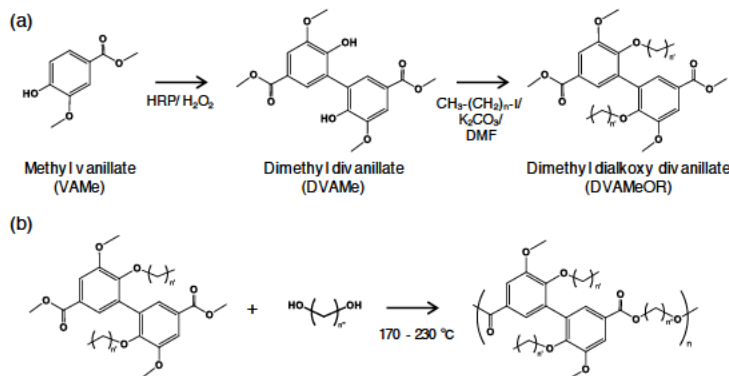


2P155 ジバニリン酸をモノマーとするビフェニル型ポリエステルの合成とその特性

(東大院農) ○榎本有希子、岩田忠久

[緒言] 石油資源の枯渇や石油由来プラスチックの環境への負荷の問題が注目され、バイオマス由来の化合物から合成される多様なバイオマスプラスチックの開発が求められている。本研究では、バニリン酸を酵素により 2 量体化できることに着目し、両末端にカルボン酸を有するビフェニル型モノマーを合成し、新規芳香族ポリエステルのモノマーとしての有用性を検討した。さらにバニリン酸の水酸基を炭素数の異なるアルキル基によりエーテル化することで、得られるポリエステルの物性制御を試みた。

[実験] Scheme 1 に従い、バニリン酸メチル(VAMe) を、過酸化水素存在下で西洋わさび由来ペルオキシダーゼを用いて 2 量体化した。得られたジバニリン酸ジメチル(DVAMe)の 2 つの水酸基を、各種ヨウ化アルキル (炭素数 1~4)によりアルキル化し、ジアルコキシジバニリン酸ジメチル(DVAMeOR)を合成した。酢酸エチルによる再結晶あるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより化合物を精製した。DVAMeOR を各種ジオール(炭素数 2, 4, 6)とともにチタンテトライソブオキシド($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$)を触媒として 170℃から 200℃まで溶融撹拌した後、減圧条件下で 200℃から 230℃まで昇温しながら撹拌し、溶融重合によりポリエステルを合成した。



Scheme 1. (a) Synthesis and (b) polymerization of divanillic acid-based monomer

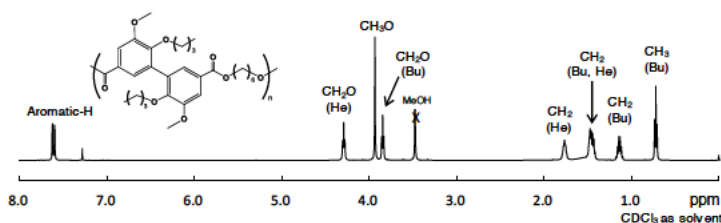


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of p(DVAOBu-He)

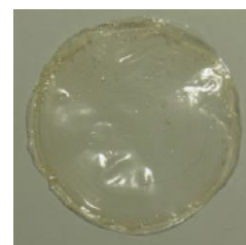


Figure 2. Solvent cast film of p(DVAOBu-He).

[結果と考察] VAMe の 2 量体化は定量的に進行し、目的の DVAMe が得られた。DVAMe のアルキル化は、炭素数の異なるヨウ化メチル、エチル、プロピル、ブチルの 4 種類を用いて行い、アルキル側鎖の長さを調整した。どのアルキル化も問題なく進行し、モノマー(DVAMeOR) が得られた。DVAMeOR を各種ジオールとともに溶融重合に供したところ、ジブトキシジバニリン酸ジメチル(DVAMe OBU) ($n=3$)とヘキサンジオール($n=6$)の重合で得られた p(DVAOBu-He)において、最大で重量平均分子量 $M_w=2.1 \times 10^5$ のポリエステルを得ることに成功した。 ^1H -NMR スペクトルでは、全てのピークの帰属できたとともに、両末端のメトキシ基のピークが消失しており、目的のポリエステルが得られたことがわかった (Fig. 1)。p(DVAOBu-He) はクロロホルムに可溶で、透明なキャストフィルムを作製でき (Fig. 2)、新規バイオポリエステル材料として有望であることが示された。

Synthesis and characterization of biphenyl polyesters derived from divanillic acid

Yukiko Enomoto, Tadahisa Iwata : Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8657, Japan, Tel: +81-3-5841-5267, Fax: +81-3-5841-1304, E-mail: ayenomoto@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp