

氏 名	ふく 福 岡 とく 徳 馬
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2474 号
学位授与の日付	平成 17 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	Synthesis of Novel Functional Polymeric Materials via Oxidative Coupling of Phenols 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カップリングを利用する新規機能性高分子材料の合成)
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に用いたフェノール類の酸化カップリング反応を利用し、新規機能性高分子材料を創製することを目的として、新手法の開拓、効率的な反応系の確立、並びに重合挙動の解明を検討した研究の結果をまとめたものであり、序論と一章から七章、及び結語から構成される。

序論においては、合成高分子の中でも大きなウェートを占める各種フェノール系ポリマーの合成法やその問題点等の背景に触れ、さらに、新たに開拓された酵素関連触媒を用いるフェノール誘導体の酸化重合法に関して、その触媒機構や過去の研究例について述べている。

第一章では、側鎖にフェノール基を有する様々なポリアミノ酸を設計・合成し、それらを出発物質として、ペルオキシダーゼや鉄サレン触媒を用いるポリマー間での酸化カップリング反応が検討された。主鎖ポリアミノ酸の構造とフェノール基含有率の違いが反応に及ぼす影響が明らかになり、反応条件を適切に選択することで、フェノール基で連結した特殊な構造の可溶性かつ高分子量のポリアミノ酸が得られた。

第二章では、ペルオキシダーゼ触媒重合によって得られた種々のフェノールポリマーをマクロモノマーとして捉え、鉄サレン触媒によってポリマー間での酸化カップリング反応をさらに進行させることで、フェノールポリマーの高分子量化が図られた。モノマー構造の違いとポリフェノールのカップリング反応性との相関について系統的に検討され、反応条件を適当に選択することで、いくつかのポリフェノールからは過去に報告例の無い分子量100万以上の超高分子量ポリフェノールが得られた。

第三章では、一、二章の結果に基づき、フェノール基含有ポリアミノ酸と酵素法ポリフェノールを出発物質とする異種ポリマー間での酸化クロスカップリング反応が詳細に検討された。反応条件を細かく設定し、カップリング反応を精密に制御することで、各ポリマー同士のホモカップリング物や不溶性ゲルの生成が抑えられ、新規な構造のポリアミノ酸-ポリフェノールハイブリッドが選択的に得られた。

第四章では、天然リグニンを変換して得られる直鎖状のフェノールポリマーであるリグノフェノール類に対して、これらを出発物質とする酸化カップリング反応が検討された。側鎖フェノール基の構造の違いが反応性に大きな影響を及ぼすことが分かり、反応条件を適切に選択することで、フェノール基で連結した可溶性の高分子量リグニンポリマーが得られた。また、本手法を適用することで、リグニン-ポリアミノ酸ハイブリッドなど、天然リグニンを基盤とする高分子新素材が開発された。

第五章では、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルのペルオキシダーゼ触媒重合において、通常の重合では見られない特異な構造のポリマーが得られたことから、その重合機構の詳細な検討が行われた。反応生成物中の成分の解析から、ポリマー中に3～5量体の直鎖状のオリゴ(1,4-フェニレンオキシド)、及び反応溶液中にヒドロキノンが多量に生成していることが確認された。これらの直鎖状オリゴマーは、キノン-ケタール再分配あるいは転位機構を経る、ヒドロキノンの脱離

を伴う極めて特殊な反応機構によって生成するものと説明付けられた。

第六章では、最も一般的なポジ型フォトレジストであるノボラック／ジアゾナフトキノン系材料に対して、ノボラックの代替として様々な酵素法ポリフェノールを適用することが検討された。ポリマー組成や分子量を制御することで、レジストの感光能を容易に調節でき、汎用ノボラックを凌ぐ感光能を示すレジストが得られることが示された。さらに、今回得られたレジスト膜は優れたエッチング耐性を示すことも確認された。

第七章では、植物精油の一種であるテルペン油由来の新規フェノールモノマーであるテルペンビスフェノール類を出発物質に選び、ペルオキシダーゼを触媒に用いた酸化重合が検討された。その中で、大豆由来ペルオキシダーゼが効率良く重合を進行させることが確認された。生成ポリマーは熱安定性に優れた天然資源由来の新規フェノールポリマーであり、残存水酸基を利用する反応性高分子としての高い機能が示された。

結語では、本研究で得られた成果について要約し、本研究の意義と将来性を論じている。

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に用いたフェノール類の酸化カップリング反応を利用し、新規機能性高分子材料を創製することを目的として、新手法の開拓、効率的な反応系の確立、並びに重合挙動の解明を検討した研究の結果をまとめたものである。

本論文によって得られた主な成果は、以下の通りである。

- (1) 側鎖にフェノール基を有するポリアミノ酸を出発物質とし、ポリマー間での酸化カップリング反応を介して可溶性高分子量体を合成する新手法を開拓した。反応条件を適切に設定することで、フェノール基で連結した特殊な構造の可溶性かつ高分子量のポリアミノ酸を合成した。
- (2) 酵素触媒重合から得られたフェノールポリマーをマクロモノマーとして捉え、ポリマー間での酸化カップリング反応をさらに進行させることにより、これまでに報告例の無い分子量100万以上の超高分子量ポリフェノールを合成した。
- (3) フェノール基含有ポリアミノ酸と、酵素法ポリフェノールを出発物質に選び、異種ポリマー間での酸化クロスカップリングの反応挙動を詳細に調査した。クロスカップリング反応を精密に制御することで、特殊な構造の新規ポリアミノ酸-ポリフェノールハイブリッドを選択的に合成した。
- (4) リグノフェノール類に酸化カップリング法が適用できることを見出し、リグニン-ポリアミノ酸ハイブリッドなど、フェノール基で連結した天然リグニン由来の新規高分子素材を開発した。
- (5) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルの酵素触媒重合において、反応生成物の成分を解析することで反応挙動の詳細な検討を行い、極めて特殊な反応経路を経由して直鎖状オリゴマーが得られることを明らかにした。
- (6) フォトレジスト材料のマトリックスとして、種々の酵素法ポリフェノールを適用することを検討し、ポリマーの組成や分子量を制御することで汎用のノボラック樹脂を凌ぐ性能を示すことを見出した。
- (7) 植物油から得られたテルペン骨格を有する新規フェノールモノマーの酵素触媒重合を行い、熱安定性に優れた天然資源由来の新規フェノールポリマーを合成した。

以上、本論文はフェノール基の酸化カップリング反応を様々な基質に対して適用し、反応条件を緻密に設定することで、従来法では得られない特殊な構造の機能性高分子を合成する新手法の開拓を行ったものである。本手法はここで示された新規高分子だけに限らず、様々なフェノールポリマーの合成に適用可能であることから、その結果は学術上、實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17年1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。