

氏名	かに 蟹 江 澄 志
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3536号
学位授与の日付	平成12年7月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Synthetic Studies on Fluorine-containing Novel Liquid-crystalline Materials (含フッ素新規液晶材料の合成研究)
論文調査委員	(主査) 教授 檜山爲次郎 教授 大寫幸一郎 教授 木村俊作

論文内容の要旨

有機フッ素化合物は特徴的性質を示すので、医薬品のみならず高機能材料の分子設計・評価において近年注目されている。本論文は、穏やかな条件下にフッ素化が効率的に進行する「酸化的フッ素化反応」を新規液晶表示用材料の合成に応用し、これら材料の液晶性および電気光学的特性を精査した結果をまとめたものであり、七章からなっている。

第一章では、有機フッ素化合物の合成方法、特に求核的フッ素化法を概観し、現状と問題点について論じている。なかでも酸化的フッ素化法の概念を詳説して、その合成化学的特徴と適用範囲を論じ、この方法によってトリフルオロメチルアミンおよびトリフルオロメチルエーテルを合成するに至った経緯が述べられている。他方、液晶材料化学の進展、フッ素系液晶材料が注目されるに至る経緯を概説し、フッ素系液晶の特性および合成法を例示することにより液晶材料化学と有機フッ素化学の接点ならびに解決すべき問題点を論じている。最後に本論文により得られた成果を簡潔に要約している。

第二章は、ジチオカルバミン酸エステルの酸化的脱硫フッ素化反応によるトリフルオロメチルアミンの簡便な合成とその反応に関する研究をまとめたものである。本反応では、フッ化物イオン源として安定で取り扱いが容易な二水素三フッ化テトラブチルアンモニウムを用いることができる。基質の適用範囲が広く反応条件が穏和であるなどの利点が述べられている。さらに、トリフルオロメチルアミノベンゼン、ピリジンおよびピリミジンの合成では、反応温度を高めることによりフッ素化と同時に芳香環の4-位に臭素を位置選択的に導入できることを示し、これを手がかりとして炭素骨格の伸長や官能基導入に成功している。

第三章では、トリフルオロメチルアミノ基を有する新規液晶化合物の合成と物性が述べられている。これまで合成が容易でなかったため、トリフルオロメチルアミンの材料特性や生物活性は全く未知であった。本章ではトリフルオロメチルアミノ基を有する新規液晶化合物を合成し材料特性を調べた結果が述べられている。対応するメチルアミンと比較すると、トリフルオロメチルアミンの誘電率異方性が大きく異なり、熱的・化学的安定性に優れているため、ネマチック液晶および強誘電性液晶の添加剤として利用できることが明らかにされている。

第四章では、ジチオ炭酸エステルの酸化的脱硫フッ素化反応によるトリフルオロメチルエーテルの合成法が詳説されている。トリフルオロメチルエーテルを合成する既知方法は、きわめて過酷な反応条件を要したり基質の適用範囲が限られているなどの問題を有している。本章では、フェノールおよび第一級アルコール由来のキサントゲン酸エステルを70%フッ化水素/ピリジン錯体とN-ハロイミドで処理すると、基質の広い適用範囲において対応するトリフルオロメチルエーテルが収率よく合成できることを示している。また第二級アルコールのキサントゲン酸エステルを酸化的脱硫フッ素化する際、反応条件を選択することにより、フッ素置換生成物あるいはトリフルオロメチルエーテルを選択的に作り分けられることを示した。

第五章では、3-位置換フェニルトリフルオロメチルエーテルの合成法とその液晶表示用材料としての電気光学的特性が述べられている。4-位置換トリフルオロメトキシベンゼン型液晶はすでに液晶表示材料として実用に供されており、通常4-位置換トリフルオロメトキシベンゼンを出発原料として合成されている。しかし、これの入手が容易でないことが大きな問

題であった。酸化的脱硫フッ素化反応を利用する方法がこれらの合成に極めて有効であることを実証するとともに、合成した新規液晶材料の材料特性を明らかにしている。

第六章では、脂肪族トリフルオロメチルエーテルの液晶表示用材料としての特性が述べられている。第四章で確立した脂肪族第二級トリフルオロメチルエーテルの合成法にもとづいて、トリフルオロメトキシシクロヘキサン型新規液晶化合物をデザイン・合成し、その相転移挙動および液晶材料としての電気光学特性を調べ、現在実用に供されているトリフルオロメトキシベンゼン型液晶と比較した。その結果、ネマチック相上限温度、誘電率異方性、しきい値電圧および複屈折率などの液晶諸物性において優れた物性を示すことを見つけた。さらに、液晶側鎖末端におけるトリフルオロメトキシ基の効果を精査した結果も述べられている。

第七章では、アルケニル側鎖を有するネマチック液晶のジフルオロオレフィンへの変換と物性比較が述べられている。フッ素官能基を導入して物性変化を調べる研究を容易にするためには、既存の機能材料モデルにフッ素を直接導入できることが望ましい。この方針に基づいてアルケニル側鎖を有するネマチック液晶のオレフィン部位を直接 *vic*-ジフルオロオレフィンに変換する手法を開発し、合成したシスおよびトランスジフルオロオレフィンの相転移挙動および電気光学特性をもとのオレフィンと比較した。その結果、とくにシスジフルオロオレフィンはトランス体よりもしきい値電圧を下げ、屈折率異方性をよりおおしく低下させることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、「酸化的フッ素化反応」をトリフルオロメチル基やジフルオロビニル基を有する新規液晶表示用材料の合成に応用し、これら材料の液晶性および電気光学的特性を調べた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1) ジチオカルバミン酸エステルの酸化的脱硫フッ素化によってトリフルオロメチルアミンを合成することに成功した。この手法は、既存法に比べ基質の適用範囲がきわめて広く、反応条件が穏和であるなどの利点を有する。同官能基を有する新規液晶化合物の合成に利用している。

2) トリフルオロメチルアミノ基を有する液晶化合物の材料特性を明らかにするとともに、メチルアミン誘導体と比較して、トリフルオロメチルアミンが熱的・化学的安定性に優れていて、ネマチック液晶および強誘電性液晶の添加剤として利用できることを明らかにしている。

3) ジチオ炭酸エステルを酸化的脱硫フッ素化してトリフルオロメチルエーテルを簡便に合成する方法を確立した。この方法によれば、フェノール、第一級および第二級アルコール由来のジチオ炭酸エステルから対応するトリフルオロメチルエーテルが収率よく合成できる。とくに第二級アルコールから対応するアルキルトリフルオロメチルエーテルを初めて合成したことは特筆に値する。

4) 3-トリフルオロメトキシ基を有するベンゼン核をメソゲンとする液晶の合成法を示すとともに、合成した新規液晶材料が TFT 用材料として優れた特性をもつことを示した。

5) 脂肪族トリフルオロメチルエーテル官能基をもつ液晶を合成し、その表示用材料としての性質を明らかにした。なかでもトリフルオロメトキシシクロヘキサン型新規液晶材料は、現在実用に供されているトリフルオロメトキシベンゼン型液晶に比べ、ネマチック相上限温度、誘電率異方性、しきい値電圧および複屈折率などの液晶諸物性において優れていることを示した。

6) アルケニル側鎖を有するネマチック液晶をジフルオロオレフィンに変換する手法を確立するとともにその液晶材料特性を明らかにした。とくにシスジフルオロオレフィンはトランス体よりもしきい値電圧を下げ、屈折率異方性をよりおおしく低下させる特徴的材料であることを明らかにした。以上要するに本論文は、有機フッ素化合物の簡便な合成手法を新たに開発し、新規液晶表示材料を合成して、その材料特性を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少ない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年6月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。