OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Enzymatic Oxidative Polymerization of Phenols
Author(s)	三田, 成良
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45956
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	三田成良（みたなるよし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 19649 号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Enzymatic Oxidative Polymerization of Phenols （酵素によるフェノール類の酸化重合に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 宇山 浩 （副査） 教授 小松 満男　教授 平尾 俊一　教授 桑畑 進 教授 甲斐 泰　教授 大島 巧　教授 今中 信人 教授 新原 皓一　教授 田川 精一　教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、酵素によるフェノール類の酸化重合に関する研究をまとめたものであり、五章から構成されている。

第一章では、緒言として本研究の背景と目的ならびにその意義について述べた。酵素を重合触媒として用いる高分子合成（酵素触媒重合）は、環境に優しく、かつ従来の化学触媒では合成不可能な機能性高分子材料を提供する新手法として注目されていることを示した。さらに本研究の総括についても併せて示した。第二章では、酵素法ポリフェノール（フェノールの酵素触媒重合生成物）の構造解析を行い、本ポリマーがフェニレンユニットとオキシフェニレンユニットから構成されることを確認した。酵素法ポリフェノールの構造制御は、重合がフリーラジカル機構で進行するため、これまで困難とされ、実用化上のひとつの課題となっていたが、重合溶媒の組成および有機溶媒種、モノマー置換基を選択することにより、制御可能であることを初めて見出した。また二種類のフェノールの共重合においても、モノマーの仕込み比を調整することにより、コポリマーの構造を制御できた。さらに酵素法ポリフェノールには、生分解性を示すものがあることを確認し、用途発掘上の新しい特長を見出した。第三章では、無置換フェノールと2,4-ジ置換フェノールとの共重合により、従来の酵素法ポリフェノールの低加工性を改善した低分子量ポリフェノールを合成した。また分子量がコモノマーの添加量に依存していることを見出し、分子量制御技術を確立した。

第四章以降では、環境低負荷型プロセスの構築へと展開した。第四章では、従来のフェノール類の酵素触媒重合は含水有機溶媒中で行われていたが、環状水溶性オリゴマー（シクロデキストリン）を触媒量添加することにより、有機溶媒を使用しない水中でも重合が可能になることを示した。得られたポリフェノールは、シクロデキストリンと複合体を形成していると推定された。第五章では、酵素としてラッカーゼを用いても、フェノール類の酸化重合が進行することを見出した。前章までに使用したペルオキシダーゼによる重合には、酸化剤として過酸化水素が必要であるが、ラッカーゼでは空気中の酸素が酸化剤として作用する。従って、本系は環境に優しいプロセスと言えた。生成ポリマーの構造制御は、酵素としてペルオキシダーゼを使用した場合と同様に、重合溶媒およびモノマー置換基の設計により達成された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酵素法ポリフェノール（酵素によるフェノールの酸化重合生成物）の実用化上の課題である構造/分子量制御技術の確立、および環境低負荷型重合系の開発を目的としたものである。主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1) 酵素法ポリフェノールの詳細な構造解析を行い、本ポリマーがフェニレンユニットとオキシフェニレンユニットから構成されていることを確認している。

(2) 酵素によるフェノールの酸化重合はフリーラジカル機構で進行するため、従来構造制御は困難とされていたが、溶媒およびモノマーの置換基を設計することにより、構造制御可能なことを見出している。またポリマーの構造と溶媒および置換基の疎水性パラメーターとの相関関係を導き、ポリマーの精密な構造設計上の指針を示している。

(3) 酵素法ポリフェノールの実用化に向けた新しい特長となる生分解性の付与が、構造設計により可能なことを明らかにしている。

(4) 無置換フェノールと 2,4-ジ置換フェノールの共重合により、実用化上重要な加工性・溶解性を大幅に改善した低分子量ポリフェノールの合成に成功している。またコモノマーの添加量を調整することにより、ポリマーの分子量制御が可能なことを明らかにしている。さらに酸化重合系における共重合挙動について考察している。

(5) フェノールの酵素触媒重合は、従来含水有機溶媒中で行われていたが、触媒量のシクロデキストリンを共存させることにより、環境に対して低負荷な水中重合系の構築が可能であることを示している。生成ポリマーがシクロデキストリンと複合体を形成するという興味深い現象を明らかにしている。

(6) 従来のペルオキシダーゼを酵素触媒とする重合では、酸化剤として過酸化水素が必要であるが、酸素を酸化剤として利用するラッカーゼでも、ポリフェノールの合成が可能であることを明らかにしている。ペルオキシダーゼの系と同様に、溶媒およびモノマーの置換基を選択することにより、構造制御できることを示している。

以上のように、本論文はフェノールの酵素触媒重合を系統的に研究し、酸化重合におけるポリマーの構造/分子量制御に関する多くの新しい知見を得ており、また新しい環境低負荷型重合系を構築していることから、高く評価することができる。これらの成果は、酵素法ポリフェノールの実用化に留まらず、高分子合成化学・有機合成化学の分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。