

Title	ユニークな桂皮酸二量体を用いた高性能ポリマーの分子設計
Author(s)	野田, 拓海
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17770">http://hdl.handle.net/10119/17770</a>
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	野田 拓海		
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 532 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 24 日		
論文題目	Molecular Design of High-performance Polymers Using Unique Cinnamoyl Dimers		
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 教授
		藤本 健 造	同 教授
		松村 和 明	同 教授
		谷池 俊 明	同 教授
		生越 友 樹	京都大学 教授

## 論文の内容の要旨

For upcoming the sustainable society, the development of high-performance/functional biobased polymer materials has attracted interest from researchers. Cinnamoyl photodimers, which are derived from cinnamic acids by photo-assisted [2+2] cycloaddition, have high potentials to be used as monomers for the high-performance/functional polymers due to structural characteristics such as rigid structure, unique bending angles, chirality, and photodegradable cyclobutane. However, though cinnamoyl dimers have many interesting properties, only a few cinnamoyl dimer-based polymers were reported and the effects of cinnamoyl dimer moiety on the corresponding properties of polymers are not clear enough. In this thesis, the author describes effects of cinnamoyl dimer unit in polymer backbone on polymer properties through the developments of high-performance/functional polymers from unique cinnamoyl dimers.

This thesis is composed of following five chapters:

Chapter 1 describes the background and objectives of this research.

Chapter 2 describes the synthesis of mussel-mimetic photodegradable adhesive materials from 3,4-dihydroxycinnamoyl dimer (34THTA). The 34THTA was synthesized from 3,4-dihydroxycinnamate by solid-state photodimerization and then was polymerized to synthesize polyamides bearing adhesive catechol groups in the side chain. As a result, obtained copolyamide exhibited good adhesive properties of ~7 MPa for stainless steel substrate. In addition, the cyclobutanes in polymer backbone were cleaved by ultraviolet light irradiation. The results described in this chapter provide insights into the molecular design of eco-friendly, high-performance adhesive materials with photodegradability.

Chapter 3 describes the selective synthesis and polymerization of  $\beta$ - and  $\delta$ -type 4-aminocinnamoyl photodimers. In the solid-state photodimerization of 4-aminocinnamic acid derivatives, selective synthesis of each isomeric dimers was achieved by controlling molecular arrangements in the crystal. Density functional theory (DFT) calculations revealed that the  $\beta$ - and  $\delta$ -type photodimers possessed unique bending angles of 70° and 101°, respectively. In addition, each

obtained dimers were modified to diamine and dicarboxylic acid monomers then was used for the synthesis of polyamides. The present study provides a synthetic method for isomeric 4-aminocinnamoyl dimers, which have potential for high-performance and/or functional polymers based on the unique cinnamoyl dimer skeleton.

Chapter 4 describes the synthesis of soluble biobased polyimides from isomeric 4-aminocinnamoyl photodimer-based diamines with unique bending angles. The  $\beta$ , and  $\delta$ -type diamines, which were synthesized in chapter 3, were polymerized with tetracarboxylic acid dianhydrides to produce soluble polyimides. As a result,  $\delta$ -type dimer-based polyimides exhibited high thermostability and good solubility in organic solvents such as chloroform owing to its rigid and bending structure. The results described in this chapter showed the diamine with an angle of  $101^\circ$ , similar to  $\delta$ -type, had a suitable structure to provide solubility to the obtained polyimides. The present study provides insights into the molecular design of high-performance soluble polymers by focusing on the bending angles of the polymer chains.

Chapter 5 summarizes the syntheses and evaluation of high-performance/functional polymers using unique cinnamoyl dimers as the overall conclusions of this thesis. This research is mainly focused on the effects of cyclobutane rings in polymer backbone. since the cyclobutane rings are easily obtained by [2+2] cycloaddition of olefins, the obtained insights would be possible to expand other polymer systems including olefin structures.

**Keywords:** Biobased polymers, Polyamide, Polyimide, Cinnamic acid, Photodimerization, Cyclobutane.

## 論文審査の結果の要旨

生物由来資源の利活用やバイオ由来高分子材料の開発はSDGs 課題に対応するための重要課題である。本論文では、植物中などに存在する桂皮酸類の光二量体を題材に、化学修飾によるモノマー合成および重合を行った。さらに、得られた高分子の構造物性を議論することで、主骨格中の桂皮酸光二量体構造が高分子の物性・機能に与える効果を明らかにすることを目的として研究を進め、以下のように纏めた。

第一章では、バイオ由来分子である桂皮酸の光反応と得られる光二量体の構造的特徴、および当光二量体由来高分子に関する研究背景を述べ、従来報告されてきた論文をレビューすることで、本論文の位置づけを行い、目的・意義を述べた。

第二章では、植物中に多く存在する接着性官能基であるカテコール基を持つ桂皮酸誘導体の 3, 4-ジヒドロキシ桂皮酸に着目し、その光二量体を合成した。さらに、得られた光二量体を用いた新規光分解性接着材料の重合ルートを構築した。得られたポリアミドは従来の瞬間接着剤と同等の接着強度を有し、かつ主鎖構造中のシクロブタン環に基づく光分解性を有することを示した。

第三章では、4-ニトロ桂皮酸の固相光二量化反応において、結晶中の分子配列を化学修飾により制御し、種々の立体構造の異なる 4-ニトロ桂皮酸光二量体の選択的合成を達成した。また、密度汎関数理論により種々の桂皮酸光二量体の構造最適化を行い、その屈曲角を計算したところ、従来の分子設計では見られない角度であることを明らかにした。得られた二量体をジアミンおよびジカルボン酸に変換後、これらをモノマーとするポリアミドの合成を行った。その結果、本光二量体モノマーに関しては、一般

に重合が困難であることが知られている鋭角の屈曲角を持つモノマーの場合にも、重合可能であることを見出した。

第四章では、第三章で合成した屈曲構造を有する桂皮酸光二量体ジアミンモノマーを用いたポリイミドを合成し、その物性を評価した。その結果、一般にあらゆる溶媒に不溶であることが知られているポリイミドに関しても、高い溶解性があることが分かった。これは、主鎖構造中のシクロブタン環の構造に由来するユニークな屈曲角に基づくと議論した。

第五章では、全ての章を総括し、各種桂皮酸二量体由来高分子の合成と、そのユニークな構造、特に主鎖構造中のシクロブタン環に基づく構造物性を纏めて説明した。シクロブタン環は種々のオレフィン類の付加環化により得られることから、本論文により得られた知見は他の高分子材料の設計へと拡張できると期待できる。以上、本論文は新規なバイオ由来高分子の設計と合成および構造物性評価を行い、そのユニークな主鎖構造に基づく性能と機能を見出すなど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。