

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis of Pyrrole-Containing
Liquid-Crystalline Polymers
and New Forms
(ピロール含有液晶ポリマーおよび形状体の合成)

氏名 金 奎植

第1章 緒言

新しい有機材料として注目を集めてきた液晶は、結晶と液体両方の性質を兼ね備えている。低分子液晶はディスプレイ材料として有名である。一般的に高分子液晶はメソゲンがついている位置により主鎖型と側鎖型に分けられる。主鎖型液晶はその高い配向性により、強度や弾性率が高く、耐熱性が優れたため高性能材料として利用されている。側鎖型液晶は主鎖と側鎖のメソゲンの間に柔らかいスペーサーが存在しており、高分子の特徴と液晶的な機能の両方の特徴を生かすことが期待されている。特に側鎖の官能基を変えることにより、情報貯蔵・非線形光学・強誘電性・反強誘電性材料としての応用が期待されている。

規則正しい高度な分岐を持たせた単一分子量の dendritic 分子は、ワクチン、人工酵素、分子間エネルギー移動の媒体など様々な分野で応用の期待が高まっており新しい応用を目指して研究されている。Dendritic 分子の特性は dendritic 分子の核、枝、末端基によりきめられる。また末端部位の反応性により新しい官能基の導入ができる。最近の研究では水素結合やメソゲン含有により液晶性を見せる dendritic 分子の研究が報告されている。

本研究では側鎖型液晶高分子の末端に官能基としてピロール誘導体を付けることにより、分子配向性と電子機能性を秘めた液晶高分子の合成を試みた。またリジンドendritic 分子の末端にメソゲンを持つピロール誘導体を付けることにより官能基を持つ液晶 dendritic 分子の合成を試みた。

第2章 二官能性液晶モノマーによる選択的な反応

目的 側鎖型液晶高分子は機能性材料として研究されている。側鎖はメソゲンとスペーサーでなりたち、官能基を付けることができる。ピロール高分子は高い導電性と一般環境下で優れた安定性を見せる。しかし、固有の非溶解性や非溶融性によりキャラクタリゼーションや加工は制限される。そのためスペーサーを付けることにより加工性を与える。また液晶性を与えることによりさらに物理的な特性を上げられる。本研究においては、アクリル基とピロール基を有する二官能性液晶モノマーを合成し選択的な重合を行い得られたポリマーの液晶性の調査を目的にした。

結果と考察 二官能性液晶モノマー、モデル化合物、アクリル高分子および、ピロール高分子の構造を Scheme 1 に示す。ピロールを持つ化合物 3 そして官能基を持たない 4 は、官能基が液晶性に与える影響を調べるため合成した。モノマー 1 の構造は ^1H と ^{13}C NMR 分光法により調べた。ピロールに起因するピー

クが6.14と6.65ppmに、そしてアクリルに起因するピークが5.8–6.42ppmに見られた。他の化合物も分子設計通りのピークを見せた。これらの液晶性はDSC及び偏光顕微鏡により調べた。モノマー1は84.2℃、93.6℃、100.4℃、136.3℃で吸熱ピークを持っている。他の化合物も液晶である証拠になる吸熱ピークを見せている。偏光顕微鏡により調べた結果、モノマー1とモノマー2ではスメクチック液晶相が見つかった。モデル化合物3と4はスメクチック液晶相以外にもネマチックも見られた。このようにアルキレンスペーサーの長さや置換基による液晶の変換は他の液晶化合物にもよく見られる。特にピロールを有する化合物はHomeotropic mannerで配列する傾向があった。

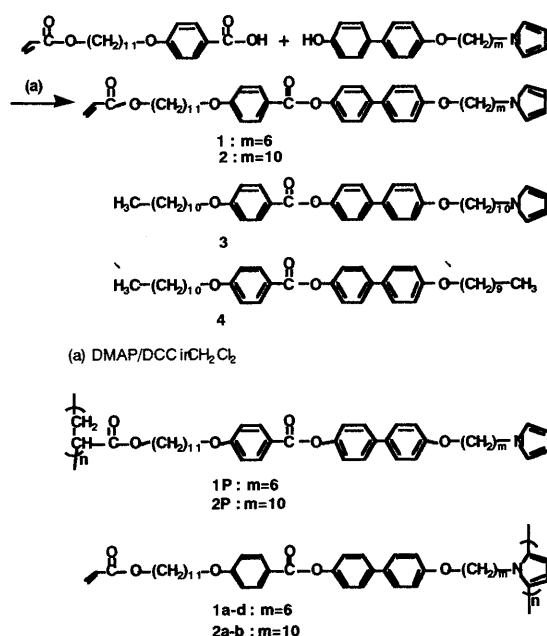
ラジカル重合によりモノマー1と2からピロールを持つポリマー1Pと2Pを得た。ポリマーの数平均分子量は 1.39×10^4 と 1.55×10^4 であった。NMR分光法によりポリマーの構造を確認した。主鎖に起因するピークはベースラインに隠れた。また主鎖に近い炭素4のピークが非常に小さいが、これはこの炭素が主鎖と側鎖に挟まり分子運動が制限されたためと思われる。DSC及び偏光顕微鏡観察によりピロールを有するポリマー1Pと2Pからスメクチック液晶相が見つかった。

末端にアクリルを有するN-置換されたポリピロール誘導体は二官能性液晶モノマーから酸化重合により合成した。ポリマーの数平均分子量は 6.5×10^3 から 11.7×10^3 であった。しかし何回の洗浄にもかかわらずオリゴマーを完全には除けなかった。低い収率は何回も繰り返された洗浄や重合の間に架橋構造ができたためと思われる。高分子の構造は ^1H と ^{13}C NMRやFT-IR分光法により確認した。モノマーに比べるとポリマーのピロール部位の炭素である34番と35番のピークがなくなりピロール部位での重合を証拠できる。またピロール部位に近い33番と32番のピークなくなっているが、これも分子運動の制限によるものと思われる。FT-IR分光法ではピロール部位のC-H振動ピークが 725 cm^{-1} で出る。このピークの強度を調べる事によりピロール部位での酸化重合の確認ができた。

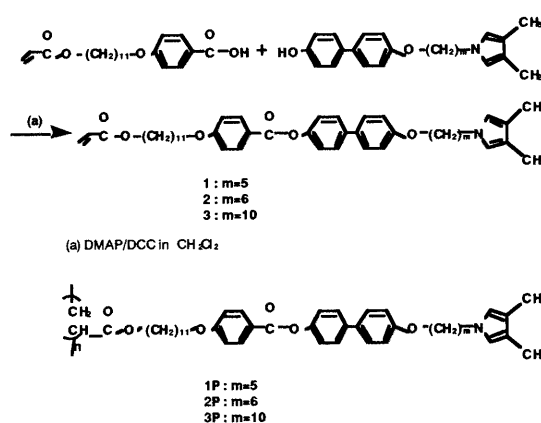
第3章 3, 4-ジメチルピロールを有する側鎖高分子液晶の合成

目的 液晶の分子配向性と共役高分子の電子機能性を兼ね備えた物が分子レベルの電子デバイス材料として研究されている。ポリピロールやその誘導体は高い導電性、一般環境下での安定性や重合し易いので注目を集めている。特にメソケン有するポリピロール誘導体は異方性導電性や共役鎖の長さを効果的に調節できるため物理的な特性が改善される可能性がある。しかし、 α - β 結合により溶解性や効果的な共役長さが減少されている。そのため3, 4-置換されたピロールから液晶モノマーの合成ができれば、異方的導電性や共役長さの効率的構築が期待できる。

結果と考察 二官能性液晶モノマーはマルチスステップ反応により合成した。モノマー合成の最終ステップや3, 4-置換されたピロールを有するアクリル高分子の構造をScheme 1に示す。モノマーの構造は ^1H と ^{13}C NMR分光法により確認した。モノマー3は3, 4-ジメチルピロールに起因するピークを2.0と6.36 ppmにアクリルに起因するピークを5.8-6.42 ppmに見せた。 ^{13}C NMR測定ではアクリル炭素によるピークが128.64, 130.45, 165.01 ppmに、ピロールに起因するピークが117.49, 118.33 ppmにあっ



Scheme 1. Structure of liquid crystalline bifunctional monomers, model compounds, polyacrylates, and polypyrroles.



Scheme 2. Structure of liquid crystalline bifunctional monomers and polyacrylates.

た。特に、10.04 ppm にあるシングルピークは二つのメチルがピロールの3と4にある明確な証拠である。モノマーの液晶性はDSC及偏光顕微鏡により調べた。モノマー1は53.6°C (ガラス状態から結晶)、69.7°C (結晶からスメクチックX)、103.0°C (スメクチックXからスメクチックC)、128.0°C (スメクチックCからスメクチックA)、147.9°C (スメクチックAから等方性液体) に吸熱ピークを見せている。モノマー2や3も液晶である証拠になる吸熱ピークを見せている。しかしすべてのモノマーについて冷却 (10°C/min) 過程で液晶状態からガラス化が起った。またHomeotropic mannerで配列が起った。

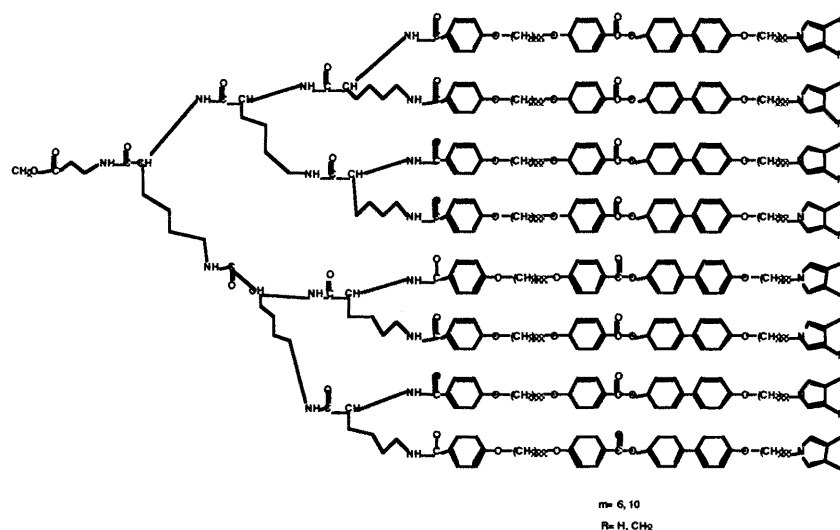
ラジカル重合によりピロールを持つ側鎖型液晶ポリマーが得られた。数平均分子量は 1.04×10^4 から 1.65×10^4 であった。ポリマーはピロールに起因するピークをモノマーと同じ所で見せている。ポリマーはネマチック相を見せたが、高い粘性のため鮮明な液晶を見出せなかった。

第4章 ピロールを有するリジン dendron の合成

目的 デンドリマーの特性

は核、繰返し単位、末端官能基によって決められる。特に溶液状態では末端官能基の数と性質がデンドリマーの特性を決める。ペプチド結合により得られるリジン dendron はおもに、ドラッグデリバリー、ワクチン、人工酵素などの創成を目的にして研究されている。溶液状態でのデンドリマーのコンホメーションは重要であるが、特に末端官能基の配向が重要な役割を果す。リジン dendron の末端官能基にメソゲンを結合させることにより、デンドリマーの構造と

液晶性との相関を調べようとしている。Scheme 3にピロール含有リジン dendron の構造を示す。リジン dendron の構造は ^1H と ^{13}C NMRにより確認した。リジン dendron の液晶性はDSC及び偏光顕微鏡により調べた。



Scheme 3. Structure of lysine dendron containing mesogen and pyrrole moiety.