

Title	芳香族アミン誘導体由来バイオベース機能性高分子の研究
Author(s)	Kan, Kai
Citation	
Issue Date	2014-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12095">http://hdl.handle.net/10119/12095</a>
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	關 凱		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 345 号		
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日		
論文題目	Studies on functional bio-based polymers from aromatic amine derivatives (芳香族アミン誘導体由来バイオベース機能性高分子の研究)		
論文審査委員	主査	金子 達雄	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		寺野 稔	同 教授
		山口 政之	同 教授
		松見 紀佳	同 教授
		戸木田 雅利	東京工業大学 准教授

### 論文の内容の要旨

The development of bio-based functional polymers is significant for the establishment of a sustainable low-carbon society. Although various bio-based polymers have been developed, almost all of them were aliphatic polyesters which generally have no specific function. In this respect, these aliphatic bio-based polyesters can be used in the category of commodity plastics, but the widespread use of bio-based polymers is very difficult to achieve given the severe competition with the commodity plastics currently in use. The functionalization of bio-based polymers is very important for applications in advanced fields.

From this concept, bio-based plastics having a performance high enough to use as variety of functional plastics would be highly suitable. The introduction of an aromatic component into a thermoplastic polymer backbone is an efficient method of intrinsically improving material performance. For example, poly(*p*-phenylene-2,6-benzobisoxazole) (PBO) exhibited ultrahigh strength/high modulus properties because they had a rigid-rod structure to exhibit liquid crystal phase. The polymer is able to obtain from 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (3,4-AHBA) derived from microorganism *Streptomyces griseus* as a precursor for several secondary metabolites. 3,4-AHBA is a renewable, functional benzene derivative with three substituents of amino, carboxyl, and hydroxyl groups. Here the author prepared a couple of environmentally friendly, functional polymers such as (1)  $\pi$ -conjugated conductive polymer, (2) liquid crystalline copolymer, and (3) novel  $\pi$ -conjugated PBO using a bioderived resource 3,4-AHBA in order to contribute the establishment of sustainable low-carbon society as follows

(1) 3,4-AHBA contains aniline in the structure. In this meaning,  $\pi$ -conjugated

polyaniline derivative, P(3,4-AHBA) was prepared by electropolymerization method. P(3,4-AHBA) has higher solubility in various polar solvents, compared to polyaniline, due to the side groups of carboxyl and hydroxyl. The polymer also showed unique properties such as solvatochromism and halochromism, and gave a flexible film with a conductivity as high as that of semiconductor.

(2) 3,4-AHBA has two functional groups such as hydroxyl and carboxyl, and it could be applied for polyester with aniline moiety. Here the author prepared the thermotropic liquid-crystalline copolymer, poly{3-benzylidene amino-4-hydroxybenzoic acid (3,4-BAHBA)-*co-trans*-4-hydroxycinnamic acid (4HCA)} (P(3,4-BAHBA-*co*-4HCA)) by a thermal polycondensation of 3,4-BAHBA and 4HCA which is one kind of phenolic biomonomer. The copolymers showed liquid crystalline phase, and the oriented films of the copolymers showed polarized fluorescence properties.

(3) 3,4-AHBA could oxidize amine to nitro group, and reduce carboxyl to get aldehyde compound 3-nitro-4-hydroxy benzaldehyde (3,4-NHBAL). By using 3,4-NHBAL, it could easily react with amine such as hydrazine to get symmetric compound. Here the author prepared novel aromatic symmetric precursor, poly(hydroxyl amide) by starting from 3,4-NHBAL and the stepwise cyclization from precursor to PBO under different thermal conditions. PBO precursors showed good solubility, and its film converted to PBO by heating.

In conclusion, the author designed new  $\pi$ -conjugated polymer systems from 3,4-AHBA as a renewable resource. It could play an important role to replace not only petroleum-based polymers but also apply for liquid crystalline materials, photo functional advanced materials, and engineering plastic materials.

## 論文審査の結果の要旨

再生可能資源を用いた材料開発は、低炭素化社会の実現および資源枯渇などを解決するための基盤的研究の一つである。一方、生体分子は構造の複雑なものが多く、その利用に際しては新たな反応化学の追求が必要となることから、グリーンケミストリーへのインパクトも高い。本研究では、放線菌由来の未利用バイオ分子である芳香族アミノ酸の 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 (3,4-AHBA) をターゲットとした。当該分子は芳香環に直接三種類の官能基が存在するため  $\pi$  電子密度を官能基変換により調整出来るため様々な光機能性材料を創出出来ると考えられる。本論文では、以上の考えの下で 3,4-AHBA 由来の新規バイオベースポリマーの開発した結果をまとめた。以下に具体的な各章の内容を示す。

第一章では、本研究の背景と意義を述べた。

第二章では、3,4-AHBA を電界重合することでポリアニリン誘導体を合成した。当該ポリマー

は、側鎖に二種類の親水性官能基を有するため、一般のポリアニリンよりも溶解性に優れることが分かった。また、ソルバトクロミズムおよびハロクロミズムなどの色調変化がみられ、そのメカニズムについて議論した。最後に、成膜性の良いセルロース誘導体とのポリマーブレンドフィルムを作製した。このフィルムは、半導体に匹敵する導電性を示した。

第三章では、3,4-AHBA をアルデヒドで保護した構造の 3-ベンジリデンアミノ-4-ヒドロキシ安息香酸と 4-ヒドロキシ桂皮酸を共重合させて、液晶高分子を合成した。この高分子のガラス転移点は 100 °C を超え、バイオマス由来エンジニアリングプラスチックとして十分高い耐熱性を示した。また、容易にガラス板上で配向フィルムを作ることが出来たため、配向状態において蛍光測定を行うことで、偏光方向変化により色調の変化するユニークな素子を開発した。

第四章では、3,4-AHBA 誘導体の対称モノマーの合成・精製を行い、低温重縮合法を用いて、ポリヒドロキシアミドを合成した。後に、フィルムを作製し、加熱閉環反応によりポリベンゾピスオキサゾールへと変換した。本ポリマーは耐熱性が高いだけでなく、 $\pi$  共役が長い分子構造を有するため、蛍光性を示し、光機能性ポリベンゾオキサゾールとしての有効利用の可能性が示唆された。

第五章では全ての章を総括した。

以上、本論文は芳香族アミノ酸由来の未利用バイオ分子を用いた新規機能性バイオベース高分子材料の開発に関して述べたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。