

西洋わさび由来ペルオキシダーゼ(HRP)を用いたカルダノールの重合 (東京農工大学院・BASE) ○水本成美, 荻野賢司

【緒言】

再生可能資源(バイオマス)を原料とするバイオベースポリマーは、カーボンニュートラルという特性を持ち、石油製品の代替としての利用による化石資源の消費削減、温室効果ガスの排出量を削減することができるため、近年大きな注目が集まっている。本研究で着目したカシューナットシェルリキッド(CNSL)は、カシューナッツの殻から抽出される天然のフェノール性の植物油脂であり、食糧生産と競合せず、非可食バイオマスである。しかし従来の CNSL 製品では、人体に有害なホルマリンや重金属触媒の使用が問題となっている。そこで本研究では、重金属触媒の代替として植物由来酵素を、有機溶媒均一系の代替として乳化系を用いた、ホルマリンレス直接酸化重合でのバイオベースポリマーの合成を検討した。また、同様のプロセスを用いた *m*-クレゾールの重合についても検討を行い、西洋わさび由来ペルオキシダーゼや酸化還元メディエーターであるフェノチアジン-10-プロピオン酸の働きについて考察を行った。

【実験】

CNSL の主成分であるカルダノール、側鎖を水素化した水添カルダノール、*m*-クレゾールの直接酸化重合を西洋わさび由来ペルオキシダーゼ(HRP)を用いて行った。溶媒として、蒸留水と IPA の均一系を用いた系と乳化剤としてポリエチレニミン(分子量 1800)を用いた乳化系の 2 通りについて検討を行った。さらに、酸化還元メディエーターである phenothiazine-10-propanoic acid (PPA)を添加した条件下でも同様の検討を行った。

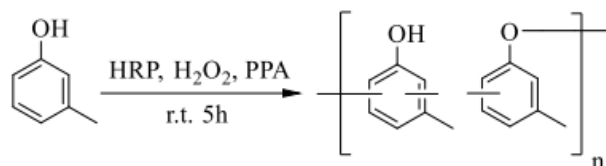
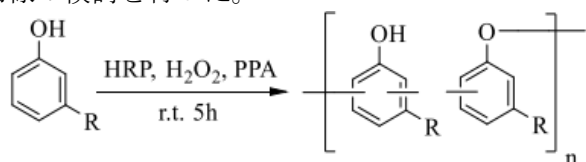


Figure 1. HRP を用いたカルダノール、水添カルダノールの重合

Figure 2. HRP を用いた *m*-クレゾールの重合

【結果と考察】

・IPA と蒸留水の均一系

PPA を添加しない条件ではポリカルダノールの収率は 4.8%、ポリ水添カルダノールの収率は 7.7%、ポリクレゾールの収率は 60%であった。PPA を添加した条件ではポリカルダノールの収率は 43%、ポリ水添カルダノールの収率は 34%、ポリクレゾールの収率は 58%であった

・PEI1800 を乳化剤として用いた乳化重合系

PPA を添加しない条件ではポリカルダノールの収率は 6.8%、ポリ水添カルダノールの収率は 8.2%、ポリクレゾールの収率は 58%であった。PPA を添加した条件ではポリカルダノールの収率は 14%、ポリ水添カルダノールの収率は 15%、ポリクレゾールの収率は 54%であった

これらの結果は HRP の基質選択制が原因だと考えられる。HRP はその活性部位の構造からメタ位に嵩高い置換基をもつフェノール類の重合を行わず、そのため酸化還元メディエーターである PPA を加えない条件ではカルダノール、水添カルダノールの重合は進行しにくかった。また、側鎖の小さいクレゾールの重合では高い収率でポリマーを得ることが出来た。PPA を加えた条件では PPA が酵素の活性部位と基質の間に入り、酸化還元反応を仲介することで、大幅に収率が向上したと考えられる。また、クレゾールの重合では PPA がその役割を果たす必要がないため、収率の向上が確認できなかったと考えられる。

【参考文献】

- [1] Bansode, T.; Dongre, P.; Dongre, V. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2009**, 43, 311–314
- [2] Chun, H.; Hui, M.; Hua, C.; Da, Y. *Chinese Chemical Letters*, **2015**, 26, 951–954

Polymerization of cardanol using peroxidase from horseradish, Narumi MIZUMOTO, and Kenji OGINO: Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE), Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, Japan, Tel: +81-42-388-7212, E-mail: s190264w@st.go.tuat.ac.jp