

自己分解性かつ生分解性を示す バニリルアルコール由来ポリマーの合成と分解性評価

(東大院・農) ○三木優士, 榎本有希子, 藤枝謙太郎, 岩田忠久

【緒言】 芳香族系ポリマーは主鎖の化学的安定性が高く熱物性などに優れるが生分解性を示すものがほとんどない。近年自己分解性ポリマーという、末端脱離基が刺激に応答して外れると主鎖の末端から反対側の末端まで電子移動を伴う連続的分解が進み、モノマーを生成するようなポリマーが注目されている。リグニン由来かつ生分解性を有すると思われるバニリルアルコール(VA)が、この脱離機構が適用可能な骨格であることに着目した。本研究では環境に応答して自己分解し、放出された VA が微生物の代謝を受けるようなポリマーの開発を目指し VA 由来ポリマーの合成および分解試験を行った。

【実験】 Fig.1 の通り VA を原料に、*t*-ブトキシカルボニル(Boc)基を有した *N,N'*-ジメチルエチレンジアミン(DMEDA)をフェノール性水酸基側に、重合の反応性を高めるためのニトロフェニルカルボニル基をアルコール性水酸基側に有する交互モノマー**2**を合成した。続いて縮合重合により Boc 基を末端に持つポリマー**3**を合成した。また、Fig.1 下段のように分解が起きることを確かめるため、ポリマー**3**についてトリフルオロ酢酸(TFA)で Boc 基を外して緩衝液中で静置し、分解中の混合系について¹H NMR 測定を行い、未分解物と分解生成物の¹H NMR スペクトルの積分値を比べることで分解度を算出した。また VA の生分解性を確かめるための BOD 試験を行った。

【結果と考察】 VA は水酸基を 2 つ有するため、選択的に反応を進めるためにアルコール性水酸基を *t*-ブトキシカルボニル(TBS)基によって保護した。次いで VA のフェノール性水酸基側に DMEDA と Boc 基を導入し、その後にアルコール性水酸基の TBS 基を脱保護するといった手法をとった。結果、VA のアルコール性水酸基側に 4-ニトロフェニルカルボニル基を、フェノール性水酸基側に DMEDA と Boc 基を導入した交互モノマー**2**を 5 段階で合成した。TFA によって Boc 基を外した交互モノマーに対し、末端基となる交互モノマー**2**を 5%加えて塩基性条件で縮合重合を行い、ポリマー**3**を得た。交互モノマー**2**、ポリマー**3**を合成するまでの各段階について¹H NMR 測定による同定とキャラクタリゼーションを行った。Fig.2 に示す交互モノマー**2**、ポリマー**3**の¹H NMR スペクトルから構造が同定でき、交互モノマー**2**と比べてポリマー**3**のピークがブロードに表れていることから重合していることがわかる。DMAc を展開溶媒としたゲル浸透クロマトグラフィーによって測定したポリマー**3**の数平均分子量は約 8200 であった。さらに、ポリマー**3**の分解試験ではともに Boc 基を外すことをきっかけとして自発的に分解が開始し、ポリマー**3**はおおよそ 20 日で分解度が 90~100%程度に達したことを確認できた。そのうえ、カラムクロマトグラフィーを用いてポリマー**3**の分解後生成物を分けることで、原料である VA を回収することに成功した。一方、BOD 試験では環境水中で VA が分解することを確認できた。以上から、ポリマー**3**は自己分解性かつ生分解性を示すポリマーとして有望であることがわかった。

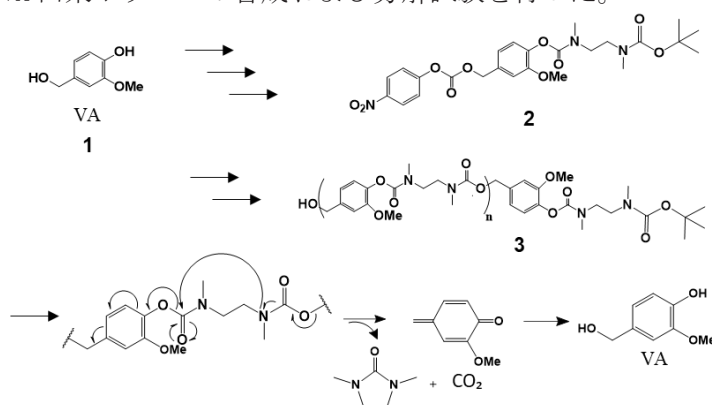


Fig.1 Synthetic scheme of target polymer derived from VA

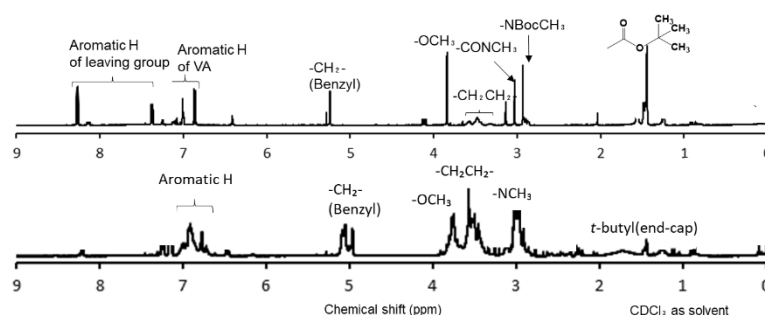


Fig.2 ¹H NMR spectra of (a) monomer **2** and (b) polymer **3**

Synthesis and degradation behavior of self-immolative and biodegradable polymer derived from vanillyl alcohol
Yushi MIKI, Yukiko ENOMOTO, Kentaro FUJIEDA and Tadahisa IWATA: Graduate School of agriculture, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan, Tel: 03-5841-5266, Fax: 03-5841-1304, E-mail: atiwater@g.ecc.u-tokyo.ac.jp