

バイオ由来高性能ポリベンズイミダゾール共重合体の合成

北陸先端大（環境・エネルギー）

○森 陽祐, Md Asif Ali, NAG Aniruddha, 立山 誠治, 金子 達雄

【要旨】

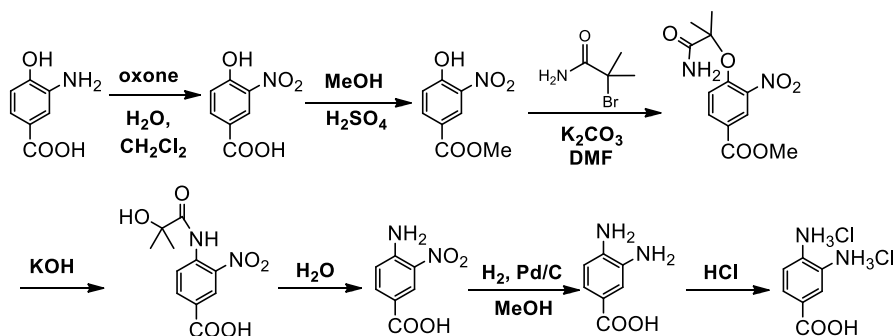
3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香(3,4-AHBA)は放線菌による生産が可能であり、モノマーとして用いる場合には耐熱性向上に不可欠な芳香環と異なる官能基を3つも有するユニークな生体分子でありポリベンズオキサゾール (PBO) への展開が検討されてきた。本研究では3,4-AHBA をPBOよりも高い力学強度・耐熱性を持つとされるポリベンズイミダゾール (PBI) の合成原料としての可能性を背景にその前駆体であるポリアミドの合成を行い、イミダゾール化に関する検討を行った。

【緒言】

再生可能資源を用いたバイオ由来プラスチック材料開発の研究は、持続可能社会実現のための課題の一つとして注目されている。これらバイオプラスチックの代表例の一つにポリ乳酸が挙げられるが、耐熱性及び力学特性が乏しい為、用途展開に限定がある。バイオプラスチックの用途展開を広げるため、これまでに我々はベンゼン環を有する再生可能資源を活用することでポリ乳酸より高性能で、エンジニアリングプラスチックに匹敵する性能を持つバイオ由来プラスチックの開発を起こった^[1]。今回、我々が設計したバイオ由来 PBI は、剛直性、 π - π 相互作用、軸対称性、分子間水素結合の特性を持つため、高分子として最高性能の部類の高強度・高耐熱性が期待出来る。本研究では、多官能性フェノール酸である放線菌由来物質 3,4-AHBA 誘導体である 3,4-DABA を用いて新規高分子(p(2,5-Benzimidazole-co-4-Benzamide)(p(2,5-BI-co-4-AB))などの合成と物性評価を目的とした。

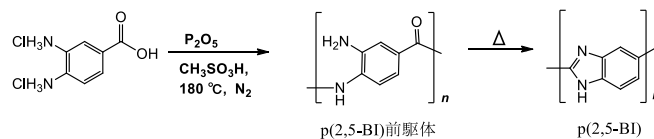
【実験】

3,4-AHBA の化学修飾 (Figure 1) を以下に示す。まずアミノ基を電子求引性であるニトロ基へ官能基変換した。次にカルボン酸をメチルエステル化により保護し、続いてヒドロキシル基-アミノ基変換反応であるスマイルズ転移反応を行った。最後にニトロ基の還元をして、塩酸塩化することで 3,4-DABA \cdot 2HCl を得た。



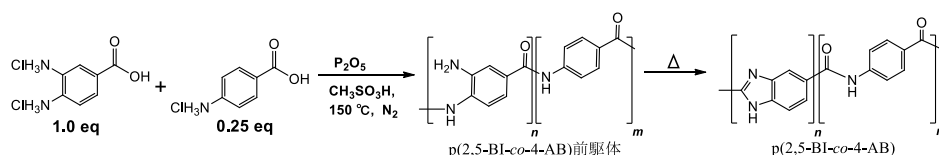
Scheme 1. 3,4-AHBA から 3,4-DABA の合成

p(2,5-BI)の合成方法を以下に示す(Scheme 2)。合成した 3,4-DABA・2HCl をメタンスルホン酸および五酸化ニリンを加え加熱重縮合することで p(2,5-BI)前駆体を得た。精製後、450°Cで熱環化させることで p(2,5-BI)を得た。



Scheme 2. p(2,5-BI)の合成

p(2,5-BI-co-4-AB)の合成方法を以下に示す(Scheme 3)。3,4-DABA・2HCl と 4-アミノ安息香酸二塩酸塩を加え、窒素置換した容器にメタンスルホン酸および五酸化ニリンを加え加熱重縮合することで p(2,5-BI-co-4-AB)前駆体を得た。精製後、420°Cで熱環化させることで p(2,5-BI-co-4-AB)を得た。

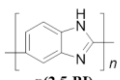
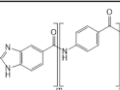


Scheme 3. p(2,5-BI-co-4-AB)の合成

【結果と考察】

スマイルズ転移反応には強い電子求引基が必要なためアミノ基をニトロ基へと変換した。合成した各中間体は ¹H-NMR および ¹³C-NMR、MS を用いて同定した。合成した 3,4-DABA を用いて、p(2,5-BI)および p(2,5-BI-co-4-AB)を合成した。その際、前駆体の環化温度を熱重量分析(TGA)により確認したところ、p(2,5-BI)は 450°Cで、p(2,5-BI-co-4-AB)は 420°Cであった。熱環化後の p(2,5-BI)および p(2,5-BI-co-4-AB)の構造は FT-IR によって確認した。Table 1 に合成した 2 種類の PBI の耐熱性および力学物性を示す。Table 1 から p(2,5-PBI-co-4-AB)の 10% 重量減少温度は 735°C を示した。また、フィルム of 引張試験を行ったところ、p(2,5-PBI-co-4-AB)の引張り強度は 61 MPa、ヤング率は 6.25 GPa となり p(2,5-BI)より成形加工性に優れた結果を示した。

Table 1. 合成した 2 種類の PBI の性能比較表

Polymer	10% 重量分解温度 (T_{10}) (°C)	引張り強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)
 p(2,5-BI)	628	95	7
 p(2,5-PBI-co-4AB)	735	61	6.2

謝辞：本研究は JST CREST のもとで行われた。

【文献】

1) Ohnishi, Y. *et al.*, *J. Biol. Chem.* **2006**, 281, 36944-36951.