

氏名	と な み ひろ ゆき 外 波 弘 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2270 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 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	Oxidative Polymerization of Phenolic Compounds Catalyzed by Peroxidase and Its Model Complex (ペルオキシダーゼ及びそのモデル錯体によるフェノール類の酸化重合)
論文調査委員	(主 査) 教授 小林 四郎 教授 木村 俊作 教授 瀧川 敏算

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ペルオキシダーゼ及びそのモデル錯体である鉄サレン錯体を触媒とし、新規フェノールポリマー合成のための効率的な重合系の確立、新手法の開拓、ならびに重合挙動の解明を目的として行った研究結果をまとめたもので、序論と 1 章から 7 章及び結語から構成される。

序論においては、天然フェノールポリマー及びフェノール-ホルムアルデヒド樹脂に代表される合成フェノールポリマーの特徴と、その問題点を含めてこれまでの合成法に関する背景を述べている。

第 1 章では、ペルオキシダーゼ触媒によるメタ置換フェノール類の重合について検討を行い、有機溶媒/緩衝液の混合溶媒を用い可溶性ポリマーを好収率で与える重合系を確立するとともに、酵素由来、モノマー置換基、各基質の HOMO 準位と関連付けて重合挙動の解明が行われた。

第 2 章では、西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP) を触媒として用い、従来一般的な重合触媒である銅アミン触媒では不可能であったメタエチニルフェノールの化学選択的重合が達成された。また生成ポリマーの焼成により、好収率でグラファイト様の炭素材料が得られることが、IR, ラマン, X 線回折により確認された。

第 3 章では、パラ置換フェノール類の酵素触媒重合を行い、具体的なターゲットとしてポリヒドロキノン及びポリチロシンが合成された。酵素触媒重合と化学的手法とを組み合わせることにより、従来法では得られなかった新規フェノールポリマーの合成が可能となることが示された。

第 4 章では、シクロデキストリン誘導体の包接化合物形成をメタ置換フェノール類の酵素触媒重合に応用することにより、有機溶媒を用いることなく水溶液中でのフェノールポリマー合成が行われた。水溶液中でのメタ置換フェノール類の酵素触媒重合において、シクロデキストリン誘導体が効果的な添加剤となることが示された。

第 5 章では、ペルオキシダーゼモデル触媒として 5 配位で 3 価の鉄を有する  $\mu$ -オキソ鉄サレン錯体を触媒として用い、フェノール類の酸化重合に対し非常に有効であることが見出された。これにより 2,6-ジメチルフェノールからはポリフェニレンオキシド (PPO) が、パラ置換フェノール類からは良好な溶解性を有するフェノールポリマーが得られた。

第 6 章では、鉄サレン錯体を触媒とし、メソイオン基を有する新規光反応性フェノールポリマーの合成が行われた。また、生成ポリマーの光化学挙動について検討を行い、光照射の際メソイオン基の分子内環化を伴いながらも、フェノールポリマー特有の性質を有することが見い出された。

第 7 章では、フェノールポリマーを基質として捉えることで、鉄サレン触媒としフェノール含有ポリマーとの酸化カップリングによるハイブリッド化が検討された。具体的な例として、木質を構成する主要成分であるセルロースとフェノールポリマーとの組み合わせが選ばれており、そのハイブリッド化の様子は生成ハイブリッドの加水分解及び SEC により詳細に解析された。

結語では、本研究で得られた成果について要約されており、本研究の意義と将来性が論じられている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ペルオキシダーゼ及びそのモデル錯体である鉄サレン錯体を触媒とし、新規フェノールポリマー合成のための効率的な重合系の確立、新手法の開拓、ならびに重合挙動の解明を検討した研究結果をまとめたものである。

本論文により得られた主な成果は、以下の通りである。

- (1) ペルオキシダーゼ触媒によるメタ置換フェノール類の重合を行い、効率的な重合系を確立するとともに、酵素由来、モノマー置換基、各基質の HOMO 準位と関連付けて重合挙動を解明した。
- (2) 西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP) を触媒として用い、従来法では不可能であったメタエチニルフェノールの化学選択的重合を達成した。また、生成ポリマーの焼成により、好収率でグラファイト様の炭素材料の生成を確認した。
- (3) パラ置換フェノール類の酵素触媒重合を行い、具体的なターゲットとしてポリヒドロキノン及びポリチロシンを合成した。
- (4) シクロデキストリン誘導体の包接化合物形成をメタ置換フェノール類の酵素触媒重合に応用することにより、有機溶媒を用いることなく水溶媒中でのフェノールポリマー合成を行った。
- (5) ペルオキシダーゼモデル触媒として  $\mu$ -オキソ鉄サレン錯体を用い、フェノール類の酸化重合に対し非常に有効であることを見出した。これにより 2,6-ジメチルフェノールからはポリフェニレンオキシド (PPO) を、パラ置換フェノール類からは良好な溶解性を有するフェノールポリマーを得た。
- (6) 鉄サレン錯体を触媒とし、メソイオン基を有する新規光反応性フェノールポリマーを合成した。また、その光化学挙動について検討を行い、フェノールポリマー特有の性質を有することを見い出した。
- (7) フェノールポリマーを基質として捉えることにより、フェノール含有ポリマーとの酸化カップリングによるハイブリッド化を検討した。具体的な例としてセルロースとフェノールポリマーとの組み合わせが挙げられ、そのハイブリッド化の様子を SEC により詳細に解析した。

以上、本論文は新規フェノールポリマーの合成を念頭に置き具体的な合成例を示しつつ、その重合挙動の解明及び新手法の開拓を行ったものである。ここで示された新規ポリマーのみに限定されず、各種フェノールポリマー合成に適用可能なものであり、その成果は学術上、実際に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15年2月21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。