

## 固体触媒によるキチンオリゴ糖の解重合

Depolymerization of chitin oligosaccharides using solid catalysts

中野佳織<sup>1)</sup>

指導教員 原賢二<sup>2)</sup>, 研究協力者 福岡淳<sup>3)</sup>, 高野一史<sup>4)</sup>, 村中洋昭<sup>4)</sup>

1) 東京工科大学大学院工学研究科サステナブル工学専攻触媒化学研究室

2) 東京工科大学工学部応用化学科触媒化学研究室

3) 北海道大学触媒科学研究所 4) 株式会社アイシン先進開発部

ゼオライトやカーボン系の固体触媒を用いて、キチンオリゴ糖の解重合により *N*-アセチルグルコサミン (NAG) を高収率で得るための反応条件の最適化を行った。その結果、ベータ型ゼオライトを用いた際に最も高い収率である 1.7% で NAG を得た。

キチン, 解重合, 触媒, *N*-アセチルグルコサミン

### 1. 研究背景

キチンは甲殻類の殻などに含まれ、セルロースに次いで地球上で 2 番目に豊富な天然バイオポリマーである。セルロースが紙やパルプなどとして利用されている一方で、キチンは加工が難しいため多くが活用されずに廃棄されている<sup>[1]</sup>。キチンの構成単位である *N*-アセチルグルコサミン (NAG) は、キチンの加水分解による解重合により得られる (図 1)。NAG は、変形性膝関節症に効果を示すサプリメントの原材料や体内でヒアルロン酸を合成する原料になることなどから医療・美容分野で利用されている。

キチンから NAG を得る従来法の一つである酵素を用いる方法はコストと長い反応時間が課題である。また、塩酸を用いる手法では、過剰量の塩酸の使用が必要であり、環境への影響に加えて低い選択性が問題点として挙げられる。

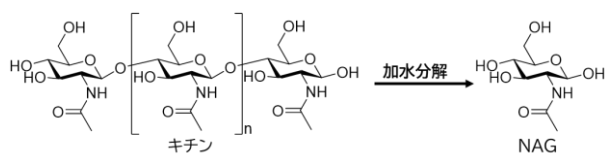


図 1 キチンと NAG

### 2. 研究目的

先行研究<sup>[2]</sup>においてボールミルを用いてキチンと触媒を混合するメカノケミカル法によって、キチンを 1-8 量体のオリゴマーへ解重合できることが報告されている。しかしながら、キチンの解重合によって選択的に NAG を得ることは達成されていない。

そこで本研究では、メカノケミカル法によってキチンより分解されたキチンオリゴ糖を固体触媒を用いて解重合し、NAG を高収率で得るための反応条件の最適化を目指した。

### 3. 実験手法

メカノケミカル法によってキチンより 1-8 量体に分解されたキチンオリゴ糖水溶液 (0.31 wt%) 5.0 mL と固体触媒 15 mg をオートクレーブ中 150°C で 12 時間または 24 時間加熱して反応を行った。固体触媒として、Y、ZSM-5、モルデナイト、ベータ型の 4 種のゼオライト、および、カーボン系の触媒としてスルホン化活性炭と空気下で焼成した活性炭<sup>[2]</sup>を用いた。生成物の分析は反応後の溶液の HPLC 測定により行い、触媒の構造変化の確認を窒素吸着測定により行った。また、反応後に回収した触媒の再利用を行い、NAG 収率の変化や触媒構造の

変化を確認した。

#### 4. 結果と考察

4つのゼオライトを固体触媒として用いて実験を行った結果、ベータ型ゼオライトを用いた際にNAG収率が最も高く、反応時間24時間で収率1.7%となった(図2)。一方で、同条件においてカーボン系の固体触媒を用いた場合は低収率(収率0.1%未満)であった。また、触媒を再利用した際のNAG収率はほとんどの固体触媒において低下した。

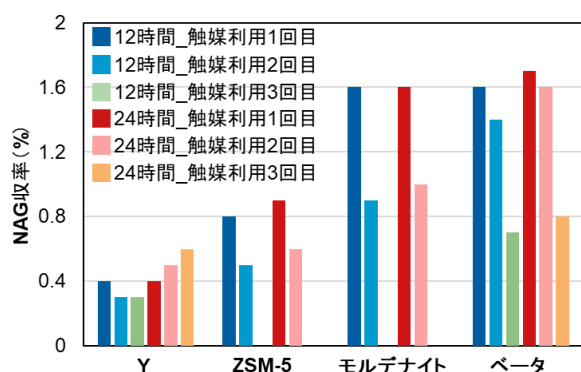


図2 ゼオライトを用いたキチンオリゴ糖の解重合におけるNAG収率

触媒再利用時にNAG収率が低下する原因として触媒構造の変化による能性を考慮して、反応後に回収した触媒の窒素吸着測定を行い、反応前の構造と比較した。最も高いNAG収率を与えたベータ型ゼオライトと最も低収率であったY型ゼオライトの触媒反応前後の窒素吸着測定の結果を図3および図4に示す。Y型ゼオライトは触媒反応後にBET比表面積および細孔容積がともに低下した。一方で、ベータ型ゼオライトは反応後に細孔容積が増加した。

NAGの収率にゼオライトの細孔構造が影響を与えることが示唆された。

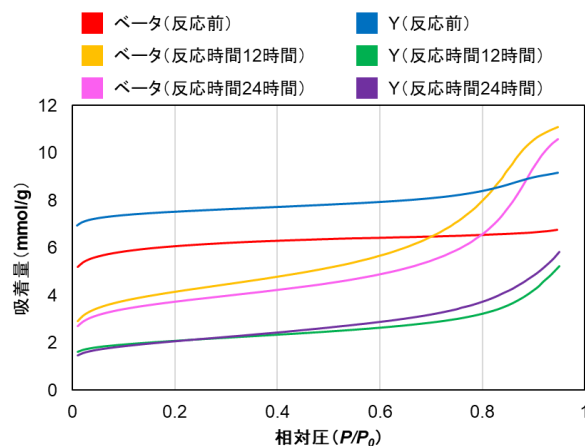


図3 触媒反応前後のゼオライト(ベータ型、Y型)の吸着等温線

触媒		BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	細孔径 (nm)
ベータ	反応前	438	0.23	≤2
	12 h	315	0.38	2-50
	24 h	280	0.36	
Y	反応前	535	0.32	2-50
	12 h	155	0.18	細孔無し または ≥50
	24 h	158	0.20	

図4 触媒反応前後のゼオライト(ベータ型、Y型)の窒素吸着測定結果

#### 5. 今後の展望

反応温度、反応時間のさらなる検討および副生成物の分析により、NAGをさらに高収率に得るための反応条件、また、触媒の再利用性が得られる反応条件が見いだされると期待される。さらに、スケールアップした反応条件における検討により、実用化に向けた知見が得られると想定される。

#### 6. 参考文献

- [1] Hamed, I.; Ozogul, F. Trends Food Sci Technol. **2016**, *48*, 40.
- [2] Kobayashi, H. et al. Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202214229.