

バイオマスの立体化学を活かした機能性高分子の創製

機能性と持続可能性の両立を目指して

飛翔する
若手研究者

田原淳士

東北大学学際科学フロンティア研究所/大学院薬学研究所 助教

レボグルコセノン (LGO) は、セルロースから製造可能なバイオマス由来化合物の1つである。およそ半世紀にわたり、LGOの位置および立体選択的な分子変換反応が報告されてきた。近年ではLGOの工業化に伴い、LGOおよびその誘導体をモノマーとした樹脂開発へとその可能性を展開しつつある。本稿では、LGOが持つ立体化学を活かした樹脂開発とその機能発現について紹介する。

はじめに

環境負荷の観点から、化石資源に依存しないバイオマス資源による代替材料の開発が近年盛んに研究されている。バイオマス樹脂開発の方向性は大きく2通りあり、1つはバイオポリエチレン (PE) のように、バイオマス資源を用いて石油由来樹脂と同じ分子構造を有するポリマーを開発する試みが挙げられる。もう1つは、フラン環を有するポリエチレンフラノエート (PEF) のように、全く新しい骨格の高分子を開発・機能開拓する試みが挙げられる。前者の方が社会実装まで短工程である一方、後者の場合、PEFがPET樹脂を上回るガスバリア性能を発現するなど、バイオマスならではの骨格が、既存の石油由来樹脂を凌駕する性質を発現する可能性を秘めている。

様々なバイオマス由来化合物が研究される中、筆者はレボグルコセノン (LGO; 図1a) という分子に着目し研究を行っている。LGOは、触媒共存下での迅速反応である熱分解により木材や廃紙に由来するセルロースから得られる化合物であり、セル

ロース基準で最大50%の収率が報告されている。分子内に2カ所の不斉炭素中心が存在し、 α,β -不飽和ケトンや環状アセタール構造といった、有機化学の観点から魅力的な分子構造を有する。LGOの単離・同定はおよそ半世紀前にさかのぼり、主に糖化学・創薬科学の観点から、様々な有機化合物の合成研究におけるキラルビルディングブロックとして用いられてきた。近年、LGO製造の工業化によって、改めて樹脂利用を志向した汎用化学品としての可能性を探索する意義が生まれている。本稿では、LGOを用いた機能性と持続可能性を併せ持つ樹脂開発に関する最近の研究成果について紹介する。

バイオマス分子との出会いと課題

筆者とLGOとの出会いは、九州大学先端物質化学研究所所属当時の若手研究者による分野横断型の所内連携事業がきっかけであった。筆者の専門であった錯体化学の経験を活かし、2018年頃より、化学工学の専門家と、シュウ酸鉄の還元による製鉄法の提案に関する共同研究を実施した¹⁾。そ



図1 (a) レボグルコセノン (LGO) の分子構造とその反応性, (b) 立体制御されたLGO含有ポリマーの創製

の後、同研究者が別事業でセルロースからの LGO 製造について研究していることを耳にし、研究討論を経て LGO を用いた樹脂開発を開始した。

LGO に対する反応性はこの半世紀で詳細に研究され、例えば、環状アセタール骨格との立体障害から、LGO の α, β -不飽和ケトンに対する Michael 付加反応は立体選択的に進行することが明らかであった。しかしながら、LGO の低分子化学における知見が高分子合成に応用された事例は限られ、筆者が LGO 重合研究を開始した 2021 年当初、報告された LGO 含有ポリマーにおいて、LGO の立体化学や重合時の位置および立体選択性が論点となることはまれであった。

そこで筆者は、光学活性体である LGO の立体化学を活かした高分子設計を行い、ポリマー鎖に LGO 由来のキラリティを活かした光学特性を付与できないかと考えた。加えて、重合時に可逆的な結合形成を採用することで、機能性と分解性を併せ持つ材料開発が可能になるのではと着想した。

立体選択的な重合反応による LGO 含有ポリマーの創製と機能開拓

種々の求核剤を用いた LGO への Michael 付加反応は、立体障害の小さな *exo* 面から立体選択的に進行することが知られていたが、アミン類との縮合反応における *E/Z* 選択性については知見が得られていなかった。まずモデル化合物とカルボン酸ヒドライド類との反応から、*E* 体選択的に縮合反応が進行することが明らかとなった。続いて、LGO に対する 1,4-ベンゼンジチオール の立体選択的な Michael 付加反応から誘導される 1:2 付加体をモノマーとして、種々のジカルボン酸ヒドライドを用いた *E* 選択的な縮重合を実施したところ、基質濃度および反応溶媒を最適化することで、対応する LGO 含有ポリマーを 10000 以上の重量平均分子量 (M_w) で得ることに成功した。

一連のポリマーは高い熱安定性を示したことに加え、ポリマーそのものが旋光性を示し、LGO 由来のキラリティをポリマー物性へと転写することに成功した。また、当該ポリマーは有機溶媒および水に対して高い耐溶解性を持つが、水との懸濁液へ過酸化水素を添加することで室温にて加水分解が進行し、水溶性のモノマーへと分解する

ことが明らかとなった。このように、機能性と分解性を併せ持つバイオマスポリマーの創製を達成した (図 1b)²⁾。

LGO を連結する求核剤を芳香族ジチオールから脂肪族ジチオールへと変更すると、最大で M_w 50000 を超える、より長くより柔軟なポリマーを与えた。得られたポリマーは高分子鎖同士のもつれによって、直鎖でありながら 3 次元網目構造を形成し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を吸収して膨潤するといった特性 (オルガノゲル特性) を示すことが明らかとなった (図 1b)³⁾。現在では連結部位のジオール化による “all-biomass” LGO ポリマーの開発や、連結剤の違いによるキラルポリマーの旋光性の正負逆転といった機能開拓を進めている。

おわりに

以上、本稿ではバイオマス由来化合物である LGO が持つ立体化学を活かした樹脂開発とその機能発現について紹介した。本研究は有機合成化学で見いだされた LGO の位置・立体選択的な変換反応を用いて、高分子を合成・物性評価するというものであり、関連分野は多岐にわたる。錯体化学しか手札のなかった筆者だが、異分野融合を志向して現所属である東北大学学際科学フロンティア研究所に入所し、かつ創薬科学を学ぶため、同大学大学院薬学研究所をメンター部局として選択した。一見、遠回りな選択のように見えるが、すべての経験が現在のバイオマス研究に反映されていると確信している。既存の化学の境界領域に挑戦する研究者の中にも「今やりたいこと」が「今できること」に直結しないタイミングがあるかもしれない。そんなときは本稿から「こんな研究活動もアリなのか」と少しでも気楽に感じていただければ幸いである。

最後に、バイオマスとの出会いをもたらして下さった林潤一郎教授・工藤真二准教授 (九州大学)、メンターとして自由な研究活動をご支援下さった土井隆行教授 (東北大学)、そして一緒に研究活動を行った学生や留学生、研究者の皆様に感謝申し上げます。

- 1) P. Santawaja, S. Kudo, A. Mori, A. Tahara, S. Asano, J.-i. Hayashi, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13292.
- 2) A. Tahara, S. Yashiro, T. Hokajo, S. Kudo, Y. Yoshizaki, T. Konno, T. Doi, *Polym. Chem.* **2025**, *16*, 800.
- 3) S. Yashiro, H. Ishikawa, T. Hokajo, K. Bolukbasi, T. Itoh, S. Kudo, T. Doi, A. Tahara, *Polym. J.* **2025**, *57*, 1165.

© 2026 The Chemical Society of Japan



たはら・あつし
〔経歴〕2013年東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程後期修了 (指導教員: 鈴木寛治教授, 高尾俊郎准教授), 博士 (工学)。九州大学先端物質化学研究所助教, 南洋理工大学訪問研究員を経て, 21年より現職。25年 University of Genova 客員教授 (受入教員: Associate Prof. Alessandro Pellis)。〔専門〕有機金属化学。高分子化学, 創薬科学, 計算科学の専門家とはいえず, 勉強中。
E-mail: tahara.a.aa@tohoku.ac.jp