

特集 水と高分子

含水イオン液体中における酵素触媒重合

Enzymatic Polymerization in Hydrous Ionic Liquids

Abstract: Lipase-catalyzed ring-opening polymerizations of L-lactide were carried out in hydrous ionic liquids. The ratio of higher molecular weight poly(lactic acid) increased with increasing water content in ionic liquids.

Keywords: Ionic liquid / Enzymatic polymerization / Lipase / Poly(lactic acid) / Polyester

イオン液体中において酵素触媒重合が初めて報告されたのは2002年である¹⁾。 *Candida antarctica*由来のリパーゼを触媒として用い、ジカルボン酸とジオールの重縮合およびε-カプロラク톤の開環重合が行われた。得られたポリエステルの数平均分子量(Mn)は、4,200 g mol⁻¹以下であった。これ以降、リパーゼ触媒を用いたポリエステル合成がいくつか報告されているが、ポリマーのMnは最高でも13,000 g mol⁻¹程度にとどまっていた²⁾。筆者らは、イオン液体中においてラクチドのリパーゼ触媒開環重合を行い、ポリ乳酸を合成した³⁾。得られたポリ乳酸のMnは、同条件のトルエン中で得られたポリマーのMnより高く、イオン液体を反応溶媒に用いるメリットが示された。

上記のいずれの研究においても、系内や酵素の水分は極力除去されている。しかし、以下の知見に基づき系内への積極的な水添加を行った。①少量の水を添加した水和イオン液体は、タンパク質を失活させることなく溶解させる事ができる。また、タンパク質の耐熱性向上にも効果がある(高分子58, 88 (2009))。②イオン液体中の水分子はアニオンとの水素結合によりある程度束縛されている⁴⁾。これらを考慮するとイオン液体、リパーゼ、水の組み合わせは興味深い。

十分に乾燥したイオン液体(含水率0.05 wt%以下)中において、水の添加量(0~5 wt%)を変化させてポリ乳酸の合成を行った。リパーゼにはNovozym 435を用いた。同条件下におけるバルク重合の場合、得られたポリ乳酸の分子量は水を添加することにより半減した。一方、イオン液体中の場合、いずれの水分量においてもMnが5,000 g mol⁻¹程度の低分子量体と36,000 g mol⁻¹程度の高分子量体が生成した。低分子量体のMnはバルク重合で得られたポリ乳酸のMnとほぼ一致した。ここで興味深いことは、添加した水

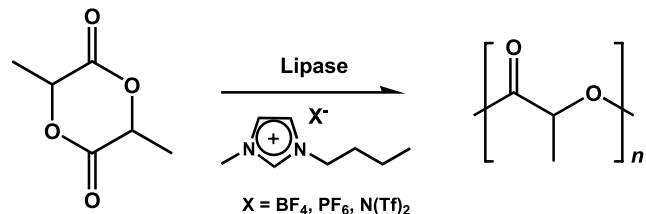
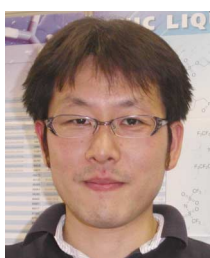


図1 イオン液体中におけるポリ乳酸の合成

分量の増加にともない高分子量体の比率が増加したことである。重合反応は130℃で行っており、水添加によりリパーゼの耐熱性が向上した結果、高分子量体のポリ乳酸がより多く生成したものと推察される。この系においても、含水イオン液体の有効性が示唆された。

文 献

- 1) H. Uyama, T. Takamoto, and S. Kobayashi: *Polym. J.*, **34**, 94 (2002)
- 2) R. Marcilla, M. de Geus, D. Mecerreyes, C. J. Duxbury, C. E. Koning, and A. Heise: *Eur. Polym. J.*, **42**, 1215 (2006)
- 3) M. Yoshizawa-Fujita, C. Saito, Y. Takeoka, and M. Rikukawa: *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1396 (2008)
- 4) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5192 (2001)



藤田正博 Masahiro FUJITA

上智大学理工学部物質生命理工学科
[102-8554] 千代田区紀尾井町7-1
助教, 工学博士。
専門は導電性高分子, イオン液体。

(写真左)

陸川政弘 Masahiro RIKUKAWA

同左

教授。
専門は高分子合成, 高分子電気物性。

(写真右)