

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月 15日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 北海道大学・大学院工学研究院

職名 助教

氏名 Li Feng



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、
枠を追加いただいて構いません。

植物原料由来の資源循環型光学活性ポリアセタール材料の合成

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月～2024年3月

(3) 本研究の目的

現代社会を支える高分子材料のほとんどは石油由来の原料から作られ、分解しにくい。石油資源枯渇の懸念やプラスチック汚染の課題を解決し、持続可能な社会を実現するために、石油の代替としてバイオマスを利用し、分解・回収可能な新しい高分子材料の開発が求められている。

本研究課題は、天然に最も豊富に存在する非可食バイオマス再生可能資源であるセルロースを原料として、環境に優しい多様なポリアセタール類高分子材料の新たな合成法の開発を目指すものです。

具体的には、図1に示すように、セルロースの熱分解物LGOおよびCyreneから、簡単な有機合成により、置換基が導入されたアセタールモノマーに変換し、続いてカチオン開環重合により多様なポリアセタール材料を合成する。得られたポリアセタールはある条件下で解重合し、モノマー原料として回収する。

この目的を達成するために、モノマーの簡便な合成ルート、カチオン開環重合の条件と解重合の条件、この三つの課題を明らかにする。得られたポリアセタールの物性評価も行う。その構造-物性の関係もある程度明らかにする。

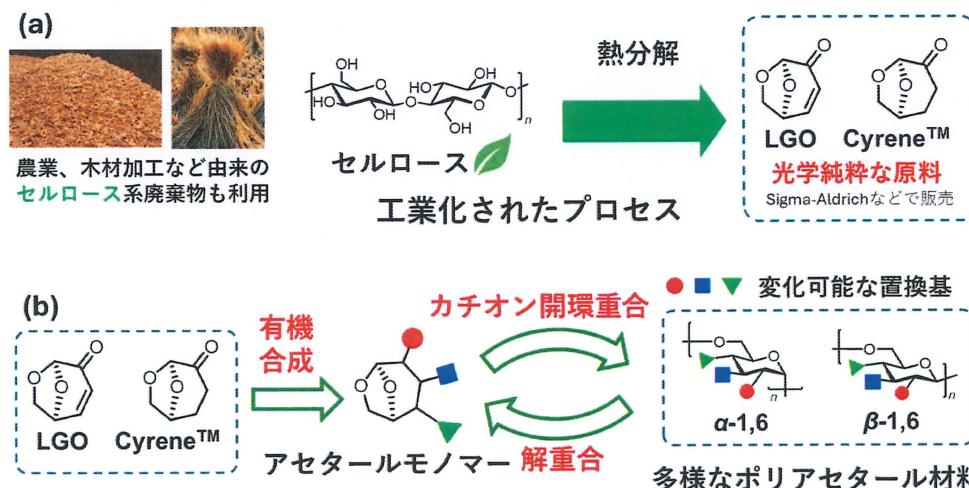


図1. (a) セルロースの熱分解によるLGOとCyreneTMの生産；(b) 本研究の概要：LGOとCyreneTMから資源循環型光学活性ポリアセタール材料の合成。

(4) 本研究の概要

【研究背景】

本研究で合成するポリアセタールは 1,6-糖(Dextran)の主鎖構造を有するため、生理活性や医療用高分子材料として、1960 年代から注目されていた。しかし、当時の入手可能な原料や有機合成法などの制限により、モノマーを得るために多段階の合成が必要でした。そのため、実用的な合成法になっておらず、材料物性までの検討はほとんど行っていなかった。

【研究実施計画】

本研究は以下の 4 項目で進める。

① (1S,5R)-6,8-DBO のカチオン開環重合

申請者は予備実験で、セルロース由来である Cyrene の Wolff-Kishner 還元による、光学純粋な (1S,5R)-6,8-DBO (M1) の大量合成に既に成功した(図 2 a)。ここでは、最初に M1 の精密重合法を検討する。触媒と開始剤(連鎖移動剤)だけではなく、重合停止方法も、得られるポリマーの安定性に寄与するため、検討する。

② 置換基を有するモノマーの合成と重合

ポリマーの物性を調整するため、ポリマーの側鎖に異なる置換基を導入することは一般的な手法である。本研究で合成するポリアセタールにおいても、同じ手法でバリエーションを増やすことを計画する。具体的には、LGO と Cyrene から 2~3 段階で、置換した 6,8-DBO 誘導体を合成する。Ketone や α, β -不飽和 ketone 官能基が有するため、従来より簡便なルートで、置換した 6,8-DBO 誘導体を合成できる(図 3)。その後、得られたモノマーの重合を行う。

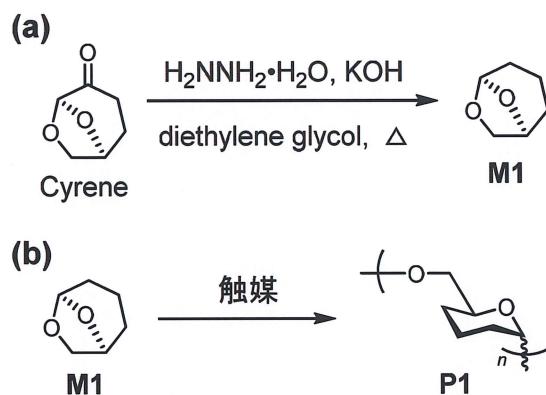


図 2. (a) Wolff-Kishner 還元による M1 の合成；(b) M1 の開環重合。

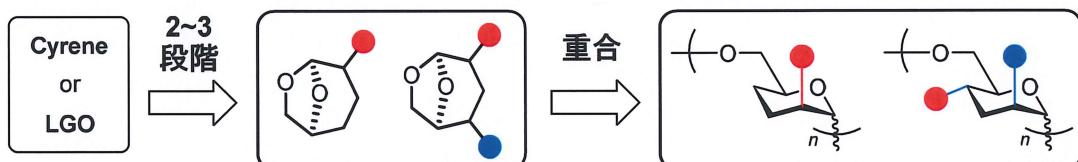


図 3. 置換基を有するモノマーの合成と重合。

③ 得られたポリアセタール(1,6-糖鎖高分子)の物性評価

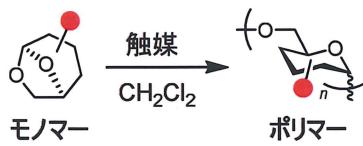
①と②で得られたポリマーの物性評価を行う。具体的には、ガラス転移温度 T_g と融点 T_m は示差走査熱量測定 (DSC)、熱安定性は熱重量分析 (TGA) により測定する。光学純粋なモノマーとポリマーの旋光度は旋光計で測定する。結晶性を確認するために、DSC だけではなく、粉末 X 線回折 (PXRD) も測定する。透明性を評価するために、外注によりヘーズメータで全光線透過率を測る。物性評価の結果により、その構造-物性の関係がより明らかになると想定している。

④ ポリマーの解重合とモノマーの回収、得られたモノマーの再重合

ポリマーの解重合は、単純の熱分解と酸触媒を用いた条件下で調べる。最初に TGA と NMR でミリグラム (mg) スケールで評価し、良い解重合条件を確認した後、グラム (g) スケールで行い、蒸留または昇華により回収する。回収したモノマーの再重合も検討する。

(5) 本研究の内容及び成果

最初に、M1の重合は $[M]_0/[cat.] = 100/1$ 、 $[M]_0 = 4.0\text{ M}$ 、 CH_2Cl_2 溶媒中で行った。これまでよく用いた触媒である $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (C1)



触媒:	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	$\text{PhO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	$\text{PhO}-\text{P}(\text{O})(\text{NHTf})_2$
C1	C2	C3	

図4. カチオン開環重合環重合と触媒の検討。

1) 以外に、取り扱いしやすい有機ブレンステッド酸触媒 C2 と C3 も検討した(図4)。C2 の酸性が弱いため、重合は進まなかった。C3 を用いると重合はうまく進行し、室温で 4 時間で 77% のモノマーが転換し、SEC 分子量 7.0kDa、分散度 1.46 のポリマー P1 が得られた。ポリマーを安定で取得するために、無水酢酸でポリマーの両末端をキャッピングすることは重要でした。得られたポリマーの同定は NMR および MALDI-TOF MS で行い、両末端はアセチル基を有する構造を確認した。アルコール(連鎖移動剤)存在下での重合も行い、アルコール由来の末端構造が得られたポリマーに存在することも確認した。

図5に示すように、2～3段階で置換基を有するモノマー M2～M4 を合成した。これらのモノマーの重合を検討したところ、M1 で有効であった触媒 C3 は活性が低く、C1 を用いた場合は重合がうまく進行した。得られたポリマーの分子量は最大 43.8kDa であり、材料応用として十分な分子量になった。

得られたポリマーのポリマーの物性評価を行ったところ、全てのポリマー(P1～P5)は非晶性でした。一般的に、非晶性のポリマーは半結晶性のものより、透明性が高いことが知られている。実際に P1 を用いてフィルムを作成したところ、全光線透過率 92%となり、通常の有機ガラスと同程度の透明性を示した(図7a)。

得られたポリマー(P1～P4)の解重合を検討し、酸触媒 C2(5 wt%) 存在下、70 °C で速やかのモノマーに分解し、全ての NMR 収率は 98%以上でした。P1 の解重合をグラムスケールで行い、蒸留または昇華によりモノマー回収した。回収した M1 は新しく合成した M1 は同一 ^1H NMR スペクトルと旋光度を示し、高い純度を確認した。このように、セルロースの分解物 LGO と Cyrene から資源循環型のポリマーアセタール(1,6-多糖)材料の開発が成功した。

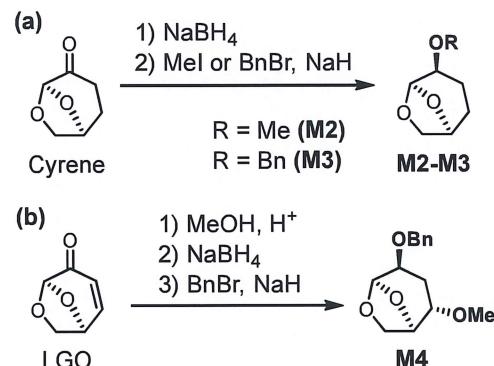


図5. モノマーの合成。

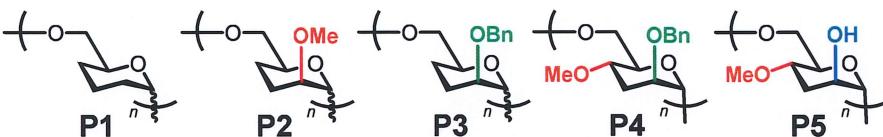


図6. ポリマー(P1～P5)の合成。

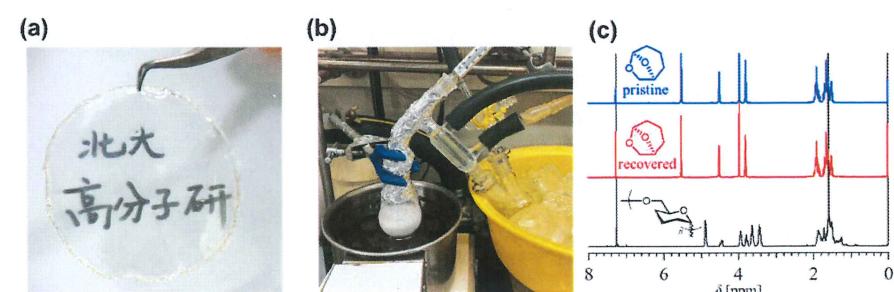


図7. (a) P1のフィルム；(b) 蒸留による M1 の回収；(c) 合成した M1、回収した M1 とポリマー P1 の ^1H NMR。

(6) 本研究の考察

本重合を詳細的に調べるために、-20 °C での重合 (M 1、C 3触媒) をモニタリングした。時間と共に SEC トレースは高分子量側にシフトした (図 8a)。モノマー転換と共に、ポリマーの分子量が比例的に増加した (図 8b)。 $\ln([M]_0/[M]_t)$ と反応時間のプロットが直線になったことから、本重合が一次反応であることが分かった (図 8c)。

多糖類のグリコシド結合の α/β 立体構造が物性に強く影響することはよく知られている。本研究では、触媒による α/β 立体構造の制御を目指し、不斉触媒の検討も行った (東北大学・寺田真浩先生との共同研究)。M 2～M 4 の重合に対して、C 3のようなブレンステッド酸触媒の活性は低いため、 α/β 立体選択性の検討は M 1 で行った。しかし、検討の結果、1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) 由来のキラルリン酸アミド触媒を使っても、C 3 と同程度の α/β 選択性 (約 7/3) しか得られなかった。

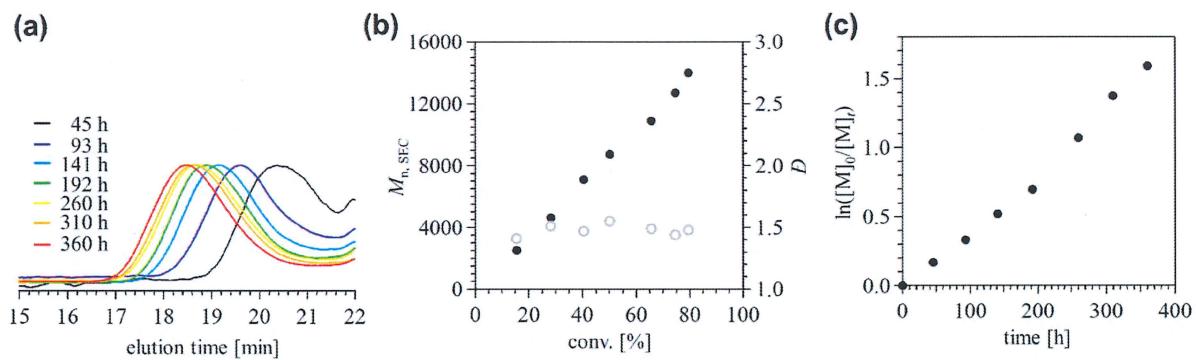


図 8. (a) 異なる反応時間の SEC トレース ; (b) SEC 分子量-モノマー転換率のプロット ; (c) $\ln([M]_0/[M]_t)$ -反応時間のプロット。

図 9a に示されているように、ポリマー (P 1～P 4) の熱物性を調べた結果、5%重量減少温度 ($T_{d,5\%}$) は 260 °C 以上であり、分子量の高い P 2 と P 4 に関しては、330 °C 以上に達した。P 4 から脱保護して得た P 5 は、フリーの水酸基があるため、 $T_{d,5\%}$ は 236 °C まで低下した。ポリマーの DSC 測定結果によると、側鎖官能基の数や嵩高さの増加により、ガラス転移温度 T_g が上昇する。P 5 に関しては、フリーの水酸基による水素結合相互作用があるため、更に T_g が高くなる。ポリマーの非晶性を更に確認するため、DSC 以外は PXRD も測定したところ、結晶のピークが観察できなかった。

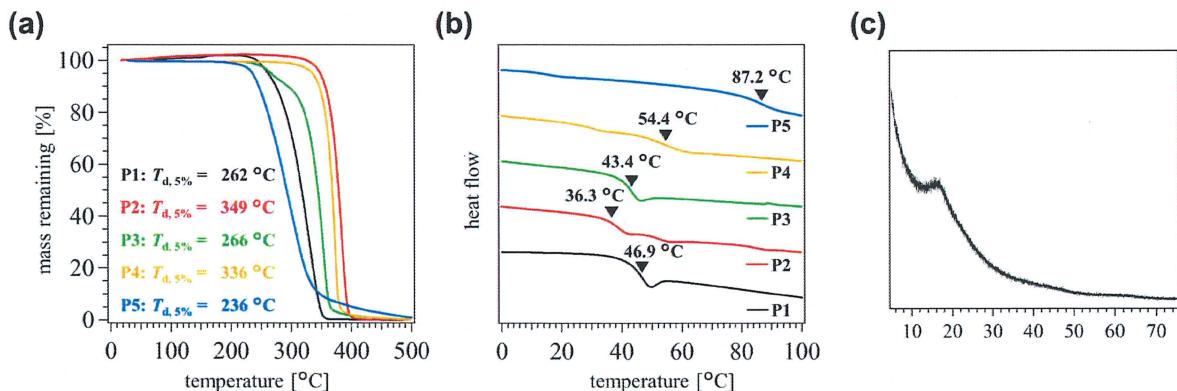


図 9. (a) 热重量分析 (TGA) の結果 ; (b) 示差走査熱量測定 (DSC) の結果 ; (c) P 1 の粉末 X 線回折 (PXRD) の結果。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

佐藤 敏文 北海道大学・大学院工学研究院・教授
磧野 拓也 北海道大学・大学院工学研究院・准教授

(8) 本研究の成果の公表先

【発表論文】

Mizukami, Y.; Kakehi, Y.; Li, F.*; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T.*; "Chemically Recyclable Unnatural (1→6)-Polysaccharides from Cellulose-Derived Levoglucosanone and Dihydrolevoglucosanone" *ACS Macro Lett.* **2024**, 13, 2, 252-259. (IF: 5.8) (2024年2月) (Most read articles in one month)

- ・北海道大学のプレスリリース（2024年2月27日）：<https://www.hokudai.ac.jp/news/2024/02/post-1401.html>
- ・日刊工業新聞（2024年3月1日）：<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/703515>
- ・日経バイオテク（2024年2月28日）：<https://bio.nikkeibp.co.jp/atcl/release/24/02/28/19554/>
- ・日本化学会第104春季年会のハイライト講演に選ばれた（3,709件の中から5件）。2024年3月6日に記者会見で発表した。<https://www.chemistry.or.jp/news/information/104-1.html>
- ・海外では20社以上のマスコミにより掲載・転載

【学会発表・口頭】 3件 (受賞など2件)

- ・第72回高分子討論会
- ・化学系学協会北海道支部2024年冬季研究発表会（優秀講演賞）
- ・日本化学会第104春季年会（ハイライト講演）

【学会発表・ポスター】 6件 (受賞2件)

- ・2023年度北海道高分子若手研究会（優秀ポスター賞）、
- ・第16回有機触媒シンポジウム
- ・2024 Hokkaido University & National Taiwan University of Science and Technology Joint Student Symposium (Best Poster Award)
- ・National Taipei University of Technology-Hokkaido University Students Joint Symposium in 2024
- ・NTU-HU Joint Workshop on Polymer Materials 2024
- ・2024 The National Central University-Hokkaido University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。