

酶催化在聚合物合成中的应用进展

张 磊^{1,2}, 江 帆¹, 高亚会¹, 郑 轲¹, 崔元臣^{1*}

(1. 河南大学化学化工学院, 开封 475004; 2. 河南大学化学生物学研究所, 开封 475004)

摘要:酶催化聚合反应条件温和、选择性高, 引起了众多学者的关注。本文综述了酶催化方法在多糖、聚酯、聚碳酸酯、聚苯胺、聚烯烃和酚聚合物合成中的应用进展, 并介绍了其在合成特殊结构聚合物方面的优势。虽然酶催化聚合反应具有良好的应用前景, 但该类反应尚存在一些需要解决的问题, 本文对此也进行了探讨。

关键词:酶催化; 聚合物合成; 绿色化学

引言

1833年, 法国科学家 Payen 和 Persoz 首先发现麦芽提取物可以催化淀粉的水解反应, 这种麦芽提取物就是我们现在所熟知的淀粉酶, 随后, 越来越多的酶被人们发现并提取出来。现在已经证实, 酶是由生物体活细胞产生的具有特定空间结构的生物催化剂, 具有催化效率高、反应条件温和、能耗低、污染少等特点。另外, 酶催化反应还具有较高的选择性, 通常只有单一底物或结构类似的一类底物可参与反应, 副反应极少或者没有。基于酶催化剂的诸多优点, 近年来酶催化反应的研究十分活跃, 主要集中在有机小分子反应, 如水解反应、氧化还原反应、酯化和酯交换反应等, 并且在食品、轻纺、医药等行业中实现了较多的应用。事实上, 通过酶催化反应还可以合成多种类型的聚合物, 如多糖^[2]、聚酯^[3, 4]、聚碳酸酯^[5]、聚苯胺^[6]、酚聚合物^[7, 8]等。孙建中于2002年对该领域的研究状况进行了总结^[1], 在此基础上, 本文增加了烯烃聚合物^[9, 10], 较为全面地分析了酶催化方法在聚合物合成中的应用进展, 并对酶催化聚合产物的应用前景进行了分析和展望。

1 多糖的酶催化合成

1991年, Kobayashi 等^[11]报道了酶催化下纤维素的人工合成, 这是人类首次在生物体外得到纤维素。该反应以 β -D-纤维二糖氟化物为单体, 纤维素酶为催化剂, 在乙腈和 pH 为 5 的醋酸盐缓冲溶液混合体系中, 可得到 64% 的产率, 聚合度 ≥ 22 (见图 1), 反应过程中脱除 HF 分子, 聚合反应按照缩聚反应的机制进行。

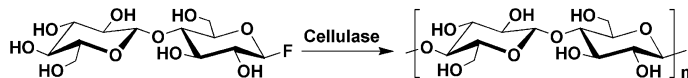


图 1 酶催化 β -D-纤维二糖氟化物合成纤维素示意式^[11]

Figure 1 Scheme of preparation of cellulose from β -D-cellobiosyl fluoride catalyzed by enzyme^[11]

Kitaoka 等在甲苯和缓冲溶液混合物中加入纤维素酶和非离子型表面活性剂, 形成乳液体系, 并加入含有氯化锂的 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液, 在此混合液中研究了纤维二糖的酶催化聚合^[12]。与 Kobayashi 课题组的研究^[11]相比, 所制备的纤维素平均聚合度大于 100, 且具有高的结晶度。含取代基的纤维素也

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.003

收稿: 2015-04-07; 修回: 2015-06-18;

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (No. 132300410147) 资助;

作者简介: 张磊, 男, 博士, 副教授, 主要从事聚合物的酶催化合成及应用研究;

* 通讯联系人, E-mail: yuanchencui@126.com.

可以通过酶催化方法得以实现^[13, 14]。淀粉的酶催化合成方法与纤维素类似,以氟代的 α -D-麦芽糖为单体,在甲醇和磷酸盐缓冲溶液混合体系中,以 α -淀粉酶为催化剂,可以得到低分子量淀粉^[15]。

甲壳素是一种天然的氨基多糖,广泛存在于虾、蟹的甲壳中,在自然界中,甲壳素的年生物合成量仅次于纤维素。甲壳素的酶催化合成于 1996 年首次被报道,反应机制为开环加成,产率接近 100%,聚合度为 10~20^[16]。氟代的壳二糖在 pH=3~4 的缓冲溶液中,可以生成分子量为 2.0×10^3 的氟代甲壳素(见图 2),X 射线衍射表明,氟代甲壳素的晶体结构与天然的 α -甲壳素晶体结构类似^[17]。以粘质沙雷氏菌产生的几丁质酶为催化剂,通过开环聚合还可以得到能完全溶于水的 N-磺化甲壳素衍生物^[18],分子量为 4.2×10^3 。

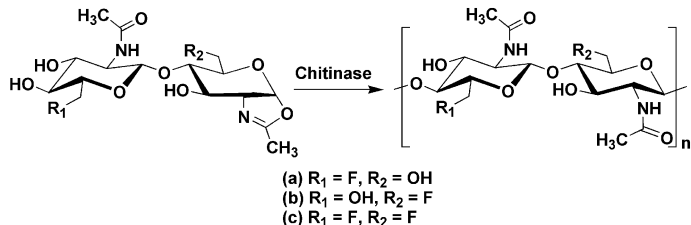


图 2 含取代基甲壳素的酶催化合成^[17]

Figure 2 Synthesis of substituted chitin by enzymatic polymerization^[17]

杂化多糖指两种及两种以上不同结构的单糖相互重复连接而形成的高分子化合物,这类物质在生物体内无法合成。人们已经利用酶催化方法合成了聚(β -D-1,4-葡萄糖-alt- β -D-1,4-木糖)^[19]、聚(β -D-1,4-葡萄糖-alt-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡聚糖)^[20]、聚(β -D-1,4-木糖-alt-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡聚糖)(见图 3)^[21]等杂化多糖,对这些杂化多糖的结构和性能进行更深入地研究是很有必要的。

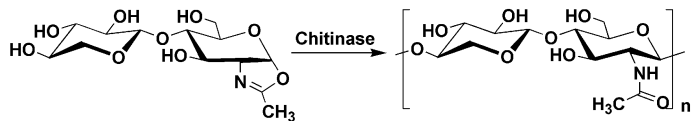


图 3 聚(β -D-1,4-木糖-alt-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡聚糖)的酶催化合成^[21]

Figure 3 Enzymatic synthesis of poly(β -D-1,4-xylan-alt-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose)^[21]

目前,利用酶催化方法只能得到与天然多糖结构类似的低聚物,如何提高合成多糖的分子量,并使其二级结构和三级结构与天然多糖更加接近是人们需要努力的方向。

2 聚酯的酶催化合成

Kobayashi^[22]和 Knani^[23]两个课题组较早报道了环内酯在脂肪酶催化下合成的聚酯,之后,利用酶催化开环聚合法合成聚酯得到了很快的发展,四元至十六元环内酯均可以在合适的条件下生成聚酯(见图 4)^[24~28],两种结构不同的内酯还可生成共聚物^[29,30]。丙交酯在酶催化下可以得到数均分子量为 1.2×10^4 、且分子量分布较窄的聚乳酸^[31]。另外,脂肪酶还可以催化二元酸或二元酯与二元醇发生缩聚反应生成聚酯^[32,33]。



图 4 内酯的酶催化开环聚合^[27]

Figure 4 Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by enzyme^[27]

人们利用酶催化方法还得到了一些具有特殊结构和性能的聚酯。2-亚甲基-4-氧代-12-十二内酯是

甲基丙烯酸甲酯的环状衍生物,采用脂肪酶为催化剂,可以有选择性地使该化合物发生开环聚合反应,生成含有双键的聚酯(见图 5),这是传统催化体系较难实现的。在自由基聚合引发剂的作用下,聚酯中含有的双键可进一步发生聚合反应^[34]。

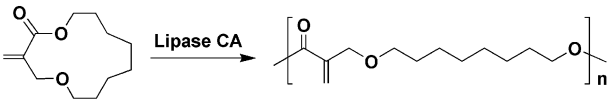


图 5 2-亚甲基-4-氧代-12-十二内酯的酶催化聚合^[34]
Figure 5 Polymerization of 2-methylene-4-oxa-12-dodecanolide catalyzed by lipase^[34]

Heise 等利用动态动力学拆分技术与缩聚反应相结合,实现了由外消旋单体直接合成手性聚酯(见图 6)。由于酶的选择性,R 与 S 构型的醇发生酯化反应的速率之比达 10⁶,以 α,α' -二甲基-1,4-苯二甲醇外消旋体和己二酸二甲酯为单体,在反应体系中同时加入酶和钌外消旋催化剂,酶催化的聚合反应和钌催化剂的外消旋作用同时进行,反应 4 天后,聚合物的分子量达到 $3.0\sim4.0\times10^3$,反应混合液的旋光度由 -0.6° 提高到 128° ^[35]。Matsumura 等以 12-羟基月桂酸和 12-羟基硬脂酸甲酯为单体,脂肪酶为催化剂,得到了产率达 80% 的共聚物,其分子量为 1.0×10^5 ,是一种具有生物降解性的软质材料,可以作为橡胶改性剂使用^[36]。

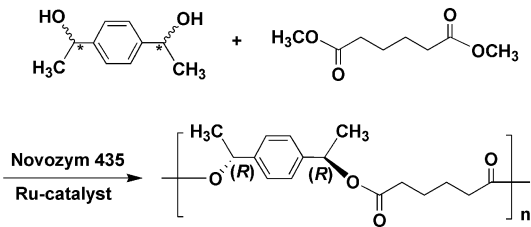


图 6 动态动力学拆分聚合法合成手性聚酯^[35]
Figure 6 Chiral polyester prepared by dynamic kinetic resolution polymerization^[35]

相对于多糖的酶催化合成,聚酯的酶催化合成研究报道较多,且聚合产物的分子量也较高,可以达到 10⁵ 数量级。利用酶催化反应的选择性可制备带活性官能团的聚酯,弥补了传统化学催化的不足,而利用酶催化和传统化学催化相结合将为手性聚合物的合成提供一种新的研究思路。

3 聚碳酸酯的酶催化合成

碳酸二乙酯与 1,3-丙二醇在脂肪酶催化下,可以生成聚碳酸酯(见图 7),产率为 34%,质均分子量为 1.1×10^4 。同样的反应条件下,以 1,4-丁二醇代替 1,3-丙二醇,聚合物产率为 60%,质均分子量达 2.4×10^4 ^[37]。Kaihara 等利用化学催化先得到聚乙二醇和环缩醛的共聚物,该共聚物在脂肪酶催化下,与环状三亚甲基碳酸酯发生反应,生成一种三嵌段共聚物(见图 8),中间链段具有亲水性,两端的聚三亚甲基碳酸酯链段具有疏水性,在合适的条件下可形成聚合物胶束,而且随体系 pH 的改变,该胶束可实现对药物分子的控制释放^[38]。

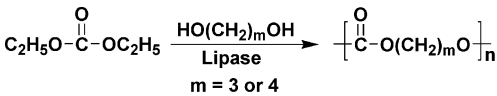
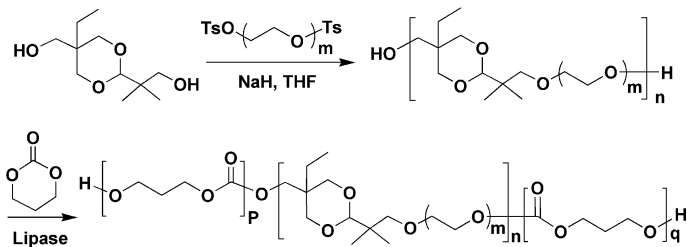


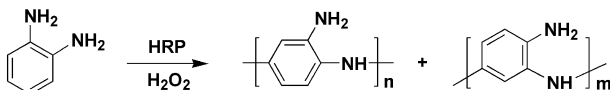
图 7 碳酸二乙酯与 1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇的酶催化聚合^[37]
Figure 7 Lipase-catalyzed polymerization of diethyl carbonate with 1,3-propanediol or 1,4-butanediol^[37]

图 8 化学和酶催化相结合制备三嵌段共聚物^[38]Figure 8 Chemo-enzymatic synthesis of triblock copolymer^[38]

4 聚苯胺的酶催化合成

聚苯胺具有较高的电导率、良好的稳定性和加工性能,是导电高分子材料领域的研究热点之一。聚苯胺的合成通常采用化学氧化法和电化学合成法。近年来,利用酶催化法合成聚苯胺类导电高分子材料也逐渐受到学者们的重视^[39]。

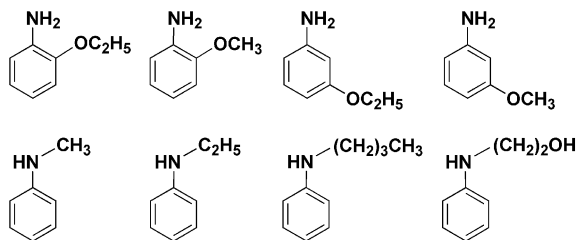
Kobayashi 等报道了辣根过氧化物酶(HRP)催化下邻苯二胺的聚合,得到的聚合物具有线性结构(见图 9),在二甲亚砜、DMF 等极性溶剂中有良好的溶解性^[40]。Tripathy 等以 2,5-二氨基苯磺酸为单体,在酶催化下生成质均分子量达 1.8×10^4 的聚合物,聚 2,5-二氨基苯磺酸可溶于水,且具有一定的电化活性^[41]。曹少魁等在二氧六环-缓冲溶液混合体系中研究了邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺的酶催化聚合,聚合产物的质均分子量在 1.2×10^4 以上,当 H_2O_2 与单体以等物质的量反应时,聚合物的产率较低(32%),增加 H_2O_2 的用量,产率可提高至 77%^[42]。

图 9 邻苯二胺的酶催化聚合示意式^[40]Figure 9 enzymatic polymerization of *o*-phenylenediamine^[40]

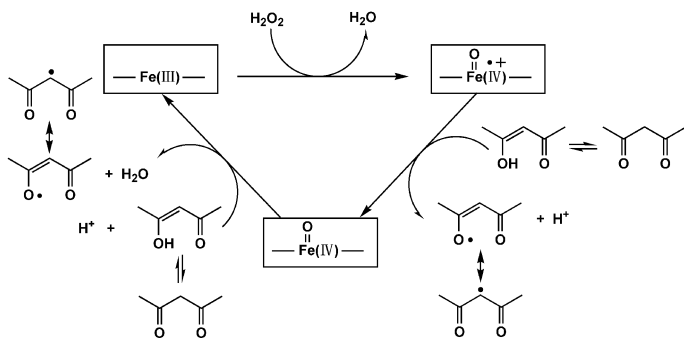
Samuelson 等以磺化聚苯乙烯为模板,在缓冲溶液中进行了苯胺的酶催化聚合,得到了聚苯胺/磺化聚苯乙烯复合物,其电导率为 0.005S/cm,将该复合物置于 HCl 蒸气中掺杂后,电导率增加至 0.15S/cm^[43]。Huh 等也以磺化聚苯乙烯为模板,在辣根过氧化物酶催化下,得到了具有自掺杂性的苯胺和 3-氨基苯硼共聚物,该共聚物可以制作硼酸类传感器,用于糖化化合物的检测^[44]。Mohammad 等也在磺化聚苯乙烯模板体系中,研究了酶催化下各种苯胺衍生物(见图 10)的聚合,并对聚合产物的电性能进行了检测^[45, 46]。Thiyagarajan 等发现以聚丙烯酸为模板,在反应体系中加入樟脑磺酸的情况下,辣根过氧化物酶催化苯胺发生聚合反应,可得到一种具有螺旋构型的导电聚苯胺^[47]。除了常用的有机溶剂-缓冲溶液、模板-缓冲溶液反应体系外,苯胺及其衍生物的酶催化聚合反应还可以在离子液体^[48]和水相胶束体系^[49, 50]中进行。最近,Shumakovitch 等还报道了漆酶催化下苯胺的聚合^[51, 52]。

5 聚烯烃的酶催化合成

Ikeda 等用漆酶在惰性气体氛围中引发了丙烯酰胺的聚合反应,在 65℃ 下反应 4h,产率为 70%,聚合物的数均分子量高达 9.2×10^5 。若体系中不加酶,反应产率为零,这说明酶参与了引发过程。在室温下,丙烯酰胺不能在漆酶作用下发生聚合反应,但加入适量的 2,4-戊二酮后,在室温下反应 24h,聚合物的产率达到 97%,数均分子量为 2.3×10^5 ^[53]。Teixeira 研究了丙烯酰胺在辣根过氧化物酶/ H_2O_2 /β-二酮体系中的聚合反应,重点探讨了不同结构的 β-二酮对聚合反应的影响,发现选用 2,4-戊二酮时,生成的

图 10 可进行酶催化聚合的苯胺衍生物^[46, 47]Figure 10 Aniline derivatives available for enzymatic polymerization^[46, 47]

聚丙烯酰胺具有较高的分子量,且产率在 90% 以上。作者推测了初级自由基的形成机制,如图 11 所示,催化活性中心为辣根过氧化物酶中的 Fe(III) 结构^[54]。Tsujiimoto 等发现丙烯酰胺也可在肌氨酸氧化酶的催化下发生聚合反应,反应产率在 90% 以上。但同条件下以胆红素氧化酶、葡萄糖氧化酶或黄嘌呤氧化酶为催化剂,丙烯酰胺的聚合反应不能发生^[55]。

图 11 HRP/H₂O₂/β-二酮体系中初级自由基的形成机制^[54]Figure 11 The mechanism for producing the primary radicals in the mixture of HRP/H₂O₂/β-diketone^[54]

Gross 等在有机溶剂和水的混合溶液中,利用辣根过氧化物酶、H₂O₂ 和 2,4-戊二酮组成的体系,在氮气氛围、室温条件下研究了甲基丙烯酸甲酯的聚合反应,得到了间规构型含量高达 82%~87% 的聚合物。聚合物的产率达 80% 以上,数均分子量为 6.6×10^4 ,玻璃化转变温度在 130℃ 左右。该反应体系得到的聚甲基丙烯酸甲酯均含有氯仿不溶解部分,比例在 10%~30% 之间,作者认为这可能是聚合物中存在交联结构造成的,但没有对交联结构的形成原因给出明确的解释^[56]。辣根过氧化物酶也可在类似的反应体系中催化苯乙烯、4-甲基苯乙烯的聚合反应,但产率较低(<60%),而 2-乙烯基萘的酶催化聚合反应产率可达 90% 以上^[57]。Shogren 等还利用辣根过氧化物酶、H₂O₂ 和 2,4-戊二酮组成的体系,成功实现了淀粉-聚丙烯酰胺接枝共聚物的合成^[58]。

与传统的自由基聚合引发体系相比,酶引发体系需要在含水的反应介质中进行,通常采用溶液聚合的方法。在添加助剂的情况下,一些反应可以在常温下进行,反应条件较为温和。该类引发体系中酶的使用量很大,反应成本较高,还不具备应用开发的值,但作为一种新的自由基聚合引发体系,具有重要的理论研究意义。

6 酚聚合物的酶催化合成

酚类化合物在过氧化物酶的催化下,于室温、空气氛围中可发生氧化聚合而得到酚聚合物,该反应是一种在没有醛参与的条件下制备酚聚合物的新方法。苯酚和对位烷基取代的苯酚较早引起人们的重视,Kobayashi 课题组在二氧六环和 pH=7 缓冲溶液的混合体系中,研究了苯酚和对位烷基取代的苯酚的酶催化聚合,所得到的酚聚合物分子结构中含有苯-苯连接和苯-氧连接(见图 12)。大多数酚聚合物溶解性

较差,含有 DMF 不溶解部分,DMF 可溶解部分的分子量大多在 5.0×10^3 左右^[59, 60]。Tonami 等利用辣根过氧化物酶为催化剂,制备了间乙炔基苯酚的聚合物^[61],该物质在氮气氛围中、1000℃ 下的质量残余率在 60% 以上,高于苯酚和烷基取代苯酚聚合物的残余率,适合作为碳材料的前驱物。

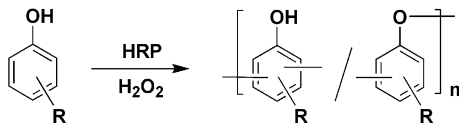


图 12 辣根过氧化物酶催化酚类化合物聚合示意图

Figure 12 Scheme of enzymatic polymerization of phenolic compounds catalyzed by HRP

对苯基苯酚酶催化聚合产物具有一定的电活性,引起了较多学者的研究兴趣。许海燕在有机溶剂和水的混合体系中,研究了对苯基苯酚在辣根过氧化物酶催化下的聚合反应,发现聚合物的分子量随反应介质中有机溶剂含量的增加,出现先增大后降低的现象^[62]。付时雨则选择漆酶为催化剂研究了对苯基苯酚的聚合反应^[63]。Cholli 等利用基质辅助激光解析电离质谱研究了对苯基苯酚的分子量随 H_2O_2 加入量的变化规律,发现 H_2O_2 加入量从零增加到 60% 的过程中,聚合物的分子量逐渐增加,之后不再有明显的变化。作者还研究了丙酮和 pH=6 磷酸盐缓冲溶液体积比对聚合物分子量的影响,发现二者体积比为 1:1 时,对苯基苯酚聚合物的分子量最大,为 2.4×10^3 ^[64]。

Kim 等用灰盖鬼伞菌过氧化物酶为催化剂,研究了双酚 A 的聚合,在异丙醇和缓冲溶液等体积配比的混合液中,可得到数均分子量为 1.9×10^4 的聚合物,但产率只有 59%。Kim 等还对双酚 A 聚合物作为光致抗蚀剂的性能进行了研究,发现聚合物的分子量和聚合物中酚羟基的含量对所制备的光致抗蚀剂的感光性有很大的影响^[65]。最近,Kim 课题组还报道了邻苯二酚在漆酶催化下的聚合反应,并考察了聚合产物在亚麻织物染色中的应用性能^[66]。

Ikeda 等研究了腰果酚在大豆过氧化物酶或辣根过氧化物酶催化下的聚合反应,发现以辣根过氧化物酶为催化剂,反应不能顺利进行,而采用大豆过氧化物酶为催化剂,在等体积比的异丙醇与缓冲溶液 (pH=7 磷酸盐) 体系中,可得到油状聚合物 (见图 13),数均分子量为 6.1×10^3 ,产率为 69%。由于分子链中含有双键,在苯酸钴的作用下,油状的腰果酚聚合物固化后可得到有光泽的薄膜^[67]。Kim 等也在类似的反应条件下研究了腰果酚聚合物的酶催化合成和固化成膜,发现膜强度高、应用前景良好。由于这种膜采用天然产物为原料,聚合和固化反应均在温和的条件下进行,对环境的危害小,具有绿色化学的特征^[68]。腰果油中还含有另外一种酚化合物——强心酚,该化合物在真菌过氧化物酶的催化下也可以得到聚合物,固化后生成干而硬的深褐色涂层,其强度高于腰果酚聚合物固化产物^[69]。

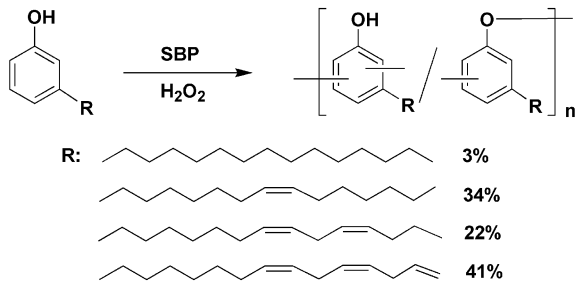


图 13 腰果酚的酶催化聚合^[65]

Figure 13 Enzymatic polymerization of cardanol^[65]

一些黄酮类酚化合物 (如图 14 所示) 在有机溶剂-缓冲溶液体系中,利用过氧化物酶催化聚合,可生成质均分子量为 $4 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ 的聚合物^[70, 71]。Kurisawa 等研究发现,儿茶素聚合物具有比单体更好的抗氧化性能^[72]。

近年来,本课题组在水相胶束体系中研究了苯酚、4-甲氧基苯酚的酶催化聚合^[73~75]。聚合反应在

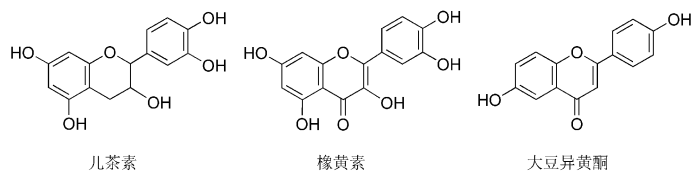


图 14 可进行酶催化聚合的黄酮类化合物

Figure 14 Flavonoids available for enzymatic polymerization

70min 内可达到 90% 以上的产率, 具有极高的效率, 而且反应还具有很好的酸碱耐受性, 可以在较宽的 pH 范围(5~10)内顺利进行。由于不使用有机溶剂, 该反应体系绿色环保, 而且酶的高活性得以保持, 用量少, 反应成本大大下降。本课题组利用胶束的盐效应, 在 pH=8 的磷酸氢二钾-柠檬酸缓冲溶液中, 得到了在丙酮、四氢呋喃、二甲亚砜、DMF 等常规溶剂中可溶解的聚苯酚, 提高了苯酚聚合物的应用性能。通过改变表面活性剂用量和反应温度, 还可以对聚合物的分子量进行调控^[76]。

不少学者对酚类聚合物的应用前景也进行了积极的探索, 苯酚聚合物具有很好的耐热性, 且在氮气氛围中成炭率高, 是一种很好的碳材料前驱物和耐热性结构材料预聚物。对苯基苯酚由于共轭程度较大, 具有一定的电活性。由于分子结构中含有大量羟基, 酚类聚合物还具有与金属离子络合的性能^[77, 78]。本课题组以苯酚聚合物为载体, 制备了一种负载型钨配合物催化剂, 该催化剂在空气氛围中即可高效地催化 Heck 反应, 而且具有较好的重复使用性能^[74]。另外, 本课题组发现 4-甲氧基苯酚的酶催化聚合产物具有很好的抗氧化性能, 有望成为一种新型的聚合物型抗氧化剂^[75]。

7 结语

综上所述, 人们已经利用酶催化方法合成了多种聚合物, 与传统聚合方法相比, 酶催化聚合反应的条件较为温和, 整个反应过程对环境造成的危害较小。同时, 利用酶催化反应还可以制备一些具有特殊结构的聚合物, 如手性聚酯、酚聚合物等。

虽然酶催化聚合反应研究已取得了较大的进展, 但仍存在不少问题。首先, 利用酶催化方法制备的一些聚合物分子量较低, 应用前景有限, 如多糖的酶催化合成, 通常只能得到与天然多糖结构类似的低聚物, 其二级结构和三级结构与天然多糖仍有很大差距。过氧化物酶催化下合成的酚聚合物也很难达到较高的分子量。其次, 酶催化聚合反应对体系中单体浓度的要求苛刻, 单体浓度较高时, 酶的活性会被抑制, 甚至导致反应不能发生, 因此, 设备的产出率低。另外, 酶催化剂的价格较高, 也对其实际应用带来很大的影响。尽管如此, 酶催化聚合反应的独特机制和温和条件仍具有重要的研究价值, 也必将吸引更多学者的研究兴趣。

参考文献:

- [1] 齐耿耿, 孙建中, 周其云, 蔡智奇. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 347~354.
- [2] Kobayashi S, Ohmae M. Adv Polym Sci, 2006, 194: 159~210.
- [3] Miletz N, Loos K, Gross R A. Enzymatic polymerization of polyester. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011: 83~129.
- [4] Kobayashi S. Macromol Rapid Commun, 2009, 30: 237~266.
- [5] Kobayashi S, Makino A. Chem Rev, 2009, 109: 5288~5353.
- [6] Xu P, Singh A, Kaplan D L. Adv Polym Sci, 2006, 194: 69~94.
- [7] Uyama H. Enzymatic Polymerization. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012: 677~699.
- [8] Reihmann M, Ritter H. Adv Polym Sci, 2006, 194: 1~49.
- [9] Hollmann F. Enzymatic Polymerization of vinyl polymers. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011: 143~163.
- [10] Singh A, Kaplan D L. Adv Polym Sci, 2006, 194: 211~224.
- [11] Kobayashi S, Kashiwa K, Kawasaki T, Shoda S. J Am Chem Soc, 1991, 113: 3079~3084.

- [12] Egusa S, Kitaoka T, Goto M, Wariishi H. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2063~2065.
- [13] Okamoto E, Kiyosada T, Shoda S, Kobayashi S. *Cellulose*, 1997, 4: 161~172.
- [14] Fort S, Boyer V, Greffe L, Davies G J, Moroz O, Christiansen L, Schülein M, Cottaz S, Driguez H. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5429~5437.
- [15] Kobayashi S, Shimada J, Kashiwa K, Shoda S. *Macromolecules*, 1992, 25: 3237~3246.
- [16] Kobayashi S, Kiyosada T, Shoda S. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 13113~13114.
- [17] Makino A, Ohmae M, Kobayashi S. *Macromol Biosci*, 2006, 6: 862~872.
- [18] Makino A, Nagashima H, Ohmae M, Kobayashi S. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 188~195.
- [19] Fujita M, Shoda S, Kobayashi S. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6411~6412.
- [20] Kobayashi S, Makino A, Matsumoto H, Kunii S, Ohmae M, Kiyosada T, Makiguchi K, Matsumoto A, Horie M, Shoda S. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1644~1656.
- [21] Kobayashi S, Makino A, Tachibana N, Ohmae, M. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 781~786.
- [22] Uyama H, Kobayashi S. *Chem Lett*, 1993: 1149~1150.
- [23] Knani D, Gutman A L, Kohn D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31: 1221~1232.
- [24] Uyama H, Takeya K, Hoshi N, Kobayashi S. *Macromolecules*, 1995, 28: 7046~7050.
- [25] Poojari Y, Beemat J S, Clarson S J. *Polym Bull*, 2013, 70: 1543~1552.
- [26] Kikuchi H, Uyama H, Kobayash S. *Macromolecules* 2000, 33: 8971~8975.
- [27] Yang Y, Yu Y, Zhang Y X, Liu C B, Shi W, Li Q S. *Process Biochem*, 2011, 46: 1900~1908.
- [28] Xiao Y, Takwa M, Hult K, Koning C E, Heise A, Martinelle M. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 713~720.
- [29] Mena M, Chanfreau S, Gimeno M, Bárzana E. *Bioproc Biosyst Eng*, 2010, 33: 1095~1101.
- [30] He F, Li S, Garreau H, Vert M, Zhuo R. *Polymer*, 2005, 46: 12682~12688.
- [31] Hans M, Keul H, Moeller M. *Macromol Biosci* 2009, 9: 239~247.
- [32] Vouyiouka S N, Topakas E, Katsini A, Papaspyrides C D, Christakopoulos P. *Macromol Mater Eng*, 2013, 298: 679~689.
- [33] Miao S, Zhang S, Su Z, Wang P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 4243~4248.
- [34] Habaue S, Asai M, Morita M, Okamoto Y, Uyama H, Kobayashi S. *Polymer*, 2003, 44(18): 5195~5200.
- [35] Hilker I, Rabani G, Verzijl G K M, Palmans A R A; Heise A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2130~2132.
- [36] Ebata H, Toshima K, Matsumura S. *Macromol Biosci*, 2008, 8: 38~45.
- [37] Matsumura S, Harai S, Toshima K. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 1632~1639.
- [38] Kaihara S, Fisher J P, Matsumura S. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 613~621.
- [39] Cruz-Silva R, Roman P, Romero J. *Enzymatic synthesis of polyaniline and other electrically conductive polymers*. Publisher: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: 187~210.
- [40] Kobayashi S, Kaneko I, Uyama H. *Chem Lett*, 1992, 393~394.
- [41] Alva K S, Kumar J, Marx K A, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1997, 30: 4024~4029.
- [42] Shan J Y, Cao S K. *Polym Adv Technol*, 2000, 11: 288~293.
- [43] Liu W, Kumar J, Tripathy S, Senecal K J, Samuelson L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 71~78.
- [44] Huh P, Kim S C, Kim Y. Wang Y, Singh J, Kumar J, Samuelson L A, Kim B S, Jo N J, Lee J O. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3602~3607.
- [45] Nabid M R, Entezami A A. *Polym Adv Technol*, 2005, 16: 305~309.
- [46] Nabid M R, Sedghi R, Entezami A A. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103: 3724~3729.
- [47] Thiagarajan M, Samuelson L A, Kumar J, Cholli A L. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11502~11503.
- [48] Rumbau V, Marcilla R, Ochoteco E, Pomposo J A, Mecerreyes D. *Macromolecules*, 2006, 39: 8547~8549.
- [49] Kim S C, Whitten J, Kumar J, Bruno F F. Samuelson L A. *Macromol Res*, 2009, 17: 631~637.
- [50] Caramyshev A V, Lobachov V M, Selivanov D V, Sheval E V, Vorobiev A K, Katasova O N, Polyakov V Y, Makarov A A, Sakharov I Y. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2549~2555.
- [51] Shumakovich G, Streltsov A, Gorshina E, Rusinova T, Kurova V, Vasil'eva I, Otrokhov G, Morozova O, Yaropolov A. *J Mol Catal B: Enzym*, 2011, 69: 83~88.
- [52] Shumakovich G, Kurova V, Vasil'eva I, Pankratov D, Otrokhov G, Morozova O, Yaropolov A. *J Mol Catal B: Enzym*, 2012, 77: 105~110.
- [53] Ikeda R, Tanaka H, Uyama H, Kobayashi S. *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19: 423~425.
- [54] Teixeira D, Lalot T, Brigodiot M, Maréchal E. *Macromolecules*, 1999, 32: 70~72.

- [55] Tsujimoto T, Uyama H, Kobayashi S. *Macromol Biosci*, 2001, 1: 228~232.
- [56] Kalra B, Gross R A. *Biomacromolecules*, 2000, 1: 501~505.
- [57] Singh A, Ma D, Kaplan D L. *Biomacromolecules*, 2000, 1: 592~596.
- [58] Shogren R L, Willett J L, Biswas A. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 189~191.
- [59] Kurioka H, Komatsu I, Uyama H, Kobayashi S. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 507~510.
- [60] Uyama H, Kurioka H, Sugihara J, Komatsu I, Kobayashi S. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1997, 35: 1453~1459.
- [60] Tonami H, Uyama H, Kobayashi S, Fujita T, Taguchi Y, Osada K. *Biomacromolecules*, 2000, 1: 149~151.
- [62] 许海燕, 徐振华, 庞正智. *功能高分子学报*, 1995, 8(3): 355~359.
- [63] 周攀登, 付时雨. *高分子学报*, 2004, (4): 614~616.
- [64] Xu P, Kumar J, Samuelson L, Cholli A L. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 889~893.
- [65] Kim Y H, An E S, Park S Y, Lee J O, Kim J H, Song B K. *J Mol Catal B: Enzym*, 2007, 44: 149~154.
- [66] Kim S, Silva C, Evtuguin D V, Gamelas J A F, Cavaco-Paulo A. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 89: 981~987.
- [67] Ikeda R, Tanaka H, Uyama H, Kobayashi S. *Polym J*, 2000, 32: 589~593.
- [68] Kim Y H, An E S, Song B K, Kim D S, Chelikani R. *Biotechnol Lett*, 2003, 25: 1521~1524.
- [69] Park S Y, Kim Y H, Won K, Song B K. *J Mol Catal B: Enzym*, 2009, 57: 312~316.
- [70] Mejias L, Reihmann M H, Sepulveda-Boza S, Ritter H. *Macromol Biosci*, 2002, 2: 24~32.
- [71] Uyama H. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 410~422.
- [72] Kurisawa M, Chung J E, Kim Y J. Uyama H, Kobayashi S. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 469~471.
- [73] Zhang L, Zhao W S, Ma Z L, Nie G R, Cui Y C. *Eur Polym J*, 2012, 4: 580~585.
- [74] Zhang L, Zhao W S, Chen H Z, Cui Y C. *J Mol Catal B: Enzym*, 2013, 87: 30~36.
- [75] Zheng K, Duan H, Zhang L, Cui Y C. *New J Chem*, 2013, 37: 4185~4191.
- [76] Zhang L, Zhang Y D, Xue Y Y, Duan H, Cui Y C. *Polym Int*, 2013, 62: 1277~1282.
- [77] Kawakita H, Hamamoto K, Ohto K, Inoue K. *Ind. Eng. Chem Res*, 2009, 48: 4440~4444.
- [78] Kawakita H, Nakano S, Hamamoto K, Matsunaga Y, Yoshimura Y, Ohto K, Inoue K. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 247~252.

Progresses in Polymer Synthesis by Enzymatic Catalysis

ZHANG Lei^{1,2}, JIANG Fan¹, GAO Ya-hui¹, ZHENG Ke¹, CUI Yuan-chen^{1*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China;*

2. *Institute of Chemistry and Biology, Henan University, Kaifeng 475004, China*)

Abstract: Due to the mild condition and high selectivity, polymerization catalyzed by enzyme has attracted many scholars' attentions. In this paper, enzymatic synthesis of polysaccharide, polyester, polycarbonate, polyaniline, polyolefin and phenolic polymer were summarized. Polymers with special structure, such as functional polyester and phenolic polymer, can be prepared owing to high selectivity of enzymatic reaction. Though enzymatic polymerizations have good application prospects, there are still some problems to be solved in the field and they were discussed at the end of the paper.

Key words: Enzymatic catalysis; Polymer synthesis; Green chemistry