

## カニの甲羅を触媒と機械的な力で機能化学品に変える

### 研究成果のポイント

- ・カニの甲羅に含まれるキチンから機能化学品である *N*-アセチルグルコサミン誘導体の高収率合成に成功。
- ・少量の硫酸と機械的な力を組み合わせてキチンの選択的な変換を達成。
- ・化学品原料としてキチンの有効利用の進展に期待。

### 研究成果の概要

カニやエビなど甲殻類の殻にはキチンという物質が多量に含まれており、キチンの年間発生量は世界中で一千億トンにのぼると推定されています。キチンは *N*-アセチルグルコサミンというアミノ糖(\*1)が多数繋がった高分子であり、*N*-アセチルグルコサミン並びにその誘導体は医薬品や機能性ポリマーの原料になります。しかし、キチンから *N*-アセチルグルコサミンを選択的に合成するためには、従来法では、環境負荷の高い大量の塩酸を触媒として用いるか、または酵素による長時間反応が必要とされ、実際の用途は健康食品などに限られています。北海道大学触媒科学研究所の福岡 淳教授と小林広和助教の研究グループは、触媒として少量の硫酸を用い、機械的な力を組み合わせてキチンを分解すると、*N*-アセチルグルコサミンやその誘導体が高収率で得られることを発見しました(図1)。これにより、従来法に比べて酸の使用量を99.8%削減できます。

本研究は、科学研究費補助金 若手研究 (A) No. 26709060 及び科学研究費補助金 特別研究員奨励費の支援を受けて実施されました。

### 論文発表の概要

研究論文名 : Catalytic Depolymerization of Chitin with Retention of *N*-Acetyl Group  
(*N*-アセチル基を保持したキチンの触媒的解重合)

著者 : 藪下 瑞帆, 小林 広和, 黒木 杏一, 伊藤 祥剛, 福岡 淳 (北海道大学触媒科学研究所)

公表雑誌 : ChemSusChem (持続可能性に関する化学の専門誌)

公表日 : ドイツ時間 2015年11月5日(木) (オンライン公開)

### 研究成果の概要

#### (背景)

バイオマスは燃やして二酸化炭素として排出しても二酸化炭素の総量を増加させないことから、再生可能な資源として近年高い関心が寄せられています。キチンはカニやエビの殻やキノコなど様々な動植物に含まれていますが、地球上ではセルロースに次いで大量に存在するバイオマスであり、その有効利用が期待されています。キチンは *N*-アセチルグルコサミンというアミノ糖が多数繋がった高分子であり、窒素原子を含むため、医薬品や機能性ポリマーなど様々な有用化学品の原料になる可能性があります。しかし、キチンは難分解性であり、化学原料として使いやすい *N*-アセチルグルコサミンやその誘導体に変換するには、大量の塩酸や長時間の酵素反応が必要とされています。従って、現行のプロセスは高コスト・少量生産であり、実際に使用できる用途は健康食品などに限られ、キチンはほとんど未利用のまま廃棄されて

きました。このため、より効率的なキチン分解法の開発が望まれています。

#### (研究手法)

キチン分子内には、*N*-アセチルグルコサミンユニット同士を繋ぐグリコシド結合と、ユニット内部にぶらさがっているアミド結合の2つの化学結合が含まれています(図2)。これらのうち、グリコシド結合のみを選択的に切ることができれば*N*-アセチルグルコサミンが得られます。しかし、通常の方法で少量の酸を用いてキチンを分解しようとする、両方の結合とも切れて壊れてしまいます。そこで、我々は、さらに少量の酸を使うのと同時にキチン分子を機械的な力で引っ張ることを着想しました。こうすると、グリコシド結合のみが選択的に切れるのではないかと考えました。

#### (研究成果)

キチンに少量の硫酸を含ませたのち、室温で遊星ボールミル処理(\*2)すると*N*-アセチルグルコサミンが数個つながった水溶性の中間体を得られました。この中間体をさらに熱水中で分解すると*N*-アセチルグルコサミンが、メタノール中で分解すると1-*O*-メチル-*N*-アセチルグルコサミンが、それぞれ高収率で得られました(図1)。酸のみに頼る従来法に比べて、酸の使用量を99.8%削減することができました。

#### (今後への期待)

*N*-アセチルグルコサミンと1-*O*-メチル-*N*-アセチルグルコサミンは抗がん剤や抗ウイルス薬などの医薬品原料になることが知られており、さらに機能性ポリマーなど様々な化学品が合成できる可能性が示されています。今回開発した方法により、キチンからこれらのアミノ糖を少量の酸で合成することが可能になったため、キチンの有効利用が進むことを期待しています。また、カニ漁・エビ漁は北海道で盛んであるため、従来廃棄されていた甲羅部分も利用することにより、地域活性化につながることを望んでいます。

### お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 教授 福岡 淳(ふくおか あつし)

TEL : 011-706-9140 FAX : 011-706-9139 E-mail : fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

ホームページ : <http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>

#### [参考図]

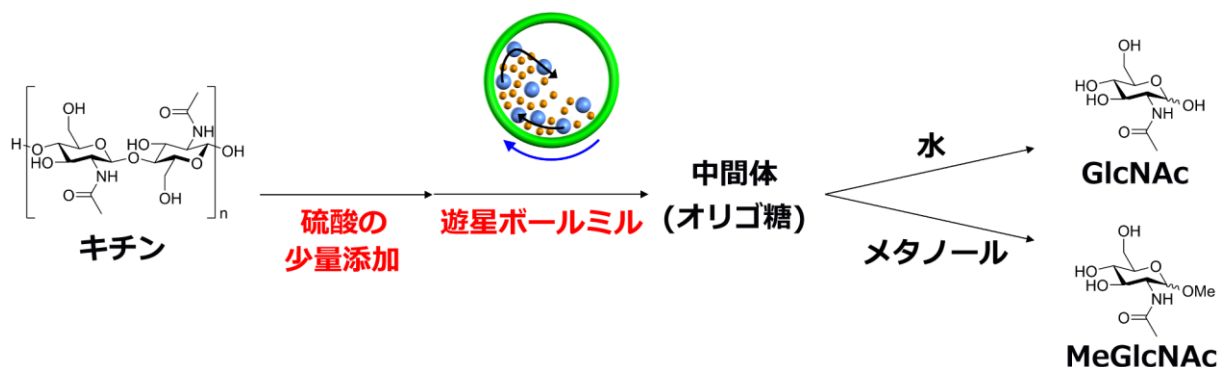


図1. キチンからのアミノ糖の合成

GlcNAc : *N*-アセチルグルコサミン, MeGlcNAc : 1-*O*-メチル-*N*-アセチルグルコサミン

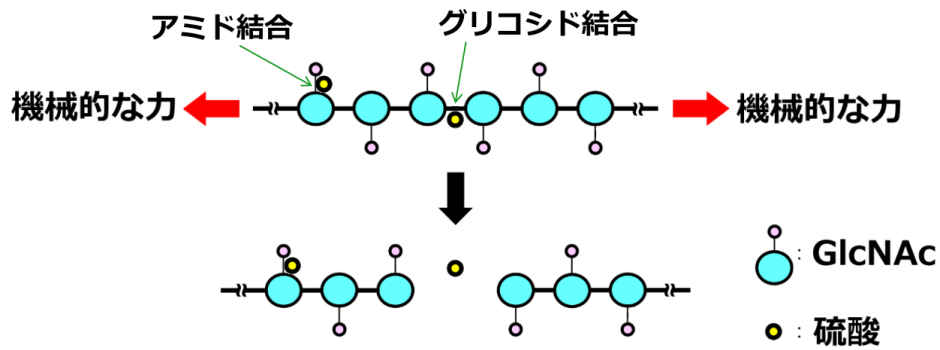


図 2. 触媒（硫酸）と機械的な力の相乗効果によりグリコシド結合が切れる推定図

〔用語解説〕

- \*1 アミノ糖：一般的な糖であるグルコースやスクロースは炭素・水素・酸素からなる。これらの元素以外に窒素原子も含む糖のことをアミノ糖と呼ぶ。*N*-アセチルグルコサミンは最も代表的なアミノ糖。
- \*2 遊星ボールミル処理：硫酸を含ませたキチンと多数の酸化アルミニウム製の硬いボールを酸化アルミニウム製のポットに入れ、高速で回転させる。この回転運動が惑星の運動と同じように自転と公転の両方を含むため、遊星ボールミルと呼ばれる。この回転運動により、ボール同士やボールと壁が激しく衝突し、間に挟まれるキチンには機械的な力が加わる。キチンは押しつぶされるため、外に逃げようとする力が働き、キチン分子は引っ張られる。