

マロラクトン酸エステル類の合成

SAKAMOTO, Kaito / 坂本, 快斗

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030654>

マロラクトン酸エステル類の合成

SYNTHESIS OF MALOLACTONATE DEIVATIVES

坂本快斗

Kaito SAKAMOTO

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Synthesis and polymerization of functionalized malolactonates were studied in viewpoints of producing novel biodegradable polymers. Anionic ring-opening polymerization of the resulting malolactonate successfully proceeded in THF at 0 °C for 30 min with potassium naphthalenide as an initiator. Biodegradability and thermal property of resulting polymer was also discussed.

Key Words : Anionic ring-opening polymerization, Biodegradable polymer, Malolactonate ester derivatives, Poly (alkyl β -malate).

1. 緒言

マロラクトン酸エステル誘導体はアスパラギン酸もしくはリンゴ酸を出発物質として合成される四員環ラクトンであり、容易に開環重合が進行し、生分解性の脂肪族ポリエステルであるポリ β -リンゴ酸エステル (PMLA) 誘導体を与える。ここで、原料モノマーとなるマロラクトン酸エステルに官能基を導入することで、生成ポリマー側鎖が官能基化され、溶解性、融点、ガラス転移温度等のポリマー物性の制御が可能となる。これによって、新たな機能性を付与した新規生分解ポリマーの開発が期待され、これまでにベンジル基やアダマンチル基の導入により、ポリリンゴ酸エステル誘導体の熱的性質が変化することが報告されている^[1-3]。

本研究では、熱的性質の向上、撥水・撥油性の付与を目的とし、マロラクトン酸エステル誘導体の合成および重合反応、得られたポリマーの物性評価を検討した。

2. 実験

(1) *p*-Methylbenzyl-*(R)*-malolactonate (*(R)*-4a) の合成

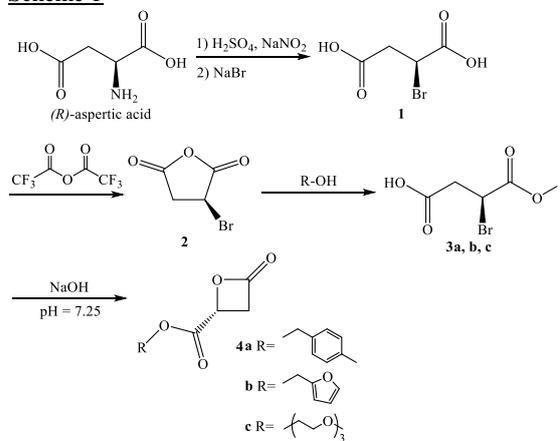
2-*(S)*-Bromosuccinic acid mono (*p*-methylbenzyl) ester を蒸留水に溶解し、pH = 7.26 になるまで、2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、ベンゼンを加えて 45 °C で 4 h 攪拌し、**(R)**-4a を合成した。

(2) *p*-Methylbenzyl-*(R, S)*-malolactonate (*(R, S)*-4a) の合成

2-*(R, S)*-Bromosuccinic acid mono (*p*-methylbenzyl) ester を蒸留水に溶解し、pH = 7.26 になるまで、2 mol/L 水酸化ナ

トリウム水溶液を滴下し、ベンゼンを加えて 45 °C で 4 h 攪拌し、**(R, S)**-4a を合成した。

Scheme 1

(3) *(R, S)*-Bromosuccinic acid mono furfuryl ether (*(R, S)*-3b) の合成

N_2 雰囲気下、氷浴中で 2-*(R, S)*-Bromosuccinic acid anhydride (2) を THF に溶解し、減圧蒸留 (3.20 kPa, 60 °C) により精製した furfuryl alcohol 1 等量を加え、2 h 攪拌し、**(R, S)**-3b を合成した。

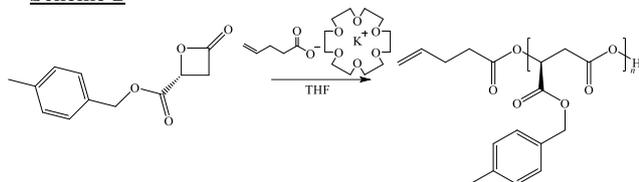
(4) Triethylene glycol monomethyl ether-*(R, S)*-malolactonate (3c) の合成

N_2 雰囲気下、氷浴中で Bromosuccinic acid anhydride (2) を THF に溶解し、真空乾燥により精製した Triethylene glycol monomethyl ether 1 等量を加え、2 h 攪拌後、室温で 24 h 攪拌し、**(R, S)**-3c を合成した。

(5) *p*-Methylbenzyl-*(R)*-malolactonate (*(R)*-4a) のアニオン重合

真空下、THF 中で、Potassium Pentenoate を開始剤とし、18-Crown-6 存在下、0 °C で 25 min、*p*-methylbenzyl-*(R)*-malolactonate の開環アニオン重合を行い、Poly *p*-methylbenzyl-*(R)*-malolactonate (**PMLAmBz**) を合成した。

Scheme 2



(6) 熱重量・示差熱同時分析 (TG-DTA)

日立 DSC7020 を用い、N₂ 79%・O₂ 21% 気流下、昇温速度 10 °C/min、50-500 °C の温度範囲で測定した。

(7) 示差走査熱量測定 (DSC)

EXSTAR TG-DTA 6300 を用い、N₂ 気流下、昇温速度を昇温速度 20 °C/min、-100~220 °C の温度範囲で測定した。

3. 結果と考察

(1) *p*-Methylbenzyl-malolactonate (4a) の合成

¹H NMR スペクトルより、モノマー由来のメチン基のシグナル ($\delta=5.19$, -CH₂-CH(O)-CO-) が移動 ($\delta=5.07$ -5.09) したことから反応の進行を確認した。また、FT-IR スペクトルより、四員環ラクトン由来のカルボニル基のシグナル (1847 cm⁻¹) が出現したことから開環反応の進行による *p*-methylbenzyl-malolactonate (**4a**) の生成を確認した。

(2) *(R, S)*-Bromosuccinic acid mono furfuryl ether (3b) の合成

¹H NMR スペクトルより、モノマー由来のメチン基のシグナル ($\delta=4.69$, -CH₂-CHBr-CO-) が移動 ($\delta=4.23$) したことからエステル化反応の進行を確認した。しかし、FT-IR スペクトルより、ビニルエーテル由来のシグナル (1300-1700 cm⁻¹) が出現したことから、フラン環が開環し、ポリエーテル等の副生成物を生成したことが考えられる。プロモコハク酸の脱水反応を経由したマロラクトン酸エステル誘導体合成では残留トリフルオロ酢酸およびプロモ基により、酸性物質が生成することからフラン環による副反応が起こりやすいと推測される。

(3) Triethylene glycol monomethyl ether-*(R, S)*-malolactonate (3c) の合成

¹H NMR スペクトルより、オキシエチレン鎖由来のシグナル ($\delta=3.60$ -3.74, -CH₂-CH₂-O-) が移動 ($\delta=3.95$ -4.49) し、ピークが複雑化したことからエーテル結合の分解反

応の進行を確認した。

(4) *p*-Methylbenzyl-*(R)*-malolactonate (*(R)*-4a) のアニオン重合

¹H NMR スペクトルより、モノマー由来のメチン基のシグナル ($\delta=3.67$ -4.00, -COCH₂CHBr-) が移動 ($\delta=2.91$) したことから定量的な重合の進行を確認した。また、ポリマー鎖末端の不飽和炭素上のメチン基由来のシグナル ($\delta=4.86$, 1.00H, CH₂=CH-CH₂-) を基準とし、ポリマー主鎖中のメチン基由来のシグナル ($\delta=5.49$, 41.46H, -O-CH-(CO)-CH₂-) の強度比から求めた重合度は $DP=41.4$ 、分子量は $M_n=9.23 \times 10^3$ であり、計算分子量 9.08×10^3 に近い値を示した。さらに、SEC から求めた分子量分布は $M_w/M_n=1.08$ と狭い値を示したことから重合がリビング的に進行していることが示唆される。

Table 1. Ring-opening polymerization of **MLAmBz**

H ₁₀ COOK [mmol]	18-C-6 [mmol]	MLAmBz [mmol]	Yield [%]	$M_{cal.} \times 10^{-3}$ ^{a)}	$M_n \times 10^{-3}$ ^{b)}	M_w/M_n ^{c)}
0.100	0.130	4.08	97.7	9.08	9.23	1.08

^{a)} $M_{n, cal.} = 220.2 \times ([\text{MLAmBz}]_0 / [\text{Pentenoic acid}]_0) + 100.1$.

^{b)} Determinated by NMR. ^{c)} Determinated by SEC.

(5) 熱挙動

TG-DTA および DSC 測定の結果を Table 2 に示す。**PMLAmBz** の 5% 重量損失温度 ($T_{d, 5\%}$) は 240 °C、ガラス転移温度 (T_g) は 50.7 °C であり、ベンジル基を側鎖にもつポリマー ($T_{d, 5\%}=237$ °C, $T_g=33.7$ °C) と比較して⁴⁾、側鎖の立体障害により主鎖の自由回転が妨げられ、分子の運動性が低下することで、ガラス転移温度が向上していると推定される。

また、220 °C までの間で融点は観測されず、熱分解温度付近に融点を持つポリマーであることが考えられる。

Table 2. Thermal Properties of **PMLAmBz**

$T_{d, 5\%}$ ^{a)} [°C]	T_m ^{b)} [°C]	T_g ^{b)} [°C]
240	> 220	50.7

^{a)} Determinated by TG-DTA. ^{b)} Determinated by DSC.

4. 結言

p-メチルベンジル基を導入した **4a** の合成および開環アニオン重合に成功した。得られたポリマー **PMLAmBz** は高いガラス転移温度 (50.7 °C) を示し、側鎖が熱的性質に与える影響について知見を得た。

参考文献

- [1] S. Cammas, et al: *Tetrahedron*, **1993**, 4, 1925-1930.
- [2] P. Guerin, et al: *Polym. Bull.*, **1985**, 14, 187-192.
- [3] L. Moine, et al: *Polymer*, **1997**, 38, 3121-3127.
- [4] R. Bizzari, et al: *Macromol*, **2002**, 35, 1215-1223.