

## 審査結果の要旨

論文提出者氏名 金 奎植

液晶は液体状態でありながら分子配向性という性質を持っているため化学者や物理学者達に注目されて来た。特にその分子配向性を利用したディスプレイの発明から、液晶は科学者のみでなく一般の人々の生活に欠かせない身近な商品の一つとなった。液晶高分子はスペーサーとメソゲンまたは官能基の組み合わせにより高性能な機能性材料となる。特に側鎖型液晶高分子は高分子の特徴と液晶の機能を兼ね備えた新しい機能性材料として注目を集めている。 dendritic は規則正しい枝分かれ構造を有する高分子であり、一般高分子とは違う構造や性質を持っている。そのユニークな構造に起因する特徴を利用して、ワクチンや人工酵素そして分子間エネルギー移動の媒体などとしての応用を目的に、さまざまな分野で研究が行われている。特に dendritic の特徴を決める要因の一つである末端官能基の修飾により新しい機能を持つ材料の設計が可能である。本論文は、液晶の分子配向性を持った新しいタイプの情報処理材料や、 dendritic のユニークな構造を利用した導電性の期待できる材料の開発について述べており、4章で構成されている。

第1章は序論であり、液晶物質の化学構造や種類、液晶状態の分類と応用、さらに dendritic の合成法と応用研究について説明し、本研究の目的と意義を明示している。

第2章では、分子が配向した液晶分子組織構造と導電性高分子の機能を兼ね備えた新しい材料の設計を目的に、アクリル酸エステルとピロールを有する二官能性液晶モノマーを合成して選択的な重合を行い、得られたポリマーの構造や液晶性を調べている。分子の両末端に重合が可能であるアクリル酸エステルとピロールを有する二官能性液晶モノマー及びその類似構造を有するモデル化合物を合成している。モノマーやモデル化合物の構造は $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$  NMRにより調べ、液晶性はDSC及び偏光顕微鏡により確認している。また、偏光顕微鏡により、特徴的なスメクチック液晶相やネマチック相を観察している。特にピロールを有するモノマーはホメオトロピックマナーで配列することを見いだしている。ラジカル重合により得られたポリマーはピロール基を持ち、液晶性を示すことを報告している。ポリマーの数平均分子量は $1.39 \times 10^4$ と $1.55 \times 10^4$ であり、NMRによりポリマーの構造を確認している。DSC及び偏光顕微鏡観察によりピロール基を有するポリマーからスメクチック液晶相が見つかった。一方、末端にアクリル酸エステルを有するN-置換されたポリピロール誘導体の数平均分子量は $6.5 \times 10^3$ から $11.7 \times 10^3$ であり、ポリマー構造はNMRとFT-IRにより確認している。モノマーと比較してポリマーのピロール部位の炭素のピークが消失することから、ピロール部位で重合していると結論づけている。ポリマーのFT-IRではピロール部位のC-H振動ピークが $725\text{cm}^{-1}$ に出るため、この

ピークの強度を調べることによりピロール部位での酸化重合を確認している。

第3章では、異方的導電性や共役鎖の長さの効果的な調節を目的としてアクリル酸エステルと3,4-置換されたピロールを有する二官能性液晶モノマーを多段階反応により合成し、その重合によって得られたポリマーの構造と液晶性を調べている。モノマーの液晶性をDSC及び偏光顕微鏡により調べた結果、3,4-置換されたピロール誘導体から液晶性の発現ができたとしている。このモノマーのラジカル重合により得られたピロール基を持つポリマーの数平均分子量は $1.04 \times 10^4$ から $1.65 \times 10^4$ であり、ポリマーの液晶性についてもDSC及び偏光顕微鏡により確認している。3,4-置換されたピロールを有する液晶ポリマーは異方的導電性や共役鎖の長さの効果的な調節を可能にする材料になると考察している。

第4章では、 dendritic の末端官能基として導電性物質であるピロールを導入することにより新しい導電性材料を開発することを目的としている。アラニンを出発物として第3世代のリジン dendritic を得、その構造を $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  および二次元 NMR により確認している。さらにピロールとの反応により末端部位をピロールに置換している。 dendritic の末端にピロールを持つ第3世代のリジン dendritic による液晶性の発現には成功していないが、分子構造の計算から dendritic 末端のピロール部位が分子の表面に出ていることを明らかにし、 dendritic の特徴を生かした新しい導電性材料の可能性を示している。

以上述べたように、本論文は機能性を有する液晶高分子材料を設計するための新しい方法論を提案し、その有効性を実施しているもので、得られた新規高分子液晶物質に関する新しい知見は化学生命工学の分野に寄与するところ大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。