

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350112

研究課題名(和文)放線菌由来生体分子を用いた非対称ポリベンズオキサゾール液晶材料の創出

研究課題名(英文)Development of LC materials from asymmetric polybenzoxazoles using streptomyces-derived biomolecules

研究代表者

金子 達雄 (Kaneko, Tatsuo)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：20292047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円、(間接経費) 4,110,000円

研究成果の概要(和文)：持続可能社会構築には欠かせないバイオプラスチックの分野において高耐熱性バイオ高分子を開発することは必須の課題である。本研究では放線菌の作る3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸(34AHBA)とその誘導体を出発物質とし、高耐熱性を効率よく誘導するベンズオキサゾール構造の剛直高分子を合成した。具体的には、34AHBAの酸化体である3-アミノ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(34AHBAL)からポリベンズオキサゾール(PBO)のモノマーであるヒドロキシアミンを合成した。さらに、バイオ由来の芳香族ジカルボン酸と重縮合することで耐熱温度のPBOフィルムや液晶機能を示すPBOを合成した。

研究成果の概要(英文)：Development of high-thermoresistance biopolymers is a challenging subject in the field of bioplastics indispensable for establishment of sustainable society. In this study, we selected 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (34AHBA) and its derivative which is originated from *Streptomyces griseus* as a starting material, and synthesized rigid-rod polymers with a benzoxazole structure inducing efficiently to high-thermoresistance. Actually oxidized derivative of 34AHBA, 3-amino-4-hydroxybenzaldehyde (34AHBAL), was modified to prepare a kind of hydroxyamines which is a monomer of polybenzoxazoles (PBO). Finally PBO film with a high-thermoresistance temperature and LC-functional PBO were successfully prepared.

研究分野：高分子合成化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子繊維・材料

キーワード：バイオプラスチック 生体分子 PBO 液晶 重縮合 放線菌

1. 研究開始当初の背景

(1)ポリベンズオキサゾール(PBO)

PBO系高分子は液晶配向性を持ち高配向繊維を与えるため、スーパーエンジニアリングプラスチック(スーパーエンブラ)の中でも最高の熱力学的性能を示す。またPBOのようなヘテロ環をメソゲンに持つ液晶高分子は多様な分子鎖間相互作用を示すため、種々の液晶相転移を示すと期待され、液晶学の観点からも興味深い。それにも関わらず、PBOの液晶構造と物性との相関はほとんど研究されていない。これはo-アミノフェノール類は化学合成が難しく多様な構造のPBOが得られないことが理由に挙げられる。一方、申請者は放線菌などの微生物は生合成により合成化学的に得るのが難しい種々の構造の生体分子を産生することに着目し、o-アミノフェノール基を持つ芳香族化合物の利用へと発想した。

(2)準備状況

申請者は主鎖型液晶性高分子に関する一連の研究を進め、以下のことを明らかにしてきた。

単独ではメソゲン(液晶誘導性官能基)とは成らないシンナモイル基などの短い部位でも、重合して連結させることで十分に硬いメソゲンとして機能することを示した。この発想のもと、メソゲンと連結基のみからなる分子鎖を合成し、分子量を1万以下に抑えることで融点を下げ、液晶発現が可能となった。

当該シンナモイル重合体は高配向性を示した。液晶配向フィルムの広角X線写真には、赤道線上にブロードな回折点がみられ、明らかに分子配向していることが示された。さらに、この配向成形体はエンジニアリングプラスチックに匹敵するレベルの高耐熱性・高力学物性を示した。

一方、ヘテロ環構造を持つ液晶性ポリイミドは多様な分子鎖間配列を示した。具体的には、イミド環とベンゼン環の電荷移動相互作用やベンゼン環同士のπスタッキングなどが同時に働き、これらの異なる環構造間における多様な分子鎖間力がはたらくことを、蛍光分光法から明らかにした。この相互作用多様性はPBOにおいても同様と考えられる。

放線菌由来のo-アミノフェノール類である3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸(34AHBA)から頭-尾非対称型液晶性PBOの合成系を確立した。具体的には、連携研究者が放線菌の生合成経路より見出した34AHBAに注目した。これを重合することで頭-尾非対称型PBOを得るための合成系を確立した。さらにこのPBOの濃硫酸溶液は液晶性を示した。

2. 研究の目的

以上の成果を発展させ、放線菌の産生する

生体分子から種々の頭-尾型非対称PBOを合成し、その液晶配向構造と熱力学的物性との相関を調べることで、メソゲン中のオキサゾール環の果たす役割を明確にし、かつ高性能なバイオベースPBOを創出する。この目的を達成するための3つの目標に対して以下の研究を行う。

- (1)遺伝子組み換え放線菌由来抽出分子を用いた頭-尾型非対称PBOモノマーを合成する
- (2) (1)で作成したモノマーとアミノ酸からの頭-尾非対称型液晶性PBOの合成と液晶配向制御
- (3)配向フィルムおよび高配向繊維の配向構造と熱力学的物性との相関の解明

3. 研究の方法

モノマーとして放線菌由来の生体物質である芳香族多官能性物質を含む全芳香族アミノ酸の一種である3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸(3,4-AHBA)およびその誘導体を選択し、種々のPBOを合成した。

4. 研究成果

(1)分子配向性と偏光発光性を有する芳香族バイオベースポリマーの合成

34AHBA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(34BAHBA)と液晶性天然モノマーであるヒドロキシ桂皮酸(4HCA)を共重合させて、頭尾非対称型発光性液晶高分子P(34BAHBA-co-4HCA)を合成した(図1)。本ポリマーは、34BAHBAの共重合比が45%以上になると190°C以上の加熱により、液晶性を示し、更に、容易にガラス板上で配向コーティングフィルムを得ることが可能であり、かつ本フィルムは蛍光性も示した。また、配向状態で蛍光測定を行い、偏光発光性を示すことも見出した。特に、2枚の偏光子でサンプルを挟み込み、それぞれの偏光子の方向を変化させて蛍光挙動を調べた所、偏光子を互いに直交させた場合に、その方向により蛍光強度だけでなく色調も変化する条件を見出した(図2)。

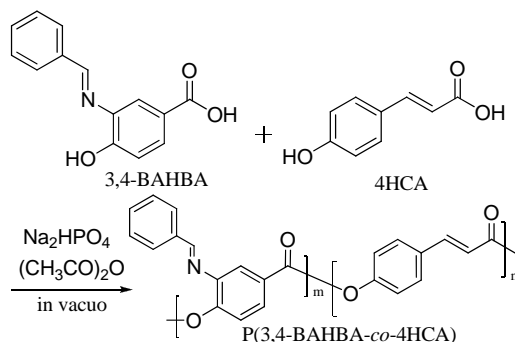


図1 3-ベンジリデンアミノ-4-ヒドロキシ安息香酸(34BAHBA)とヒドロキシ桂皮酸(4HCA)との共重合による頭尾非対称型液晶性ポリエステルの合成

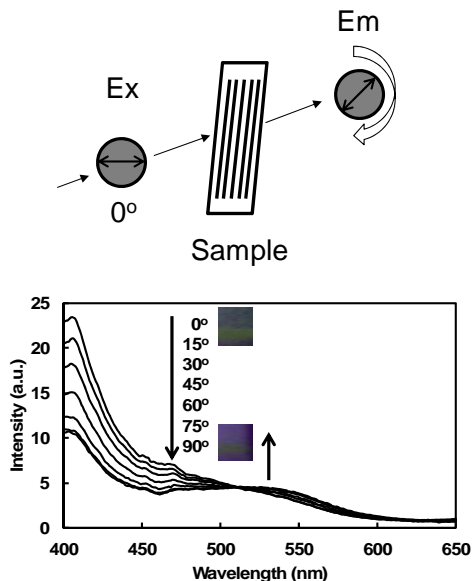


図2 2枚の偏光子でサンプルを挟み込み、ポーライザをサンプルのズリ方向に垂直に固定し、アナライザの方向を変化させて測定した蛍光スペクトル

### (2) II 共役系頭尾非対称バイオベースポリマーの合成

34AHBA を電界重合することで非対称ポリアニン誘導体 P(34AHBA)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、ポリアニンと比較して、優れた溶解性を示した。また、高分子溶液において、ハロクロミズム(図3)が観察できた。更に、様々な溶媒中において、ソルバトクロミズムも示された。また、P(34AHBA)とヒドロキシプロピルセルロースをポリマーブレンドして作製した導電性フィルムは、半導体と同様な値を出した。

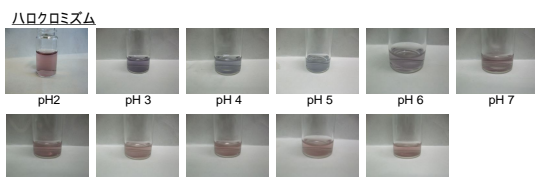


図3 34AHBA の電界重合により得られた頭尾非対称型バイオベースポリアニンのハロクロミズム

以上のように、34AHBA およびその誘導体を用いることで、液晶光学特性を示すポリマーが得られ、その偏光発光機能を持つことが分かった。さらに、別の分子設計により、今までにない最高の耐熱性を持つバイオベースポリマーが合成でき、またアミノ酸誘導体との重縮合により液晶性を示す PBO となることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1)

著者名

關 凱, 立山誠治, 金子達雄

論文標題

Polarimetry-controlled Fluorescent Color in Oriented LC Biopolyesters,

雑誌名

Macromol. Res

査読の有無

有

巻、年、頁

印刷中

DOI

配布中

2)

著者名

關 凱, 金子大作, 金子達雄

論文標題

Polarized Emission of Wholly Aromatic Bio-Based Copolyesters of a Liquid Crystalline Nature

雑誌名

Polymers

査読の有無

有

巻、年、頁

3, 2011, 861-874

DOI

10.3390/polym3020861

3)

關 凱, 山本拓之, 金子大作, 立山誠治, 金子達雄

論文標題

Novel  $\pi$ -conjugated bio-based polymer, poly(3-amino-4-hydroxybenzoic acid), and its solvatochromism

雑誌名

Pure Appl. Chem. in press.

査読の有無

有

巻、年、頁

86, 2014, 685-690

DOI

10.1515/pac-2013-1115,

〔学会発表〕(計12件)

1)

発表者

關 凱, 立山誠治, 金子達雄

発表標題

芳香族アミノ酸を用いたバイオ液晶ポリマーとその偏光変色機能

学会名 日本化学会北陸地区大会と研究発表  
会  
発表年月日  
2013年11月22日  
発表場所  
能美市、石川県

2 )  
発表者  
Rupali Sharma, 關 凱、立山誠治、金子達雄  
発表標題  
Synthesis of novel bio-based  
polybenzoxazole by possibly-microbial  
aromatic aldehyde and conventional amino  
acids  
学会名 日本化学会北陸地区大会と研究発表  
会  
発表年月日  
2013年11月22日  
発表場所  
能美市、石川県

3 )  
発表者  
Rupali Sharma, 關 凱、立山誠治、金子達雄  
発表標題  
Preparation of novel bio-based  
polybenzoxazoles via polycondensation of  
wholly aromatic microbial aldehyde and  
conventional amino acids  
学会名 International SYnposium on  
Advanced Materials  
発表年月日  
2013年10月17日  
発表場所  
能美市、石川県

4 )  
発表者  
關 凱、立山誠治、金子達雄  
発表標題  
Polarimetry-induced anomalous  
fluorescence behavior for LC bio-based  
polyarylates  
学会名 ICBP2013  
発表年月日  
2013年09月26日  
発表場所  
ソウル市、大韓民国

5 )  
発表者  
關 凱、立山誠治、金子達雄  
発表標題  
バイオ由来芳香族アミノ酸を用いた液晶性高  
分子の合成と偏光変色性  
学会名 第62回高分子討論会  
発表年月日

2013年09月11日  
発表場所  
金沢市、石川県

6 )  
発表者  
Rupali Sharma, 關 凱、立山誠治、金子達雄  
発表標題  
Synthesis of novel bio-based  
polybenzoxazoles from possibly-microbial  
aromatic aldehyde and conventional amino  
acids

学会名 第62回高分子討論会  
発表年月日  
2013年09月11日  
発表場所  
金沢市、石川県

7 )  
発表者  
金子達雄  
発表標題  
Innovative Molecular Designs of  
High-performance but Degradable  
Bioplastics  
発表年月日  
2013年03月29日  
学会名  
9th International Symposium on  
Weatherability  
発表場所  
JAIST品川キャンパス

8 )  
発表者  
關 凱、金子達雄  
発表標題  
Biomimetic design of liquid crystalline  
copolymers from phenolic microbial  
monomers and its polarized  
emission  
学会名 BMMP13  
発表年月日  
2013年01月23日  
発表場所  
高山市、岐阜県

9 )  
発表者  
金子達雄  
発表標題  
High-performance Biopolymers Derived  
from Aromatic Microbial Chemicals  
学会名  
IPC2012  
発表年月日  
2012年12月15日  
発表場所

神戸市、兵庫県

10)

発表者

關 凱、立山誠治、金子達雄

発表標題

Thermotropic bio-based polymers derived from wholly aromatic amino acid and their polarized photoluminescence

学会名

IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII)

発表年月日

2011年10月19日

発表場所

上海市、中国

11)

発表者

關 凱、立山誠治、金子達雄

発表標題

全芳香族アミノ酸を用いたバイオベースポリマーのクロミズム特性

学会名

ゲルワークショップ in 岡山

発表年月日

2011年9月30日

発表場所

岡山市、岡山県

12)

発表者

關 凱、立山誠治、金子達雄

発表標題

Preparation of nematic liquid crystalline polymers derived from wholly aromatic amino acid and their polarized photoluminescent properties

学会名

第60回高分子討論会

発表年月日

2011年9月29日

発表場所

岡山市、岡山県

〔図書〕(計1件)

1)

著者名

關 凱、金子達雄

論文標題

高性能・高機能植物分子由来プラスチックの開発

書名

植物由来ポリマー・複合材料の開発 第1章/  
第5節査読の有無

無

発行年

2011

最初と最後の頁

36-47

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

金子 達雄 (KANEKO TATSUO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル

サイエンス研究科・准教授

研究者番号: 20292047

(2)連携研究者

大西 康夫 (OHNISHI YASUO)

東京大学大学院農学生命科学研究科・教授

研究者番号: 90292789