゲルの熱力学特性およびレオロジー特性」2022 年日本液晶学会討論会 (オンライン)、ポスター (PC13)、発表日：2022/9/14
- 8) 岡本浩明、松本健太、砂田武尊、森田由紀「CO<sub>2</sub> 吸収材料への応用を目指した新規なイオン液体ゲルの開発」日本鉄鋼協会 2022 秋季講演大会 (福岡工業大学)、口頭発表 (94)、発表日：2022/9/23
- 9) 松本健太、泊野竜也、秋山雅、山口潤也、金只晃太郎、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す含フッ素安息香酸フェニル誘導体で形成したイオンゲルの熱力学特性およびレオロジー特性」日本化学会第 12 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P9-095)、発表日：2022/10/20
- 10) 松本健太、山口潤也、金只晃太郎、川本雄大、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す含フッ素安息香酸フェニル誘導体で形成した有機ゲルにおける自己組織化構造の解析」日本フッ素化学会第 45 回フッ素化学討論会 (京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス)、口頭発表 (O-16)、発表日：2022/11/2
- 11) 石倉美空、泊野竜也、松本健太、川本雄大、森田由紀、岡本浩明「液晶性を示す含フッ素安息香酸フェニルエステル誘導体で形成したイオン液体ゲルにおける熱物性と顕微鏡観察」日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス)、ポスター発表 (P2-1pm-15)発表日：2023/3/22
- 12) 藤田祐樹、吉原稜一朗、松本健太、森田由紀、岡本浩明「分子両末端にフルオロアルキル基を有する二量体型安息香酸エステル誘導体で形成したイオン液体ゲルの熱物性」日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス)、ポスター発表 (P2-1pm-16)、発表日：2023/3/22
- 13) 松本健太、村田祐樹、溝部大貴、砂田武尊、森田由紀、岡本浩明「疎水性を示す芳香族アミン系イオン液体の合成と基礎物性」日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス)、口頭 B 講演 (K203-3pm-04)、発表日：2023/3/24
- 14) Hiroaki Okamoto, Takeru Sunada, Kenta Matsumoto, Tomohiro Yoshida, Kohei Arai, and Yuki Morita “Liquid Crystal Property and Gelation Ability of Cyclotriphosphazenes with Perfluoroalkylethylthiophenyl Group” 7<sup>th</sup> Fluorine Days 2023 (Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland), Poster Session (P33), Date of presentation: 20 June 2023 [With Peer-Reviewed].
- 15) 岡本浩明、砂田武尊、松本健太、新井康平、森田由紀「ペルフルオロアルキル基を持つシクロトリフオスファゼン化合物の液晶性とゲル物性」2023 年日本液晶学会討論会 (東京理科大学神楽坂キャンパス)、ポスター発表 (PB25)、発表日：2023/9/11
- 16) 松本健太、村田祐樹、溝部大貴、砂田武尊、藤田祐樹、森田由紀、岡本浩明「フルオロアルキル基を有する芳香族系イオン液体ゲルの合成と基礎物性」日本フッ素化学会第 46 回フッ素化学討論会 (枚方市総合文化芸術センター)、ポスター発表 (P-03)、発表日：2023/10/16
- 17) 初田優里、遠藤唯、鈴木野乃花、河辺浩輔、松本健太、森田由紀、岡本浩明「クマリン骨格を有する液晶化合物で形成した有機ゲルの自己組織化構造の解析」日本化学会第 13 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P6-110)、発表日：2023/10/18

- 18) ○藤田祐樹、吉原稜一朗、松本健太、森田由紀、岡本浩明「分子両末端にフルオロアルキル基を有する二量体型安息香酸エステル誘導体で形成したイオン液体ゲルの熱物性」日本化学会 第 13 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P6-112)、発表日：2023/10/18
- 19) ○鈴木野乃花、遠藤唯、初田優里、植村啓志、河辺浩輔、松本健太、森田由紀、岡本浩明「クマリン骨格を有する *p*-置換安息香酸エステル誘導体における置換基がゲル形成に与える影響とレオロジー測定」2023 年日本化学会中国四国支部大会 山口大会 (山口大学常盤キャンパス)、ポスター発表 (1PB-48)、発表日：2023/11/11
- 20) ○藤田祐樹、松本健太、吉原稜一朗、砂田武尊、森田由紀、岡本浩明「分子両末端にフルオロアルキル基を有する二量体型安息香酸エステル誘導体で形成したイオン液体ゲルの CO<sub>2</sub> 吸収特性」2023 年日本化学会中国四国支部大会 山口大会 (山口大学常盤キャンパス)、ポスター発表 (1PB-49)、発表日：2023/11/11
- 21) ○Kenta Matsumoto, Junya Yamaguchi, Korato Kaetada, Yui Endo, Yuri Hatsuda, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto “Structural Analyses with Spectroscopic and Computational Studies of Organogels Formed by Liquid-crystalline Phenyl Benzoates” Chemical Society of Japan 104<sup>th</sup> Annual Meeting (Funabashi Campus, Nihon University, Chiba, Japan), Oral-B Lecture (A1443-2vn-04), Date of presentation: 19 March 2024.
- 22) ○牟田口颯馬、山口潤也、杉浦巧、松本健太、森田由紀、岡本浩明「4-(トリデカフルオロヘキシル)エチルチオ安息香酸フェニル誘導体における末端アルキル鎖が有機ゲルの熱物性に与える影響」日本化学会 第 104 春季年会 (日本大学船橋キャンパス)、ポスター発表 (P3-3vn-18)、発表日：2024/3/20
- 23) ○鈴木陽生、金只晃太郎、梶山大貴、松本健太、森田由紀、岡本浩明「4-アルコキシ安息香酸 4-(セミフルオロアルキルチオ)フェニル誘導体で形成した有機ゲルにおける熱物性と末端アルキル鎖長の相関関係」日本化学会第 104 春季年会 (日本大学船橋キャンパス)、ポスター発表 (P3-3vn-19)、発表日：2024/3/20
- 24) ○古城敦基、竹中稜太郎、金光壮太、松本健太、森田由紀、岡本浩明「分子両末端にフルオロアルキル基を有する安息香酸誘導体とビフェニルカルボン酸誘導体で形成した有機ゲルの熱物性およびレオロジー特性」日本化学会第 104 春季年会 (日本大学船橋キャンパス)、ポスター発表 (P3-3vn-20)、発表日：2024/3/20
- 25) ○Kenta Matsumoto, Junya Yamaguchi, Yuta Kawamoto, Yosei Suzuki, Soma Mutaguchi, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “Effect of Different Orientation of An Ester Group on Mesomorphic and Gelation Properties of Phenyl Benzoates Containing A Fluoroalkyl Chain” The International Liquid Crystal Society 29<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference [ILCC 2024] (Windsor Convention & Expo Center, Rio de Janeiro, Brazil), Poster Session (PS1.6), Date of presentation: 22 July 2024 [With Peer-Reviewed].
- 26) ○Hiroaki Okamoto, Yuri Hatsuda, Sho Kaku, Kenta Matsumoto, and Yuki Morita, “Gelation ability and self-assembly phenomena of liquid crystal materials having a coumarin skeleton at the terminal position” The International Liquid Crystal Society 29<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference [ILCC 2024] (Windsor Convention & Expo Center, Rio de Janeiro, Brazil), Poster Session (PS2.1), Date of presentation: 23 July 2024 [With Peer-Reviewed].
- 27) ○Kenta Matsumoto, Atsuki Kojo, Ryotaro Takenaka, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, “Syntheses, Mesomorphic and Gelation Properties of Phenyl Benzoates Core Containing Fluoroalkyl Chains” The International Liquid Crystal Society 29<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference [ILCC 2024] (Windsor Convention & Expo Center, Rio de

- Janeiro, Brazil), Poster Session (PS2.4), Date of presentation: 23 July 2024 [With Peer-Reviewed].
- 28) ○Hiroaki Okamoto, Kohei Arai, Takeru Sunada, Kenta Matsumoto, and Yuki Morita, “Synthesis and Mesomorphic properties of cyclotriphosphazene compounds having fluoroalkylated mesogenic cores” The International Liquid Crystal Society 29<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference [ILCC 2024] (Windsor Convention & Expo Center, Rio de Janeiro, Brazil), Poster Session (PS2.9), Date of presentation: 23 July 2024 [With Peer-Reviewed].
- 29) ○松本健太, 初田優里、遠藤唯、鈴木野乃花、加来翔、鈴木陽生、森田由紀、岡本浩明「安息香酸 2-オキソ-2*H*-クロメン-6-イルエステルの液晶性と有機ゲルの自己組織化現象」2024 年日本液晶学会討論会 (富山大学五福キャンパス)、ポスター発表 (PC18)、発表日 : 2024/9/11
- 30) ○Kenta Matsumoto, Yuki Fujita, Takumi Sugiura, Junya Yamaguchi, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, Ban-Peng Cao, Qiang Xiao, and Hiroaki Okamoto, “Synthesis and Electrochemical Properties of Fluorine-Containing Hydrophobic Ionic Liquid Gels with Low-Molecular Gelators”, PRiME 2024 (Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA), General Student Poster Session (Z01-4689), Date of presentation: 8 October 2024 [With Peer-Reviewed].
- 31) Kenta Matsumoto, Takumi Sugiura, Nonoka Suzuki, Yuki Morita, and ○Hiroaki Okamoto, “Synthesis and Electrochemical Properties of Organic Gel Electrolytes Based on Low Molecular Weight Gelators” PRiME 2024 (Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA), Late Poster Presentations in Batteries and Energy Storage (Late A-5088), Date of presentation: 8 October 2024 [With Peer-Reviewed].
- 32) ○鈴木野乃花、杉浦巧、山口潤也、金只晃太郎、松本健太、森田由紀、岡本浩明「ペルフルオロアルキルチオ基を有する安息香酸誘導体を用いたゲル電解質の電気化学物性」日本化学会第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P2-119)、発表日 : 2024/10/22
- 33) ○牟田口颯馬、山口潤也、杉浦巧、松本健太、森田由紀、岡本浩明「分子末端位にフッ素置換基を有するメルカプト安息香酸同族体の液晶性とゲル物性」日本化学会第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P2-120)、発表日 : 2024/10/22
- 34) ○鈴木陽生、松本健太、金只晃太郎、梶山大貴、森田由紀、岡本浩明「4-アルコキシ安息香酸 4-(セミフルオロアルキルチオ)フェニル同族体の液晶性と有機ゲルの熱物性」日本化学会第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P2-121)、発表日 2024/10/22
- 35) ○古城敦基、竹中稜太郎、松本健太、森田由紀、岡本浩明「フッ素置換基を有する安息香酸エステル誘導体で形成したシリコンオイルゲルの熱物性及びレオロジー特性」日本化学会第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (タワーホール船堀)、ポスター発表 (P8-116)、発表日 : 2024/10/24
- 36) ○古城敦基、竹中稜太郎、松本健太、森田由紀、岡本浩明「フッ素系安息香酸誘導体で形成したシリコンオイルゲルの熱物性およびレオロジー特性」日本化学会中国四国支部大会 2024 岡山大会 (岡山大学津島キャンパス)、ポスター発表 (1PB-87)、発表日 : 2024/10/16
- 37) ○牟田口颯馬、山口潤也、杉浦巧、松本健太、森田由紀、岡本浩明「4-(トリデカフルオロヘキシル)エチルチオ安息香酸誘導体の液晶性とゲル物性」日本化学会中国四国支部大会 2024 岡山大会 (岡山大学津島キャンパス)、ポスター発表 (1PB-89)、発表日 : 2024/10/16
- 38) ○岡林玲来、奥佳樹、松本健太、森田由紀、岡本浩明「クマリン骨格を有する安息香酸フルオロアルキルエステルの合成及びゲル化能」日本化学会第 105 春季年会 (関西大学千里山キャンパス)、ポスター発表 ([PA]-1vn-21)、発表日 : 2025/3/26

## 研究業績

---

- 39) ○春貴弘夢、遠藤唯、初田優里、松本健太、森田由紀、岡本浩明「クマリン骨格を有する三環性ジエステル化合物の合成と液晶性およびゲル化能」日本化学会第 105 春季年会（関西大学千里山キャンパス）、ポスター発表 ([PA]-1vn-22)、発表日：2025/3/26
- 40) ○阿部慎太郎、金重裕太、松本健太、森田由紀、岡本浩明「フルオロアルキル鎖を含む液晶性ゲル化剤と非液晶性ゲル化剤の混合によるゲル物性への影響」日本化学会第 105 春季年会（関西大学千里山キャンパス）、ポスター発表 ([PA]-1vn-25)、発表日：2025/3/26

## 謝 辞

研究室配属後から終始ご指導ご鞭撻いただきました山口大学大学院創成科学研究科の岡本浩明准教授、山口大学総合技術部の森田由紀技術専門職員に感謝申し上げます。また、本博士論文研究において様々なご支援をいただきました山口大学大学院創成科学研究科の隅本倫徳教授および江西科技師範大学の曹伴鵬准教授に感謝申し上げます。さらに、本博士論文執筆に際し、的確なご助言をいただきました山口大学大学院創成科学研究科の鬼村謙二郎教授、堤宏守教授、村藤俊宏教授、山吹一大講師に感謝申し上げます。

本研究、本論文を仕上げるにあたり、実験装置 (ATR/VT-IR) を快く貸し出していただいた株式会社エス・ティ・ジャパンの佐々木亮輔様、株式会社島津製作所の伊藤禎幸様、株式会社宇部理化の若林紀之様に心から感謝申し上げます。また、実験装置 (UV-Vis) を快く承諾していただきました山口大学大学院創成科学研究科・セラミックス工学研究室の藤森宏高准教授、島袋起徳学術研究員に心より感謝いたします。さらに、PFG-NMR の測定においてご支援いただいた株式会社日本電子の村田進様に心から感謝申し上げます。

研究室にて右も左もわからないときに率先して教えてくださった先輩の山口潤也様 (令和2年3月博士前期課程修了)、川本雄大様 (令和2年3月博士前期課程修了)、杉浦巧様 (令和3年3月博士前期課程修了)、吉原稜一朗様 (令和3年3月博士前期課程修了)、溝部大貴様 (令和3年9月博士前期課程修了) に感謝申し上げます。また、研究室にて叱咤激励しあい、盛り上げてくれた同期の木下一菜様 (令和2年3月卒業)、泊野竜也様 (令和4年博士前期課程修了)、中井啓博様 (令和2年3月卒業)、中村耕壮平様 (令和4年3月博士前期課程修了) に感謝申し上げます。さらに、研究室にて運営面でのサポートや雰囲気を作ってくれた後輩の秋山雅様 (令和3年3月卒業)、遠藤唯様 (令和5年3月博士前期課程修了)、金光壮太様 (令和3年3月卒業)、砂田武尊様 (令和6年3月博士前期課程修了)、竹中稜太郎様 (令和6年9月博士前期課程修了)、初田優里様 (令和6年3月博士前期課程修了)、森麻琴様 (令和4年3月卒業)、呼子京香様 (令和4年3月卒業)、石倉美空様 (令和5年3月卒業)、鈴木野乃花様 (博士前期課程2年)、ダン・ティン・フォン様 (令和5年3月卒業)、當間渚様 (令和5年3月卒業)、藤田祐樹様 (博士前期課程2年)、鈴木陽生様 (博士前期課程1年)、古城敦基様 (博士前期課程1年)、牟田口颯馬様 (博士前期課程1年)、阿部慎太郎様 (学部4年)、岡林玲来様 (学部4年)、財間亮輔様 (学部4年)、田原雄大様 (学部4年)、春貴弘夢様 (学部4年) に感謝申し上げます。

最後に、家族をはじめとするこれまでの人生で出会い、様々なご支援・ご指導いただきましたすべての皆様に感謝いたします。

なお、本研究の一部は以下の支援を受けました。この場を借りて御礼申し上げます。

- ・ 国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 「次世代研究者挑戦的研究プログラム [JPMJSP2111]
- ・ 山口大学基金「若手研究者による研究プロジェクトに対する支援事業 (2022年度、2024年度)」
- ・ ササクラ環境科学財団「第6回一般研究助成」
- ・ 九州大学情報基盤研究開発センター研究用計算機システムの一般利用 (山口大学包括契約)
- ・ 文部科学省先端研究基盤共用促進事業 (コアファシリティ構築支援プログラム) [JPMXS0440400023, 24]

令和7年3月吉日

松本 健太