

バイオマスから分解・回収可能な非天然型多糖材料へ

～持続可能な機能性高分子材料の創出に期待～

ポイント

- ・多様に修飾された非天然型多糖材料の簡便合成法の確立に成功。
- ・本手法により合成した高分子材料はバイオマス由来かつ化学的に何度もリサイクル可能。
- ・次世代の持続可能な機能性高分子材料開発の加速に期待。

概要

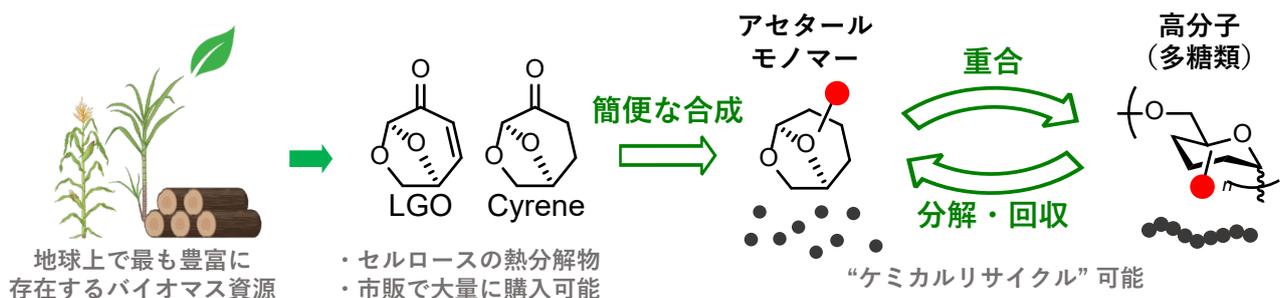
北海道大学大学院工学研究院の佐藤敏文教授、磯野拓也准教授及び李 豊助教らの研究グループは、セルロースの熱分解物を原料として用いることで、化学的に何度もリサイクル可能な非天然型多糖類*1の簡便合成法の確立に成功しました。

セルロースに代表される多糖は地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源であり、それらから高分子材料を作り出すことは化石資源に依存しない持続可能な社会の構築につながります。また、多糖は化学的に修飾できる箇所が多く存在するため、その修飾の仕方により多様な性質の材料を作ることができます。しかし、多糖を自在に修飾するには多くの手順が必要であるため、構造と物性の関係性についての探求が不十分であり、より簡便な合成法の開発が求められています。

研究グループは、セルロースの熱分解物（LGO と Cyrene）から簡便な合成法により様々な修飾を施した分子（アセタールモノマー）を調製し、その重合*2によって多様な非天然型多糖類を化学合成できることを見出しました。アセタールモノマーの修飾の仕方により、得られる多糖の性質を調節することができ、天然に存在しない多糖を作り出すことも可能です。実際に合成できた非天然型多糖から、有機ガラスと同等レベルの高い透明性を有するフィルムに加工できることを見出しました。今後、本合成手法を利用することで、様々な多糖類高分子材料の開発が期待できます。

また、本合成法によって得られた多糖材料は普段の使用条件下で安定である一方、特定の条件下で分解し、アセタールモノマーとして回収できるため、何度もリサイクルできる持続可能な高分子材料と言えます。以上のように、本研究の発見は持続可能な高分子材料の開発に大きく貢献するものと期待されます。

なお、本研究成果は、2024年2月9日（金）公開の *ACS Macro Letters* 誌に掲載されました。



非天然型多糖類合成の概要図

【背景】

近年、環境問題への関心が高まる中、持続可能な高分子材料の生産が求められ、その原料として地球上で最も豊富なバイオマス資源である多糖類に注目が集まっています。多糖類は天然資源としての豊富さだけでなく、その修飾の仕方により多様な性質を示す構造的特徴により、その魅力をさらに高めています。また、多糖は分解やケミカルリサイクル*³が容易な構造を有しています。

これらの背景から、多糖の人工的な合成に関する関心は古くからありましたが、その合成の困難さから構造と物性の相関については十分な探索がなされていませんでした（図 1）。このような背景から、バイオマス資源を用いた簡便な多糖の化学合成法の開発が求められていました。

【研究手法及び研究成果】

セルロースの熱分解物である Cyrene と LGO という化合物は、環境にやさしい溶媒や医薬品の原料として、近年注目されています。本研究では、この二つの化合物を原料として用いることで、様々なアセタールモノマーを調製し、それらの重合によって多様な多糖類高分子材料を合成できるのではないかと考えました。

検討の結果、簡便な手法による様々なアセタールモノマーの合成及び有機酸触媒*⁴を用いたアセタールモノマーの重合に成功しました（図 2）。アセタールモノマーの重合により得られた多糖は高い透明性を示しました。また、多糖はその修飾の仕方により熱物性が大きく変化することが分かりました。得られた多糖は酸を加えて加熱することで原料であるアセタールモノマーに戻り、回収したアセタールモノマーは再び重合できるという高いケミカルリサイクル性を有することが確認されました。

【今後への期待】

今回確立した合成法を用いることで、豊富なバイオマス資源を活用してケミカルリサイクル可能かつ多様な性質をもつ多糖類高分子材料を作り出すことが可能となります。そのため、本手法による高分子材料創出が持続可能な社会構築へと貢献するものと期待されます。

また、将来的に自動合成や人工知能などの最先端技術と本合成法を融合することで、次世代機能性高分子材料の迅速な創出が期待されます。

【謝辞】

本研究は、本学フロンティア化学教育研究センター、フォトエキサイトニクス研究拠点、創成特定研究事業、創成若手研究加速支援事業、List サステナブル DX 触媒連携研究プラットフォーム、異分野融合研究拠点、及び藤森科学技術振興財団の支援のもとで行われました。

論文情報

論文名 Chemically Recyclable Unnatural (1→6)-Polysaccharides from Cellulose-Derived Levoglucosenone and Dihydrolevoglucosenone (セルロース由来であるレボグルコセノンやジヒドロレボグルコセノンを用いたケミカルリサイクル可能な非天然型(1→6)多糖の合成)

著者名 水上湧太¹、笥 祐人¹、李 豊^{2*}、山本拓矢²、田島健次²、磯野拓也²、佐藤敏文^{2, 3*} (¹北海道大学大学院総合化学院、²北海道大学大学院工学研究院、³北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 List サステナブル DX 触媒連携研究プラットフォーム(WPI-ICReDD List-PF)) *責任著者

雑誌名 ACS Macro Letters (高分子の専門誌)

DOI 10.1021/acsmacrolett.3c00720

公表日 2024年2月9日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 佐藤敏文(さとうとしふみ)

TEL 011-706-6602 FAX 011-706-6602 メール satoh@eng.hokudai.ac.jp

北海道大学大学院工学研究院 助教 李 豊(りほう)

TEL 011-706-6603 FAX 011-706-6603 メール feng.li@eng.hokudai.ac.jp

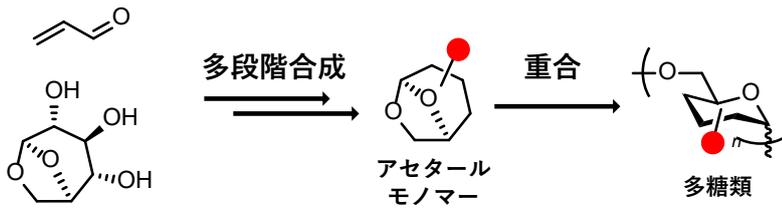
URL <http://poly-ac.eng.hokudai.ac.jp/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

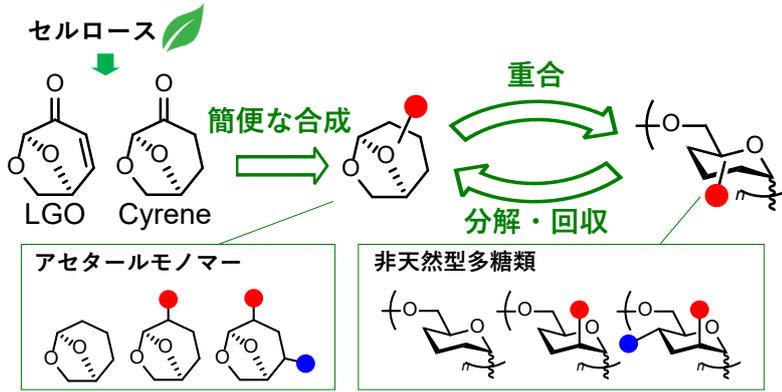
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】



- ・ 合成法が煩雑で実用的ではない
 - ・ 自由に修飾することが困難
- 汎用的な合成法が求められていた
(理想的にはバイオマス由来)

図 1. 従来の多段階合成法による非天然型多糖の合成。多糖の人工的な合成は古くから関心が集まってきたが、その化学合成の困難さから構造と物性の相関について十分な探索はなされていなかった。



- ✓ 最も豊富なバイオマス資源を活用
 - ✓ 化学的に何度もリサイクル可能
 - ✓ 簡単な反応により自由に修飾可能
- 持続可能な機能性高分子材料の創出につながる！

図 2. 簡便な合成法の開発により、バイオマスを原料として様々な非天然型多糖類が合成可能に。化学的に何度もリサイクル可能であるため、持続可能な機能性高分子材料の創出に繋がる。

【用語解説】

- *1 非天然型多糖類 … 多数の単糖が結合して高分子を形成したものを多糖類といい、そのうち天然に存在しないもの。天然に存在する多糖類としては、デンプン、セルロース、グリコーゲンなどが挙げられ、その構造の違いにより性質が大きく異なる。
- *2 重合 … 反応の基質であるモノマー（今回はアセタールモノマー）をつなぎ合わせて高分子をつくる反応のこと。
- *3 ケミカルリサイクル … 使用済みのプラスチックなどを化学的（ケミカル）に分解し、原料に戻して再利用するリサイクル方法。今回の研究では、多糖（高分子）を分解し、アセタールモノマーを回収。アセタールモノマーは再び重合を行うことで多糖（高分子）として使用できる。
- *4 有機酸触媒 … 反応を促進するはたらきを持つ触媒のうち、金属を含まない酸触媒のこと。触媒残留による環境や生体に対する予期せぬ悪影響が少ないと考えられる。