

酵素触媒を用いた新規ポリチオエステルの合成 Synthesis of Novel Polythioester Using an Enzyme

加藤 誠、戸嶋 一敦、松村 秀一

Makoto Kato, Kazunobu Toshima, Shuichi Matsumura,

Department of Applied Chemistry, Keio University

223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1, 慶應義塾大学理工学部応用化学科

Tel & Fax:045-566-1582 E-mail: matumura@applc.keio.ac.jp

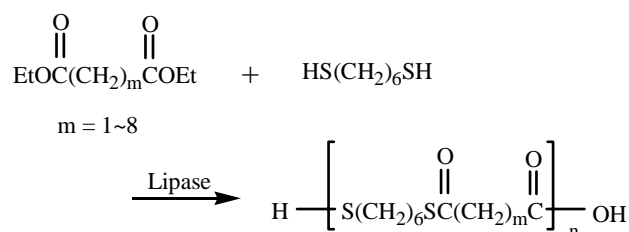
Various types of aliphatic polythioesters were enzymatically prepared by the direct polycondensation of dicarboxylic acid ester and alkanedithiol using an enzyme. The enzyme-catalyzed polymerization may become one of the environmentally benign methods for industrial applications, since it enables the synthesis of polythioester without the use of acid chlorides or organic solvents, distinct from the conventional chemical synthetic method. Chemical recycling of the polymer was also studied from the standpoint of GSC.

主鎖中にチオエステル結合を含有するポリマー“ポリチオエステル”は既存のポリオキシエステルと比べて有機溶媒耐性や熱特性の向上が期待されることから新規高分子材料としての利用が検討されている。しかしながら、従来の合成プロセスは煩雑であるため工業的な生産はなされていない。本研究では、酵素の触媒作用を利用した、よりグリーンなポリチオエステルの合成を目的とする。

酵素触媒重合によるポリチオエステルの直接重縮合は従来の化学法と比べて、環境に負荷のかかる酸クロライドや有機溶媒を必要としないという点でよりグリーンな合成法であると言える。また、分子設計が比較的容易である点も魅力的である。

本報では種々のジカルボン酸ジエステルと1,6-ヘキサンジチオールを *Candida antarctica* 由来固定化リパーゼ(Lipase CA)存在下直接重縮合を行なうことで分子量1万程度のポリチオエステルが高収率で得られることを見出した(Scheme 1)。得られたポリチオエステルはいずれも相当するポリオキシエステルと比べて熱特性の向上が確認された。また、融点及び結晶化温度ともに明確な偶奇性を示した¹⁾。

得られたポリチオエステルは Lipase CA とともに *n*-オクタン中希薄条件下で反応させることで



Scheme 1. Synthesis of Polythioester

分子量数百の環状オリゴマーへと変換された。この環状体を基質として再度 Lipase CA による重合を試みたところ、速やかに開環重合し直接重縮合に比べて顕著に高分子量体である、分子量10万程度のポリマーが得られた。以上のことから合成されたポリチオエステルは酵素の可逆的な反応を利用したケミカルリサイクルが可能であることが示された。これはグリーンケミストリーの観点に合致する特性の一つであると考えられる。

また、得られたポリチオエステルの生分解性についても評価を行なった。ポリチオエステルを唯一の炭素源として液体培地中で活性汚泥とともに集積培養を行い、ついで平板寒天培地へと植継ぐことで数種の資化菌株が確認された。以上のことから、本ポリマーが生分解性も併せ持つことが示唆される。既存の生分解性高分子材料との共重合などによる生分解性の制御等への利用にも期待がもたれる。

Ref: ¹⁾ M. Kato, K. Toshima, S. Matsumura, *Macromol. Rapid Commun.*, (in press)