

氏名	きくちひろふみ 菊地裕史
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2051号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Ring-Opening Polymerizations with Lipase Catalysis (リパーゼ触媒による開環重合)

論文調査委員 (主査) 教授 小林四郎 教授 升田利史郎 教授 木村俊作

### 論文内容の要旨

本論文は、リパーゼ酵素を高分子合成触媒として用い、ラクトン類の開環重合による光学活性ポリエステル、末端機能化ポリエステル等、各種ポリエステルの創製と環状カーボネートの開環重合によるポリカーボネートの合成を行った結果をまとめたもので、序論と1章から6章および結論から構成される。

序論においては、リパーゼ触媒の特徴、これまでの一般的に認められている触媒作用機構ならびに本論文の研究の背景が述べられている。

第1章では、リパーゼCAを触媒とする置換ラクトンとアキラルなラクトンによる立体選択的共重合を行った。4員環置換ラクトンの $\beta$ -ブチロラクトン( $\beta$ -BL)と13員環ラクトンの12-ドデカノリド(DDL)との共重合において、S体の $\beta$ -BLが優先的に消費され光学純度69%の光学活性ポリエステルが得られた。これはリパーゼ触媒重合のエナンチオ選択性としてこれまでの最高値である。生成ポリマーを加メタノール分解によってモノマー単位に分解し、その分解物の絶対配置を調べたところ、重合は立体保持で進行していることが明らかになった。さらに6員環置換ラクトンの $\delta$ -カプロラクトンを用いて同様に共重合を行ったところ、R体が優先的に認識されて光学活性ポリエステルが得られた。共重合体のマイクロ構造には置換ラクトン由来のヒドロキシ酸同士のホモ結合がほとんど含まれないことがわかった。

第2章では、置換ラクトンの重合反応性を系統的に研究するために、環員数や置換基(メチル基)の位置の異なるラクトン類をモノマーに用いた。リパーゼCAによる7員環ラクトンの重合において、 $\alpha$ および $\gamma$ -置換ラクトンと無置換ラクトンの重合性の差はほとんど見られず、 $\omega$ -置換ラクトンの重合性は極端に低かった。一方、16員環の大環状ラクトンでは $\alpha$ -置換ラクトンの重合能は無置換ラクトンに比べて減少した。一方、7員環ラクトンのアニオン重合の結果をみると、無置換ラクトン $>$  $\gamma$ -置換ラクトン $>$  $\epsilon$ -置換ラクトン $>$  $\alpha$ -置換ラクトンの順で重合能が低下した。これらの結果から置換ラクトンの重合において、酵素触媒重合による重合挙動は一般的な化学触媒とは大きく異なることが判明した。

第3章では、ビニルエステル存在下にラクトン類の重合を行うことにより末端構造の制御されたポリエステルの一段階合成を検討した。重合モノマーとしてDDL, 触媒としてリパーゼPFを用い、メタクリル酸ビニル, 10-ウンデセン酸ビニルを用いることにより、メタクリル型及びアルケニル型ポリエステルマクロモノマーの合成が、またセバシン酸ジビニルの添加により両末端にカルボン酸を有するテレケリックスの合成が達成された。

第4章では、粒状ポリマーに固定化したリパーゼCAを触媒に用いてラクトン類の開環重合を検討し、従来の粉末状酵素を用いた場合に比較して高活性となり、従って触媒量を大幅に低減でき、かつ重合速度も飛躍的に向上することを見いだした。

第5章では、16員環ラクトンを酵素触媒重合の新たなモノマーとして取り上げその重合挙動を調べた。リパーゼCRを用いることにより、分子量2万以上のポリマーを得た。7員環ラクトンの $\epsilon$ -カプロラクトンとの共重合により、ランダムに近い構造を有する共重合体を得た。

第6章では、リパーゼ触媒による開環重合の適用範囲を環状カーボネートモノマーのそれに拡張した。モノマーとして6員環環状カーボネートを用いたところ、リパーゼCAが高い重合活性を示し、対応する脂肪族ポリカーボネートが生成することを見いだした。

最後は結論であって、本研究で得られた成果がまとめられ、リパーゼ触媒重合の意義が論じられている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、酵素触媒重合に関する研究の一環として、リパーゼ酵素を触媒として用いる新規開環重合の開拓を行った研究成果をまとめたもので、得られた成果は次の通りである。

(1)メチル置換4員環ラクトン( $\beta$ -ブチロラクトン)とアキラル13員環ラクトンの開環共重合をリパーゼ触媒を用いて行い、不斉選択重合性を調べた。 $\beta$ -ブチロラクトンのS体が優先的に反応し高い光学純度(69%)のポリエステルが得られ、これまでのリパーゼ触媒重合における最高のエナンチオ選択性が達成された。

(2)種々のラクトン類のリパーゼ触媒とアニオン触媒による開環重合反応性を評価した。アニオン重合性はラクトンの環歪みによって支配され、従って中員環ラクトンが大員環ラクトンより速く反応することが明らかにされているが、リパーゼ触媒ではその逆の重合反応性を示した。リパーゼ触媒による置換ラクトンの重合では $\omega$ -置換ラクトンの反応性が特に低かった。また、リパーゼを固定化することにより触媒活性を向上させ、触媒量を大幅に低減できることを見いだした。

(3)ビニルエステル類存在下、リパーゼ触媒によるラクトン類の重合を行うことにより、ポリエステル末端にアシル基を定量的に導入できる事を確認した。この反応を適用し、メタクリル型マクロモノマー、両末端カルボン酸のポリエステルテレケリックスの一段合成に展開した。

(4)中員環と大員環ラクトンのリパーゼ触媒による共重合を行い、両モノマーの単独重合性が著しく異なるにもかかわらず、ランダム構造に近い共重合体が合成されている。

(5)リパーゼが6員環カーボネートモノマーの開環重合の新しい触媒となる事を見だし、ポリカーボネート合成に発展させた。

以上、要するに本論文はリパーゼ酵素の重合触媒作用の特徴を明らかにし、ラクトン類の開環重合による機能性ポリエステルを創製する簡便な方法を開発するとともに、リパーゼが環状カーボネートの開環重合触媒となりポリカーボネートを生成することを見いだしたもので、その結果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。