



セルロース分解物 LGO と Cyrene™ を用いた高分子合成の新展開

特徴的な分子構造を活かした高分子材料の創製

李 豊 Feng Li

プラスチックなどの高分子材料による環境問題が深刻化する中、再生可能なバイオマス資源を利用した高分子合成が注目されている。セルロースは最も豊富な非可食バイオマス資源であり、その直接利用や化学修飾に加え、熱分解物を原料とした高分子材料の合成研究も活発に進められている。セルロース分解物である LGO と Cyrene™ は特徴的な分子構造を有し、近年では工業的な大量生産の実現を契機として、これらを用いた新規バイオマス由来高分子材料の研究が急速に発展している。本稿では、その最近の研究動向について紹介する。

はじめに

プラスチックやゴムなど身の回りにあふれている高分子材料のほとんどは石油資源を原料としている。近年、カーボンニュートラルの実現に向けて、バイオマスなどの再生可能資源へと転換する動きが加速している。セルロースは地球上で最も豊富な非可食バイオマス資源であり、19世紀半ばにはセルロースの化学修飾によってニトロセルロースや酢酸セルロースといった最初期の半合成高分子材料が開発された。近年では、セルロース熱分解物を原料とした様々な高分子材料の開発が進められている。

セルロースの熱分解条件を制御することで、特徴的な分子構造を有するレボグルコセノン (LGO) が得られ、さらに水素化によりジヒドロレボグルコセノン (Cyrene™) へと変換できる (図1)。近年、LGO および Cyrene™ の工業的な大量生産が実現したことを契機として、これらの特徴的な分子構造を活かした新規バイオマス由来高分子材料の合成・開発に関する研究が相次いで報告されている¹⁾。

本稿では、LGO および Cyrene™ を原料とする高分子合成に関する最近の研究動向について概説する。特

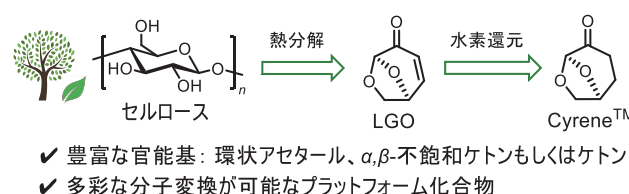


図1 セルロース分解物 LGO と Cyrene™

に、重合機構の違いに着目し、逐次重合系と連鎖重合系の2つに分類して紹介する。

逐次重合系

LGO の α,β -不飽和ケトン部位に対して1,4-付加反応を行い、続いてケトン基を還元することでジオールへと変換できる。得られたジオールを種々のジカルボン酸誘導体と縮合反応させることにより、多様なポリエステルを合成することができる (図2A)²⁾。

一方、 α,β -不飽和ケトン部位に対するマイケル付加反応とヒドラゾン形成反応を組み合わせた新規高分子材料の合成法も報告されている (図2B)³⁾。さらに、直鎖状ポリマーだけでなく、3次元的に架橋された熱硬化性材料の合成も報告されている⁴⁾。

連鎖重合系

連鎖重合は、逐次重合と比べて分子量、分子量分布および末端官能基の制御が容易であり、機能性高分子材料の合成に広く利用されている。LGO および Cyrene™ が有する多様な官能基の反応性を活かした連鎖重合系も数多く報告されている (図3)。

LGO の C=C 二重結合を利用した付加重合および開

り・ほう

北海道大学大学院工学研究院 助教

〔経歴〕2016年東北大学大学院理学研究科化学専攻後期博士課程修了、博士(理学)。米国イエール大学、スイス連邦工科大学ローザンヌ校博士研究員、金沢大学ナノ生命科学研究科特任助教を経て、22年より現職。〔専門〕高分子化学、有機化学。〔趣味〕旅行、ビリヤード。

E-mail: feng.li@eng.hokudai.ac.jp



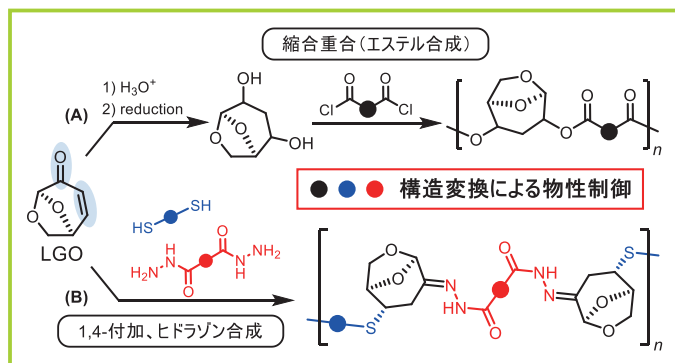


図2 LGOを用いた逐次重合による高分子合成

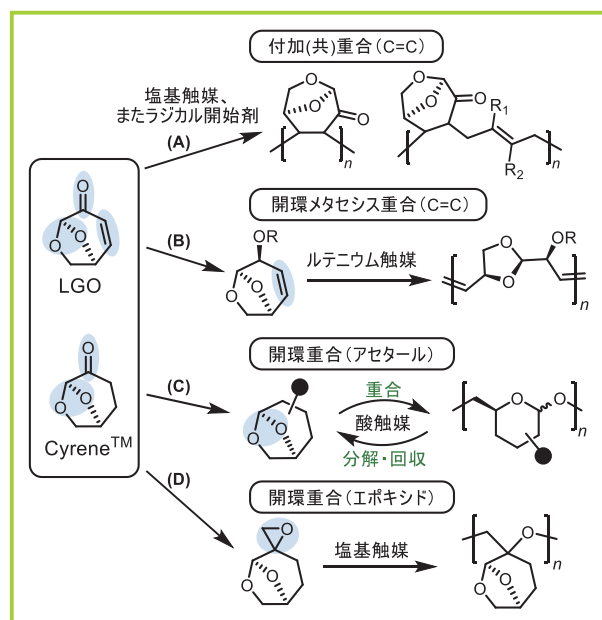


図3 LGOとCyrene™を用いた連鎖重合による多様な高分子の合成

環メタセシス重合は、その代表的な例である。塩基触媒条件下ではLGOの付加重合が進行し、脆い一方で高いガラス転移温度を有するポリレボグルコセノンが得られる(図3A左)⁵⁾。また、ジエンなどの異種モノマーとの共重合により、ポリマー物性を幅広く調整できることも報告されている(図3A右)⁶⁾。さらに、ケトン基を還元したLGO誘導体は、C=C二重結合を利用した開環メタセシス重合にも適用可能である(図3B)⁷⁾。

LGOおよびCyrene™のアセタール構造を利用したカチオン開環重合も重要な重合法である。 α,β -不飽和

ケトンおよびケトンの多様な変換反応と組み合わせることで、側鎖構造を自在に設計可能な非天然型(1→6)多糖を容易に合成できる(図3C)^{8,9)}。これらのポリマーは元のモノマーへ分解可能であり、環境低負荷な高分子材料として高いポテンシャルを有している。

最近では、Cyrene™のケトン基をスピロ構造有するエポキシドへ変換し、これを開環(共)重合に適用することで、新規なポリエーテルおよびポリエステル合成に成功している(図3D)^{10,11)}。得られたポリマーは高いガラス転移温度を示すとともに、らせん状のキラル高次構造を形成する可能性が示唆されており、機能性材料への応用展開も期待されている。

おわりに

セルロースなどの豊富な非可食バイオマス資源を利用した高分子材料の創製は、持続可能な社会を実現するための重要な取り組みの1つである。セルロース分解物であるLGOおよびCyrene™は、その特徴的な分子構造を活かした高分子合成の原料として近年注目を集めており、本稿ではその代表的な研究例を紹介した。今後、さらなる分子変換技術や高分子合成手法の発展により、多様な機能・物性を有する新規高分子材料の創製と幅広い応用への展開が期待される。

- 1) G. Wang, S. Ji, Z.-C. Li, C. Shi, *Chin. Chem. Lett.* **2026**. doi: 10.1016/j.ccllet.2026.112581
- 2) F. Diot-Néant, L. M. M. Mouterde, C. Veith, J. Couvreur, S. A. Miller, F. Allais, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 10132.
- 3) A. Tahara, S. Yashiro, T. Hokajo, S. Kudo, Y. Yoshizaki, T. Konno, T. Doi, *Polym. Chem.* **2025**, 16, 800.
- 4) M. P. Timilsina, M. K. Stanfield, J. A. Smith, S. C. Thickett, *Polym. Chem.* **2025**, 16, 3835.
- 5) B. Pollard, M. G. Gardiner, M. G. Banwell, L. A. Connal, *ChemSusChem* **2024**, 17, e202301165.
- 6) L. Wu, H. Kim, T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 11682.
- 7) T. Debsharma, F. N. Behrendt, A. Laschewsky, H. Schlaad, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6718.
- 8) T. Debsharma, Y. Yagci, H. Schlaad, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 18492.
- 9) Y. Mizukami, Y. Kakehi, F. Li, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Isono, T. Satoh, *ACS Macro Lett.* **2024**, 13, 252.
- 10) H. Ayakawa, T. Nishimura, F. Li, T. Gao, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Isono, K. Maeda, T. Satoh, *ACS Macro Lett.* **2026**, 15, 725.
- 11) T. Gao, H. Ayakawa, T. Nishimura, A. Yoshida, M. Sugiyama, T. Yamamoto, K. Tajima, K. Takahashi, F. Li, T. Isono, K. Maeda, T. Satoh, *Polym. Chem.* **2026**, 17, 3023.