

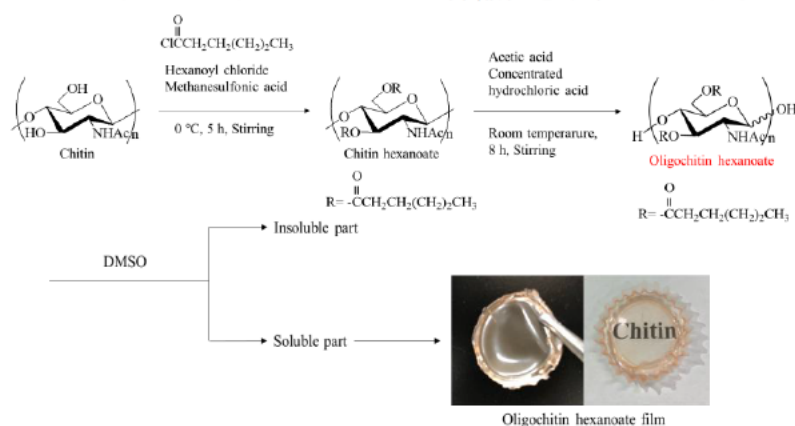
(鹿児島大院・理工) ○佐々木英輔、平山大幹、山元和哉、門川淳一

緒言

キチンは、*N*-アセチル-*D*-グルコサミンが $\beta(1\rightarrow4)$ -グリコシド結合で直鎖状に繋がった天然多糖であり、自然界に豊富に存在するバイオマス資源である。しかし、分子内および分子間の水素結合による強固な結晶性を有し溶解性、加工性に乏しい。キチンと同じ構造多糖のセルロースは古くから様々な分野で応用されており、ヒドロキシ基をエステル化することで溶解性、加工性の付与に成功している¹⁾。一方、キチンのアシル誘導体の報告例は少ないが、メタンスルホン酸存在下、塩化ヘキサノイルを用いて高置換度のキチンヘキサノエートが得られることが報告されている^{2,3)}。また、このキチンヘキサノエートを塩酸/酢酸中で限定加水分解することで、より分子量の低下したキチンヘキサノエートが得られることが分かっている⁴⁾。本研究では、この低分子量オリゴキチンヘキサノエートからフィルム状のソフトマテリアルが得られることを見出したので報告する (Scheme 1)。

実験・結果

既報^{2,3)}に従い、キチンヘキサノエートの合成を行った。IR、¹H NMR 測定より高置換度のキチンヘキサノエートが得られたことが分かった。次に、キチンヘキサノエート 1 ユニットに対して 155 当量の酢酸と 10 当量の濃塩酸の混合溶液を加え、室温で 8 時間攪拌することで限定加水分解を行い、オリゴキチンヘキサノエートを合成した。反応終了後、アンモニア水溶液で中和し、沈殿物を水で洗浄することで生成物を得た。溶解試験を行ったところ DMSO に約 70% が可溶であることが分かった。そこで、この溶液をキャストし、45 °C で 10 時間減圧乾燥させたところ、透明なフィルムが得られた。得られた生成物の IR 測定の結果より、キチンヘキサノエートと同様に 1740 cm⁻¹ 付近にヘキサノイル基由来の C=O 吸収ピークが観測されたが、¹H NMR 測定から置換度が低下していることが分かった。すなわち、限定加水分解の際に一部のエステル結合が加水分解されたと考えられる。さらに、得られた生成物の結晶構造を確認するため XRD 測定を行ったところ、キチンヘキサノエートではキチン由来の回折ピークがわずかに観測されたのに対し、オリゴキチンヘキサノエートでは $2\theta=20^\circ$ に非晶性を示すブロードなピークが観測されたことからキチンの結晶構造をほぼ構築していないことが分かった。また、キチンヘキサノエートでは $2\theta=4.8^\circ$ に確認されたヘキサノイル基由来の回折ピークが、オリゴキチンヘキサノエートでは高角側 ($2\theta=5.3^\circ$) にシフトしたことから、キチン主鎖間の距離が短くなっていることが分かった。これらのことより、分子量が低下し水素結合が弱まることでキチン主鎖間の距離が短くなり、非晶質になったと考えられる。



Scheme 1. Film formation from oligochitin hexanoate.

- 1) J. Sealey, G. Samaranayake, J. Todd, W. Glasser, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1613 (1996).
- 2) N. Nishi, J. Noguchi, S. Tokura, H. Shiota, *Polym. J.*, **11**, 27 (1979).
- 3) K. Kaifu, N. Nishi, T. Komai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2361 (1981).
- 4) K. Chiba, J. Kadokawa, K. Yamashita, H. Tagaya, M. Karasu, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **32**, 2619 (1996).

Fabrication of Soft Materials from Low Molecular Weight Chitin Acylate, Eisuke SASAKI, Hiroki HIRAYAMA, Kazuya YAMAMOTO and Jun-ichi KADOKAWA: Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan, Tel: 099-285-7743, Fax: 099-285-3253, E-mail: kadokawa@eng.kagoshima-u.ac.jp