

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	不飽和ポリヒドロキシアルカン酸の合成と化学修飾
Title(English)	Synthesis and Chemical Modification of Unsaturated Polyhydroxyalkanoates
著者(和文)	黄鵬涛
Author(English)	Pengtao Huang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11188号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柘植 丈治,北本 仁孝,福居 俊昭,和田 裕之,林 智広,阿部 英喜
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11188号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	黄 鵬涛	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	柘植 丈治	准教授	福居 俊昭	教授
	審査員	北本 仁孝	教授	阿部 英喜	特定教授
		和田 裕之	准教授		
		林 智広	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Synthesis and Chemical Modification of Unsaturated Polyhydroxyalkanoates”と題し、英語で書かれ全 5 章から構成されている。

Chapter 1 “General Introduction”では、本研究の背景として、生分解性および生体適合性を有する高分子であるポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) の特徴や微生物を用いた生産方法について概観している。なかでも、不飽和結合を有する PHA (不飽和 PHA) は、チオール-エン反応を介して、温和な条件下で種々の化学修飾が導入できる点に着目し、材料物性を用途に応じて調節可能であることに言及している。そして本論文の目的として、不飽和 PHA の効率的な合成方法および化学修飾法を確立することで、材料物性を自在制御するための基礎的知見を得ることと述べている。

Chapter 2 “Chemical Modification of Mcl-PHAs Biosynthesized by *Pseudomonas* spp.”では、シュードモナス属細菌が生合成する不飽和 PHA に関して、培養条件の最適化および定性分析法の確立、そして、チオール-エン反応を介した親水化法について検討を行なっている。まず、効率的に不飽和 PHA を生合成するために、生産宿主および炭素源などの培養条件について検討を行い、最大で 16 mol% の不飽和モノマーの導入に成功している。そして、不飽和結合位置を正確に決定するために、メチルエステル化とチオメチル化を組み合わせた PHA 前処理法を採用し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた定性分析法を確立している。一方、生合成した不飽和 PHA には、チオール-エン反応によりアルコール化合物を付加させ、材料表面の親水化を達成している。これにより、シュードモナス属細菌が生合成する不飽和 PHA は、化学修飾により材料物性の改変が可能であることを実証している。

Chapter 3 “Methylenation of PHA Carbonyl Groups with Dimethyl Titanocene”では、生合成後の飽和 PHA を化学的手法により不飽和化する手法について検討を行っている。PHA のカルボニル基をペタシス試薬によりメチレン化する反応において、時間、温度、試薬量などの影響を調べ、最大で 12% のカルボニル基をメチレン化できることを示している。一方で、この反応により PHA の分子量が大きく低下していたことから、ペタシス試薬に含まれる金属成分がポリマー鎖の分解反応に影響していることに言及している。化学的方法により合成した不飽和 PHA においても同様に、チオール-エン反応によりアルコール化合物を付加させ、材料表面の親水化を達成している。これにより、生合成後の PHA においても、不飽和結合を化学的に導入でき、材料物性の制御が可能であることを実証している。

Chapter 4 “A Possibility of Chemical Reaction between Unsaturated Mcl-PHAs and Sulfur-Containing PHAs”では、不飽和 PHA とチオエステル結合を有する PHA の高分子ブレンドにおいて、チオール-エン反応により架橋構造が形成されるかについての検討を行っている。二つのポリマーを種々の混合比で混ぜ、熱開始剤を用いた架橋反応を行い、一部の条件で機械的性質が改善されることを示している。しかしながら、架橋構造を核磁気共鳴法などにより確認することができなかったため、その原因として PHA チオエステルの末端チオールの存在比が極端に少ないためと考察している。そこで、PHA チオエステルの熱分解機構を詳細に調べ、チオール末端の存在比を増加させる手法の検討を行っている。

Chapter 5 “General Conclusion”では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに本論文は、実用的な生分解性および生体適合性高分子を創成する観点から、用途に応じて物性調節が可能な不飽和 PHA に着目して研究を行い、不飽和 PHA の効率的な合成法を確立し、これらポリマーに化学修飾を導入することで物性向上のための新たな知見を得たものであり、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。