

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	加藤 誠
主 論 文 題 目： 酵素触媒によるイオウ含有高分子の合成に関する研究				
(内容の要旨) 21 世紀の社会は持続可能な発展が望める環境調和型への移行が求められる。これを実現するためには、あらゆる社会構造を循環型へと変革することが強く望まれる。また、環境に過度の負荷をかけない新規合成法の確立も必要となる。このような、グリーンケミストリーの概念に則った高分子合成法の一つとして酵素重合法が挙げられる。本研究では、酵素触媒を用いた環境低負荷型合成による新規イオウ含有高分子の創成を目的とし検討を行なった。さらに、得られた結果を基に、酵素触媒重合の特徴を活かした材料合成へと研究を進展させた。 第 1 章は序論であり、本論文の背景にあるグリーンケミストリーを実現可能とする環境にやさしい高分子合成について紹介した。また、イオウ含有高分子の特徴を概説し、本論文の研究目的を示した。 第 2 章では、環境低負荷型触媒である酵素を利用し、重縮合によるポリチオエステルの合成を行なった。<i>Candida antarctica</i> 由来の固定化リパーゼ(リパーゼ CA)を触媒として、モレキュラーシーブスを利用した反応系で重合を行なうことにより、分子量約 1 万の AA - BB 型ポリチオエステルが得られた。いずれのポリチオエステルも相当するポリエステルに比べ高融点を示すことが明らかとなった。また、融点はメチレン鎖数により顕著な偶奇性を示した。さらに、酵素法により得られたポリチオエステルを唯一の炭素源として集積培養を行なうことで、分解菌が単離され生分解性が示唆された。 第 3 章では、酵素触媒を利用した開環重合による高分子量ポリチオエステルの合成について検討した。直接重縮合では得られなかった分子量 10 万を超える高分子量体が環状チオエステルの開環重合により得られた。また、相当する環状エステルの開環重合と重合挙動を比較した。環状エステルに比べ環状チオエステルの開環重合速度は、10^5 以上遅いことが見出された。既存の酵素重合反応の律速段階は基質 - 酵素複合体形成時であるとされていたが、本反応ではチオールによる求核反応が律速段階であることが明らかとなった。さらに、酵素を用いることでポリチオエステルのケミカルリサイクルが達成された。 第 4 章では、第 3 章で得られた知見を応用し、酵素触媒を利用した側鎖チオール含有ポリエステルである poly(hexanediol-2-mercaptosuccinate)のワンポット合成を達成した。このポリエステルは DMSO 中でチオールの空気酸化により容易に架橋した。また、側鎖チオールを含有するモノマーである 2-メルカプトコハク酸ジメチルの立体化学が酵素重合性に及ぼす影響について、相当するヒドロキシ酸モノマーであるリンゴ酸ジメチルをモノマーとしたときと比較した。後者は、立体化学の影響が特に大きいことを見出した。 第 5 章では、本研究を総括し、今後の展望について述べた。				