JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	イタコン酸の不斉環化反応による高性能ポリアミドの合成
Author(s)	金子，達雄
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-5
Issue Date	2015-06-02
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/12826
Rights	
Description	研究種目：挑戦的萌芽研究，研究期間：2012～2014，課題番号：24655099，研究者番号：20292047，研究分野：高分子合成

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月　 ２ 日現在

機関番号：１３３０２
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2012～2014
課題番号：２４６５５０９９

研究課題名（和文）イタコン酸の不斉環化反応による高性能ポリアミドの合成

研究課題名（英文）Syntheses of high-performance polyamides by asymmetric reaction of itaconic acid

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）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：植物分子を出発物質として得られるバイオベースポリマーは脱石油・炭素固定の意味で重要なだけでなく、生体分子の構造から発想する新機能材料創成のための新しい学術分野である。しかし、その耐熱性など性能は低く応用範囲は限られている。本研究では広く流通している生体分子の一つであるイタコン酸からポリアミド（ナイロンTM）を初めて合成し、高耐熱のバイオプラスチックを作成した。また、その中にL体とD体の両方のアミノ酸を組み込んでポリアミド合成した所、それぞれ単独のアミノ酸のみを取り入れた時と比べて結晶化度が上がり、より高耐熱で高力学強度のバイオプラスチックを開発できた。

研究成果の概要（英文）：Bio-based polymers prepared from plant-derived starting-materials are important in the viewpoint of carbon-fixation and renewability. In addition, the bio-based polymers give a new field of functional polymeric materials induced from the specific structures of biomolecules. However the bio-based polymers are not applized very widely because of the low thermal resistance performance. In this project, the polyamides such as NylonTM were newly synthesized one of widely-circulating biomolecules, itaconic acid, and from which we developed high-thermoresistance bioplastics. Moreover the polymers prepared by incorporation of both of L-amino acid and D-amino acid showed a higher crystallization degree, higher thermoresistance, and higher mechanical properties than those prepared by each of L-amino acid and D-amino acid.

研究分野：高分子合成

キーワード：ポリアミド　イタコン酸　重縮合　ステレオコンプレックス　高耐熱ポリマー

１．研究開始当初の背景

植物分子を出発物質として得られるバイオベースポリマーは脱石油・炭素固定の意味で重要なだけでなく、生体分子の構造から発想する新機能材料創成のための新しい学術分野である。一方、スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）のほとんどが剛直な複素環や芳香環を持つことから分かるように、環状構造の導入は高分子の高性能化に有効な方法である。実際研究代表者らは、光反応性天然分子であるヒドロキシ桂皮酸ポリエステルフィルムの力学強度は、光環化反応により大きく上昇すること（50MPa→104MPa）を明らかにしてきた。これを分子間力の高いポリアミド系へと拡張すればより高い力学物性が期待できる。一方で、研究代表者らは一般のカルボン酸/アミン１：１塩からのアミド結合生成反応を拡張し、二カルボン酸/一アミンの１：１塩を加熱するとイミド環が効率よく生成することを見出した。この結果は塩の加熱反応が単純なアミド形成から発展できることを示す。

研究開始当初、研究代表者らは図１に示すようにイタコン酸とベンジルアミンの１：１塩を加熱すると、単純なアミドは形成せず、マイケル付加後に隣接カルボン酸と脱水環化し環状アミド化反応（ピロリドン環形成）が起こることを見出した。

２．研究の目的

生体分子であるイタコン酸とアミノ酸が示す環状アミド形成反応を利用し低吸水性・高耐熱性の高性能ポリ環状アミドの合成に向けて、以下の３つの目的を設定する。

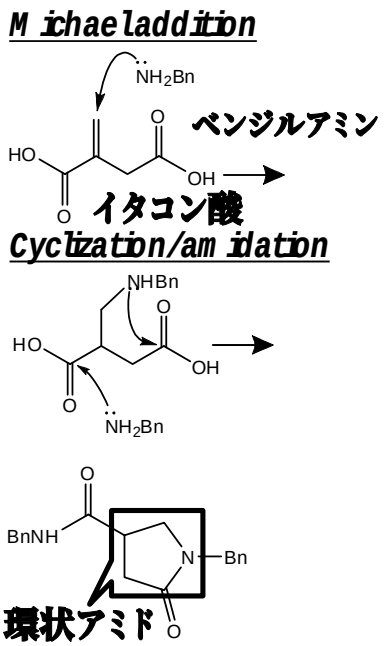
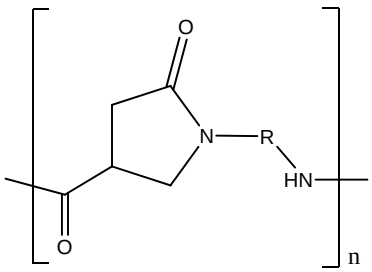


図１　イタコン酸とベンジルアミンの環状アミド化反応

１）イタコン酸とアミノ酸からのピロリドン環を含む非対称二カルボン酸モノマーの合成
２）非対称二カルボン酸モノマーからのポリアミド合成条件の確立
３）各種ポリアミドの結晶構造制御と構造物性相関の解明

３．研究の方法

大量生産されている生体分子のイタコン酸とアミンが示す環状アミド化反応を利用し、環状アミド構造を持つ高性能バイオベースポリアミドの合成を行う。イタコン酸は反応性の高いビニル基を持つ（図１）ため容易に副反応が想定され、今まで重縮合系モノマーとしての試みは無かったが、本提案ではこの特徴を積極的に利用する。具体的には１．に示す背景のもと、生体分子のイタコン酸と L-または D-アミノ酸の塩が示す環化アミド化反応条件を最適化する。特に、カルボン酸/アミンの塩をアミド基へと変換する反応を利用することで、原料の１：１モル混合比を崩さずに理想的に反応する方法を用いる。これにより得られる非対称モノマー由来の各種ポリアミドのコンプレックス化と結晶構造制御を行い構造と物性との相関を明確にすることで、高性能なバイオベースポリアミド（図２上：構造）の合成を行う。



R: aliphatic chains
aromatic rings

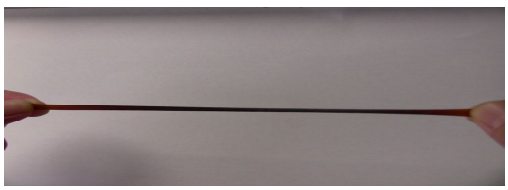


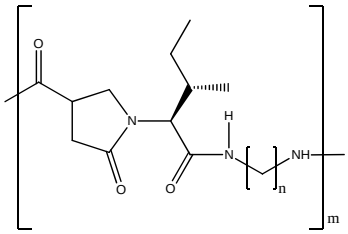
図２　本研究により合成した新規バイオポリアミドの一般式（上）、および代表的な成形体の写真（下）

４．研究成果

イタコン酸とアミノ酸からの非対称二カルボン酸モノマーの合成を以下の手順で行った。まず不斉中心の無いグリシンを用いて生成物の多様性を減らした反応系で条件を探り出した。このとき、アミノ酸のアミノ基は隣接するカルボキシル基の効果により反応性が低い状態にあることに留意し、この反応系に最適な触媒を選択した。結果として、

イタコン酸のメチルエステルを合成し、これとグリシンを反応させた。このとき t-BuONa を用いた場合に直接反応法で目的のピロリドン環を持つモノマー前駆体を合成できることが分かった。その後、メチル基の脱保護を行ったが、この脱保護が非常に難しく、一般の塩酸や水酸化ナトリウムおよびアンモニア水などを用いた場合には全く反応が進まなかった。最終的には、アルコール中に NaOH を混合した状態で系中に微量に含まれる水を用いてアルカリ加水分解させる方法が最も適切であることが分かった。この条件によりモノマーであるピロリドン環を有する二酸を合成できた。これによりモノマーであるピロリドン環を有する二カルボン酸モノマーを合成する条件を見出した。
次に、光学活性な L-アミノ酸へと系を移行するために、バリン、ロイシンおよびフェニルアラニンを用いて合成を行った結果、同様の方法で光学活性な二酸を得ることが出来た。一方、当初の予定であったジアステレオマー分離に関しては極めて困難であることが判明したため、実際は次に示す別のアプローチで光学活性制御を行い研究を進めた。

a



b

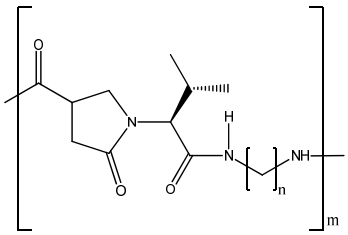


図３　イタコン酸とイソロイシンからなる二酸由来のポリアミド(a)およびイタコン酸とロイシンからなる二酸由来のポリアミド（ｂ）の構造式

具体的には側鎖の構造が若干異なるロイシンとイソロイシンを用いてポリイミドを合成した、イタコン酸と L-イソロイシンから成る二酸とアルキルジアミンを反応させたところ、数平均分子量が２万程度のポリアミドが得られた（図２下：成形体）。そのガラス転移温度 Tg は９７－１３６℃であり、一般のナイロンの Tg（６０℃程度）よりも高い値となった。これは剛直な環構造を持つためと考えられる。次に L-ロイシンとペンタンジアミンをからなるポリアミド（図３）を合成し、その物性を比較した所、Tg はイソロイシン由来ポリアミドの方が 20℃程度高く、力学強度も 50MPa 程度高いことが分かった。この理由として、イソロイシンの側鎖の光学活性基が何らかの相互作用生み出したものと考えた。そこで、L-ロイシン/ペンタンジアミン系ポリアミドの物性を改善するため、D-ロイシン由来のポリアミドを合成した所、L 体の時と殆ど同じ熱力学物性であった。一方、L 体と D 体のロイシン由来二酸をそれぞれ等量混合し、ノナンジアミンとの間でポリアミドを合成した所、Tg は 117℃まで上昇し力学強度が 126MPa まで向上した。また、DL 混合系のポリアミドは単独系とは異なる結晶構造を示し、かつ結晶化度が 2 倍程度高かった（図４）。これは、ステレオコンプレックス形成の証拠でもあり、非対称モノマーからの立体構造制御された高い熱力学物性を持つバイオプラスチックを得ることが出来、目的達成されたと言える。

A

B

C

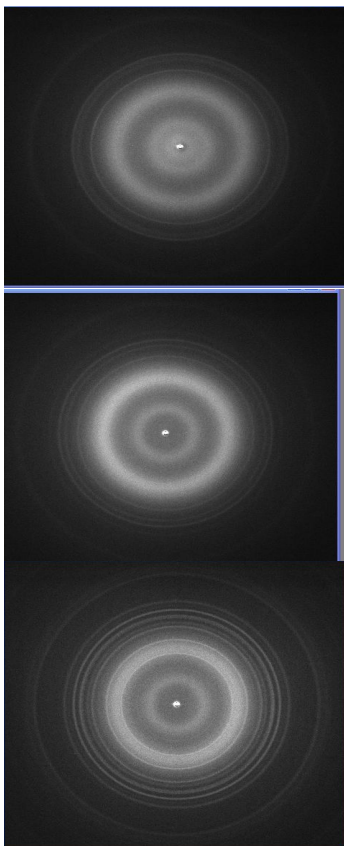


図４　イタコン酸とロイシンからなる二酸とヘキサメチレンジアミンから合成されたポリアミドの広角 X 線回折像。A)D-ロイシン由来、B)L-ロイシン由来、C) D-ロイシン/L-ロイシン混合物由来

また、開始当初予想出来なかった以下の現象も見いだした。ピロリドン環が光開環反応しポリアミドが光照射により水溶性へと変化するユニークな現象を見いだした。これは、ナイロン系廃棄物が環境中に散在してしまった際に太陽光と雨で浸食する可能性をしめしており、将来の環境分解性プラスチックにおいて非常に重要な現象である。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計６件）

1) 金子達雄、芳香環/ヘテロ環を有する超高性能バイオプラスチックの開発、バイオインダストリー、査読無、32 巻、2015、12-19
2) 金子達雄、ヘテロ環を有する超高性能バイオポリマーの開発、査読有、ペテロテック、38 巻 2015、41-46
3) 金子達雄、微生物分子の構造を基盤とする超高性能バイオプラスチックの分子設計、査読有、日本素材物性学雑誌、26 巻 1 号、2015、10-15
4) M. A. Ali, S. Tateyama 金子達雄、Syntheses of rigid-rod but degradable biopolyamides from itaconic acid with aromatic diamines、査読有 Polym. Degrad. Stabil. 109 巻、2014 、 367-372 DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.031
5) 金子達雄、モハマドアシフアリ、立山誠治、イタコン酸を利用した植物性高耐熱ナイロン、査読無、Polyfile、51 巻 8 号,2014、 18-21
6) M. A. Ali, S. Tateyama, Y. Oka, M. Okajima, D. Kaneko, 金子達雄、High-performance Biopolyamides Derived from Itaconic Acid and Their Environmental Corrosion、査読有 Macromolecules、46 巻 10 号、2013、3719–3725 DOI: 10.1021/ma400395b

〔学会発表〕（計１３件）

1) Md. Asif Ali, Nupur Tandon, Seiji Tateyama, 金子達雄、Synthesis of high performance environmentally-degradable biopolyamides derived from itaconic acid and their composites with Montmorillonite、The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014)、2014 年 12 月 2～5 日、EPOCAL TSUKUBA,つくば市、茨城県（優秀講演賞受賞）
2) Md. Asif Ali, Nupur Tandon, Seiji Tateyama, 金子達雄、High-performance bioplastics from renewable itaconic acid with physically cross-linked hybrids by montmorillonites、The joint symposium of the 22nd Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium (PN&G 2014)、2014 年 11 月 10～14 日、東京大学、文京区、東京都
3) Md.Asif ALI, Nupur TANDON, Seiji TATEYAMA, 金子達雄、Environmentally-degradable, High-performance Biopolyamides Derived from Itaconic Acid and their Composites with Montmorillonite、MACRO2014、2014 年 7 月 6 日～7 月 11 日、チェンマイ国際会議場、チェンマイ、タイ（ポスター賞受賞）
4) 金子達雄、High Performance Green-Innovation Polymers with Photoresponsive Functions（招待講演）、International Symposium of Green Innovation Polymer 2014 (GRIP2014)、2014 年 3 月 6～3 月 7 日、近江町交流プラザ、金沢市、石川県
5) Md. Asif Ali, Nupur Tandon, Seiji Tateyama, 金子達雄、Environmentally-corrosive, high-performance biopolyamides derived from itaconic acid and their composites with montmorillonite、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24～9 月 26 日、長崎大学、長崎市、長崎県
6) Md. Asif Ali, Seiji Tateyama, 金子達雄、Syntheses of polypyrollidones for itaconic acid bioconjugates with amino acid、平成 25 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会、2013 年 11 月 22 日、石川ハイテク交流センター、能美市、石川県
7) Nupur Tandon, Md. Asif Ali, Seiji Tateyama, 金子達雄、Nanohybridization of itaconate bioderived polypyrrollidones with Montmorillonite、日本化学会北陸地区講演会と研究発表会、2013 年 11 月 22 日、平成 25 年度石川ハイテク交流センター、能美市、石川県
8) Nupur Tandon, Md. Asif Ali, Seiji Tateyama, 金子達雄、Syntheses of itaconate-derived biopolyamides and their high performance Nanocomposites with montmorillonites、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日～13 日、金沢大学、金沢市、石川県
9) Nupur TANDON, Md. Asif ALI, Seiji TATEYAMA, 金子達雄、Nanohybridization of itaconate bio-derived polypyrrolidones with montmorillonites 、 International Symposium on Advanced Materials、2013 年 10 月 17 日～18 日、北陸先端科学技術大学院大学、能美市、石川県
10) 金子達雄、Lignin-mimetic molecular design of functional, biodegradable, aromatic biopolymers 、 13th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (招待講演)、2013 年 1 月 24 日、ホテルアソシア高山リゾート、高山市、岐阜県
11) 金子達雄、Development of high perfromence biodegradable plastics from aromatic biomolecules 、 1st International Workshop on Corrosion

and Protection Materials (招待講演)、2012年12月5日、VAST 、ハノイ、ベトナム

12) Md Asif Ali, Seiji Tateyama, Akio Miyazato, Daisaku Kaneko 金子達雄、Synthesis and Materialization of Bio-based Polyamides from Itaconic Acid 、 The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、2012年11月11日～14日、神戸市、兵庫県

13) Md. Asif Ali, Seiji Tateyama, Yuuki Oka, Daisaku Kaneko, Maiko K. Okajima,金子達 雄 、 Environmentally-degradable, Bioderived Polyamides Converted from Itaconic Acid Salts with Diamines、American Chemical Society (ACS)2012 Rocky Mountain Regional Meeting、2012年10月17日～20日、Denver、米国

〔図書〕（計１件）

1) Md. Asif. Ali, 金子達雄、Polyamide symthesis, “Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials” 印刷中 (2015)

〔産業財産権〕

○出願状況（計０件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.jaist.ac.jp/~kaneko/

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